

GAODENGXUEXIAOJIAOXUEYONGSHU

高等学校教学用书



有机精细 化学品实验

蔡 干 曾汉维 钟振声 合编

64

化学工业出版社

高等学校教学用书

有机精细化学品实验

蔡 干 曾汉维 钟振声 合编

化 学 工 业 出 版 社
· 北 京 ·

(京)新登字 039 号

图书在版编目 (CIP) 数据

有机精细化学品实验/蔡干等编. —北京: 化学工业出版社, 1997
高等学校教学用书
ISBN 7-5025-1860-6

I. 有… II. ①蔡… ②曾… ③钟… III. 化学精细-
实验-高等学校-教材 IV. TQ0064

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (97) 第 12887 号

高等学校教学用书

有机精细化学品实验

蔡 干 曾汉维 钟振声 合编

责任编辑: 何 丽 何曙霓

责任校对: 李 丽 麻雪丽

封面设计: 于 兵

*

化学工业出版社出版发行

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

新华书店北京发行所经销

北京市燕山联营印刷厂印刷

三河市前程装订厂装订

*

开本 787×1092 毫米 1/16 印张 13 字数 317 千字

1997 年 11 月第 1 版 1997 年 11 月北京第 1 次印刷

印数: 1—8000

ISBN 7-5025-1860-6/G · 486

定 价: 18.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责调换

前 言

在日常生活中,人们越来越离不开精细化学品。在工农业生产和科学研究中,常常需要能满足其技术要求的精细化学品作为配套原材料使用。新的精细化学品的开发与应用,可促进相关技术的进步和工业产品的更新换代,同时提高精细化工生产的经济效益。掌握化学理论知识、熟悉物质的化学结构与性能关系,并具有较强的实验技能的化学工作者,在精细化学品的研究和开发中可以充分发挥他们的专业才能。然而,他们还应掌握基本的精细化学品知识,才能较顺利地研制出具有特定功能的、符合用户要求的精细化工产品。目前,高等学校的化学、应用化学和化工类的许多专业的学生,对精细化学品课程很感兴趣,实际上他们以后可能会有较多的机会从事精细化学品的研制和开发工作。鉴于上述情况,部分高等学校已开设《精细化学品合成》或《精细化工概论》之类的课程,需要一本较为适用的实验教材,本书就是为满足这种需要而编写的。

本书简明地阐述了精细化学品的基本知识,编写了十余个门类 50 多个不同类型的精细化学品实验。通过使用本书进行教学,学生可获得从事精细化学品技术开发所需的初步训练,化学应用意识将得到进一步的启发和加强。

本书也是为加强精细有机合成实验技能的训练而编写的。本书所选的实验,多数在反应类型和实验方法方面,是基础实验课程中未曾实践过的。例如,有机磷化合物、有机硫化合物、有机锡化合物、乙炔基卤化镁、氨基酸衍生物、有机叠氮化合物、催化加氢、卡宾反应以及使用烃类溶剂的格氏(Grignard)反应等。

为了适于各校选用,本书既选编了一些难度较高、条件控制要求严格的实验,也选编了一些可熟练基本实验技术、难度不高的实验。由于精细化学品的特点之一是它的应用性,所以本书的许多实验,除了合成之外,还注重其应用效果。此外,还选编了一些复配产品的制备实验。这对于学习和实践精细化学品的典型配方技术是十分重要的。

精细化学品的种类繁多,专用性和保密性很强,所用原料大多难以直接从试剂商店买到。产品性能的检测通常要使用专门设备。因此,本书在选材受到各种限制的情况下,选编了一些在学时安排、原料供应、设备条件等方面均属教学普遍可行的典型实验。这些实验均是编者们在教学和科研工作中经过反复实践完成的,结果的重现性是好的。

本书除适用高等学校的学生之外,还适用于从事精细化工技术工作的人员使用。

参加本书实验复核和编写的有华南理工大学钟振声、曾汉维、林汉枝、郭世骚、蔡干和兰州大学谭镇等。全书由蔡干、曾汉维、钟振声统稿和主编。由于编者水平的有限,错误和不当之处敬请读者指正。

编 者

1997 年 1 月于广州华南理工大学

内 容 提 要

本书作为高校《精细化学品合成》、《精细化工概论》等专业课的配套教材,编写了十余个门类、50多个不同类型的精细化学品实验,简明地阐述了精细化学品的基本原理、制备方法及其应用。

全书共分十一章,介绍了45个典型实验。实验内容涉及表面活性剂、塑料加工助剂、食品添加剂、香料、农药、涂料、胶粘剂、化妆品、洗涤剂及其它类别的精细化学品。所选实验包含不同难度的内容,便于开设精细化工、精细化学品或相关课程的各类学校选用。

本书实验内容丰富、实用性强,可作为本科院校精细化工专业和应用化学专业的辅助教材,也可供大专生和从事精细化工的科研工作者及技术人员参阅。

目 录

第一章 精细化学品概述	(1)
1.1 精细化学品的涵义、范畴和特点	(1)
1.2 精细化学品的门类	(2)
1.3 精细化学品在国民经济中的地位和作用	(3)
1.4 精细化学品的研究方法	(4)
第二章 表面活性剂	(7)
2.1 表面张力与表面活性剂	(7)
2.2 表面活性剂的应用性能	(9)
2.3 表面活性剂的分类	(10)
2.4 表面活性剂的合成	(15)
实验一 阴离子型表面活性剂 十二醇硫酸钠	(18)
实验二 非离子型表面活性剂 烷醇酰胺	(20)
实验三 非离子型表面活性剂 硬脂酸单甘酯	(21)
1. 硬脂酸缩水甘油酯的制备	(23)
2. 硬脂酸单甘酯的制备	(23)
实验四 阳离子型表面活性剂 氯化二乙基苄基油酰氨基乙基铵	(23)
实验五 两性型表面活性剂 十二烷基甜菜碱	(24)
1. 二甲基十二烷基胺的制备	(25)
2. 十二烷基甜菜碱的制备	(25)
第三章 塑料加工助剂	(26)
3.1 增塑剂	(26)
3.2 抗氧剂	(27)
3.3 热稳定剂	(29)
3.4 光稳定剂	(31)
3.5 阻燃剂	(36)
3.6 发泡剂	(37)
实验六 增塑剂 邻苯二甲酸二正辛酯	(38)
实验七 抗氧剂 亚磷酸三苯酯	(39)
实验八 抗氧剂 二亚磷酸季戊四醇二异癸酯	(40)
1. 亚磷酸三异癸酯的制备	(41)
2. 二亚磷酸季戊四醇二异癸酯的制备	(41)
实验九 热稳定剂 二月桂酸二正丁基锡 (直接法制备)	(42)
1. 1-碘丁烷的制备	(43)
2. 二碘二正丁基锡的制备	(44)
3. 二月桂酸二正丁基锡的制备	(44)

实验十 辅助抗氧剂 硫代二丙酸二月桂酯	(45)
1. 硫代二丙腈的制备	(45)
2. 硫代二丙酸的制备	(46)
3. 硫代二丙酸二月桂酯的制备	(46)
实验十一 阻燃剂 四溴双酚 A	(46)
实验十二 发泡剂 苯磺酰叠氮	(47)
第四章 食品添加剂	(49)
4.1 食品防腐剂	(51)
4.2 食品抗氧剂	(53)
4.3 调味剂	(55)
4.4 其它食品添加剂	(55)
实验十三 食品防腐剂 尼泊金甲酯	(56)
实验十四 食品防腐剂 丙酸钙	(56)
实验十五 食品抗氧剂 丁基羟基茴香醚	(57)
1. 对羟基苯甲醚的制备	(58)
2. 丁基羟基茴香醚的制备	(58)
实验十六 食品抗氧剂 没食子酸丙酯	(58)
实验十七 营养强化剂 DL-苏氨酸	(59)
实验十八 多功能食品添加剂 D-葡萄糖酸- δ -内酯	(61)
第五章 香料	(63)
5.1 香料及其分类	(63)
5.2 合成香料	(64)
5.3 香精	(71)
实验十九 羧酸酯类香料 乙酸异戊酯	(71)
实验二十 醛类香料 洋茉莉醛	(72)
1. 黄樟素的异构化	(73)
2. 异黄樟素的氧化	(73)
实验二十一 内酯类香料 香豆素	(74)
实验二十二 酮类香料 紫罗兰酮	(75)
1. 假紫罗兰酮的制备	(76)
2. 紫罗兰酮的制备	(76)
实验二十三 醚类香料 新橙花醚 (β -萘乙醚)	(76)
实验二十四 从植物中提取天然香料	(77)
1. 蒸馏法提取姜油	(78)
2. 冷榨法提取橙油	(78)
3. 浸提法提取茉莉花浸膏	(78)
第六章 农药	(79)
6.1 农药的安全性	(79)
6.2 杀虫剂	(80)
6.3 杀菌剂	(87)

6.4 除草剂	(89)
6.5 植物生长调节剂	(91)
实验二十五 拟除虫菊酯中间体 菊酸	(92)
1. 甘氨酸的酯化	(93)
2. 重氮乙酸乙酯的制备	(94)
3. 菊酸的制备	(95)
实验二十六 拟除虫菊酯杀虫剂 炔戊氯菊酯	(97)
1. 2-甲基-2-戊烯醛的制备	(97)
2. 1-乙炔基-2-甲基-2-戊烯-1-醇的制备	(98)
3. 二氯菊酸甲酯的水解	(99)
4. 二氯菊酰氯的制备	(99)
5. 炔戊氯菊酯的制备	(99)
实验二十七 农药增效剂 胡椒基丁醚	(99)
1. 二氢黄樟素的制备	(100)
2. 二氢黄樟素的氯甲基化反应	(100)
3. 胡椒基丁醚的制备	(101)
第七章 涂料	(102)
7.1 概述	(102)
7.2 油基树脂涂料	(102)
7.3 醇酸树脂涂料	(105)
7.4 氨基树脂涂料	(106)
7.5 丙烯酸酯涂料	(107)
7.6 环氧树脂涂料	(108)
7.7 聚氨酯涂料	(109)
7.8 不饱和聚酯涂料	(111)
7.9 水性涂料	(112)
实验二十八 醋酸乙烯乳胶漆	(114)
1. 聚醋酸乙烯酯乳液的制备	(115)
2. 醋酸乙烯乳胶漆的制备	(115)
实验二十九 聚乙烯醇-水玻璃内墙涂料	(116)
实验三十 聚乙烯醇缩甲醛外墙涂料	(117)
第八章 胶粘剂	(119)
8.1 概述	(119)
8.2 胶接原理	(120)
8.3 树脂基胶粘剂	(122)
8.4 橡胶类胶粘剂	(125)
8.5 其它胶粘剂	(127)
实验三十一 双酚 A 环氧树脂胶粘剂	(127)
实验三十二 聚丙烯酸酯乳液胶粘剂	(129)
实验三十三 水溶性酚醛树脂胶粘剂	(130)

实验三十四 羧甲基淀粉胶粘剂	(132)
第九章 化妆品	(134)
9.1 皮肤用化妆品	(134)
9.2 毛发用化妆品	(142)
实验三十五 膏霜类护肤化妆品	(146)
1. 雪花膏	(146)
2. 防晒膏	(147)
3. 粉刺霜	(147)
实验三十六 乳液类化妆品 洗面奶	(148)
实验三十七 珠光浆	(149)
实验三十八 冷烫卷发剂 巯基乙酸铵	(150)
第十章 洗涤剂	(153)
10.1 洗涤原理	(153)
10.2 洗涤剂的主要成分	(153)
10.3 洗涤剂的复配	(156)
实验三十九 肥皂	(157)
实验四十 洗涤剂的配制	(159)
1. 通用型洗衣粉	(159)
2. 强力中泡洗衣液(轻垢型)	(159)
3. 餐具洗涤剂	(160)
4. 金属清洗剂	(160)
5. 免水洗手膏	(160)
第十一章 其它精细化学品	(162)
实验四十一 防水剂 CR	(162)
实验四十二 羧甲基纤维素	(163)
实验四十三 引发剂 过氧化环己酮	(165)
实验四十四 固体酒精的配制	(167)
实验四十五 化学发光物质 鲁米诺	(168)
主要参考资料	(170)
附录	(171)
一、最常用的酸碱试剂和浓溶液	(171)
二、一些酸碱溶液的浓度与密度的关系	(172)
三、溶剂的油/水混溶性次序	(181)
四、密度-波美度换算表	(182)
五、表面活性剂的临界胶束浓度(CMC)	(184)
六、沸腾温度与压力的关系	(190)
七、表面活性剂的克拉夫特点	(192)
八、聚氧乙烯非离子型表面活性剂的浊点	(193)
九、部分精细化学品的国家标准	(194)

第一章 精细化学品概述

1.1 精细化学品的涵义、范畴和特点

化工产品无数，它们在国计民生中起着非常重要的作用。随着科学技术的进步，化学品的品种与日俱增。1967年10月，日本《化学经济》杂志刊出了“精细化学品工业的课题”专辑，首次提出将化学工业分为重化学工业（Heavy Chemical Industry）和精细化学工业（Fine Chemical Industry）两种。随后十多年，日、美、欧各国有关人士对同类课题进行了广泛的讨论，提出过其他类似的分类法和各种类名。迄今为止，尚未对精细化学品的涵义和范畴形成完全一致的共识，未有一个公认的简明定义。

在较早出版的一些化工工具书中，精细化学品的定义是“产量较少，价值较高的化学品”或“生产量少，纯度较高的化学品”。这些释义与当今化工界所认为的精细化学品的涵义不一致。

1981年，日本《精细化工年鉴》认为，精细化学品是具有以下特点的化工产品：①不是作为化学物质，而是作为具有功能的产品进行交易的；②以商品名的形式进行交易，重视技术服务；③在应用技术方面，制造方需具有与用户同等的或更多的知识；④要求不断进行新产品的技术开发；⑤大多为混合型产品，配方等技术决定产品性能；⑥为定制型产品；⑦价格高，利润高；⑧品种多，产量小，以分批方式生产。自80年代以来，我国加强发展精细化工，已有许多书刊论述了精细化学品的涵义、范畴和特点，其内容基本上采用了日本的观点，以罗列一系列特点的方式给出精细化学品的概念。可以认为，精细化学品就是产量较少而技术垄断性较强的、具有专用性能或特定功能的化工商品。精细化学品最基本的要素是它的为应用对象所特需的专用性能与功能，这是它在生产制造、技术开发和商业经营等方面具有特点的基本原因。

通用化学品也具有一定的功能。如苯作为溶剂使用时，具有溶解、稀释、传热、控制反应温度（回流时）以及非极性溶剂所起的作用等功能，但是这些功能对于许多反应都是广泛通用的。与通用化学品相比，精细化学品的应用范围则比较窄，它具有为专门应用对象所特别需要的专用性能与功能。作为最终用途的产品，如医药、涂料、印刷油墨、香精、化妆品、感光材料、采矿浮选剂、水质处理剂、工业防菌防霉剂……等，直接使用就显出它们的特殊功效。功能性精细化学品如有机颜料、抗氧剂、紫外线吸收剂、阻燃剂、偶联剂、催化剂……等，当它们被添加到主体物料中而被应用时，同样显出它们的特定功能，或赋予有关产品某些特殊性能，或改善加工生产过程，提高生产效率。

由于人民生活水平的提高、新兴产业的发展和商业的需要，精细化学品需要不断进行产品的更新换代，这就要求不断进行新产品的技术开发，以满足高性能产品的要求。通用化学品的技术开发，主要是改革技术路线、改善生产工艺和设备，不存在更新品种的问题。近年来，精细化工新产品的技术开发难度越来越大，研究费用越来越多，研究周期越来越长，所以精细化工被认为属于技术密集型的产业。

由于强调专用性能和追求完美的功能，精细化学品的新品种和新牌号逐年快速增加。

为了调节专用性能,许多精细化学品是以多种辅助成分配合主要活性成分加工而成的。配方技术成为这些产品的关键。不同厂家生产的同类产品牌号不同,其应用性能互有差别。通用化学品则不同,是具有一定的化学式和物理常数的,不同厂家生产的产品,只要规格相同,均可通用于同一用途。由此可见,精细化学品的技术垄断性很强。

开发精细化工新产品时,研究的目的是为了获得预期功能的产物,这些功能往往要在最佳的应用技术条件下才能充分发挥出来。因此,应用技术研究,必然是新产品技术开发的重要组成部分。当新产品与传统产品的应用方法不同时,推销新产品要配以应用技术服务,是精细化学品商业经营上的特点。

由于市场变化的需要,精细化学品的更新周期较短,品种多而产量少,因此,要求不断改变制备工艺和技术。通常采用高质量的中、小型多功能反应器间歇式生产。适销的精细化学品都具有投资少和经济效益显著的特点。

以上所述是精细化学品的基本特点,但有时并不能借此将精细化学品与非精细化学品(大宗化学品、通用化学品)严格地区别开。例如,尿素主要是一种具有肥料功能的商品,除试剂级尿素外,由于它的生产规模大和技术开发属石油化工类型,因此,通常不认为尿素属于精细化学品;合成洗涤剂和某些增塑剂的产量也很大,但人们根据其应用对象而明确将它们列为精细化学品;苯甲酸被作为食品防腐剂销售时属精细化学品,而作为化工原料使用时属通用化学品。并不是所有精细化学品都是以配方技术复配制成的产品,例如实验试剂,电子工业用超高纯气体、食品抗氧化剂、食品防腐剂、高分子材料助剂以及合成香料等,由于它们具有明显的精细化学品属性和功能,其单一的化合物是典型的精细化学品。

1.2 精细化学品的门类

关于精细化学品包括的范围,各国的见解和定义不很一致。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(见1986年5月20日《中国化工报》):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、各种化学工业用催化剂、环保用(如尾气处理用)催化剂及其它用途催化剂。

(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、抗爆震添加剂；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、防水剂等。
- (20) 其他助剂。

以上是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、单提和调合香料、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工行业。

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，人们的食、衣、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，不仅直接产生经济效益，而且能提高有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。近数十年来，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，坯皮至少要经过用鞣革剂、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、环保等等部门。

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5min和20min以内,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。以动态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,促进了印刷技术、医疗诊断技术、电子技术的发展。感光材料在遥感技术领域中的应用,已成为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、地质和石油矿藏勘查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致于熔化和烧毁。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 着手研究之初,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了有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,这时还需跟踪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(见第三章“塑料加工助剂”部分)不够理想。按化学理论,这些“耐久性能”显然是随着增塑剂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1000~8000的聚己二酸-1,2-丙二酯和聚己二酸-1,3-丁二酯。它们更适于用作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,为植物保护和家居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、中档化妆品用的香精调香时使用。

(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) 产品性能的检验 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性结果,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它国家被允许使用,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)。在确证所研制产物的理化性质、纯度、杂质成分及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,有机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的研究,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，其研究方法与一般化工新产品的技术开发基本相同。

第二章 表面活性剂

2.1 表面张力与表面活性剂

表面张力 在液相与其它物相（气相，另一液相，固相）接触的界面上，液体表面层的分子受到液相内同种分子的吸引力，常大于与另一相的不同分子的吸引力，否则两相会互溶为一体。在这种受力不平衡的情况下，液体有自动向内收缩而尽量减小其表面积的本能。作用于每单位长度边缘使液体表面积缩小的力称为界面张力。在气液界面上，液体的界面张力称为表面张力，其单位为 10^{-5}N/cm 。按热力学观点，缩小液体表面积是使体系能量降低的过程，如要使其表面积增加，则需对它做功，功（ A ）的大小应与新增面积（ ΔS ）成正比：

$$-A = \sigma \Delta S$$

当 ΔS 为 1cm 时，则 $-A = \sigma$ ，式中 σ 是在等温条件下每增加 1cm 新表面所需的可逆功，即单位面积的表面能，其单位为 10^{-7}J/cm 。单位面积的表面能和表面张力是相同的。

接触角 由于界面张力的影响，在暴露于空气中的固体表面上，液滴形成如图 2-1 所示的形状。

液滴形状如球冠，液-固界面为圆形，液-固-气三相接触于这个圆的圆周。在此圆周上任一点 x 作切线 σ_{lg} （此线在固体表面上的投影或延线应通过固-液接触面的圆心）， σ_{lg} 与固-液接触面的夹角 θ 称为接触角。接触角反映出界面张力的情况，是表征液体表面性质的一个重要指标。若 $\theta \geq 90^\circ$ ，可以说固体是不润湿的；当 $\theta < 90^\circ$ 时，其值愈小，说明固体被润湿的程度愈大，液体向毛细管渗透的能力愈强。

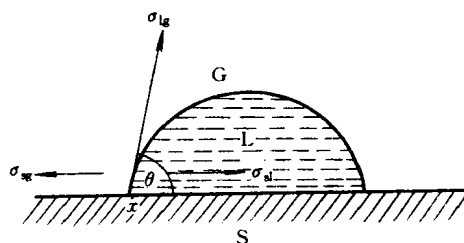


图 2-1 液体的接触角

S—固相；L—液相；G—气相； θ —接触角；
 x —三相接触线上的任一点； σ_{sg} —固-气界面张力； σ_{sl} —固-液界面张力； σ_{lg} —液体表面张力

表面活性剂 液体的表面张力可因溶入某些溶质而发生改变。少量地溶入液体中就能显著降低液体的表面张力和界面性质的化合物称为表面活性剂。表面活性剂在分子结构上的特点，是兼含有很强的亲水性和疏水性（或称增水性、亲油性）基团。

当表面活性剂溶于水后，分子的取向是无规则的，但在溶液的表面层则不同，表面活性剂的亲水基团被水强烈地溶剂化而浸没在水相中，其疏水部分则因妨碍水分子间的缔合被排斥，定向伸入气相中。疏水基相对于水分子来说，与空气分子的吸引力较强，因此这种定向排列可降低溶液的表面张力。按能量最低原则，溶液内部的表面活性剂分子会自动迁移到表面层，直到与按相反方向移动的扩散作用相平衡时为止。平衡时表面活性剂在溶液表面层的浓度比在溶液内部高得多。表面活性剂在溶液界面上浓集的现象称为界面吸附，上述现象又称为正吸附（图 2-2）。

有些含亲水性极性基的有机物如羧酸、胺、醇、酮等，结构与表面活性剂相似，但由于分子中亲水基和亲油基的能力较弱，其水溶液的表面张力只略低于纯水，需要足够的浓度才

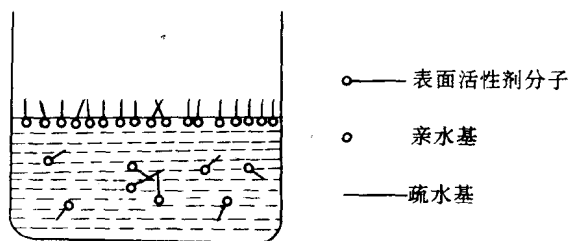


图 2-2 表面活性剂在溶液表面的定向排列和界面吸附

束的浓度为临界胶束浓度，简称 CMC。当溶液浓度低于 CMC 时，由于表面活性剂分子的界面吸附和在界面上定向排列，溶液的表面张力随浓度的增高而迅速降低，其使用性能亦相应地提高。直至达到 CMC 时，表面活性剂已在溶液的界面上排列成单分子膜，此时表面张力降至最低点。此后活性物浓度的增高对于表面张力和使用性能的影响不大，如图 2-3 所示。因此 CMC 是反映表面活性剂的一个重要指标。

胶束的结构可为球形，即多个活性物的疏水基溶集在一起而形成亲水基向外的球形胶束；也可以是层状，即多个活性物的疏水基与疏水基及水合的亲水基与亲水基交替排列而形成层状（圆柱状）胶束。表面活性剂的临界胶束浓度都很低，例如表 2-1 的阴离子型表面活性剂的 CMC 多在 0.01%~0.3%（质量），非离子型表面活性剂的 CMC 还要小得多。显然，在亲水基相同时，CMC 会随疏水基的增大而降低。

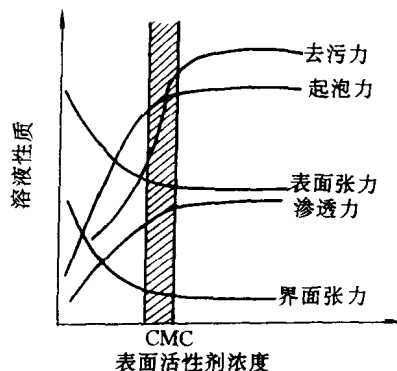


图 2-3 表面活性剂浓度与溶液性质的关系

表 2-1 阴离子表面活性剂的临界胶束浓度

碳原子数	CMC/ (g/L)			碳原子数	CMC/ (g/L)		
	RCOONa	RSO ₃ Na	ROSO ₂ Na		RCOONa	RSO ₃ Na	ROSO ₂ Na
C ₁₂	6	3	2	C ₁₆	0.8	0.4	0.2
C ₁₄	2	0.8	0.5	C ₁₈	0.5	0.3	0.1

亲水亲油平衡值 HLB 表面活性剂的应用性能取决于分子中亲水和亲油两部分的组成和结构，这两部分的亲水和亲油能力的不同，就使它的应用范围和应用性能有差别。表面活性剂分子中亲水基的强度与亲油基的强度之比值，称为亲水亲油平衡值，简称 HLB 值。HLB 值的表示方法有两种：一种是以数值表示，数值为 0 的亲水性最小（亲油性最强），为 40 的亲水性最强，大多数表面活性剂的 HLB 值在 20 以下；另一种则粗略地以符号表示，以 HH、H、N、L、LL 等分别表示其亲水性强、较强、中等和亲油性较强、亲油性强等性质。HLB 值极高和极低，对降低表面张力的作用是有限的，但对调配乳化体系有影响，这将在本书化妆品部分讨论。HLB 值越大，其水溶性越好。一般情况如表 2-2。