

◎ 陈金芳 编著

精细化学品 配方设计原理

JINGXI HUAXUEPIN
PEIFANG SHEJI YUANLI



化学工业出版社

◎ 陈金芳 编著

精细化学品 配方设计原理

JINGXI HUAXUEPIN
PEIFANG SHEJI YUANLI



化学工业出版社

· 北京 ·

本书以配方精细化学品的使用价值为目标,对乳状液产品、香精、医药片剂、洗涤剂和涂料的配方结构进行了讨论。根据有机概念图理论、HLB设计理论等,针对配方精细化学品配方结构的特点提出了原料选择与配方比例的确定方法。书中明确提出了实验配方与生产配方两个完全不同的概念,并应用价值工程理论和模糊数学的基本方法介绍了配方精细化学品生产配方的设计方法。

本书适合精细化工行业人员及相关专业大专院校师生参考。

图书在版编目(CIP)数据

精细化学品配方设计原理/陈金芳编著. —北京:化学工业出版社, 2008. 7
ISBN 978-7-122-03208-9

I. 精… II. 陈… III. 精细化工-化工产品-配方-设计 IV. TQ072

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2008) 第 098019 号

责任编辑:曾照华

装帧设计:韩飞

责任校对:宋玮

出版发行:化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街 13 号
邮政编码 100011)

印刷:北京永鑫印刷有限责任公司

装订:三河市万龙印装有限公司

850mm×1168mm 1/32 印张 8 $\frac{1}{4}$ 字数 194 千字

2008 年 10 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询:010-64518888(传真:010-64519686)

售后服务:010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

定 价: 22.00 元

版权所有 违者必究



前 言

配方技术涉及的领域十分宽泛，从日常生活到工业生产，从治病救人过程中中药的煎制到农业生产过程中测土配方施肥，从钢铁、玻璃到配方精细化学品的生产，人们总是自觉或不自觉地学习和运用配方技术的基本原理来指导自己的生产或生活实践。

配方的本质是人们依据各种物质的物理化学特性，通过一定的工艺方法或手段，根据目标产品需要的特定的权重比例，将这些物质特定的物理化学性能有机地协同起来，实现这些物质协同后聚集体特定的专用功能体系，而确定一种原料组成物的百分比。因此，许多人认为配方产品都是功能化学品。

古今中外，在人类的生活和生产实践中使用的配方数量已无法统计。每天都有许多新的配方被报道。怎样了解配方技术领域，怎样尽快地把握基本的配方技术，是许多读者希望进一步了解的知识。

本书仅是配方技术的一本入门书，书中从乳液的配方技术入手介绍了实验配方与生产配方的区别。通过香精的配方技术、片剂配方技术、洗涤剂配方技术和涂料配方技术等内容，介绍了配方设计的基本思想方法。

编 者

2008. 8



目 录

第 1 章 乳状液配方设计理论

第一节 乳状液的设计理论	3
一、有机概念图理论	3
二、HLB 法	5
三、HLB 值与 cmc 的关系	10
四、HLB 值与 PIT 的关系	11
五、HLB 值与有机概念值的关系	11
六、HLB 值的实验测定	12
第二节 化妆品配方设计的基本原则	13
一、安全性	13
二、稳定性	15
三、配伍性	17
四、功效性	18
五、感观效果	19
第三节 乳状液的配方设计	19
一、经验法	20
二、HLB 法	21
三、有机概念图法	25
第四节 生产配方设计	32
一、成本定位准则	32
二、乳状液类产品生产配方的设计	33
第五节 配方设计技术	35
一、O/W 型保湿霜的配方设计	35

二、祛痘化妆品配方	36
-----------------	----

第2章 香精配方设计原理

第一节 香气分类	45
一、香气	45
二、香气的运用	46
三、辨香方法	47
第二节 香料香气分类	50
一、亚里士多德 (Aristotle) 的分类	50
二、林奈 (Linnaean) 的分类	51
三、李迈尔香气分类	51
四、萨勃劳 (Cerbelaud) 的分类	52
五、Givandan 香气分类	56
第三节 香精配方设计的要求和方法	67
一、目标香型理解与辨析	68
二、香精的质量定位	70
第四节 实验配方设计	71
第五节 香精配方设计技术	76
一、玫瑰 (Rose) 香精配方设计	76
二、铃兰香精	82
三、蜂蜜香精	83
四、玉兰香型	85
五、梔子型香精	87
第六节 香精配方设计过程中应注意的问题	91
一、香精的稳定性	91
二、香精的安全性	93

第3章 医药片剂配方设计原理

第一节 概述	95
--------------	----

一、片剂的特点	95
二、片剂的分类与质量要求	96
第二节 片剂的辅料	99
一、填充剂	100
二、吸收剂	103
三、润湿剂	104
四、黏合剂	105
五、崩解剂	109
六、润滑剂	113
七、其它辅料	116
第三节 药物制剂降解的因素	117
一、pH 值	117
二、广义酸碱催化	122
三、溶剂	123
四、离子强度	124
五、表面活性剂	125
六、配方中的赋形剂	125
七、空气中的氧	126
八、金属离子	128
九、湿度和水分	128
第四节 片剂配方设计技术	129
一、食用木糖醇片剂的制备	129
二、5-氟尿嘧啶胃内漂浮滞留型缓释片配方技术	130
三、左卡尼汀片剂	133

第4章 洗涤剂配方原理

第一节 洗涤原理	135
一、洗涤方式	135
二、污垢成分及其存在方式	136
三、去污机理	138
第二节 洗涤剂的基本配方	141

一、烷基苯磺酸钠洗衣粉	142
二、沐浴露	144
三、洗发香波	146
第三节 表面活性剂	146
一、表面活性剂的分类	146
二、表面活性剂的作用	148
第四节 洗涤助剂	156
一、软水助剂	156
二、洗涤剂碱性稳定剂	163
三、携污剂	165
四、赋形剂硫酸钠	171
五、增白剂(氧化剂)	172
六、荧光增白剂	175
七、生物助剂	176
八、抗静电剂	179
第五节 洗涤剂配方技术	180
一、配方原则	180
二、配方示例	184
第六节 配方优化的正交实验	191
一、步骤	191
二、洗涤效果评价	192
三、配方的进一步优化	193
第七节 配方设计中必须注意的问题	194
一、酶在洗涤剂中的稳定性	194
二、洗涤剂配方设计与环境保护	194

第5章 涂料配方的设计原理

第一节 涂料的成膜物质	199
一、酚醛清漆	199
二、环氧聚酰胺涂料	203
三、聚氨酯涂料	204

四、挥发性涂料	205
第二节 颜料和体质颜料	209
一、颜料的性质	210
二、着色颜料	220
三、防腐颜料	221
四、体质颜料	223
第三节 溶 剂	223
一、溶剂的通性	224
二、溶解力的测定	225
三、溶解性能的理论	225
四、相对蒸发速率	229
第四节 涂料配方原理	232
一、颜基比	232
二、体积浓度与临界体积浓度	232
三、体积浓度与涂料性质	235
四、颜料吸油值	238
第五节 涂料配方技术	239
一、彩电机壳用紫外光固化涂料	239
二、耐沾污型成品油储罐外防腐涂料的研究	241
三、水性聚氨酯涂料	242
四、钢结构用防火粉末涂料	244

附 录

参考文献

第1章 乳状液配方设计理论

精细化工产品,从制备过程中是否发生化学反应的角度看,可分为合成精细化学品和配方精细化学品。合成精细化学品在其制备过程中,一定有化学反应的发生;而对于配方精细化学品在其制备过程中就不一定有化学反应发生。配方精细化学品是人们依据各种化工原料的物理化学特性,通过一定的工艺手段,将这些化工原料特定的物理化学性能有机地组合成一体,从而突出其特殊的应用性能的一类精细化学品。在这种精细化学品的生产过程中,各种化工原料投入比例的多少就是这种产品的生产配方。因此,这一类精细化学品又叫配方精细化学品。

在配方精细化学品的开发与生产过程中,配方设计至关重要,因为配方设计是否科学合理将决定产品的品质,它是配方精细化学品技术的核心。各企业都把产品的配方视为企业的技术机密加以保护。

化妆品是一类典型的配方精细化学品。对于化妆品配方的科学性和合理性,可依据化妆品产品的质量特性进行评价。在化妆品的配方设计中应遵循和注意一些原则。

表面活性剂是多功能的,其乳化作用的能力、产生乳状液的类型和稳定性不仅与表面活性剂的类型和浓度有关,而且与体系中各组分之间的配伍性有关。Rosen 和 Myers 提出了选择用作乳化剂的表面活性剂的原则。

① 在所应用的体系中具有较高的表面活性，产生较低的界面张力。这就意味着该表面活性剂必须有迁移至界面的倾向，而不是滞留于界面两边的体相中。因而，要求表面活性剂的亲水和亲油部分有恰当的平衡，这样将使两体相的结构产生某些程度变形。在任何一体相中有过大的溶解度都是不利的。

② 在界面上必须通过自身的吸附或其它被吸附的分子形成相当结实的吸附膜。从分子结构的要求而言，界面上的分子之间应有较大的侧向相互作用力。在 W/O 型乳状液中，界面膜上“亲水基”应有较强的侧向相互作用。

③ 表面活性剂必须以一定的速度迁移至界面使乳化过程中体系的界面张力及时降至较低值。某一特定的乳化剂（或乳化剂体系）向界面迁移的速度是可改变的，与乳化剂乳化前添加的水相（或油相）有关。

从乳化剂的“亲水-亲油平衡”过程的角度，选择乳化剂一般应有如下考虑：油溶性的乳化剂倾向形成 W/O 型乳状液。油溶性乳化剂与水溶性乳化剂的混合物产生乳状液的质量和稳定性优于单一乳化剂产生的乳状液；油相的极性越大，乳化剂应是更亲水的，被乳化的油类越是非极性，乳化剂应是更具有亲油性的。

在实际应用中，化妆品和其它日化制品的乳状液是较复杂的，这些乳状液的配制，除了按上述原则选择乳化剂外（主要是理化性质），作为化妆品乳状液（膏霜和其它乳状液等），还需考虑到化妆品本身的特性和功能。化妆品的安全性是最重要的，产品必须是不会对皮肤有刺激作用。化妆品又是带有消费品属性，消费者的喜好直接影响到产品的销售。化妆品的感观性质^①也需加以考虑。此外，还需考虑到产品价格定位、经济

① 化妆品的感观性质包括稠度、涂抹分散性、触变性、滑爽、油性和干性、被皮肤吸收快慢和宜人的香气等。

成本和市场供应等情况。这些问题都是选择乳化剂时应仔细考虑的。

第一节 乳状液的设计理论

一、有机概念图理论

在有机概念图理论^①中,将有机化合物的共价键结合部分,即非极性部分作为有机性,并根据含碳数量的多少区别有机性程度的大小,用数值表示为有机性质(简称O值)。有机化合物的静电结合部分,即极性部分作为无机性,并根据极性的大小用数值表示为无机性质(简称I值)。有机性具有抵消无机性部分的作用,O值越大,抵消无机性的作用就越大。

以O值为横坐标,以I值为纵坐标,再根据有机化合物的O值和I值找出该化合物在图上的位置,从所处的位置就可知道该化合物的性质、利用途径以及与其它化合物的各种关系等。这种以化合物的有机性质作为横坐标,以化合物的无机性质作为纵坐标所表示的就是有机概念图。具有相同特性的物质,在有机概念图上所处的位置相同。

1. 有机化合物O值的确定

有机概念图认为,有机化合物的有机特性是由组成有机化合物的碳原子与其它兼有无机性质和有机性质的原子团共同贡献的结果。这种贡献还具有加和性。有机化合物的种类很多,含碳原子数也不同。在有机概念图理论中将一个碳的O值定义为20。不饱和链上的碳原子、环状化合物上的碳原子、异

① 有机概念图理论由藤田穆在1930年出版的《有机分析》中系统提出。该理论已应用到表面活性剂、化妆品、食品、染料、农药和色谱分析等领域。

构链上的碳原子结合的氢原子数比饱和链状化合物碳原子上结合的氢原子少。由于这种结合的差异,在定义 I 值时一并考虑。因此,在有机化合物中无论碳原子与哪些原子连接, O 值均按 20 计算。

例 1: 氯化十八烷基三甲基铵的分子中有 21 个碳原子,既有有机性又兼有无机性的氯离子的有机性质的 O 值为 40,氯化十八烷基三甲基铵的有机性质 O 值即为 $O \text{ 值} = 20 \times 21 + 40 = 460$ 。

例 2: 氯化十二烷基二甲基苄基铵的分子中有 21 个碳原子,既有有机性又兼有无机性的氯离子的有机性质的 O 值为 40,氯化十二烷基二甲基苄基铵的有机性质 O 值即为 $O \text{ 值} = 20 \times 21 + 40 = 460$ 。

例 3: 十二醇聚氧乙烯醚-9 的分子中有 30 个碳原子,不含有有机性兼有无机性的基团,十二醇聚氧乙烯醚-9 的有机性质的 O 值即为 $O \text{ 值} = 30 \times 20 = 600$ 。

2. 化合物 I 值的确定 (见表 1.1)

表 1.1 化合物的无机性值^[1]

无机性基团	I 值	有机性兼有无机性基团	数值	
			O 值	I 值
轻金属(盐)	≥ 500	R_4Ri-OH	80	250
重金属(盐)胺、铵盐	≥ 400	R_4Sb-OH	60	250
—COOH	150	—Cl	40	10
内酯环	120	—S	50	10
—OH	100	—Br	60	10
$\diagup \text{CO}$	65	叔碳支链	-10	0
—COO(酯)	60	季碳支链	-20	0
$\equiv N \rightarrow O$	170	—OSO ₃ H	20	220

3. O 值和 I 值的计算实例

十二烷基二甲基氧化胺

$O \text{ 值} = 20 \times 14 = 280$, $I \text{ 值} = 170$

灵猫酮

$$O \text{ 值} = 20 \times 17 = 340, I \text{ 值} = 2 + 10 + 65 = 77$$

十二醇硫酸钠

$$O \text{ 值} = 20 \times 12 + 20 = 260, I \text{ 值} = 220 + 500 = 720$$

十八烷基二甲基乙酸甜菜碱

$$O \text{ 值} = 20 \times 22 = 440, I \text{ 值} = 400 + 150 = 550$$

月桂酸二乙醇酰胺

$$O \text{ 值} = 20 \times 16 = 320, I \text{ 值} = 200 + 100 \times 2 = 400$$

二、HLB 法

HLB 法^①是“亲水 - 亲油平衡”(hydrophile-lipophile balance)法的简称。表面活性剂的分子都是两亲性分子,含有亲水基团和亲油基团。不同乳化剂分子中的亲水和亲油基团的大小和强度均不同。Griffin 在总结前人大量实验的基础上提出:各种表面活性剂的亲水、亲油性质都可用一个“亲水-亲油平衡”值(即 HLB 值)表示。HLB 值是分子中亲水和亲油这两个基团的大小和能力的平衡,对这些基团亲水 - 亲油平衡总的结果,可人为指定一个数字表示,以表示分子内部平衡后整个分子是亲水的特性还是亲油的特性;以及亲和的程度,这就是 HLB 值。

表面活性剂的 HLB 值,均以石蜡的 $HLB=0$,油酸的 $HLB=1$,油酸钾的 $HLB=20$,十二烷醇硫酸钠盐的 $HLB=40$ 作为参考标准。其它表面活性剂的 HLB 值通过乳化实验对比其乳化效果,分别直接或间接地确定该表面活性剂的 HLB 值。因此,表面活性剂的 HLB 值,总处于 $0 \sim 40$ 之间。表面活性剂的 HLB 值也可以通过一些经验和半经验的公式计算,

^① HLB 值的理论最早于 1949 年由 Griffin 提出。在各种乳液配方中这一理论应用最广。

非离子表面活性剂的 HLB 值处于 1~20 之间, 阳离子和阴离子表面活性剂的 HLB 值则为 1~40。

1. 表面活性剂按 HLB 值和功能的分类

根据长期实践经验, 可得出表面活性剂 HLB 值的大致范围和其功能特性的关系 (表 1.2)。据此可将表面活性剂按 HLB 值大小和功能分类。尽管这都是一种经验估计, 实际在具体问题上也常会出现较大的偏离, 但它可以大大地节省配方实验的时间, 按预期的性能, 根据 HLB 值选择乳化剂、润湿剂、洗涤剂和增溶剂。由表 1.2 可知, 只有 HLB 值在 3~6 的表面活性剂才适合作 W/O 型乳化剂, HLB 值只能在配制乳状液时, 确定所形成乳状液的类型, 而不能说明乳化能力的大小。增加乳化剂的用量, 则乳化能力增加, 达到某一点, 再增加用量也不能再增强乳化性。过量的乳化剂对皮肤的刺激也会增大, 引起乳状液不稳定。

表 1.2 HLB 值及其应用

HLB 范围	用 途
3~6	W/O 型乳化剂
7~9	润湿剂
8~18	O/W 型乳化剂
13~15	洗涤剂
15~18	增溶剂

2. HLB 值的加和性

在实际配方中, 往往使用两种或两种以上的乳化剂, 不同 HLB 值的乳化剂混合使用后的 HLB 值等于组成混合物各种乳化剂的加权平均值, 即

$$HLB = \sum_n HLB_i \cdot P_i \quad (1.1)$$

式中, P_i 为表面活性剂 i 在混合物中所占的质量分数。 HLB_i 为表面活性剂 i 独立使用时所表现的 HLB 值。式(1.1)

只适用于非离子表面活性剂，而不适用于阴离子表面活性剂。即使是非离子表面活性剂在体系组分相互作用较大时，也存在较大的偏差。

3. 油相所需的 HLB 值

对于指定的油-水体系，存在一个最佳 HLB 值，此时乳化剂的 HLB 值便是油-水体系所需的 HLB 值。可以通过一系列已知 HLB 值乳化剂体系的乳化实验求得一些油类、脂类和蜡类乳化制备 O/W 和 W/O 型乳状液所需的 HLB 值，表 1.3 和表 1.4 列出它们所需的 HLB 值。

表 1.3 制备 W/O 型乳化剂各种油脂、
酯和蜡类等油相所需的 HLB 值

油相	所需的 HLB 值	油相	所需的 HLB 值
蜂蜡	4~6	十八醇	7
棉籽油	6	石蜡	4
油酸	7~11	凡士林	4~5

表 1.4 制备 O/W 型乳化剂各种油脂、酯和蜡类等
油相所需的 HLB 值

油相	所需的 HLB 值	油相	所需的 HLB 值
亚油酸	16	蓖麻油酸	16
月桂酸	16	油酸	17
硬脂酸	17	异硬脂酸	15~16
月桂醇	14	十六醇	12~16
油醇	14	十八醇	15~16
棕榈酸异丙酯	12	硬脂酸丁酯	11
甘油单硬脂酸酯	13	羊毛酸二异丙酯	13
二甲基硅氧烷	9	甲基硅氧烷	11
甲基苯基硅氧烷	7	棉籽油	6
凡士林	7~8	霍霍巴油	6~7
聚乙烯蜡	15	蜂蜡	9~12

4. HLB 值的计算

自从 1949 年 Griffin 提出 HLB 值以来，众多的研究者通

过实验, 探求表面活性剂各种物理化学性能与 HLB 值之间的关系。将已知表面活性剂的 HLB 值与其测定的物理化学性质数值之间的相互关系用一个关系式或方程式表示, 推导出一些经验公式, 现介绍如下。

(1) Griffin 计算公式

对于非离子表面活性剂, Griffin 曾导出 HLB 值计算公式。多元醇的脂肪酸酯, 可使用下式:

$$HLB = 20 \left(1 - \frac{S}{A} \right) \quad (1.2)$$

式中, S 为酯的皂化值^①, A 为酯的酸值^②。脂肪酸酯的皂化值和酸值可在有关手册查阅, 也可通过实验测定。

若非离子表面活性剂中含有环氧乙烷基团, 以式(1.3) 进行计算:

$$HLB = \frac{E + P}{5} \quad (1.3)$$

式中, E 和 P 分别为环氧乙烷 (C_2H_4O) 和多元醇的质量百分数。式(1.2) 主要用于蜂蜡和羊毛脂类衍生物。这类衍生物酸值很难确定, 皂化值也难测定, 用式(1.3) 较方便。例如, 聚氧乙烯失水山梨醇羊毛脂的衍生物。

对于以聚氧乙烯基团为亲水基的酯或醚类, 可用下式:

$$HLB = \frac{E}{5} \quad (1.4)$$

例如, 月桂醇醚, $E = 400/625 = 70.4\%$, HLB 值 = $70.4/5 = 14.1$ 。

Griffin 经验公式只适用于非离子表面活性剂, 不适用于离子型表面活性剂、含氮或硫的表面活性剂和聚氧乙烯-聚氧

① 在规定的实验条件下, 皂化 1g 样品消耗的氢氧化钾毫克数被定义为皂化值。

② 中和 1g 样品消耗的氢氧化钾毫克数被定义为样品的酸值。