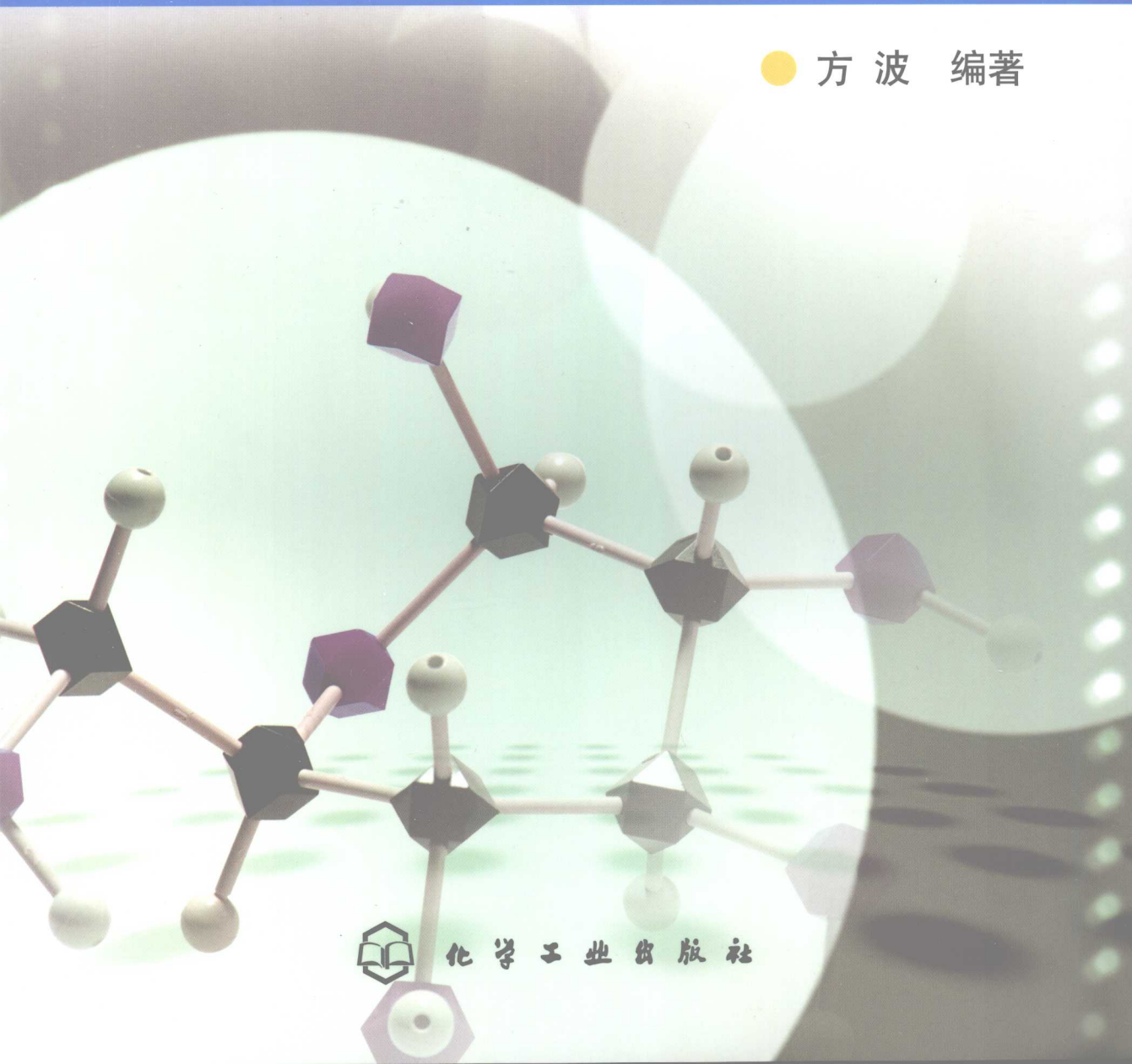


—— 高 等 学 校 教 材 ——

日用化工工艺学

RIYONG HUAGONG GONGYIXUE

● 方 波 编著



化学工业出版社

高等学校教材

日用化工工艺学

方 波 编著



化学工业出版社

· 北 京 ·

本书简要介绍了日用化工的特点和发展方向；着重介绍了与日用化工相关的表面活性剂基础理论，如表面活性剂的分类、性能、作用、复配性能以及乳化过程的基本理论；分别介绍了合成洗涤剂、化妆品、香料和香精的生产工艺及典型的配方技术；特别介绍了与日用化工工艺密切相关的流变学基础，以拓宽视野，开阔思维，加强方法论教学。

本书既可作为高等院校轻化工程、化学工程及相关专业的本科教材和教师参考用书，也可供从事日用化工产品生产、科研人员参考。

图书在版编目 (CIP) 数据

日用化工工艺学/方波编著. —北京: 化学工业出版社, 2008.5

高等学校教材

ISBN 978-7-122-02749-8

I. 日… II. 方… III. 日用化学品-生产工艺-高等学校-教材 IV. TQ072

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2008) 第 063173 号

责任编辑: 何 丽
责任校对: 宋 玮

文字编辑: 向 东
装帧设计: 周 遥

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: 北京云浩印刷有限责任公司

装 订: 三河市万龙印装有限公司

787mm×1092mm 1/16 印张 14 $\frac{3}{4}$ 字数 373 千字 2008 年 8 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: 28.00 元

版权所有 违者必究

前 言

日用化学工业与人民的生活密切相关，已发展成为化学工业的重要组成部分，是轻工化工的重要支柱产业。

日用化工产品主要包括合成洗涤剂、化妆品以及香精香料等。日用化工工艺学是多学科融合、交叉的高新技术领域，相关学科（如生物工程、分离提取工程、中药工程、酶工程、化工流变学、材料科学、界面科学等）的高新科技成果不断催生日用化工新产品的涌现。

本书在综合借鉴、吸收国内外 20 世纪 90 年代以后的相关文献基础上，结合作者有关教学研究编写而成。注重基础，明确方法，体现新意，突出特色。本书的第 1 章主要介绍日用化工的特点和发展方向；第 2 章着重介绍与日用化工相关的表面活性剂基础理论；第 3 章～第 5 章分别介绍洗涤剂、化妆品、香料和香精的生产工艺及典型的配方技术；第 6 章特别介绍与日用化工工艺密切相关的流变学基础，以拓宽视野，开阔思维，加强方法论教学。

限于编者水平，书中难免有不妥之处，诚望读者批评指正，在此作者致以诚挚的谢意。同时，对在编写过程中给予作者热诚帮助的老师 and 同事表示诚挚的谢意！

编 者

2008 年 3 月于华东理工大学

目 录

第1章 绪论	1	3.2 洗涤去污机理	57
1.1 日用化工的范畴及其地位	1	3.2.1 油性污垢	58
1.2 日用化工的特点	2	3.2.2 固体污垢	60
1.3 日用化工的发展方向	3	3.2.3 蛋白、淀粉类、脂肪类及色斑污垢	62
1.3.1 加强日用化工的基础研究	3	3.3 合成洗涤剂的原料及性能	62
1.3.2 绿色多功能日用化工产品不断涌现	4	3.3.1 表面活性剂	62
1.3.3 日用化工中的高新技术	5	3.3.2 洗涤助剂	63
思考题	7	3.3.3 洗涤剂用酶	65
第2章 日用化工工艺学的相关基础理论	8	3.4 洗涤剂的配方设计和生产工艺	68
2.1 表面活性剂的分类及性能	8	3.4.1 粉状洗涤剂的配方	68
2.1.1 表面活性剂的分类	8	3.4.2 粉状洗涤剂生产工艺	70
2.1.2 表面活性剂的基本性质	10	3.5 液体洗涤剂	84
2.2 表面活性剂的作用	15	3.5.1 液体洗涤剂的配方设计	84
2.2.1 界面吸附	15	3.5.2 液体洗涤剂的生产工艺	85
2.2.2 润湿作用	17	3.6 膏状洗涤剂	86
2.2.3 增溶作用	19	3.7 块状合成洗涤剂	87
2.2.4 固体分散作用	20	3.8 肥皂	87
2.2.5 发泡和消泡作用	21	3.8.1 肥皂的晶型	88
2.3 表面活性剂的复配性能	25	3.8.2 肥皂的表面活性	88
2.3.1 中性盐对表面活性剂性能的影响	25	3.8.3 制皂原料	89
2.3.2 混合表面活性剂的相互作用	28	3.8.4 复合皂及复合皂粉	92
2.3.3 极性有机物对表面活性剂性质的影响	36	3.8.5 肥皂的配方技术	93
2.3.4 聚合物与表面活性剂的混合体系性质	37	3.8.6 肥皂的制备	94
2.4 乳化过程基本理论	38	3.8.7 香皂的生产	98
2.4.1 乳液的分类	38	3.8.8 影响肥皂品质的因素及解决方法	99
2.4.2 乳液的形成过程	39	思考题	100
2.4.3 选择乳化剂的原则	40	第4章 化妆品	101
2.4.4 乳液的稳定性及其影响因素	42	4.1 化妆品原料的结构、性质及作用	101
2.4.5 多重乳液	51	4.2 护肤化妆品	112
2.4.6 微乳液	53	4.2.1 人体皮肤结构	112
2.5 结语	55	4.2.2 护肤化妆品的功能分类	113
思考题	55	4.2.3 皮肤的美白	113
第3章 合成洗涤剂	57	4.2.4 膏霜类化妆品	116
3.1 概述	57	4.2.5 冷霜	121
		4.2.6 蜜类护肤品	122
		4.2.7 香水类化妆品	124
		4.3 美容化妆品	128

4.3.1	胭脂	128	6.2.3	屈服应力 (Yield stress)	180
4.3.2	面膜	129	6.2.4	黏弹性及其相关的特殊流变现象	180
4.3.3	唇膏	130	6.2.5	剪切触变性 (Thixotropy)	180
4.4	护发化妆品	131	6.2.6	剪切诱导体系黏度的特殊变化	182
4.4.1	人体毛发的结构	131	6.2.7	特殊的黏温特性	182
4.4.2	头发的损伤和修护	132	6.3	非牛顿流体的物质函数	182
4.4.3	典型功能性洗发液配方和工艺	132	6.3.1	物质函数	182
4.5	功能性护肤化妆品	134	6.3.2	在稳态剪切流场中测定的流变参数	183
4.5.1	功能性化妆品	134	6.3.3	小振幅振荡流场与材料黏弹性的表征方法	184
4.5.2	功能性化妆品关键制备技术	136	6.4	广义牛顿流体本构方程	186
4.5.3	典型含壳聚糖香波的配方	137	6.4.1	不含屈服应力的广义牛顿流体本构方程	187
4.5.4	防晒化妆品	137	6.4.2	含屈服应力的塑性流体本构关系	187
4.6	含中药化妆品	139	6.4.3	触变性流体本构方程	188
4.7	口腔卫生用品	142	6.5	线性黏弹性流体本构方程	192
4.7.1	牙齿的结构和功能	142	6.5.1	Maxwell 流体本构方程	192
4.7.2	龋齿和牙周疾病	142	6.5.2	Kelvin-Voigt 本构方程	194
4.7.3	牙膏的组成	143	6.5.3	Jeffreys 本构方程及其力学响应	195
4.7.4	牙膏配方及制备工艺	143	6.5.4	微分型线性黏弹性本构方程的通式	196
思考题		146	6.6	非线性黏弹性流体本构方程	197
第5章 香料和香精		148	6.6.1	本构方程建立的原则	197
5.1	香料的分类	148	6.6.2	建立本构方程的一般步骤	197
5.1.1	动物性天然香料	148	6.6.3	几种动坐标系及其时间微商	197
5.1.2	植物性天然香料	148	6.6.4	非线性本构方程的建立	199
5.1.3	单离香料	148	6.6.5	关于形变速率张量和涡量	200
5.1.4	合成香料	149	6.6.6	由非线性黏弹性本构方程求物质函数	201
5.1.5	半合成香料	149	6.7	非牛顿流体层流流动	204
5.2	香料的提取方法	149	6.7.1	流体在刚性圆管中的层流流动	204
5.2.1	植物性天然香料的提取方法	149	6.7.2	幂律流体在圆管中的流动	207
5.2.2	单离香料的提取方法	151	6.7.3	Casson 流体的圆管流动	208
5.2.3	合成香料的制备方法	153	6.7.4	Bingham 流体的圆管层流	210
5.2.4	半合成香料制备	170	6.8	典型日用化学产品的流变特性	212
5.3	调和香料及配方技术	171	6.8.1	典型膏霜、乳液的流变特性	212
5.3.1	香气的挥发强度分类	171	6.8.2	Gemini 阳离子表面活性剂溶液独特的流变特性	213
5.3.2	单离香料和合成香料所属香型	174	6.8.3	含维生素凝胶乳液的流变特性	214
5.3.3	调和香料的组成	174	思考题		215
5.3.4	调香方法	175	附录 张量基本知识		216
5.3.5	典型香精配方实例	177			
思考题		178			
第6章 日用化工流变学概论		179			
6.1	引言	179			
6.2	非牛顿流体的特殊性质	180			
6.2.1	剪切变稀 (Shear thinning property)	180			
6.2.2	剪切增稠 (Shear thickening property)	180			

附录 1 Einstein 求和约定	216	tensor)	220
附录 2 张量的基本知识	217	附录 6 结合张量与指标升降	221
附录 3 张量的基本运算	218	附录 7 张量的大小和不变量	222
附录 4 度规张量 (The metric tensor)	219	附录 8 张量的物理分量	222
附录 5 共轭度规张量 (The conjugate metric		参考文献	224

第 1 章 绪 论

1.1 日用化工的范畴及其地位

日用化学工业是指生产与人民生活密切相关的日用化学品的工业。其产品种类繁多，范畴也随着社会生产力发展水平及人民生活水平的提高而不断变迁。但迄今为止，日用化工的主体产品仍为以表面活性剂为主要成分的合成洗涤剂、化妆品、香料和香精等。

日用化工工艺学即是研究日用化学品加工工艺的科学，包括产品配方设计、加工、使用性能和质量监控等。

合成洗涤剂是伴随表面活性剂工业的发展而发展起来的，其活性成分为各种表面活性剂。从剂型来分，可分为固体、液体、粉体、膏霜、片状等洗涤剂。包括轻垢型液体洗涤剂（如餐具洗涤剂）、重垢型液体洗涤剂。合成洗涤剂与日常生活密切相关，如衣料用洗涤剂（洗衣粉、洗衣膏等）。

化妆品是指以涂擦、喷洒或其它类似方法，散布于人体表面任何部位（皮肤、毛发、指甲、口唇等），以达到清洁、消除不良气味、护肤、美容和修饰目的的日用化学工业产品。一般而言，化妆品是以化妆为目的的产品总称，包括洗净化妆品，用于清洁人体；护肤化妆品，用于调整皮肤水分和油分、保养和滋润肌肤，并保持皮肤健康；美容化妆品，用于润饰容颜；发用化妆品，用于清洁、保养或美化头发；口腔化妆品，用于护齿并保持口腔清洁；特殊用途化妆品（如防晒膏霜等）以及其它化妆品，如保护和美化指甲的化妆品、芳香制品等。

化妆品的品种繁多，通常为多组分、多相态混合体系，通过不同的混合工艺制成。国外将其列为精细化学品（Fine chemicals）或专用化学品（Chemical specialties）之列。目前，化妆品几乎成为生活必需品，使用对象遍及人体表面，辅助皮肤维持其防御机能。例如，盛夏季节，人们使用防晒霜以吸收阳光中强烈的紫外线，保护皮肤免受灼伤等。

中国化妆品的生产和使用历史悠久，晋朝张华所著《博物志》中有“纣烧铅作粉”涂面而美容。1898 年，诞生了中国第一家民族化妆品企业——广生行，即现在上海家化联合股份有限公司的前身。现代化妆品工业始于 20 世纪初，但由于历史原因，直到改革开放，化妆品工业才得到长足的发展。1985 年化妆品全国销售额为 10 亿元，到 1990 年达到 45 亿元，增长了 4 倍；1996 年突破 220 亿元，1997 年全国销售额达到 253 亿元，比 1996 年增长了 16%。目前有化妆品生产企业 3000 余家，品种已达到 25000 余种。化妆品已成为中国日用化学工业的榜首产品。

香料和香精是日用化工的主要产品之一，是重要的添加剂，广泛用于化妆品、洗涤剂、食品、烟草等行业。香料按来源可分为动物性香料（如麝香、海狸香、灵猫香、龙涎香）和植物性香料（如桂花浸膏等），以及合成和半合成香料。香精是以香料为原料经调香工艺获得的复配产品，为混合物。香精具有多种香型，如茉莉香型、水果香型等。香料和香精是化妆品和洗涤剂不可或缺的添加剂，赋予产品愉悦的香气。

现代日用化工已发展成为化学工程（特别是轻化学工程）的重要组成部分，为高新技术

产业。

1.2 日用化工的特点

日用化工以其技术密集、附加值高、品种繁多和多学科交叉的特点，成为化学工程（特别是轻化学工程）的重要组成部分。现代日用化工的产品已不再是简单的精细化工产品，而是依托化学工程、分离工程、生物工程、物理化学、生理学、医学、药学、流变学、美学、色彩学、心理学、包装学等领域高新技术成果发展起来的多学科交叉的高新技术产业。

第一，日用化工具有鲜明的多学科交叉特色

化妆品学，是研究化妆品配方组成和原理、制造工艺、产品和原材料性能及其评价、安全使用产品质量管理和有关法规的综合性学科。它又是集化学、医学、药学、皮肤科学、齿学、生物化学、物理化学、化学工艺学、流变学、美学、色彩学、生理学、心理学、管理学和法律学等相关科学于一身的交叉应用学科。化妆品应具有安全性、稳定性、使用舒适性和有效性等基本特性。

应当指出的是，在配方确定后，日用化工产品的加工工艺虽然比传统的重化工工艺简捷，但也绝不是简单的混合产品。一般日化产品为多组分、多相态的体系，如乳液、悬浮液、膏霜等，为复杂的热力学不稳定体系，属于非牛顿流体加工过程。其中组分间的配伍性、相态、组分、工艺条件及储存条件等对体系的稳定性均可产生影响。要获得性能良好的产品，必须对配方设计原理、安全性能、稳定性能、使用效果的原理及加工过程原理有明确认识，需要多学科协作。

第二，日用化工是知识、技术密集的高新技术产业

随着人们生活需求的提高，对产品种类和质量的需求日益高涨。客观上要求日用化工行业品种繁多，新产品不断涌现。日用化工产品的安全性、稳定性、使用舒适性、有效性以及产品生命周期短等特性，决定了相关基础研究的重要性。

日化行业涉及多学科交叉，拥有科研人才是企业提高创新能力、增强发展后劲和竞争实力、保持可持续发展的根本保证。因此，国外的日用化工企业十分注重科研工作。法国Loreal（莱丽雅）公司生产香水美容品2万多种，商标多达500个，产品行销180个国家和地区，消费者达10多亿人。其发用化妆品居世界第一位，美容卫生品居世界第二位。目前，该公司拥有1500人的科研队伍，网罗了化工、医学、化妆品学、生物学、药理学、毒理学、包装学等方面的专家。每年在近3万只动物上进行化妆品毒理实验，有6000名试验模特进行新产品的试用工作。

美国Revlon（露华浓）公司拥有200多名科研人员，并建有研究中心，设有唇膏、指甲油、染发品、气溶胶产品研究室等16个化妆品研究室。日本资生堂拥有300多名科研人员，1989年与美国哈佛大学共创世界一流的皮肤科学信息技术中心，共同开发各种生物化妆品。最近，资生堂成立了生命科学研究所以，专门从事皮肤生理的基础研究，从事育发、美白和抗衰老化妆品等研究。

第三，大量使用复配技术

日化产品多为复配而成，体系为混合物。如洗涤剂是由多种不同的表面活性剂和其它化工产品（如发泡剂、稳泡剂、分散剂及抗污垢再沉淀剂等）混合而成。洗衣粉中除表面活性剂外，还有多种洗涤助剂（如4A分子筛、三聚磷酸钠等），以增强洗涤效果。

化妆品乳液中，除有效成分外，还含有各种乳化剂、防腐剂、抗氧化剂和流变性调节

剂等。

配方研究和复配技术在日化工业中极为重要,原因在于很少有单一组成的化学品能发挥多种作用,起到理想的效果。例如,对洗涤剂,要求产品同时具有良好的洗净能力、适当的发泡能力、良好的抗污垢再沉积能力等;对洗发香波(Shampoo),要求产品同时具有良好的洗净能力、丰富稳定的泡沫、适当的黏度、消除静电、具有除头屑和柔软调理头发功能,甚至要求滋养头发功能。很显然,要同时满足产品的多种功能,仅用单一的化合物是不够的,需要多种原料复配,使体系体现出良好的协同作用。

例如,单一表面活性剂如十二烷基苯磺酸钠(或十二烷基磺酸钠, SDS),单独使用时,在降低表面张力、起泡及洗涤、乳化等作用方面均不如加入少量十二醇的产品。纯十二烷基磺酸钠,其临界胶束浓度(cmc)为 $8 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$,此浓度下的表面张力 $\gamma = 38 \text{ dyn/cm}$ ($1 \text{ dyn} = 10^{-5} \text{ N}$)。而一般商品中含有少量十二醇,其 cmc 却大大降低,临界胶束浓度下的表面张力降低为 $\gamma = 22 \text{ dyn/cm}$ 。说明混有十二醇的 SDS 表面活性大,而且发现此混合液的表面黏度和起泡力均比纯组分大大增加。

洗涤剂配方中,常在烷基苯磺酸钠中加入少量十二酰醇胺或氧化二甲基十二烷基胺,大大改善了起泡性能和稳泡性能,并增强了洗涤效果等,说明组分之间产生了良好的协同作用。

配方中组分的种类、数量、组分之间的配伍性、协同作用等均对复配产品的性能影响显著。正是由于复配技术使日用化工产品种类繁多,复配技术也成为日用化工行业的核心技术。

配方工程师是日用化工应用技术开发的关键人物。其任务是针对某一要求的化工产品,通过大量筛选实验和复配实验,确定主次原料、助剂、添加剂的种类和数量、最佳应用配方及工艺条件等。此外,还应尽可能低成本。

就配方研究本身而言,具有较强的科学性;但同时又在很大程度上依赖于经验的积累,因为配方研究是多学科交融的体系,具有复杂的科学性。一名优秀的配方工程师,应具备合理的专业知识结构,如物理化学、化学工程、流变学、界面化学等基础理论知识,以基础理论作指导;同时还必须对各种化学物质的物化性能有清晰的认识;另外,还需要有一定的灵感和敏锐的观察力、艺术鉴赏力等。例如,化妆品中的香水的复配技术几乎就是一种艺术行为。

1.3 日用化工的发展方向

在知识经济时代,学科间交流日益迅捷。相关行业和学科的新成果,对日用化工行业的发展影响显著。新原料的推出、新工艺和高新技术的研究应用,如氟里昂替代技术、酶工程技术、生物技术、微胶囊技术对促进日用化工产品的更新换代起到积极的促进作用。日用化工在以下方面将获得长足发展。

1.3.1 加强日用化工的基础研究

日用化工的多学科渗透性,加大了基础研究的力度和深度,使人们掌握了原始创新的主动权。加强基础研究是关系到行业发展后劲的关键问题,走可持续发展道路的根本。以研究抗衰老化妆品为例,应首先研究皮肤老化的形成原因,指出皮肤老化的征象,再对症下药,研究防止老化的对策。

对美白化妆品,必须加强对皮肤黑色素形成机理和过程的研究,在此基础上开发高效美白化妆品。

1.3.2 绿色多功能日用化工产品不断涌现

1.3.2.1 洗涤剂行业

随着环境保护意识和回归自然意识的提高,洗涤剂将向浓缩化、无磷化、安全化、温和化、低温化、加酶化方向发展。

(1) 温和型多功能表面活性剂 近年来,已开发出一批烷基多苷、窄馏分醇乙氧基化合物、甲酯磺酸盐、AOS 等新型表面活性剂。另外,ED₃A 同时具有表面活性和较强的钙镁离子络合能力,可做低磷、无磷洗涤剂的最佳活性物;烷基(二苯基醚)硫酸盐具有抗硬水能力,易于漂洗,可配制无磷、高效、低温洗涤剂;封端醇醚是优良的低泡表面活性剂;葡糖酰胺对体温和、生物降解快、与多种表面活性剂相容性好;醇(酰胺)醚羧酸盐对体温和、又抗硬水等;以及以天然油脂为原料的新型高效表面活性剂,由于其温和性和高性能,为功能环保型洗涤剂的开发提供了良好的发展前景。

(2) 新型复合酶制剂及含复合酶洗涤剂 酶是活细胞所产生的生物催化剂,对特定污垢具有优良的去污力。生物工程日新月异,开发出许多高科技酶制剂,为拓宽酶制剂的应用领域创造了条件。目前国外除液体漂白剂外,几乎各类洗涤剂均已开始加酶。如浓缩洗衣粉中加入碱性纤维素酶和高科技脂肪酶;淀粉酶和蛋白酶进入餐具洗涤剂配方,对除去淀粉和蛋白污垢有特效。目前,发达国家各类加酶洗涤剂已占 80%,而我国的市场比率只为 50%,今后将大力采用高科技酶制剂、复合酶制剂和多酶系统,推动加酶洗涤用品的发展。

1.3.2.2 化妆品行业

(1) 新型抗衰老机能化妆品 当前人口日趋老龄化,延缓衰老、追求年轻的外表日益成为中老年人的最大心愿,因此抗衰老化妆品必将有广阔的发展空间。通过对皮肤生理、皮肤老化机理的研究,已研制出多种可加速皮肤细胞新陈代谢的抗衰老化妆品。虽然人体的老化是必然规律,但高科技抗衰老化妆品和健康食品、健美运动合理配合,可大大延缓衰老。最近,利用生物技术获得的表皮增长因子、脱氧核糖核酸等引入化妆品中,可增强其抗衰老功效。 α -羟基酸可加速陈旧细胞的脱落,促进表皮细胞的更新,从而有利于消除皮肤皱纹、消退色素和老年斑,使皮肤白嫩、柔软和富有弹性,是一种理想的抗衰老剂,用其开发的系列功能性抗衰老化妆品正形成新的热点。

(2) 天然功能性化妆品 对我国化妆品行业而言,加快利用我国丰富的中草药资源和中医学说,开发具有中国特色的天然功能性化妆品正成为新的发展方向。如北京日化研究所从中草药中提取的 9101、9102 抗衰老剂,经验证,其效果优于正在欧美流行的 α -羟基酸,体现出良好的中国特色。

目前防晒剂、彩妆及染发化妆品中的色素和染料大都对皮肤有刺激,且有不安全因素,如染发剂之中的对苯二胺和铅盐的取代,是国内外化妆品界长期探索的难题。若借助高新技术,利用我国天然资源优势,开发天然防晒剂(如芦荟提取液)、天然色素及天然染料,必将增强行业发展后劲和竞争实力。

防晒化妆品将得到进一步发展。除护肤品外美发和彩妆品也增加了防晒功能,如防晒摩丝、防晒底粉、防晒口红等。

(3) 生理型美白化妆品 影响皮肤美白的主要因素是各种类型的色素沉积,化妆品的重

要功能之一是促进皮肤白嫩。目前人们已对皮肤美白的观念发生了根本性的变化,已从 20 世纪 70 年代的借粉质遮盖的物理性美白向黑色素还原的生理性美白转变。利用生物制剂如曲酸、熊果苷、胎盘、瓜类萃取液等,以及中草药中的乌梅、橘皮、蔓荆子、夏枯草等,开发能抑制酪氨酸酶活性、阻止黑色素形成的生理性美白化妆品。

(4) 高科技多功能美容化妆品 目前,美容化妆品已从单一的化妆、美容转向兼具护肤、防晒和抗衰老等多种功能。采用高新技术增强美容效果是当前流行趋势之一。如采用微胶囊技术的乳化口红,增强了口红的护肤保湿效应;液晶在眼部化妆品之中的应用,摒弃了合成色素的不安全性。

1.3.3 日用化工中的高新技术

现代高新技术如生物工程、新型分离技术、包埋技术、超临界流体萃取技术,为日用化工提供了大量高科技原材料。新型功能型原材料的获得,对日用化工产品的性能产生较大影响,推进日用化工行业的迅速发展。日用化工中的高新技术主要表现为以下方面。

1.3.3.1 洗涤剂行业

(1) 浓缩化技术 浓缩化技术的崛起和发展受环境保护的推动。浓缩产品原料用量少,摒弃了无用的填充料,节约资源,降低生产和运输成本;包装紧凑,固体包装废弃物少,符合环境保护和绿色运动的要求。目前市场上流行的有浓缩表面活性剂和各类洗涤剂。

(2) 表面活性剂的高浓度化 由于洗衣粉趋向浓缩化及普及附聚成型技术,要求表面活性剂以干基、粉状或粒状形态供应,可方便工艺操作。Ballestra 公司的设备可制备干基硫酸盐型阴离子表面活性剂;德国汉高公司通过精密控制,将脂肪醇硫酸化反应产品与 50% NaOH 溶液一起通过喷雾器中和,利用中和热蒸发除去水分,直接获得粉状产品;南京烷基苯厂采用刮板蒸发器生产出粉状 LAS(烷基苯硫酸盐)。

1.3.3.2 化妆品、香精香料行业

(1) 生物技术 生物技术是利用生物体机能生产新型物质的技术。化妆品领域中的高新技术主要用于生产高科技化妆品原料,包括生物发酵技术、遗传变异技术、植物的细胞培养技术等。国外生物技术已在化妆品行业中广泛应用,如借基因重排开发出具有新功能性化妆品原料;借助细胞融合优化椰子油中脂肪酸组成和获得含大量皂角苷的朝鲜人参等;发酵工程生产透明质酸取代了从鸡冠中提取的传统方法;日本用丝状菌槽式培养提取 γ -亚麻酸,改变了过去从红花和夜来香中提取的局限性;用生物技术生产的表皮生长因子已用于市售化妆品中。此外,酶法生产食用香料技术使产品的安全性近一步提高。

(2) 超临界流体萃取技术 用传统的蒸馏、压榨和溶剂萃取技术提取生物体中的有效成分时,有效成分易受热而破坏、低沸点组分易蒸发损失,而且脱除其中的溶剂较为困难。超临界流体萃取技术(Supercritical fluid extraction, SFE),是利用超过物质临界点(即气液共存时所具有的温度和压力的最高点)的气体进行萃取的新型分离技术。其中以二氧化碳为萃取剂最为实用。

由于超临界流体(Supercritical fluid, SCF)的密度接近液体,使其具有与液体溶剂相当的萃取能力;而 SCF 的黏度与气体的黏度相近,使 SCF 的扩散系数也远大于一般的液体,而 SCF 流体的低黏度和高扩散系数有利于传质的进行。同时,由于 SCF 可溶解于液相,从而降低了与之相平衡的液相黏度,以及 SCF 与液相之间的表面张力,并且提高了平衡液相的扩散系数。所以,SCF 可与萃取物很快达到传质平衡,并且具有很强的溶解能力。SCF 的宏观性质见表 1-1。

表 1-1 SCF 的宏观性质

项 目	气体 (常温、常压)	超临界流体		液体 (常温、常压)
		(T_c, p_c)	($T_c, 4p_c$)	
密度/(g/cm ³)	0.0006~0.002	0.2~0.5	0.4~0.9	0.6~1.6
黏度/[10 ⁻⁵ kg/(m·s)]	1~3	1~3	3~9	20~300
自扩散系数/(10 ⁻⁴ m ² /s)	0.1~0.4	0.7×10 ⁻³	0.2×10 ⁻³	(0.2~2)×10 ⁻⁵

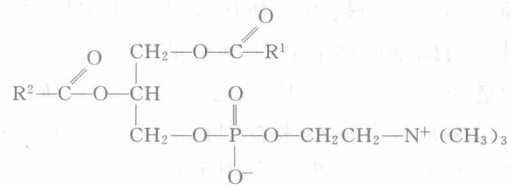
超临界二氧化碳萃取技术，具有低温、节能、分离能力高、纯净、活性高、可最大限度保留活性成分，且不引入任何有机溶剂的特点。日本已用于从红花中提取亚油酸和 γ -亚麻酸，以及香料作物中提取香料，扩大了天然优质化妆品原料的来源。国内在中草药、香料精油、卵磷脂及天然色素的提取方面取得显著成果，如获得桂花浸膏等。

(3) 微胶囊技术 微胶囊技术是指微量物质包裹在聚合物薄膜中的技术，是一种储存固体、液体、气体的微型包装技术。一般胶囊膜壁厚度为 1~30 μm ，化妆品中用的多为 32 μm 和 180 μm 。超薄壁微胶囊膜壁厚度为 0.01 μm 。国外微胶囊已用于遮盖霜、保湿剂、口红、眼影、香水、浴皂、香粉等中。微胶囊能够提高产品的稳定性，防止各种组分之间的相互干扰；可使液体添加剂变成固体，降低其挥发性；掩盖气味，以及控制添加剂的释放速度，使产品的有效成分能保持较长时间的货架寿命等，从而提高产品的使用价值和附加值。

微胶囊技术可使液体香精转换成自由流动的粉末制品，使香精免受光、空气、湿气的氧化、变色和挥发损耗，可有效隔离能相互反应的物质，以及控制香精释放速度，使留香持久。

(4) 脂质体技术 脂质体是一种用人工方法形成的磷脂双层膜的封闭微囊，具有生物膜的功能和特性。医学上治疗肿瘤等的“生物导弹”即载药脂质体已用于临床。

卵磷脂结构为



脂质体的三种基本结构如图 1-1 所示。

近年来，国外将脂质体应用于化妆品的研究十分活跃，有人用脂质体包裹 SOD（超氧化物歧化酶）形成 SOD 脂质体，解决了由于 SOD 分子量大而不易渗入皮肤角质层以及不稳定易失活的缺陷。

将保湿剂、维生素等生理活性物质制成脂质体，以达到定时释放、缓慢释放的效应，使其功效倍增。特别是将防晒剂制成脂质体，可使其容易地透过皮肤并分布于表皮和真皮之间，也不会被水冲掉。空心脂质体能明显增加皮肤水分，改善细胞膜的流动性，使皮肤更富有活力。脂质体技术的推广使用，可使化妆

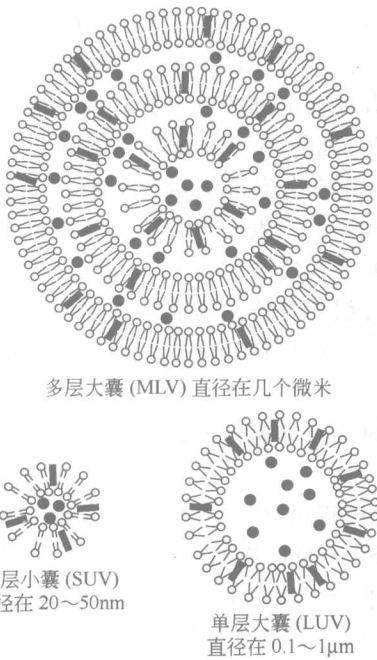


图 1-1 脂质体的三种基本结构示意图
● 代表极性分子；▬ 代表非极性分子

品的功效性提高到一个新水平。

(5) 液晶技术 液晶是一种处于固、气、液三态之外的第四态新奇物质之一。按其结构不同,可分为近晶相液晶、向列相液晶和胆甾醇液晶三种。其中,胆甾醇液晶对人体安全、无毒、不刺激皮肤,且有一定的护肤、杀菌等功效,已成为一种新型化妆品原料。

利用液晶对温度敏感的特性用做显色剂。液晶在变化的温度范围内可显示出红、蓝、紫等多种颜色,并可随光线照射角度的变化而变化,故它已开始替代对皮肤有刺激的染料用于美容化妆品中。日本已流行添加液晶的口红、指甲油、眼影、发用调理膏、润肤霜等。

利用液晶的缓释效应,添加于疗效化妆品中。将维生素等活性营养成分、抗氧化剂等敏感物质与液晶复合后再加入到化妆品中,液晶可使复合物中的活性成分缓慢地释放出来,被皮肤充分吸收,从而提高添加剂的功效,延长产品的使用周期。

利用液晶的润肤效应,可提高化妆品的护肤性和舒适感,特别适用于抗衰老化妆品。

思考题

1. 日用化工的范畴及其地位如何?日用化工是多学科交叉的高新技术领域?
2. 日用化工行业具有哪些特点?日用化工的发展趋势如何?
3. 试举例说明高新技术在日用化工中的应用。

第2章 日用化工工艺学的相关基础理论

表面活性剂与合成洗涤剂和化妆品工业密切相关，贯穿于配方研究、工艺开发和生产过程。合成洗涤剂和化妆品的品种虽然繁多，但几乎均与表面活性剂有关，如香波、乳液等。对表面活性剂特性的认识，是应具有的重要基础知识结构之一。本章介绍表面活性剂的分类和界面吸附、润湿作用和分散作用、胶束理论、增溶过程、乳化过程理论、发泡和消泡等理论，以及表面活性剂的复配性能。

2.1 表面活性剂的分类及性能

2.1.1 表面活性剂的分类

表面活性剂的结构中同时含有亲水基团和亲油基团，按结构差别可分为以下几类：离子型表面活性剂（包括阴离子、阳离子和两性表面活性剂）、非离子表面活性剂、高分子表面活性剂、生物表面活性剂、特殊表面活性剂和新型双联表面活性剂等，典型表面活性剂的分类如表 2-1～表 2-6 所示。

表 2-1 典型阴离子表面活性剂

种类	名 称	典型结构式	缩 写
阴离子表面活性剂	烷基硫酸盐	$R-CH(R_2)-SO_3Na$	SAS
	烷基苯硫酸盐	$R-C_6H_4-SO_3Na, R=C_{10\sim13}$	LAS
	肥皂	$R-CH_2-COONa, R=C_{10\sim16}$	
	α -烯基磺酸盐羟烷基基磺酸盐	$R^1-CH_2-CH=CH-(CH_2)_n-SO_3Na$ $R^2-CH_2-CH(OH)-(CH_2)_m-SO_3Na$ $R^1=C_{8\sim12}, n=1\sim3; R^2=C_{7\sim13}, m=1\sim3$	AOS
	脂肪醇硫酸盐	$R-CH_2-O-SO_3Na, R=C_{11\sim17}$	FAS
	脂肪醇醚硫酸盐, 烷基醚硫酸盐	$R^1(R^2)-CH-CH_2-O-(CH_2CH_2O)_n-SO_3Na$ $R^1=H, n=1\sim4$	FES, AES
	α -磺基脂肪酸甲酯	$R-CH-(SO_3Na)-COOCH_3, R=C_{14\sim16}$	SES, MES
	醇醚羧酸盐	$R-O-(CH_2CH_2O)_n-CH_2COONa$	AEC
	壬基酚聚氧乙烯醚羧酸盐	$C_9H_{19}-C_6H_4-O-(CH_2CH_2O)_n-CH_2COONa$	APEC

表 2-2 典型阳离子、两性表面活性剂

种 类	名 称	典型结构式
阳离子表面活性剂	卤化烷基季铵盐	$R-N^+(CH_3)_3X^-$
	卤化烷基吡啶	$R-(C_2H_5N)^+X^-$
	卤化烷氧基羟丙基季铵盐	$R-O-CH_2CH(OH)CH_2-N^+(CH_3)_3X^-$
	卤化烷基铵盐	$R-NH_2X^+$
两性离子表面活性剂	甜菜碱	$R-N^+(CH_3)_2CH_2COO^-$

表 2-3 典型非离子表面活性剂

种类	名 称	典型结构式	缩 写
非离子表面活性剂	烷基聚氧乙烯醚(烷基聚乙二醇醚,脂肪醇聚乙二醇醚)	$R-O-(CH_2CH_2O)_nH$	AEO
	烷基酚聚氧乙烯醚	$R-C_6H_4-O-(CH_2CH_2O)_nH$	APEO
	聚氧乙烯烷醇酰胺	$RCONH(C_2H_4O)_nH$ $RCON(C_2H_4O)_n(C_2H_4O)_mH$ $RCONHC_2H_4OH$	FAA
	烷基聚氧乙烯、聚氧乙烯嵌段聚合物	$RO(C_3H_6O)_m(C_2H_4O)_nH$	FEP
	脂肪酸聚氧乙烯酯	$RCOO-(CH_2CH_2O)_nH$	
	多羟基表面活性剂(多羟基化合物与脂肪酸酯化物)	$C_{11}H_{23}COOC_6H_{11}O_4$ (失水山梨醇单月桂酸酯)	
	烷基多苷		APG

表 2-4 典型高分子表面活性剂

种 类	名 称	典型结构式	缩 写
高分子表面活性剂	聚乙烯醇		PVA
	聚丙烯酸		PAA
	部分水解聚丙烯酰胺		HPAM
	阳离子多糖衍生物	羟丙基瓜胶季铵盐	A-HPG
	阴离子多糖衍生物	羧甲基壳聚糖	CMCS
	海藻酸钠		
	水溶性蛋白质		

表 2-5 新型双联表面活性剂

种 类	名 称	典 型 结 构 式
新型双联表面活性剂	阳离子型	$Br^-(CH_3)_2\overset{+}{N}(R^1)-(CH_2)_n-(R^1)\overset{+}{N}(CH_3)_2Br^-$
	阴离子型	$ROCH_2CH(OCH_2COONa)CH_2-Y-CH_2(OCH_2COONa)CHCH_2OR^{\text{①}}$
	非离子型	$R-CH[CH_2O(C_2H_4O)_n]-Z-[CH_2O(C_2H_4O)_n]CH-R^{\text{②}}$

① 结构式中的连接基团—Y—可以是—O—、—OCH₂CH₂O—、—O(CH₂CH₂O)₂—、—O(CH₂CH₂O)₃—等亲水性烷氧基链。

② 结构式中的连接基团—Z—为—O—Ph—O—基团。

表 2-6 特殊及生物表面活性剂

种 类	名 称	典 型 结 构 式
特殊表面活性剂	含氟活性剂	阳离子 $CF_3(CF_2)_6CONH(CH_2)_3N^+(CH_3)_3I^-$
		阴离子 $CF_3(CF_2)_6CF_2SO_3Na$
		非离子 $C_6F_{13}(CH_2CH_2O)_nH$
	含硅活性剂	阳离子 $[C_{18}H_{37}N^+(CH_3)_2-Si(C_2H_5)_2-(CH_3)_2C_{18}H_{37}N^+]^{2+} \cdot 2Cl^-$
		阴离子 $(C_2H_5)_3Si(CH_2)_nCOOH$
		非离子 $(CH_3)_3Si-[O-Si(CH_3)_2]_mCH_2(C_2H_4O)_nCH_3$
生物表面活性剂	糖脂	鼠李糖脂、海藻糖单酯
	脂多糖	脂多糖 Emulsan

表面活性剂的基本特性是在表面或界面吸附，改变界面性质，使界面张力下降。另外，表面活性剂在溶液中可形成具有一定结构的分子聚集体，如胶束、双层类脂膜、脂质体等。正是由于表面活性剂的特殊结构，使其在能够形成界面的场合发挥重要作用，如润湿、乳化、发泡、增溶等作用。

2.1.2 表面活性剂的基本性质

2.1.2.1 表面张力曲线、临界胶束浓度

对表面张力随其浓度变化关系研究发现，随浓度增大表面张力下降，但当达到某一特定浓度后，表面张力几乎不变，该浓度称为该表面活性剂的临界胶束浓度（cmc）。cmc 是其特性参数，此时，表面吸附已达到最大。

临界胶束浓度的大小反映了表面活性的高低，是表面活性剂的重要特征参数。cmc 越小，表明该表面活性剂达到表面（或界面）饱和吸附所需的浓度越低，表面活性越高，发挥润湿、乳化、发泡、加溶等作用所需的浓度也越低。cmc 与表面活性剂的内在化学结构、无机盐、有机添加剂和其它表面活性剂有关。在一定条件下（如温度、离子强度等），表面活性剂的 cmc 一定（可通过手册查取），对比 cmc 可了解表面活性的大小。

表面活性与表面活性剂分子间的疏水作用和亲水基作用密切相关。产生表面活性的动力起源于表面活性剂分子本身，决定了分子吸附于表面或界面的能力及其排列疏密的程度，使原表面改性。外部环境可产生部分影响。凡有利于表面活性剂分子在表面紧密排列的因素，均可提高表面活性。

对离子型表面活性剂，胶束的形成也是分子间的疏水作用和亲水基排斥作用的共同结果。对非离子表面活性剂，聚氧乙烯基为极性基团，若聚氧乙烯链增加，而碳氢链链长不变时，则表面活性剂的胶束聚集数减少。一般离子表面活性剂的 cmc 大于非离子表面活性剂的 cmc。值得指出的是，新一代双联表面活性剂的 cmc 一般为传统表面活性剂 cmc 的 $1/10 \sim 1/100$ 。

2.1.2.2 临界溶解温度、浊点

由于亲水基和疏水基的结构不同，表面活性剂的溶解度不同。临界溶解温度和浊点分别是表征离子型和非离子表面活性剂溶解性能的特征指标。

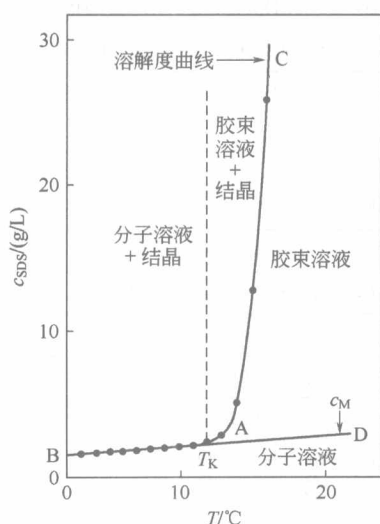


图 2-1 十二醇硫酸钠/水体系在 Krafft 温度附近的相图

对离子型表面活性剂，其在水中的溶解度随温度的增大而逐渐提高。当达到某一特定温度时，表面活性剂的溶解度急剧增大，该温度称为临界溶解温度（Krafft 点，用 T_K 表示）。在该温度下胶束开始形成。此时的溶解度等于临界胶束浓度。 T_K 是离子型表面活性剂单体、胶束和水合结晶固体共存的三相点。Krafft 温度是离子型表面活性剂固有的特征参数之一。影响胶束形成的各种因素，都会影响 Krafft 温度。十二醇硫酸钠/水体系在 Krafft 温度附近的相图见图 2-1。

测定离子表面活性剂的 Krafft 温度，通常是观测 1% 稀溶液突然清亮时的温度。

对非离子表面活性剂，溶解度随温度的升高而降低。当达到某一温度时，溶液产生浑浊，该温度称为非