

精细化工综合实验

修订版

主编 强亮生 王慎敏

主审 徐崇泉

哈尔滨工业大学出版社

精细化工综合实验

(修订版)

主 编	强亮生	王慎敏
副主编	韩 颖	甄 捷
	郭祥峰	韩喜江
主 审	徐崇泉	

哈尔滨工业大学出版社
哈 尔 滨

内 容 提 要

本书由哈尔滨工业大学牵头,联合哈尔滨理工大学、大庆石油学院和齐齐哈尔大学工学院等院校在总结各校多年实验教学经验的基础上编写而成。

全书分十二编,共 78 个实验。其中:第一编 绪论;第二编 精细化工实验常识及实验技术;第三编 表面活性剂(14 个);第四编 日用化学品(10 个);第五编 香料(5 个);第六编 农药(3 个);第七编 胶粘剂(7 个);第八编 涂料(4 个);第九编 新型功能材料(12 个);第十编 染料与颜料(5 个);第十一编 催化剂、助剂和其他精细化学品(15 个);第十二编 精细化学品合成设计实验参考文献(3 个)。另外还附有常用精密仪器使用方法和实验必要的实验数据。

本书内容丰富,叙述清楚,在不失实验教材之系统性和知识性的同时,突出了适用性和先进性,并给出了许多日用化学品的配方。

本书既可作为高等院校精细化工专业和其他化工类专业本、专科学生的实验教材,也可作为广大精细化学品研究、开发、生产人员的参考书。

精细化工综合实验

JingXi Huagong Zonghe Shiyan

(修订版)

主编 强尧生 王慎敏

主审 徐崇泉

*

哈尔滨工业大学出版社出版发行

肇东粮食印刷厂印刷

*

开本 787×1092 1/16 印张 18.25 字数 461 千字

2002 年 3 月第 2 版 2002 年 3 月第 4 次印刷

印数 12 000 ~ 17 000

ISBN 7-5603-1202-0/O·84 定价 23.80 元

序

近年来,精细化工产品已经成为工农业生产、国防工业以及新科技开发所不可缺少的物质基础。而精细化学品的开发和发展也必将进一步促进高科技的腾飞。

为适应国民经济发展对精细化工人才的迫切需求,许多高等院校纷纷建立精细化工专业。仅 90 年代以来,国内就有 46 所高等院校设立了这一专业。由于精细化工包括的类别相当广泛,因此各校(尤其是新建专业的学校)专业方向差异较大。而相应的教材比较缺乏,其中已出版的精细化工实验教材则更少。因此编写一本能供较多院校精细化工专业使用的精细化工实验教材将会受到欢迎。

由哈尔滨工业大学、哈尔滨理工大学、大庆石油学院和齐齐哈尔大学工学院等院校联合编写的精细化工实验一书,是在总结各校多年实验教学经验基础上编写而成的。该书在保证实验教材之系统性、知识性的同时,突出了通用性和适用性,其中有些实验是参编单位近期的科研成果和最新技术。在日用化学品等编的复配实验中给出了多种配方,这不仅可以提高学生学习的兴趣,而且可以进一步开阔学生的思路。考虑到精细化工实验中某些药品比较难购,在本书附录中还给出了国内各地的生产、经销单位,为实验的顺利开设提供了方便。

本书既可作为高等院校精细化工专业本、专科学生的实验教材,也可作为其他化工类专业本、专科学生以及广大精细化学品研究、开发、生产人员的参考书。

徐崇泉

1996 年 12 月 30 日于哈尔滨

再版前言

《精细化工实验》一书自 1997 年 2 月出版以来,一直受到广大高校和社会读者的欢迎,据哈尔滨工业大学出版社发行部统计,目前国内已有近 60 所高校以此书为实验教材,还有许多化学工作者将此书作为研究、生产、开发精细化学品的重要参考书。本书自第 1 版以来,已重印 3 次,并全部售出,且目前又有较多的订数。为了满足广大读者的要求,同时体现教材的严谨性、规范性和适用性,哈尔滨工业大学出版社建议我们结合 5 年来的使用情况,修订《精细化工实验》一书。

本次修订参考了多种理工科化学类专业综合实验教学大纲和实验教材,征求了读者的使用意见,总结了作者的教学经验,体现了精细化工的最新动态和发展趋势,具体做了以下几方面的工作:

1. 考虑到《精细化工实验》是一门综合的专业实验课,将书名改为《精细化工综合实验》。为了使读者对精细化工和精细化学品有概括的了解,增加了绪论部分,对精细化工及精细化学品的概念、特点、分类、研究方法、发展动态等诸多方面进行了概括的介绍。

2. 考虑到《精细化工综合实验》一般是有关专业的最后一门实验课,为了培养学生的实验设计能力,为毕业论文打下基础,增加了精细化学品合成设计实验参考文献。

3. 考虑到农药是精细化学品的一个重要门类,新增加了农药部分,杀虫剂、杀菌剂和除草剂各安排一个实验。

4. 考虑到本专业实验是在有机化学实验的基础上进行的,中间体的制备与一般有机合成实验区别不大,故删节了中间体部分。

5. 考虑到功能材料是新近发展起来的精细化学品门类,且发展较快,增加了功能材料实验的数量。

6. 为增强本书的规范性,在对一些精细化工和精细化学品的概念、术语进行核准的同时,对单位和表述方式进行了统一。

7. 为增强实验的可操作性,对各实验药品的用量和反应时间进行了重新确定。

8. 为增强本书的严谨性,在语言、文字和表述方式上进行了较大程度的修改。

本次修订增加了 22 个新实验,删节了 20 个旧实验。参加本次修订的有强亮生、王慎敏、韩喜江、唐冬雁、杨春晖、赵九蓬等同志。

本次新增实验中部分实验内容是从参考资料中移植过来的,在此向原作者表示深深的感谢。参考文献列于书后。

受编者水平所限,本书即使进行了修订,但仍难免有不周和错误之处,恳请读者原谅,并提出宝贵意见,以便进一步完善。

作 者

2002 年 1 月

前 言

精细化工实验是精细化工专业的必修实验课,亦是对其他化工类专业有较大吸引力的实验课。通过本课程的学习,可以使学生的实验操作技能和解决实际问题的能力有较大幅度的提高和增强,并掌握较多的精细化学品制备技术,为将来从事精细化学品的研究、开发和生产打下坚实的实验基础。

随着化学工业的发展和全社会对精细化学品需求的日益增长,精细化工已成为一个独立的工业部门,建立了自身的体系,并以惊人的速度发展。我国化工部已将精细化工列为九五重点发展的化工门类,急需精细化工专门人才。全国现有 70 多所高等院校建立了精细化工专业,其中有 70% 以上是 90 年代新建立的,普遍缺乏适用的教材,尤其是实验教材。目前国内正式出版的精细化工实验教材极少,且比较偏重于自己的专业方向。然而,精细化学品门类众多,各校的精细化工专业方向不尽相同,仪器设备以及实验技术资料的拥有情况亦有较大差别,使用已出版的教材尚有一定困难,急需一本能够兼顾各校实际情况和包含较多实验技术资料的精细化工实验教材。为此,我们几所院校的同志,总结多年的实验教学经验,联合编写了这本精细化工实验教材。本书的主要特点是:

1. 在不失实验教材之系统性、知识性和广泛性的同时,突出了多数学校和整个社会比较感兴趣的专业方向及实验内容。
2. 在保证基础实验的同时,突出了适用性和先进性。
3. 注重提高仪器设备的利用率和降低药品材料的消耗量,力求用通用仪器代替专用仪器,用工业品代替化学试剂。
4. 合成兼顾测试,并以用途为主导,与产品相联系。制备原理详细,实验内容翔实,并给出产品或主要原料的英文名称,便于实验者理解、准备和检索。
5. 详细地介绍了精细化工实验的基本知识和实验技术,并给出许多精化小产品配方。
6. 附有部分精细化学品的国家标准、仪器设备使用方法和实验必要的数据。

本书内容广泛,含有不同类型和层次的实验,既可作为高等院校精细化工专业和其他化工类专业本、专科学生的实验教材(有些实验还可供精细化工专业和其他化工类专业研究生选做),也可作为广大精细化学品研究、开发、生产人员的参考书。

本书由哈尔滨工业大学强亮生、哈尔滨理工大学王慎敏主编,大庆石油学院韩颖、哈尔滨理工大学甄捷、齐齐哈尔大学工学院郭祥峰、哈尔滨工业大学张连墨任副主编,参加编写的还有王福平、张洪喜、薛玉、余大书、郭慎满、赵蕴芬、张荣明、林红、周群、张树军、邓启刚等同志。本书在编写过程中还有上述各校的许多同志做了工作,此不一一列举,仅表谢意。

本书的编写得到了化工部高等学校化工类及相关专业教学指导委员会委员徐崇泉教授的关心和指导,主审全书并为本书作序,在此表示衷心的感谢。哈尔滨工业大学蒋宏第教授、大庆石油学院杨又震高级工程师对本书的编写提出了很好的建议,在此一并表示感谢。

本书是为解决教学之急需编写的,加之参编者较多,水平有限,难免有疏漏和其他不妥之处,恳请读者提出宝贵意见,以便完善。

作 者

1996 年 10 月

责任编辑 黄菊英 封面设计 卞秉利

ISBN 7-5603-1202-0/O · 84 定价 23.80 元

精细化工系列丛书

精细化工综合实验

精细化工过程与设备

精细有机合成单元反应与合成设计

日用化学品化学

ISBN 7-5603-1202-0



9 787560 312026 >

目 录

第一编 绪论	(1)
1.1 精细化工的涵义、范畴和特点	(1)
1.2 精细化学品的门类	(3)
1.3 精细化学品在国民经济中的地位和作用	(4)
1.4 精细化学品的研究方法	(5)
1.5 精细化工的发展趋势	(7)
第二编 精细化工实验常识及实验技术	(9)
2.1 精细化工实验基本知识	(9)
2.2 精细化工实验技术	(16)
第三编 表面活性剂	(43)
3.1 阴离子型表面活性剂	(43)
3.2 阳离子型表面活性剂	(43)
3.3 两性离子型表面活性剂	(44)
3.4 非离子型表面活性剂	(44)
实验 1 十二烷基苯磺酸钠的合成	(45)
实验 2 十二烷基硫酸钠的合成	(47)
实验 3 油酸正丁酯硫酸酯钠盐的合成	(49)
实验 4 <i>N,N</i> -二甲基十八烷基胺的合成	(51)
实验 5 十二烷基二甲基苄基氯化铵的合成	(51)
实验 6 十八烷基二甲基苄基氯化铵的合成	(53)
实验 7 月桂醇聚氧乙烯醚的合成	(54)
实验 8 烷基酚聚氧乙烯醚的合成	(55)
实验 9 <i>N,N</i> -双羟乙基十二烷基酰胺的合成	(56)
实验 10 十二烷基二甲基甜菜碱的合成	(58)
实验 11 十二烷基二甲基氧化胺的合成	(59)
实验 12 酸值、碘值、皂化值的测定	(60)
实验 13 表面活性剂表面张力及 <i>CMC</i> 的测定	(63)
实验 14 显色法鉴别表面活性剂类型	(66)
第四编 日用化学品	(68)
实验 15 化学卷发液原料巯基乙酸铵的制备	(69)
实验 16 珠光剂乙二醇硬脂酸酯的合成	(70)
实验 17 洗发香波的配制	(72)
实验 18 护发素的配制	(76)
实验 19 浴用香波的配制	(77)
实验 20 洗洁精的配制	(79)

实验 21 餐具洗涤剂脱脂力的测定	(81)
实验 22 通用液体洗衣剂	(83)
实验 23 洗衣膏的配制	(86)
实验 24 雪花膏的配制	(87)
第五编 香料	(90)
实验 25 苯甲醇的合成	(90)
实验 26 肉桂醛的合成	(92)
实验 27 乙酸苄酯的制备	(93)
实验 28 β -萘甲醚的合成	(95)
实验 29 香豆素的合成	(96)
第六编 农药	(99)
6.1 杀虫剂	(99)
6.2 杀菌剂	(100)
6.3 除草剂	(100)
6.4 植物生长调节剂	(101)
实验 30 有机磷杀虫剂对硫磷的合成	(101)
实验 31 有机硫杀菌剂代森锌的合成	(103)
实验 32 除草剂西玛津的合成	(104)
第七编 胶粘剂	(106)
实验 33 水溶性酚醛树脂胶的制备	(108)
实验 34 脲醛树脂胶的合成和调制	(109)
实验 35 双酚 A 型低相对分子量环氧树脂的合成与应用	(111)
实验 36 聚醋酸乙烯乳液的合成	(114)
实验 37 环氧树脂胶粘剂的配制及应用	(117)
实验 38 α -氰基丙烯酸乙酯快干胶的制备	(120)
实验 39 丙烯酸系压敏胶的制备	(123)
第八编 涂料	(126)
实验 40 醇酸树脂的合成和醇酸清漆的配制	(127)
实验 41 聚醋酸乙烯酯乳胶涂料的配制	(130)
实验 42 聚丙烯酸酯乳胶涂料的配制	(133)
实验 43 有光乳胶涂料的配制	(136)
第九编 新型功能材料	(140)
实验 44 无机晶体铈酸锂的生长及后处理	(141)
实验 45 有机晶体 TGS 的生长	(144)
实验 46 溶胶-凝胶法制备钛酸钡纳米粉	(146)
实验 47 溶胶-凝胶法制备二氧化钛超细粉	(151)
实验 48 溶胶-凝胶法制备铅钛酸铅铁电薄膜	(154)
实验 49 电共沉积法制备砷化镓半导体薄膜	(157)
实验 50 KDC 法合成钛酸钾纤维陶瓷粉	(161)
实验 51 液相法制备纳米氧化锌	(163)

实验 52	配位沉淀法制备电极用 β -Ni(OH) ₂ 纳米材料	(166)
实验 53	钛酸铅纳米陶瓷的制备及表征	(167)
实验 54	硼酸铝晶须的制备	(169)
实验 55	新型铜-石墨复合材料的制备	(171)
第十编	染料与颜料	(175)
实验 56	活性艳红 X-3B 的合成	(176)
实验 57	分散黄 RGFL 的合成	(178)
实验 58	荧光增白剂 PEB 的合成	(180)
实验 59	酞菁蓝 B 的合成	(182)
实验 60	立索尔大红 R 的合成	(184)
第十一编	催化剂、助剂和其他精细化学品	(186)
实验 61	油脂氢化催化剂的制备	(186)
实验 62	ZSM-5 沸石分子筛的合成与鉴定	(188)
实验 63	增塑剂邻苯二甲酸二辛酯的合成	(190)
实验 64	阻燃剂四溴双酚 A 的合成	(193)
实验 65	阻燃、耐寒增塑剂磷酸三辛酯的合成	(194)
实验 66	无机添加型阻燃剂低水合硼酸锌的制备	(195)
实验 67	石油钻井液助剂腐植酸钾(KHm)的制备	(197)
实验 68	腐植酸钾中腐植酸含量的测定	(198)
实验 69	腐植酸中总酸性基、羧基、酚羟基的测定	(200)
实验 70	石油采油助剂胶体聚丙烯酰胺的合成及水解度测定	(202)
实验 71	苯乙烯-马来酸酐共聚物的合成	(204)
实验 72	织物低甲醛耐久整理剂 2D 树脂的合成	(205)
实验 73	食品防腐剂山梨酸钾的制备	(207)
实验 74	水质稳定剂羟基亚乙基二磷酸的合成	(209)
实验 75	乙酸纤维素的制备	(210)
第十二编	精细化学品合成设计实验参考文献	(214)
实验 76	环氧大豆油	(214)
实验 77	淀粉接枝丙烯腈高吸水树脂	(221)
实验 78	利用毛发(猪毛)制胱氨酸	(227)
附录 1	常用精密仪器及使用方法	(238)
1.1	NDJ-79 型旋转式粘度计及使用方法	(238)
1.2	JZHY-180 界面张力仪及使用方法	(239)
1.3	罗氏泡沫测定仪及使用方法	(240)
1.4	阿贝折光仪及使用方法	(241)
1.5	721 型分光光度计及使用方法	(242)
1.6	酸度计及使用方法	(245)
附录 2	常用数据表	(248)
参考文献		(279)

第一编 绪 论

1.1 精细化工的涵义、范畴和特点

根据产品用途的不同,人们通常将化工产品划分为基本化工产品和精细化工产品两大类。基本化工产品一般是指由基本原料经初级加工得到的大吨位产品;而精细化工产品则是与基本化工产品相区分的一个专业术语,国外一些国家又称为专用化学品。它是小批量、高纯度、多品种的一类化学品,通常称为精细化学品。

一、精细化工的涵义

“精细化工”一词首先是由日本提出来的。日本化学工业从 1955 年起以石油化工为中心,通过技术引进、设备大型化、技术革新和研究开发等一系列措施,持续了十几年的飞速发展,从战后的极度荒废状态一跃而成为世界第二化工强国,其发展速度在世界上是首屈一指的。石油化工的发展为国内工业提供了丰富的基本原料,大力促进了其他工业和整个国民经济的发展。60 年代是日本化学工业发展的鼎盛时期,进入 70 年代以后,由于国际形势的动荡及其本身产业结构的不合理,化学工业面临着一系列现实的或潜在的不稳定因素,开始进入不景气时期,特别是石油危机的出现,对以石油化工为支柱的日本化学工业更是灾难性的打击。在这种情况下,迫使日本政府不得不重新考虑化学工业的发展战略,于是提出了精细化。70 年代,日本把生产具有专门功能、研究开始制造及应用技术密集度高、配方技术能左右产品性能、附加值高、收益大的小批量多品种的化工产品称为精细化学品。而将研发和生产精细化学品的工业,称为精细化学工业(fine chemical industry),简称精细化学。我国化工界公认的定义是:凡能增进或赋予一种(类)产品以特定的功能,或本身拥有特定功能的小批量、高纯度的化学品,称为精细化工产品,有时称为专用化学品(speciality chemicals)或精细化学品(fine chemicals)。按照国家自然科学技术学科分类标准,精细化工的全称应为“精细化学工程”(fine chemical engineering)展化学工程(chemical engineering)学科范畴。

从生产的角度看,精细化学品的定义应包含两个方面:一是在化合物分子水平上进行合成与分离得到的有稳定功能的高纯度化学品,如高纯试剂、农药、医药、染料、颜料、功能高分子材料、无机精细化学品、感光材料、催化剂等产品;二是在合成化合物的基础上主要通过复配技术得到的一类化学品,如洗涤剂、涂料、化妆品等。这类产品都有专门用途,多数是复配产品,强调的是产品的最终应用功能。

二、精细化工的特点

小批量、多品种和特定功能、专用性质构成了精细化工产品的量与质的两大基本特征。精细化工产品生产的全过程不同于一般化学品,它是由化学合成或复配、剂型(制剂)加工和商品化(标准化)三个生产部分组成的。在每一个生产过程中派生出各种化学的、物理的、生理的、技术的、经济的要求和考虑,这就导致精细化工必然是高技术密集的产业。精细化工的综合生

产特点主要表现在以下几个方面:

1. 小批量

精细化工和大型石油化工或化肥等大生产量的产品相比,精细化工产品的批量要小得多。但批量小的概念,也是相对于大宗石油化工产品来说的,当然也有一些精细化学品的年产量在万吨,甚至 100 000 t 以上的。例如,洗衣粉中最常用的直链烷基苯磺酸钠,由于它是大量使用的家用洗涤剂中的主要成分,因此年产量在 100 000 t 以上。

2. 多品种

随着精细化工产品的应用领域不断扩大和商品的创新,除了通用型精细化工产品外,专用品种和定制品种愈来愈多,这是商品应用功能效应和商品经济效益共同对精细化工产品功能和性质反馈的自然结果。不断地开发新品种、新剂型或配方及提高开发新品种的创新能力是当前国际上精细化工发展的总趋势。因此,多品种不仅是精细化工生产的一个特征,也是评价精细化工综合水平的一个重要标志。

3. 综合生产流程和多功能生产装置

精细化工的多品种、小批量反映在生产上经常更换和更新品种。生产精细化工产品的化学反应多为液相并联反应,生产流程长、工序多,主要采用的是间歇式的生产装置。为了适应以上生产特点,必须增强企业随市场调整生产能力和品种的灵活性。国外在 50 年代末期就摒弃了四五十年代那种单一产品、单一流程、单用装置的落后生产方式,广泛地采用了多品种综合生产流程和多用途多功能生产装置,取得了很好的经济效益。到了 80 年代从单一产品、单一流程、单元操作的装置向柔性生产系统(FMS)发展。如英国的帝国化学工业公司(ICI)的一个子公司,1973 年用一套装备、三台计算机可以生产当时的 74 个偶氮染料中的 50 个品种,年产量 3 500 t,它可能是最早的 FMS 的例子。FMS 指的是一套装备里,生产同类多个品种的产品。它设有自动清洗的装置,清洗后用摄像机确认清洗效果。如日本旭工程(株)到 1993 年初已制造“AIBOS 8000 型移动釜式多用途间歇生产系统”达 10 套,它的反应釜是可移动的、自动清洗(CIP)、无管路、计算机控制、遥控,可以无菌操作。

4. 高技术密集度

高技术密集是由几个基本因素形成的。首先,在实际应用中,精细化工产品是以商品的综合功能出现的,这就需要在化学合成中筛选不同的化学结构,在剂型(制剂)生产中充分发挥精细化学品自身功能与其他配合物质的协同作用。这就形成了精细化工产品高技术密集度的一个重要因素;其次,技术开发的成功几率低、时间长、费用高。据报道美国和德国医药和农药新品种的开发成功率为万分之一。随着对药效、生物体安全性的要求愈来愈大,新品种开发的时间愈来愈长,费用愈来愈大。如美国 60 年代开发出一种有价值的精细化工产品为 5 年左右,耗资 300~500 万美元;现在为 9~12 年,耗资为 6 000~8 000 万美元。尽管如此,为满足特殊性能的需求和市场竞争的需要,新品种的开发、研制工作仍是当今世界各国、尤其是工业发达国家发展精细化工的主要课题。由于精细化工产品技术开发成功率低、时间长、费用大,不言而喻,其结果必然导致技术垄断性强,销售利润率高。

就技术密集度而言,化学工业是高技术密集指数工业,精细化工又是化学工业中的高技术密集指数工业。日本曾作过这方面的分析,以机械制造工业的技术密集度指数为 100,则化学工业为 248,精细化工中的医药和涂料分别为 340 和 279。

技术密集还表现在情报密集、信息快。精细化学品常根据用户不断提出应用上的新要求而设计或改进。这样就必须按照新要求重新设计结构,或对原来的化学结构改进,或修改更新

配方,结果产生了新品种或新牌号。另一方面,大量的基础研究工作产生的新化学品,也不断地需要寻找新的用途。为此有的大化工公司已开始采用新型计算机处理技术,对国际化学界研制的各种新化合物进行储存、分类以及功能检索,以达到设计和筛选的要求。

5. 附加价值高

附加价值高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。它包括利润、人工劳动、动力消耗以及技术开发等费用,所以称为附加价值。附加价值不等于利润,因为某种产品加工深度大,则工人劳动及动力消耗也大,技术开发的费用也会增加。而利润则有各种因素的影响,例如是否是一种垄断技术,市场的需求量如何等等。附加价值高可以反映出产品的加工中,所需的劳动、技术利用情况,以及利润是否高等。精细化学品利润高的原因,很大程度是来自技术垄断。此外,产品的质量是否能达到要求,也很重要,这些都是高利润不可忽视的因素。

6. 大量应用复配技术

为了满足各种专门用途的需要,许多由化学合成得到的产品,除了要求加工成多种剂型(粉剂、粒剂、可湿剂、乳剂、液剂等)以外,常常必须加入多种其他试剂进行复配。例如,在化纤纺丝用油剂中除润滑油以外,还必须加入表面活性剂、抗静电剂等多种其他助剂,而且还要根据高速纺和低速纺等不同的应用需求,采取不同的配方。已知在一些经过复配的商品化产品中,甚至包含 10 多种组分。因此,经过剂型加工和复配技术所制成的商品数目,往往远远超过由合成得到的单一产品数目。仅以化妆品为例,常用的脂肪醇不过很少几种,而由其复配衍生出来的商品,则是五花八门,难以作出确切的统计。其他如农药、胶粘剂等门类的产品,情况也类似。有必要指出,采用复配技术所推出的商品,具有增效、改性和扩大应用范围等功能,其性能往往超过结构单一的产品。

7. 商品性强

精细化工产品的品种繁多,商品性强,用户对商品的选择性高,市场竞争十分激烈,因而应用技术和技术服务是组织精细化工生产的两个重要环节。为此,精细化工的生产单位应在技术开发的同时,积极开发应用技术和开展技术服务工作,不断开拓市场,提高市场信誉;还要十分注意及时把市场信息反馈到生产计划中去,从而增强企业的经济效益。国外精细化工产品的生产企业极其重视技术开发和应用、技术服务这些环节间的协调,反映在技术人员配备比例上,技术开发、生产经营管理(不包括工人)和产品销售(包括技术服务)大体为 2:1:3,值得我们借鉴。

1.2 精细化学品的门类

关于精细化学品的范畴,各国的见解和定义不尽相同。精细化学品的行业和品种在不断增加。1985 年 3 月 6 日,化学工业部发出通知,规定(部属企业)精细化工产品包括以下 11 类:农药、染料、涂料(包括油漆和油墨。油漆和印刷油墨虽然有一些共性,但技术要求差别很大,可将其分为两类)、颜料、试剂和高纯品、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)、食品和饲料添加剂(可细分成“食品添加剂”和“兽药与饲料添加剂”两类)、粘合剂、催化剂和各种助剂、化学合成药品(原料药)和日用化学品、高分子聚合物中的功能性高分子材料(包括功能膜、感光材料等)。其中,催化剂和各种助剂又包括下列产品:

① 催化剂。炼油用催化剂、石油化工用催化剂、化学工业用各种催化剂、环保用(如尾气

处理用)催化剂及其他用途的催化剂。

② 印染助剂。净洗剂、分散剂、匀染剂、固色剂、柔软剂、抗静电剂、各种涂料印花助剂、荧光增白剂、渗透剂、助溶剂、消泡剂、纤维用阻燃剂、防水剂等。

③ 塑料助剂。增塑剂、稳定剂、润滑剂、紫外线吸收剂、发泡剂、偶联剂、塑料用阻燃剂等。

④ 橡胶助剂。硫化剂、硫化促进剂、防老剂、塑解剂、再生活化剂等。

⑤ 水处理剂。絮凝剂、缓蚀剂、阻垢分散剂、杀菌灭藻剂等。

⑥ 纤维抽丝用油剂。涤纶长丝用油剂、涤纶短丝用油剂、锦纶用油剂、腈纶用油剂、丙纶用油剂、维纶用油剂、玻璃丝用油剂。

⑦ 有机抽提剂。吡咯烷酮系列、脂肪烃系列、乙腈系列、糖醛系列等。

⑧ 高分子聚合添加剂。引发剂、阻聚剂、终止剂、调节剂、活化剂。

⑨ 表面活性剂。除家用洗涤剂以外的阳离子型、阴离子型、非离子型和两性型表面活性剂。

⑩ 皮革助剂。合成鞣剂、加脂剂、涂饰剂、光亮剂、软皮油等。

⑪ 农药用助剂。乳化剂、增效剂、稳定剂等。

⑫ 油田用化学品。泥浆用化学品、水处理用化学品、油田用破乳剂、降凝剂等。

⑬ 混凝土添加剂。减水剂、防水剂、速凝剂、缓凝剂、引气剂、泡沫剂等。

⑭ 机械、冶金用助剂。防锈剂、清洗剂、电镀用助剂、焊接用助剂、渗碳剂、渗氮剂、汽车等机动车辆防冻剂等。

⑮ 油品添加剂。分散清净添加剂;抗磨添加剂、抗氧化添加剂、抗腐蚀添加剂、抗静电添加剂、粘度调节添加剂、降凝剂、抗暴震添加剂;液压传动添加剂、变压器油添加剂等。

⑯ 炭黑。高耐磨、半补强、色素等各种功能炭黑。

⑰ 吸附剂。稀土分子筛系列、氧化铝系列、天然沸石系列、活性白土系列。

⑱ 电子工业专用化学品(不包括光刻胶、掺杂物、MOS 试剂等高纯物和特种气体)显像管用碳酸钾、氟化物、助焊剂、石墨乳等。

⑲ 纸张用添加剂。施胶剂、增强剂、助留剂、防水剂、添布剂等。

⑳ 其他助剂。

以上是原化工部辖下企业的精细化工产品门类,除此之外,轻工、医药等系统还生产一些其他精细化学品,如医药、民用洗涤剂、化妆品、单提和调和香料、精细陶瓷、生命科学用材料、炸药和军用化学品、范围更广的电子工业用化学品和功能高分子材料等。今后随着科学技术的发展,还将会形成一些新兴的精细化学品门类。

1.3 精细化学品在国民经济中的地位和作用

精细化学品的产量虽小,但品种繁多,用途广,几乎渗透到一切领域,可以说,国民经济各部门,现代工业的一切产品,人们的衣、食、住、用,现代国防和高、新科技,环境保护、医疗保健等都与精细化学品有关。新型精细化学品的技术开发,不仅直接产生较高的经济效益,而且能提高相关工业产品的竞争能力。

在农业生产中,施用农药以防治病、虫、草害是保证农业丰收的必要手段,但化学农药因对人、畜的安全和对环境的污染又受到日益严格的管制。而一种农药施用过久,则病菌、害虫和杂草会对其产生抗药性,因此,需要不断开发高效低毒的、能自然降解为无毒物质的新农药。

近几十年来,农用杀菌剂、杀虫剂和除草剂的不断推陈出新,增效的、缓释长效的新剂型不断推出,功效卓越的植物生长调节剂的更新换代,为农业发展提供了必要的条件。

在轻纺、电子等工业生产中,几乎都要使用精细化学品作为辅助性原材料。如轻纺工业产品需经使用涂料、染料、印刷油墨或电镀助剂的加工过程,才能成为美观耐用的产品。由棉纱或化纤制造纺织品的过程中,许多工序需要使用各种助剂,例如用柔软剂整理可使织物手感丰满柔滑,媒染剂可使染料易染到织物上,固色剂可使染色牢度大大提高;用不同的优质助剂进行染整,才能制出花色品种各异的纺织品。又如,坯皮至少要经过鞣革剂、涂饰剂、加脂剂等皮革化学品的处理,才能制成皮革。聚氯乙烯树脂必须用稳定剂、增塑剂和其他化学品加工,才能制成各种塑料制品。纸浆要用施胶剂、助留剂、增强剂等加工,才能制成不同用途的纸张。

精细化学品还广泛应用于食品加工、建材、选矿、冶金、化工、石油开采、油品加工、交通、文教、司法、环保等部分。

利用精细化学品的特定功能,可使各种产品的性能适合于不同的特殊用途。例如,在混凝土中掺入速凝剂,可使其初凝和终凝时间分别缩短在 5 ~ 20 min,使其适用于隧道、地下巷道、补漏抢修等工程;在混凝土中加入缓凝剂则可使其初凝和终凝时间大大延长,因而适用于大体积混凝土施工和预拌混凝土长距离输送等工程。用阻燃剂处理加工制得的塑料和涂料在火场中具有自熄性,这种材料对于防火具有重要意义。以动状防水剂处理过的皮鞋既能防水,鞋内水蒸气又能穿透皮革散发出鞋外,这种皮鞋特别适合于某些作业人员使用。

精细化学品对于科学技术和国防建设的发展起着重要的作用。当精细化学品的应用技术取得重大突破时,常可攻克相关科技的某些难关,使之跃升到一个新的水平。例如,感光材料及其应用技术的突破,促进了勘探测量的强有力的手段,在植物资源调查,森林树木死亡率分析,地下、地质和石油矿藏勘察等方面均有重要的应用。在国防建设中,涂料有重要的应用,宇宙飞船和导弹的表面必须有隔热涂层的保护,才能耐受在大气中高速飞行时产生的几千摄氏度的瞬时高温而不至熔化和烧毁。宇宙飞船、人造卫星、弹道火箭等需有结构胶粘剂才能制造。如果没有光致抗蚀剂(光刻胶)和特纯气体及电子封装材料等作为其元、器件的辅助材料,电子计算机的制造就不可能实现。精细化学品在科学技术开发中的作用,实例不胜枚举。

1.4 精细化学品的研究方法

精细化学品的技术开发与通用化学品不同。后者是解决现有产品存在的问题,通常谋求以尽可能低的消耗(原料、工时、能源的消耗),获得最高产率和高纯度产品的工艺方法。精细化学品的技术开发则是解决用户需求的问题,通常是针对用户对产品性能的新要求而开发的新系列、新一代或新领域、售价是用户可以接受的产品。为此目的,通常须完成以下研究内容:

(1) 合成和筛选具有特定功能的目标化合物

研究之初,应切实了解产品的技术要求和产品在实际应用过程中所要经受的物理和化学条件。应在掌握了该类化学品的基本知识和阅读相关专著和综述文章的基础上进行文献查阅,然后运用化学理论设计并合成一系列目标化合物,再通过性能或有关性质的检测从中筛选出相对理想的产物。在实践中往往不能在一轮筛选中达到理想的目的,这时还需对已发现的构效规律作较深入的研究,最后筛选出目标产物。

当产物功能的作用机制和干扰因素不太复杂时,按上述步骤常可较快地筛选出较佳性能的产品。例如,邻苯二甲酸二辛酯作为增塑剂使用时,尚嫌其挥发性较高且耐抽出性和迁移性

的相对分子质量的增加而改善的,但相对分子质量过高,又可能影响塑料的加工性能,于是有人根据这些考虑,合成了一系列己二酸与二元醇的缩聚物。根据应用效果的比较结果,从己二酸与二元醇的缩聚物中筛选出两个耐久性能极佳的产品,分别是相对分子质量为 1 000 ~ 8 000 的聚己二酸-1,2-丙二酯和聚己二酸-1,3-丁二酯。它们更适于用做高温电缆绝缘层和室内装修材料的聚氯乙烯增塑剂(前者成本较低,而后者耐寒性较好)。

具有某种生物化学功能的精细化学品,有关作用机制的资料往往比较缺乏,开发这类化学品的初期,常模拟已知功能的天然产物的结构,合成一系列类似物并测试比较其功能,从中筛选出功效满意而经济效益较高的产物,或取得有关构效关系的信息以进行深入的研究,逐步逼近目标。例如,本世纪 20 年代确定了有高效杀虫力的除虫菊花中两种主要活性成分除虫菊素 I 和 II 的化学结构之后,合成了多种结构类似物。并从中筛选出许多比除虫菊素 I 和 II 更加高效低毒,而合成成本较低、物化性能更优、杀虫谱广的拟除虫菊酯,为植物保护和家属卫生提供了一大类优于其他农药的杀虫剂。用类似的研究方法,人们在研究麝香酮和灵猫酮结构类似物的香气的基础上,开发出多类麝香型香料,分别作为高、中档化妆品的香精在调香时使用。

(2) 配方研究

合成单一化合物常不能兼备用户所需的各种性能,大多数精细化学品是以多种成分复配制成的。配方按明确的目标而设计,例如为了发挥主要活性成分的功能,同时赋予产物其他功能或抑制其不良的性能,为了调节产物的性状和物理性质以方便使用,为了增加产物的储存稳定性等目的而选用适当的配方原料。但是,即使选料正确,各原料的用量配比和配制工艺条件都会对产品性能有很大的影响。某种原料的用量不当,还将对产品性能产生不良的作用。因此,配方研究需做大量的工作,研究时应尽量参考前人类似配方中积累的经验和文献上有关的基础性研究成果。进行改进型配方研究时,在现有产品成熟配方的基础上,集中研究要解决的关键问题,常可获得满意的结果。

(3) 产品性能的检测

在有机合成研究工作中,产物是否达到要求是以结构分析和纯度测量的结果来衡量的。研制精细化学品时,其结果则以产品的性能,即它的应用效果来衡量。精细化学品中允许存在的杂质含量也是以它对产品性能的影响大小而定的。因此,研制新型精细化学品时,化学分析结果不能作为筛选产物的依据,最终产物的优劣,要从它的应用效果来评定。例如,开发新型食品防腐剂时,产品应做抗菌试验,测定其在一定条件下,抑制若干种霉菌和酵母菌增殖的数据;做防腐保鲜试验,测定其在一定条件下,使若干种食品不变质的保藏时间。当上述试验取得满意数据,所研制的产物对食品的色、香、味无不良影响,且其应用条件实际可行时,还要通过各阶段的毒性试验(急性毒性试验,蓄积毒性、致突变试验,亚慢性毒性试验,慢性毒性试验),才能认为所研制的产品在性能上全面达到可以开发的水平。

对于仿制的精细化学品来说,研制阶段可以根据化学分析数据来评估阶段结果,但最终仍要进行应用性能的全面测试,并与其他厂家的样品测试数据及其技术指标相比较。当该产品受到国家的有关安全法规制约时,即使同种产品已在许多其他国家被允许使用,并有安全性的证据,但仍须进行初阶段的毒性试验(如急性毒性试验)。在确定所研制产物的理化性质、纯度、杂质成分和含量以及初阶段的毒性试验结果与国外相同产品的标准相符时,才可免做进一步的毒性试验。

性能检测通常要使用专用设备,按标准的操作程序进行。因此,化学工作者从事精细化学品的新产品研制时,必须有应用部门或相关的研究单位的协作,这是选题时应注意到的。

(4) 应用技术研究

精细化学品要以适当的技术操作应用在合适的对象上,才能充分发挥它的功能,否则甚至毫无效果。例如,胶粘剂的胶接强度与被粘材料的种类、表面处理情况、胶层厚薄、固化温度和时间、环境湿度、施工压力等因素有关,在最佳操作条件下才能得到满意的胶接强度。因此,开发精细化工新产品应结合应用技术研究,才能最终将产品变成商品。

(5) 工艺路线的选择和优化

研制的产品具备满意的性能以后,还要使其成本和售价达到生产厂家和用户可以接受的程度。因此要对合成路线和工艺条件进行优化研究,其研究方法 with 一般化工新产品的技术开发基本相同。

1.5 精细化工的发展趋势

从科学技术的发展来看,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。其中主要的研究课题有:新材料(含精细陶瓷、功能高分子材料、金属材料、复合材料);现代生物技术(即生物工程,包含遗传基因重组利用技术、细胞大量培养利用技术、生物反应器);新功能元件,如三维电路元件、生物化学检测元件等。所有这些方面的研究都与精细化工有着非常密切的关系,必将有力地推动精细化工的发展。

功能高分子材料是指具有物理功能、化学功能、电气功能、生物化学功能、生物功能等的高分子材料,其中包括功能膜材料、导电功能材料、有机电子材料、医用高分子材料、信息转换与信息记录材料等。21 世纪,功能高分子材料将会出现许多重大进展,并获得蓬勃发展。

1. 几种功能高分子材料的发展趋势

(1) 功能膜

实际应用的功能膜有电渗析膜、扩散透析膜、微孔滤膜、超滤膜、逆渗析膜和气体分离膜等。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。美、日的研究处于领先地位。研究内容主要是研究高效率、高选择性的分离膜材料,也就是要求能够充分分离用以往的分离方法耗能多的物质(如水-乙醇、稀有气体等),以及能分离理化性质非常近似和分离困难的物质(如异构体的分离)。例如从液体中分离乙醇,从石油或石脑油等有机混合物中分离各组分,分离煤气化时的高温、酸性气体等,以及能用于这些液体混合物的分离、浓缩和精制。

(2) 电功能材料

由于电子工业、信息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、导电胶粘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。

(3) 医用高分子材料

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,这在国外已大量生产。体内使用的如人工脏器、医用粘合剂、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。