



“十二五”国家重点图书

现代化学与应用丛书



# 精细化学品化学

李祥高 冯亚青 编著

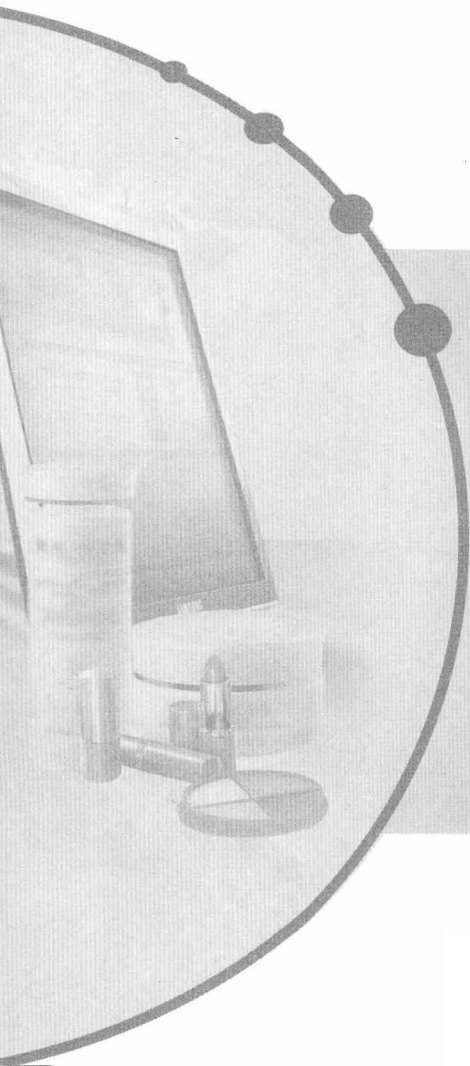


华东理工大学出版社  
EAST CHINA UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY PRESS



“十

现代



# 精细化学品化学

李祥高 冯亚青 编著



华东理工大学出版社  
EAST CHINA UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY PRESS

·上海·

## 图书在版编目(CIP)数据

精细化学品化学/李祥高,冯亚青编著. —上海:  
华东理工大学出版社,2013.4  
(现代化学与应用丛书)  
ISBN 978-7-5628-3471-7

I. ①精... II. ①李... ②冯... III. ①精细化工  
—化工产品—高等学校—教材 IV. ①TQ072

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2013)第 025882 号

“十二五”国家重点图书·现代化学与应用丛书

## 精细化学品化学

编 著 / 李祥高 冯亚青

策划编辑 / 刘 强

责任编辑 / 刘 强

责任校对 / 李 晔

封面设计 / 裘幼华

出版发行 / 华东理工大学出版社有限公司

地 址: 上海市梅陇路 130 号, 200237

电 话: (021)64250306(营销部)

(021)64251837(编辑室)

传 真: (021)64252707

网 址: [press.ecust.edu.cn](http://press.ecust.edu.cn)

印 刷 / 常熟新骅印刷有限公司

开 本 / 787 mm×1092 mm 1/16

印 张 / 20

字 数 / 505 千字

版 次 / 2013 年 4 月第 1 版

印 次 / 2013 年 4 月第 1 次

书 号 / ISBN 978-7-5628-3471-7

定 价 / 39.80 元

联系我们: 电子邮箱 [press@ecust.edu.cn](mailto:press@ecust.edu.cn)

官方微博 [e.weibo.com/ecustpress](http://e.weibo.com/ecustpress)

淘宝官网 <http://shop61951206.taobao.com>



# 前言

精细化学品即精细化工产品,是指一些具有特定的应用性能、合成工艺中步骤繁多、反应复杂、产量小而附加值高的化工产品,如医药、农药、染料、颜料及各种助剂等。精细化学品的生产水平不仅是衡量一个国家化学工业发展水平的重要标志,同时也是衡量一个国家工业水平的重要标志。

精细化学品生产过程与一般化工生产不同,它的生产全过程不仅包括化学合成(或从天然物质中分离、提取),而且还包括剂型加工和商品化。其中化学合成过程多从基本化工原料出发,制成中间体,再制成医药、染料、农药、有机颜料、表面活性剂、香料等各种精细化学品。本书重点介绍精细化学品中的表面活性剂、助剂、药物、农药、染料与颜料、香精和香料、有机光电功能化学品等七大类。本书是作者在多年从事精细化学品的研究和教学工作的基础上,全面系统总结本领域专家学者的最新研究进展汇集而成。由于精细化学品的研究与开发包括分子设计、合成、配方、后处理、作用机理、功能与应用以及新型精细化学品的开发等,研究方法涉及面广、学科交叉与融合程度深、产业应用领域多,所以本书难免对有些重要研究成果和应用有遗漏。我们编写本书的主要目的是给准备从事本领域研究的人员、大专院校高年级本科生、研究生等对精细化学品化学有一个基础性的了解和认识。

本书共8章,第1章对精细化学品的定义、特点、研究方法以及发展趋势进行了简单介绍;第2章至第8章根据相关研究论文和论著分别对表面活性剂、助剂、药物及其中间体、农药及其中间体、染料与颜料、香精与香料、功能性有机材料的合成与应用性质进行了介绍。

本书第1章由冯亚青编写;第2章由王世荣编写;第3章由王勇编写;第4章由肖殷编写;第5章由张天永编写;第6章由周雪琴编;第7章由闫喜龙编写;第8章由李祥高编写,全书由李祥高统稿。

限于作者的认识和能力,虽然想在本书中尽量全面地引述科学家们的最新研究成果,但肯定会有疏忽、遗漏甚至错误,敬请本领域科学家谅解,并恳请读者批评指正。

## 内 容 提 要

本书主要介绍当前精细化学品领域的通用品种,以及在信息、能源和新材料等领域获得应用的产品品种。分别对表面活性剂、助剂、药物、农药、染料与颜料、香精和香料、有机光电功能材料等进行了较全面的介绍。

本书可以作为在精细化工领域从事基础研究和企业产品开发人员的参考资料,也适合高年级本科学生、研究生学习和科研工作入门的参考书。

# 目 录

第 1 章 绪论	1
1.1 精细化学品的定义与分类 / 1	
1.2 精细化学品的特点 / 2	
1.3 精细化学品的研究与开发内容 / 3	
1.4 精细化学品的发展趋势 / 5	
第 2 章 表面活性剂	9
2.1 概述 / 9	
2.2 表面活性剂的作用原理 / 12	
2.3 表面活性剂的功能与应用 / 18	
2.4 表面活性剂的品种与合成 / 28	
2.5 特殊类型表面活性剂 / 51	
第 3 章 助剂	62
3.1 概述 / 62	
3.2 合成材料与加工助剂 / 66	
3.3 食品及饲料添加剂 / 88	
3.4 涂料助剂 / 92	
3.5 其他助剂 / 94	
第 4 章 药物及其中间体	95
4.1 概述 / 95	
4.2 药物作用的理化基础及药物代谢 / 96	
4.3 药物的构效关系 / 101	
4.4 抗菌药物及其中间体 / 104	
4.5 心血管系统药物及其中间体 / 120	
4.6 镇静催眠药和抗精神失常药 / 128	
4.7 抗组胺药 / 134	
4.8 抗肿瘤药 / 137	

## 4.9 药物化学发展趋势 / 141

第 5 章 农药及其中间体	142
5.1 概述 / 142	
5.2 农药分类 / 144	
5.3 主要农药品种合成化学及工艺学 / 145	
5.4 农药剂型简介 / 192	
第 6 章 染料与颜料	196
6.1 概述 / 196	
6.2 染料和颜料的分类和命名 / 199	
6.3 颜色产生原理 / 203	
6.4 染色着色用染料和颜料 / 209	
6.5 变色染料和颜料 / 222	
6.6 荧光性染料和颜料 / 230	
第 7 章 香精和香料	237
7.1 概述 / 237	
7.2 合成香料结构与香气的关系 / 240	
7.3 天然香料及提取方法 / 245	
7.4 合成香料及品种 / 253	
第 8 章 功能性有机化学品	280
8.1 概述 / 280	
8.2 液晶材料 / 280	
8.3 有机电致发光材料 / 289	
8.4 有机太阳能电池材料 / 293	
8.5 电子照相材料 / 299	
8.6 其他功能性有机材料 / 307	

# 绪 论

## 1.1 精细化学品的定义与分类

精细化学品(Fine Chemicals)即精细化工产品,是指一些具有特定的应用性能、合成工艺中步骤繁多、反应复杂、产量小而附加值高的化工产品。生产精细化学品的化工企业,通称精细化学工业(Fine Chemicals Industry),简称精细化工。所谓精细化学品是相对通用化工产品或大宗化学品(一些应用范围广泛、生产中化工技术要求很高、产品量大的产品,如石油化工中的塑料、合成纤维及合成橡胶三大合成材料为大宗化学品)而言。

国内外对于精细化学品的释义有以下三种说法。

第一,传统的释义是指产量小、附加值高、有特定功能和专用性质的化工产品。

第二,美国克林教授提出的先把化学品分为两类:具有固定熔点或沸点,能以分子式或结构式表示其结构的称为无差别化学品;没有固定熔点或沸点,不能以分子式或结构式表示其结构的称为差别化学品。克林据此将精细化学品分为以下四类。

(1) 通用化学品:指大量生产的无差别化学品。即大量生产的、有固定熔点或沸点、有明确的化学结构的化学品。如无机物中的酸、碱、盐,以及有机物中的甲醇、乙醇、乙醛、丙酮、乙酸、氯苯、硝基苯、苯胺、苯酚等。

(2) 准通用化学品:指较大量生产的差别化学品。即大量生产的、无固定熔点或沸点,无明确分子结构的化学品。如三大合成材料(塑料、合成纤维、合成橡胶)等。

(3) 精细化学品:指小量生产的无差别化学品。即小量生产的、有固定熔点或沸点、有明确的化学结构的化学品。如原料医药、原料农药、原料染料。

(4) 专用化学品(Specialty Chemicals):指小量生产的差别化学品。即小量生产的、无固定熔点或沸点、无明确的化学结构的化学品。如医药制剂、农药制剂、商品染料、催化剂、助剂、涂料和胶黏剂等。

上述分类方法为欧美采用。

第三,以日本为代表,将具有专门功能的,研究、开发和应用技术密集,配方能左右产品性能,附加价值高,批量小,品种多的化工产品叫精细化学品。它是把上述的精细化学品和专用化学品统称为精细化学品。与之相比,欧美国家则把日本所称的精细化学品又分为精细化学品和专用化学品。我国目前采用日本的分类法,把专用化学品也归入精细化学品之列。

精细化工产品的范围十分广泛,如何对精细化工产品进行分类,目前国内外也存在着不同的观点。按照大类属性分为精细无机化工产品、精细有机化工产品、精细高分子化工产品和精细生物化工产品四类;按照应用性能分类较多,大体可归纳为:医药、农药、合成染料、有机颜料、涂料、香料与香精、化妆品与盥洗卫生品、肥皂与合成洗涤剂、表面活性剂、印刷油墨及其助剂、黏接剂、感光材料、磁性材料、催化剂、试剂、水处理剂与高分子絮凝剂、造纸助剂、皮革助剂、合成材料助剂、纺织印染剂及整理剂、食品添加剂、饲料添加剂、动物用药、油田化学品、石



油漆添加剂及炼制助剂、水泥添加剂、矿物浮选剂、铸造用化学品、金属表面处理剂、合成润滑油与润滑油添加剂、汽车用化学品、芳香除臭剂、工业抗菌防霉剂、电子化学品及材料、功能性高分子材料、生物化工制品等 40 多个行业和门类。

20 世纪 60 年代日本首先将精细化学品从化学工业中划分出来,1981 年在《精细化工产品年鉴》中提出 54 类,1983 年又修改为 28 类,1984 年扩充为 35 类。中国精细化工产品是 1986 年首先由化工部提出一种暂行分类方法,包括 11 个产品类别:①农药;②染料;③涂料(包括油漆和油墨);④颜料;⑤试剂和高纯物质;⑥信息用化学品(包括感光材料、磁性材料等能接受电磁波的化学品);⑦食品和饲料添加剂;⑧黏合剂;⑨催化剂和各种助剂;⑩(化工系统生产的)化学药品(原料药)和日用化学品;⑪高分子聚合物中的功能高分子材料(包括功能膜、偏光材料等)。

## 1.2 精细化学品的特点

精细化学品的研究和应用领域十分广阔,在量和质上的基本特点是小批量、多品种、特定功能和专用性质。精细化学品的全生产过程除了化学合成(包括前处理和后处理)外,还涉及剂型(制剂)和商品化(标准化)两部分,精细化学品的特点总结为以下 5 方面。

(1) 具有特定功能。对于任何一种化工产品来说,都有各自的性能。例如,化肥是作为植物的营养剂;塑料则具有一定的强度,耐酸、耐腐蚀;与这些大宗化工产品的性能不同,精细化学品则需要具有特定的功能,即应用的对象比较狭窄,专用性强而通用性弱。如塑料阻燃剂就是为了阻止塑料的燃烧;食品香料就是为了食品的调味;酸性染料只能用于丝绸、羊毛、尼龙及皮革的染色;表面活性剂根据结构而用于分散、乳化、固色等;医药更是如此,大众用的阿司匹林专门用于解热镇痛;农药用的七氟聚酯专门用于土壤杀虫,等等。

(2) 技术密集程度高。首先反映在研究开发投资高,精细化工产品具有更新换代快、市场寿命短、技术专利性强、市场竞争激烈等特点。另外由于应用对象的特殊性,很难采用单一的化合物来满足要求,于是配方的研究为决定性因素。如电子纸由电子墨水微胶囊中的电泳液组成,其主要成分以电泳粒子为主,配以分散介质、染料、电荷控制剂和稳定剂等,配方中会涉及几种甚至十几种组分,开发电子墨水微胶囊技术涉及粒子的制备技术、胶囊的制备技术等。粒子制备技术,往往涉及合成技术、分离技术等,涉及的技术知识包括无机化学、有机化学、物理化学、分析化学、材料化学、化工分离、电化学、电子信息等多学科领域,反映出技术复杂、技术含量高。

(3) 小批量,多品种。相对于大宗化工产品而言,精细化学品批量小但品种多。批量小是由于应用的特定性能,往往需求量不大,如食品添加剂,用量是  $10^{-6}$  克;医药原料药,患者服用的西药也是以毫克计;染料在纺织上染色时其质量不过是织物质量的 3%~5%。所以对于每一个具体品种来说,其产量就不可能很大。少则年产几百斤到几吨,如香精甚至可以在实验室生产;多则也有上千吨的,如洗衣粉中的主要成分直链烷基苯磺酸钠、医药阿司匹林等。

多品种的特点与特定功能及批量小有关。对于每一个精细化工部门来说,品种的数量通常会很庞大,例如染料,据《染料索引》记载,世界各国生产的不同结构的染料品种多达 5 000 余种,年产量在 80 吨左右,其中已经公布化学结构的有一千多种。此外,不同国家、不同厂商经常在专利已经过期的情况下用不同牌号出售同一化学结构染料,再加上复配成不同的剂型或不同的色谱,其品种的数量事实上是难以统计的。

(4) 销售利润高,附加值高。附加价值是指在产品的产值中扣除原材料税金、设备和厂房

的折旧费后剩余部分的价值。这部分价值是指当产品从原料开始经加工到产品的过程中实际增加的价值,包括利润、工人劳动、动力消耗及技术开发等费用。精细化学品的附加值与销售额的比率在化学工业的各大部门是最高的,而从整个精细化学工业中的一些部门来看,附加值最高的是医药和电子功能材料。从利润的观点来看,精细化工的利润也是最高的。例如,2-氰基吡嗪是生产抗结核药物的医药中间体,20世纪90年代主要是国外生产,进口国内价格是48万元/吨,2000年我国产业化后,产品价格降为10万元/吨,可见利润之大。

(5) 生产流程复杂,产品周期短,更新换代快,多采用间歇式生产工艺。以精细化工产品中的有机精细化工产品为例,往往需要多步反应。精细有机合成往往按照引入同一类取代基定义某种单元反应,如引入卤素、硝基、磺酸基等的反应分别叫卤化、硝化、磺化单元反应等,通常将所有精细有机合成反应分为12个单元反应,精细有机化工产品涉及的单元反应很多,如任何一种合成原料药都要几步甚至几十步反应。虽然生产流程较长,但规模小,单元设备投资费用低,需要精密的工程技术。

### 1.3 精细化学品的研究与开发内容

精细化学品按照我国常用分类涉及11类。其研究与开发包括精细化学品分子设计、合成、配方、后处理、作用机理、功能与应用以及新型精细化学品的开发等。

有关介绍精细化工的教材及技术书籍分为两大类,一类是“精细有机化学及工艺学”,主要介绍单元反应及工艺;一类是关于“精细化学品”的合成与应用,精细化学品种类繁多,往往侧重不同。本书重点介绍精细化学品中的表面活性剂化学、助剂化学、药物化学、农药化学、染料与颜料、香精和香料、有机光电功能化学品七大类。

表面活性剂是精细化学品中最大的一类,作为表面活性剂的化合物十分多,通常按照分子结构中带电性分为阴离子型、非离子型、阳离子型和两性表面活性剂四大类。表面活性剂由于具有润湿或抗黏、乳化或破乳、起泡或消泡以及增溶、分散、洗涤、防腐、抗静电等一系列物理化学作用及相应的实际应用,成为一类灵活多样、用途广泛的精细化工产品。表面活性剂除了在日常生活中作为洗涤剂,其他应用几乎可以覆盖所有的精细化工领域。表面活性剂重点研究表面活性作用原理、表面活性剂的功能与应用、表面活性剂的品种与合成、新型表面活性剂以及开拓表面活性剂的原料,如利用天然资源或化工副产品作为表面活性剂原料可以大大降低价格,同时保护环境,扩展已有表面活性剂的应用领域,开发新型表面活性剂的应用效果。研究新型、绿色、环保、节能、高活性表面活性剂一直是该领域的热点。

合成材料助剂指三大合成材料(即塑料、合成橡胶和合成纤维)在生产过程中为提高产品质量和产量或赋予产品某种特有的应用性能所添加的辅助化学品,又称添加剂。合成材料助剂品种繁多,塑料助剂主要有增塑剂、热稳定剂、抗氧剂、光稳定剂、阻燃剂、发泡剂、抗静电剂、防霉剂、着色剂和增白剂(见颜料)、填充剂、偶联剂、润滑剂、脱模剂等。橡胶助剂主要有硫化剂(交联剂)、硫化促进剂、硫化活性剂、防焦剂、防老剂、软化剂、增塑剂、塑解剂和再生活化剂、增黏剂、胶乳专用助剂等,还有着色剂、发泡剂、阻燃剂等助剂可与塑料助剂通用。合成纤维用助剂主要指在纺织品染整加工成织物的过程中所用的助剂,染整助剂常按染整加工的步骤和用途分为印染前处理剂、印染助剂、整理剂三大类。作为精细化学品的合成材料助剂重点研究各类助剂的作用原理、功能与应用、品种与合成、新型助剂的开发等。塑料助剂主要要求

“绿色、环保、无毒、高效”。而橡胶助剂主要是开发绿色橡胶助剂,加强产品结构调整,以环保、安全、节能为中心开发清洁工艺技术。纤维助剂研究较多的是聚丙烯(PP)纤维用染色改性剂、阻燃剂、抗静电剂、抗菌剂、稳定剂等。

药物指用于预防、治疗和诊断人的疾病,有目的地调节人体生理功能并规定用法用量和功能的物质。药物的分类方法较多,主要按照药物的来源、药物的用途、药物作用对象、药物的化学组成或结构、药物作用于人体系统的部位、药理作用等分类。作为精细化学品的药物主要研究有机合成的原料药及中间体,实际上是一些用于药品合成工艺过程中的一些化工原料或化工产品。这种化工产品,不需要药品的生产许可证,在普通的化工厂即可生产,只要达到医药的级别,即可用于药品的合成。药物及中间体作为精细化学品重点研究药物作用的理化基础及药物代谢、药物的构效关系、抗菌药物、心血管系统药物、抗精神失常药、抗组胺药、解热镇痛药、抗肿瘤药、药物设计与开发的新途径等。

农药是为保障促进作物的成长,所施用的杀虫、除草等药物的统称。农业上农药主要用于防治病虫以及调节植物生长、除草等。根据防治对象,可分为杀虫剂、杀菌剂、杀螨剂、杀线虫剂、杀鼠剂、除草剂、脱叶剂、植物生长调节剂等。根据原料来源可分为有机农药、无机农药、植物性农药、微生物农药。根据加工剂型可分为粉剂、可湿性粉剂、可溶性粉剂、乳剂、乳油、浓乳剂、乳膏、糊剂、胶体剂、熏烟剂、熏蒸剂、烟雾剂、油剂、颗粒剂、微粒剂等。精细化学品的农药多指有机农药及中间体与代谢物,包括有机氯杀虫剂、有机磷杀虫剂、氨基甲酸酯类杀虫剂、沙蚕毒素类杀虫剂、卫生及建筑害虫防治剂、拟除虫菊酯类杀虫剂、其他杀虫剂、杀螨剂、增效剂、杀鼠剂、杀菌剂、除草剂、植物生长调节剂及农药中间体。农药及中间体作为精细化学品重点,主要研究农药毒理作用机制、农药品种及中间体合成化学及工艺、农药制造新技术与新工艺、农药液体制剂技术、农药固体制剂技术、新型农药研究与开发等。

染料是能使纤维、油漆、塑料、纸张、皮革、光电通信、食品和其他材料着色的物质,分天然和合成两大类。合成染料又称人造染料,主要从煤焦油中分馏出来(或石油加工)经化学加工而成。染料按性质及应用方法可分为直接染料、不溶性偶氮染料、活性染料、还原染料、可溶性还原染料、硫化染料、硫化还原染料、酞菁染料、氧化染料、缩聚染料、分散染料、酸性染料、酸性媒介及酸性含媒染料。颜料是用来着色的粉末状物质,在水、油脂、树脂、有机溶剂等介质中不溶解,但能均匀地在这些介质中分散并能使介质着色,而又具有一定的遮盖力。颜料从化学组成来分,可分为无机颜料和有机颜料两大类,按其来源又可分为天然颜料和合成颜料。以颜料的功能来分,可分为防锈颜料、磁性颜料、发光颜料、珠光颜料、导电颜料等。从应用角度来分类,颜料又可分为涂料用颜料、油墨用颜料、塑料用颜料、橡胶用颜料、陶瓷及搪瓷用颜料、医药化妆品用颜料、美术用颜料等等。染料与颜料作为精细化学品重点,主要研究颜色产生原理、染色用染料和颜料、变色染料与颜料、荧光性染料和颜料等。

香料是一种能被嗅觉嗅出香气或被味觉尝出香味的物质,是配制香精的原料,分为天然香料和人造香料。天然香料又可分为动物性天然香料和植物性天然香料,是从天然植物的花、果、叶、茎、根、皮或者动物的分泌物中提取的含香物质。人造香料也可分为单离香料和合成香料,包括全合成香料、半合成香料。用化工原料合成的称全合成香料;用物理或化学方法从精油中分离出较纯的香成分称单离香料;由单离香料或精油中的萜烯化合物经化学反应衍生而得的称半合成香料,开发合成香料主要有三个方面:天然产物的合成、大宗精油原料的化学加工和有机化工原料的利用。合成香料根据化学结构可分为烃、卤代烃、醇、酚、醚、酸、酯、内酯、醛、酮、缩醛(酮)、腈、杂环等。分子结构的微小变化包括取代基的位置不同、几何异构、立体异

构等均可导致香气差异。例如,橙花醇和香叶醇是顺反式几何异构体,前者香气更为柔和而清甜;顺反式玫瑰醚是立体异构体,香气以顺式为佳。香精和香料作为精细化学品重点,主要研究香料结构与香气的关系、天然香料及提取方法、合成香料及工艺等。

有机光电功能化学品是指有机分子化合物,在光、电、热等的作用下发生一些特定的物理或化学变化,从而使以这类材料制备的器件具有相应的特殊功能或专门用途的一类化合物。它们一般在紫外、可见或红外光谱区具有吸收光或发射荧光的特性,已在科学研究和高新技术产业中显示出巨大的应用前景。功能性有机材料作为精细化学品重点,主要研究有机光导电材料、有机电致发光材料、有机电致发光的原理、有机光伏材料、有机场效应材料、激光染料、非线性光学有机材料、液晶材料及其他功能性有机化学品(如有机光储能材料、激光染料等)。

## 1.4 精细化学品的发展趋势

### 1.4.1 世界精细化工总体发展态势

综观多年来世界化工发展历程,尤其是美国、欧洲、日本等化学工业发达国家、地区及其著名的跨国化工公司,都十分重视发展精细化工,把精细化工作为调整化工产业结构、提高产品附加值、增强国际竞争力的有效举措。世界精细化工呈现快速发展态势,产业集中度进一步提高。进入 21 世纪,世界精细化工发展的显著特征是:产业集群化,工艺清洁化、节能化,产品多样化、专用化、高性能化。

(1) 精细化学品销售收入快速增长,精细化工率不断提高。精细化工率(精细化工产值占化工总产值的比例)的高低已经成为衡量一个国家和地区化学工业技术水平的重要标志。美国、西欧和日本等化学工业发达国家、地区,其精细化工也最为发达,代表了当今世界精细化工的发展水平。目前美国、欧盟和日本等国家、地区的精细化工率已达到 60%~70%,三个地区的精细化学品销售额约占世界总销售额的 75%以上。近几年,全球化工产品年总销售额约为 1.5 万亿美元,精细化学品和专用化学品的年总销售额约为 3 800 亿美元。其中,精细化学品和专用化学品的年均增长率约为 5%~6%,高于化学工业 2%~3%。2010 年,全球精细化学品的年均市场增长率为 6%。凡是世界上富有的国家一定是精细化工率高的国家,如瑞士的精细化工率是 100%。

(2) 加强技术创新,调整和优化精细化工产品结构。重点开发高性能化、专用化、绿色化产品,已成为当前世界精细化工发展的重要特征,也是今后世界精细化工发展的重点方向。以日本为例,重视技术创新对精细化学品的发展,逐步缩减合成染料和传统精细化学品市场,取而代之的是大量开发功能性、绿色化高端精细化学品,从而大大提升了精细化工的产业能级和经济效益。

(3) 兼并重组,增强核心竞争力。许多著名公司通过兼并、收购或重组,调整经营结构,退出没有竞争力的行业,发挥自己的专长和优势,加大对有竞争力行业的投入,重点发展具有优势的精细化学品,以巩固和扩大市场份额,提高经济效益和国际竞争力。例如,2005 年 7 月,世界著名橡胶助剂生产商——美国康普顿公司花 20 亿美元收购了大湖化学公司后成立科聚亚公司,成为继鲁姆哈斯和安格公司后的美国第三大精细化工公司和全球最大的塑料添加剂生产商,新公司的产品包括了塑料添加剂、石化添加剂、阻燃剂、有机金属、聚氨酯、泳池及温泉维护产品和农业化学品,在高价值产品市场上具有领导地位,其精细化工的年销售额剧增。

### 1.4.2 世界精细化学品的发展趋势

目前世界各国正以生命科学、材料科学、能源科学和空间科学为重点进行开发研究,这些方面的研究大多与精细化工密切相关,在各个方面推动精细化工的发展,其中的功能高分子材料是精细化工新领域中影响和地位最为显著的。膜材料正在向具有耐化学药品、耐氧化、耐细菌、耐有机溶剂、耐污染、耐洗、耐压、耐热、生物机体适应性和机械强度高特性方向发展。

有机电子材料作为电子材料的高分子材料,主要用于绝缘材料、半导体材料、导电材料、光刻胶和封装材料等。由于大型集成电路元件的封装密度越来越高,故要求开发能在 300℃ 使用  $2 \times 10^4$  小时以上的耐热性薄膜,要求具有更优良性能的电子元器件封装材料,要求具有更高分辨率的新型光刻胶。

由于电子工业、情报和信息科学技术的发展,对导电功能材料的需要越来越多。目前,导电塑料、导电橡胶、透明导电薄膜、导电胶黏剂和导电涂料等的发展很快,并已经工业化。今后研究的重点是:开发新的导电高分子材料,以期达到具有金属那样高的电导率,甚至能达到超导;将研制成的导电高分子材料实用化;对导电理论深入探讨等。

医用高分子材料分为体外使用的与体内使用的两大类。体外使用的有医疗器具,这在国内外已大量生产。体内使用的如人工脏器、医用黏合剂、整形材料和心导管等。此外,还有高分子药物和在药物制剂上的应用等。

对信息技术的发展来说,十分重要的材料是光导纤维材料、各种信息记录材料和新型传感器用的高分子材料等。这些材料,目前国外正在大力发展中。此外,精细陶瓷的研究、开发日益受到重视。

### 1.4.3 我国精细化学品的发展趋势

我国已跻身世界精细化工生产大国的行列,但与发达国家相比,我国的精细化工仍存在不足。未来我国经济发展的首要任务要调整经济结构,将高消耗型转为“节约型”,将高污染型转为“清洁型”。在传统的精细化工行业之外,新兴精细化学品正受到越来越多的关注。近年来,杜邦、陶氏、拜耳、埃克森美孚、壳牌、德固赛等国外企业都在中国精细化工领域进行了投资。而在结构调整进程中,国民经济各领域都将不断优化升级向更高水平发展,同时一些新兴产业正在形成,如新兴的环保产业、新能源、新材料、新型保健品等,所有这些都为精细化学品提供了发展空间和市场机会。

近年来,我国的染料产量已跃居世界首位,不仅是世界第一染料生产大国,而且是世界第一染料出口大国,约占世界染料贸易量的 25%,已成为世界染料生产、贸易的中心,在世界染料市场占有显著地位。染料行业将重点发展环保型染料和高性能染料,严禁生产致癌性的染料品种,淘汰毒性大、性能差和不适应市场要求的老品种,发展商品化染料和配套印染助剂。

医药及中间体经过多年的发展,我国医药生产所需的化工原料和中间体基本能够配套,只有少部分需要进口,而且由于我国资源比较丰富,原材料价格较低,有许多中间体实现了大量出口,如第二、三、四代头孢菌素中间体,第三、四代喹诺酮类药物中间体,新型抗高血压药物中间体,新型抗高血脂药物中间体,抗溃疡药物中间体,抗癌药、抗艾滋病及抗病毒药物中间体,中枢神经药物中间体,手性药物中间体,维生素及各种氨基酸。

农药中间体未来将重点发展以下产品:国内尚不能生产的农药中间体、高毒农药替代产品的中间体、含杂环的农药中间体、含氟的农药中间体、手性农药的农药中间体。总体而言,在新

创制的农药中,含氟芳环、含氟杂环化合物(三唑、吡啶、嘧啶等)占绝对优势,这也是未来农药发展的方向之一。

涂料行业将发展节能低污染的水性、粉末、无溶剂环保型涂料以及丙烯酸酯类、聚酯类、环氧树脂类、聚氨酯类、有机硅类等高档涂料。绿色环保涂料的发展方向是水性化、高固体份涂料和粉末涂料。水性涂料最常见的有:水性环氧树脂涂料、聚氨酯涂料和水性紫外光固化涂料。粉末涂料是热固型树脂,如环氧、聚酯、聚氨酯等。高固体份涂料,一般固体含份量在65%~85%的高固体份涂料。

饲料添加剂重点发展目前国内供应能力有限或无供应能力的产品,如蛋氨酸、防霉剂等,同时发展新型的添加剂产品。食品添加剂重点发展安全、高效、复配型的抗氧、防霉保鲜剂,面粉改良剂、乳化剂及增稠剂等,向规模化、专业化方向发展。安全、绿色饲料添加剂将成为行业发展的热点和重点。

胶黏剂将重点发展低甲醛释放量的脲醛胶、高档次的聚氨酯类胶黏剂,淘汰污染严重的鞋用氯丁胶,发展高性能的环氧胶、PVC 热熔胶以及有机硅建筑密封胶等。

电子化学品发展主要包括集成电路和分立器件用化学品、印刷电路板配套用化学品、表面组装用化学品和显示器用化学品等。重点为高功能型的光刻胶;纳米级集成电路加工需求的高纯试剂及环保型、安全型集成电路板的清洗剂;高纯度级别(如6N级三氟化氮)气体等。

塑料助剂今后发展的重点包括稳定增塑剂产量,同时增加无毒、耐寒、耐热、阻燃型及永久型增塑剂的比例;抗氧剂将向高效、无毒、无尘化、高相对分子质量化、复配多功能化和专业化方面发展;热稳定剂要符合低毒、无毒化的主流,发展复合型、专用型的稀土热稳定剂,适合于PVC的钙/锌复合热稳定剂等;光稳定剂发展方向是高效、高相对分子质量、复合化、多功能化、无毒化;发展高效稀土偶联剂,满足高透气性薄膜、聚丙烯合成纸和木塑复合材料的开发生产;阻燃剂中要降低卤系产品的比例,大力发展无卤和无机阻燃剂;重视开发多功能的抗静电母粒、低毒和无毒的固(液)态抗静电剂;发展高档次的ACR、MBS等抗冲改性剂。

水处理剂今后将向绿色化发展。绿色阻垢剂的聚天冬氨酸具有非常好的生物相容性和可生物降解性。相对分子质量高的线性聚天冬氨酸具有优异的分散、缓蚀、螯合等功能,可用作阻垢剂、缓蚀剂和分散剂等。具有无磷、非氮结构的聚环氧琥珀酸是一种绿色水溶性好,对钙、镁、铁等离子的螯合力强,运用于高碱高固水系,可用于锅炉水处理、冷却水处理、污水处理、海水淡化、膜分离等,是现有阻垢剂的更新换代产品。

皮革化学品发展重点是无铬鞣剂、新型的涂饰剂、皮革染料以及加强酶制剂的应用等。新型高吸收、高活性铬、绿色环保型新鞣剂,如改性植物鞣剂、改性淀粉鞣剂、合成树脂鞣剂、新型高分子鞣剂、具有加脂防水功能的树脂复鞣剂等。功能性加脂剂:如防水加脂剂、耐洗加脂剂、低雾耐光性加脂剂、防油加脂剂、天然磷脂加脂剂以及生物降解加脂剂等。无致癌专用染料、耐水洗染料;高效固色剂及染色废液净化剂。水溶性聚氨酯涂饰剂、水溶性改性硝化棉光油、水溶性聚氨酯光油。高性能涂饰助剂,如代替甲醛的蛋白质成膜材料交联剂、与水溶性聚氨酯涂饰剂配套的交联剂、涂层手感改善剂等。安全无毒、可生物降解的表面活性剂、脱脂剂、高效低毒原料皮防腐剂等。

表面活性剂今后重点发展的产品主要是去污能力强、对皮肤刺激性低、可再生、易生物降解的脂肪酸甲酯磺酸盐(MES)等,高环境和生态保护性能的助剂。主要发展浓缩、液化洗涤剂,着重开发功能型、环保型表面活性剂新品种,充分利用可再生资源,发展油脂化工行业,开发油脂化工产品及其衍生物,加强功能性强、生物降解性好的表面活性剂产品的开发和应用,加强以可再生资源为原料的表面活性剂的研究、开发和应用。

石油价格不断攀升引发化工原料大涨价,而能源、原料短缺是石油和化学工业继续发展的屏障。另外,由于环境进一步恶化,对环境的治理难度也在不断加大。以生物质资源为原料的精细化学品已经经过多年的培育和发展,正逐步形成产业群和产业链以及广泛的应用领域。

当前,我国经济正处在战略性结构调整的关键期,一些新兴产业正在形成。如新兴的环保产业、新能源、新材料、新型保健品等,而各类高科技领域的发展都需要精细化工;纺织产品和服装的出口、原油开采、机械制造、建筑、汽车等传统产业也需要在精细化工的配合下进行优化升级。此外,我国化学工业本身也需要由粗放型向精细化方向发展,实现化学工业的结构调整。全球经济危机对精细化工领域也有很大影响。一方面,全球金融危机导致市场需求大幅度减少,欧美地区的部分化工生产商已开始退出某些生产环节;另一方面,由于市场和技术的独特性,大多数精细化工产品受到的冲击要远小于普通化工产品。中国很多地方建立了化工园区,其中很多园区都突出了精细化工特色,并给予相应优惠政策,这样的格局有利于精细化工产业的上下游衔接和搭配,将极大促进精细化工产业的发展。从应对金融危机冲击、提升化工企业市场竞争力的需要看,加快化工产业结构和产品结构调整步伐,加快精细化工的发展可谓正当其时。

### 主要参考文献

- [1] 唐培堃,冯亚青. 精细有机合成化学与工艺学. 北京:化学工业出版社,2006.
- [2] 冯亚青,王立军,陈立功,等. 助剂化学及工艺学. 北京:化学工业出版社,1997.
- [3] 钱蓬麟,竺玉书. 涂料助剂. 北京:化学工业出版社,1990.
- [4] 张建藩,吴瑞芳. 进口医药商品手册. 北京:中国医药科技出版社,1991.
- [5] 化学工业出版社. 农用化学品 农药 化肥 农膜饲料添加剂. 北京:化学工业出版社,2000.
- [6] 谢建宇,冯亚青,王静,等. 彩色电泳显示器的研究进展. 精细化工,2007,24(4): 313-316.
- [7] Liang RC, Hou J, Zang HM. Proc IDW, 2002, EP2-2: 1337.
- [8] 周学良. 精细化学品大全. 染料卷. 杭州:浙江科学技术出版社,2000.
- [9] 冯亚青,张尚湖,周立山,等. 催化氨氧化法制备2-氰基吡嗪的研究. 高校化学工程学报,2003,17(4): 395-399.
- [10] 唐培堃. 精细有机合成化学及工艺学. 北京:化学工业出版社,2002.
- [11] 唐培堃. 精细有机合成化学及工艺学学习指导. 北京:化学工业出版社,2004.
- [12] 姚蒙正,程侣伯,王家儒. 精细化工产品合成原理. 北京:中国石油出版社,1992.
- [13] 陈金龙. 精细有机合成原理与工艺学. 北京:中国轻工业出版社,1992.
- [14] 曾繁漆,杨亚江. 精细化工产品与工艺学. 北京:化学工业出版社,1997.
- [15] 李和平. 精细化工工艺学. 北京:科学出版社,1997.
- [16] 宋启煌. 精细化工工艺学. 北京:化学工业出版社,1995.
- [17] 马榴强. 精细化工工艺学. 北京:化学工业出版社,2008.
- [18] 王利民,田禾. 精细有机合成新技术. 北京:化学工业出版社,2004.
- [19] 程侣伯,胡家振,姚蒙正. 精细化工产品的合成及应用. 大连:大连工学院出版社,1987.
- [20] 王世荣,李祥高,刘东志. 表面活性剂. 北京:化学工业出版社,2005.
- [21] 田禾. 功能性色素在高新技术中的应用. 北京:化学工业出版社,2000.
- [22] 李明,王培义,田怀香. 香料香精应用基础. 北京:中国纺织出版社,2010.
- [23] 马建标. 功能高分子材料. 北京:化学工业出版社,2000.
- [24] 闵乃本. 探索新晶体:光电功能材料的结构、性能、分子设计及制备过程的研究. 长沙:湖南科学技术出版社,1998.



## 2.1 概 述

表面活性剂是一类重要的精细化学品,这类物质加入少量即能明显降低溶剂的表面或界面张力,改变物系的界面状态,能够产生润湿、乳化、起泡、增溶及分散等一系列作用,从而达到实际应用的要求。表面活性剂早期主要应用于洗涤、纺织等行业,现在其应用范围几乎覆盖了工业、农业生产及人们生活的所有领域。

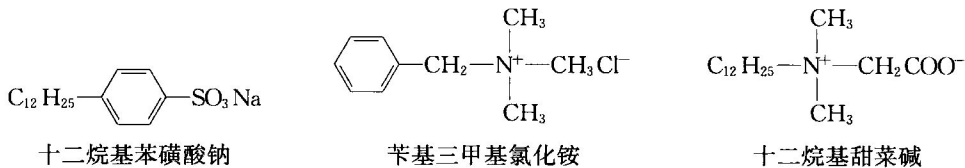
### 2.1.1 表面活性剂的分类

表面活性剂的品种很多,对其分类的方法主要有按照离子类型分类、按照亲水基和疏水基的结构分类以及按照表面活性剂结构的特殊性分类等。

#### 1. 按照离子类型分类

这是表面活性剂研究与应用过程中最常用的分类方法。根据表面活性剂在水溶液中的状态和离子类型,可以将其分为非离子型表面活性剂和离子型表面活性剂。非离子型表面活性剂在水中不离解产生任何形式的离子,如脂肪醇聚氧乙烯醚,其结构式为:  $\text{RO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$ 。

离子型表面活性剂在水溶液中能够产生带正电或带负电的离子,根据离子的类型,该类表面活性剂又可分为阴离子表面活性剂、阳离子表面活性剂和两性表面活性剂三种。阴离子表面活性剂如十二烷基苯磺酸钠,在水中可以电离出磺酸根;阳离子表面活性剂如苄基三甲基氯化铵,在水中电离产生季铵阳离子;两性表面活性剂如十二烷基甜菜碱,分子中同时存在酸性和碱性基团,其在水中的离子性质与溶液的 pH 有关。



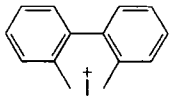
#### 2. 按亲水基的结构分类

表面活性剂分子主要由亲水基团和疏水基团两部分构成。主要亲水基团的名称、结构及表面活性剂实例如表 2-1 所示。

在上述各种亲水基团中,羧酸盐、磺酸盐、硫酸酯盐和磷酸酯盐溶于水形成负离子,从离子类型上讲属于阴离子型亲水基团;季铵盐和镕盐为阳离子型亲水基团;而羟基和聚氧乙烯基不发生离解,属于非离子型亲水基团。



表 2-1 按亲水基结构分类的表面活性剂类型

亲水基团类型		亲水基团结构	表面活性剂实例
羧酸盐型		$-\text{COOM}$	$\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COONa}$
磺酸盐型		$-\text{SO}_3\text{M}$	$\text{C}_{12}\text{H}_{25}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_3\text{Na}$
硫酸酯盐型		$-\text{OSO}_3\text{M}$	$\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{OSO}_3\text{Na}$
磷酸酯盐型	单酯	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{O}-\text{P}-\text{OM} \\   \\ \text{OM} \end{array}$	$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{OPO}_3\text{Na}_2$
	双酯	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{O}-\text{P} \\ / \quad \backslash \\ \text{O} \quad \text{OM} \end{array}$	$(\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{O})_2\text{PO}_2\text{Na}$
铵盐型	伯铵盐	$-\text{NH}_2 \cdot \text{HX}$	$\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{NH}_2 \cdot \text{HCl}$
	仲铵盐	$\begin{array}{c}   \\ -\text{NH} \cdot \text{HX} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{C}_{12}\text{H}_{25}-\text{NH} \cdot \text{HCl} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$
	叔铵盐	$\begin{array}{c}   \\ -\text{N} \cdot \text{HX} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{C}_{12}\text{H}_{25}-\text{N}-\text{CH}_3 \cdot \text{HCl} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$
季铵盐		$\begin{array}{c}   \\ -\text{N}^+ \cdot \text{X}^- \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{C}_{12}\text{H}_{25}-\text{N}^+-\text{CH}_3 \cdot \text{Cl}^- \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$
镧盐型	磷化合物	$\begin{array}{c}   \\ -\text{P}^+ \cdot \text{X}^- \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{C}_{12}\text{H}_{25}-\text{P}^+ \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{Br}^- \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$
	砷化合物	$\begin{array}{c}   \\ -\text{As}^+ \cdot \text{X}^- \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{C}_8\text{H}_{17}-\text{As}^+-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{Br}^- \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$
	硫化合物	$\begin{array}{c}   \\ -\text{S}^+ \cdot \text{X}^- \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{C}_{12}\text{H}_{25}-\text{S}^+-\text{CH}_3 \cdot \text{OSO}_3\text{CH}_3 \end{array}$
	碘镧化合物	$\begin{array}{c} + \\ -\text{I} \cdot \text{X}^- \end{array}$	
多羟基型		$-\text{OH}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{OH} \\   \\ \text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COOCH}_2-\text{C}-\text{CH}_2\text{OH} \\   \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array}$
聚氧乙烯型		$-(\text{CH}_2\text{CH}_2)_n-$	$\text{C}_9\text{H}_{19}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$

注:  $\text{M}^+$  为碱金属离子或铵离子,  $\text{X}$  为  $\text{Cl}$ 、 $\text{Br}$ 、 $\text{I}$ 、 $\text{CH}_3\text{COO}$  或  $\text{HSO}_4$  等。