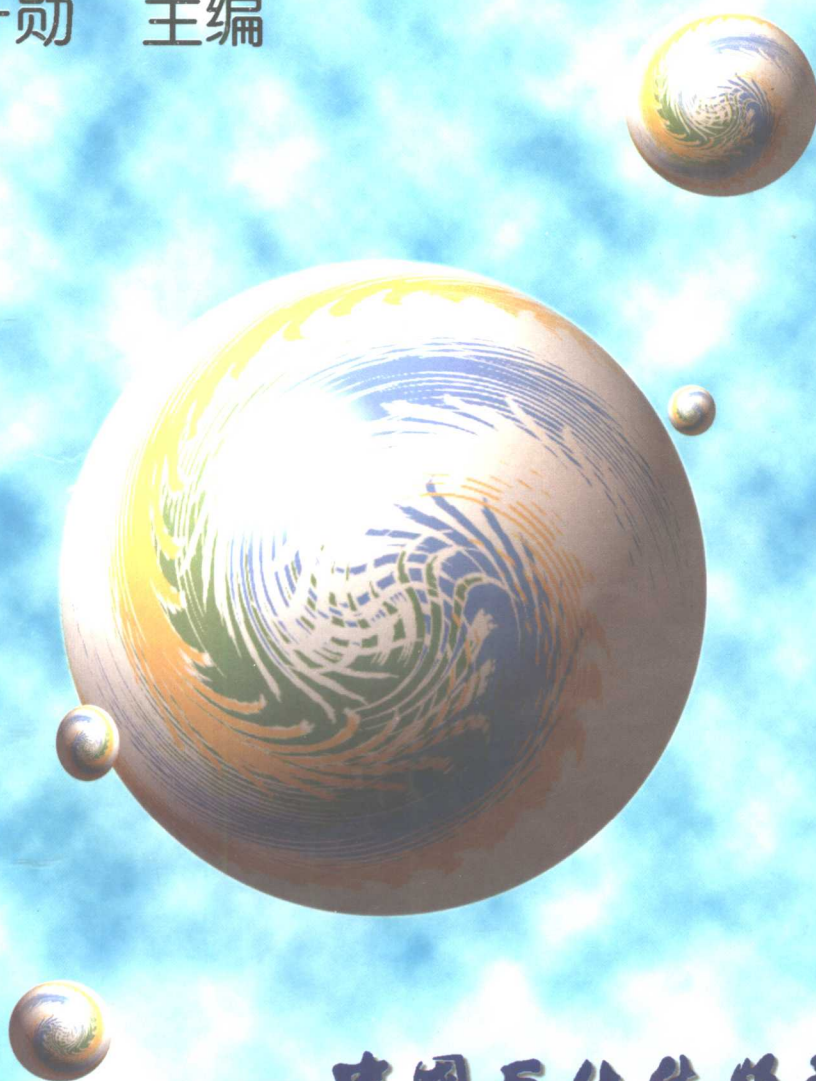


新领域精细化工

陈开勋 主编



中国石化出版社

新领域精细化工

陈开勋 主编

中国藏书出版社

内 容 提 要

本书对新领域精细化工所属范畴及行业特性、重要作用、行业开发前景做了概要说明,并分章叙述了工业表面活性剂、油田化学品、水处理剂、造纸化学品、皮革化工材料、食品添加剂、饲料添加剂、胶粘剂、淀粉和纤维素类化学品、气雾剂、生物工程与生物化工等 11 类新领域精细化工的主要内容、发展现状、科技开发方向等。

全书内容丰富,资料翔实,可供精细化工的科技人员、管理人员参考,使读者对新领域精细化工有一个比较系统的了解,同时也可作为大专院校精细化工及相关专业的教学参考用书。

图书在版编目 (CIP) 数据

新领域精细化工/陈开勋主编. - 北京: 中国石化出版社, 1999
ISBN 7-80043-757-4

I. 新… II. 陈… III. 精细化工 IV. TQ064

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (1999) 第 02972 号

中国石化出版社出版发行

地址: 北京市东城区安定门外大街 58 号

邮编: 100011 电话: (010) 64241850

海丰印刷厂排版印刷

新华书店北京发行所经销

*

787×1092 毫米 16 开本 25.75 印张 660 千字 印 1—3000

1999 年 3 月第 1 版 1999 年 3 月第 1 次印刷

定价: 38.00 元

前 言

精细化工与国民经济的各个领域密切相关，精细化工的迅速发展已成为国内外化工行业发展的一个大趋势，同时精细化工产品的应用范围也日趋扩大。但由于精细化工涉及面广，门类、品种多，因此各门类发展并不均衡。其中发展较快，应用范围广，产量大的一些领域已形成了比较全面的行业管理。而我们将一些新兴的、发展较快且前景看好、但目前尚未形成全面行业管理的精细化工称之为“新领域精细化工”。

随着精细化工的发展，这些新领域精细化工必将形成生产、应用的规模化和管理的行业化，以促进其更快发展。鉴于此，对于这些即将形成行业管理的新领域精细化工的专门分类叙述是必要的，目的是对它有一个系统的了解，这也是编写此书的目的。

新领域精细化工与其它精细化工的区分并无明显界线。本书是根据我国化工部 1994 年提出的“新领域精细化工”所包括的 11 大门类分章加以论述的。这 11 大门类包括：工业表面活性剂；油田化学品；水处理剂；造纸化学品；皮革化学品（皮化材料）；食品添加剂；饲料添加剂；胶粘剂；淀粉和纤维素类化学品；气雾剂；生物工程和生物化工。各章的叙述是以剂型分类为主，分别介绍了各类主要品种的相关化学知识，产品用途及发展现状和趋势。

本书由陈开勋、李小瑞、徐家业、赵彬侠、樊君执笔，分工如下：陈开勋编写第一、二、四、十一章，李小瑞编写第五、六、七、八章，徐家业编写第三、十章，赵彬侠编写第九章，樊君编写第十二章。由陈开勋任主编。

西北大学朱绪恩教授审阅了全书，中国石化总公司信息中心闻庆祥高级工程师对本书的写作提出了许多宝贵意见，在此谨表示衷心的感谢。

鉴于对新领域精细化工的系统论述国内外不多，同时限于作者水平和能力，所以书中疏漏，失误之处在所难免，恳请读者批评指正。

目 录

第一章 绪论	1
1.1 新领域精细化工的范畴及分类	1
1.2 新领域精细化工生产、经济开发特征	2
1.3 我国新领域精细化工现状及国内外发展趋势	4
1.4 我国新领域精细化工需要解决的问题	5
参考文献.....	6
第二章 工业表面活性剂	7
2.1 概述	7
2.2 阴离子表面活性剂.....	20
2.3 阳离子表面活性剂.....	25
2.4 两性表面活性剂.....	32
2.5 非离子表面活性剂.....	40
2.6 特种表面活性剂.....	46
2.7 工业表面活性剂的发展趋势.....	50
参考文献	51
第三章 油田化学品	52
3.1 概述.....	52
3.2 钻井用化学品.....	53
3.3 原油增产用化学品.....	65
3.4 油气集输用化学品.....	86
3.5 油田化学品的现状与发展趋势.....	97
参考文献	99
第四章 水处理剂	102
4.1 概述	102
4.2 缓蚀剂	104
4.3 阻垢剂	112
4.4 絮凝剂	119
4.5 杀菌剂（粘泥处理剂）	123
4.6 其它配套处理剂	125
4.7 水处理剂的现状及展望	133
参考文献.....	136
第五章 造纸化学品	138
5.1 概述	138
5.2 制浆助剂	141

5.3	施胶剂	146
5.4	助留剂和助滤剂	157
5.5	增强剂	159
5.6	其它造纸助剂	169
5.7	造纸化学品的现状及展望	172
	参考文献	176
第六章	皮革化工材料	177
6.1	概述	177
6.2	鞣剂	180
6.3	加脂剂	185
6.4	涂饰剂	195
6.5	其它制革助剂	207
6.6	皮革化工材料的现状及展望	212
	参考文献	217
第七章	食品添加剂	218
7.1	概述	218
7.2	防腐剂	222
7.3	抗氧化剂	223
7.4	食用色素	226
7.5	乳化剂和增稠剂	231
7.6	调味剂	236
7.7	香料香精	241
7.8	其它食品添加剂	245
7.9	食品添加剂的现状及展望	248
	参考文献	251
第八章	饲料添加剂	252
8.1	概述	252
8.2	营养添加剂	256
8.3	驱虫剂和抗球虫剂	260
8.4	抑菌促生长剂	263
8.5	饲料保存剂	266
8.6	其它饲料添加剂	269
8.7	国内外饲料添加剂的现状及展望	271
	参考文献	273
第九章	胶粘剂	274
9.1	概述	274
9.2	无机胶粘剂	282
9.3	天然胶粘剂	283
9.4	合成高分子胶粘剂	286
9.5	胶粘剂现状及技术新进展	307

参考文献.....	312
第十章 淀粉和纤维素类化学品	313
10.1 概述.....	313
10.2 淀粉化学品.....	315
10.3 纤维素化学品.....	328
10.4 淀粉和纤维素化学品的发展趋势.....	340
参考文献.....	341
第十一章 气雾剂	343
11.1 概述.....	343
11.2 气雾剂工作原理.....	344
11.3 气雾剂系统.....	345
11.4 气雾剂的分类及应用领域.....	349
11.5 气雾剂生产工艺.....	352
11.6 气雾剂的发展及展望.....	355
参考文献.....	357
第十二章 生物工程与生物化工	359
12.1 概述.....	359
12.2 总溶剂.....	365
12.3 生化试剂.....	367
12.4 农用生物化工产品.....	379
12.5 生物化学品.....	385
12.6 生物工程技术发展及生物制品的发展方向.....	398
参考文献.....	404

第一章 绪 论

1.1 新领域精细化工的范畴及分类

生产精细化学品的工业称之为精细化学工业，简称精细化工。对于何谓精细化学品这一概念尽管目前说法不统一，但比较一致的看法认为：凡能增进或赋予一种（类）产品以特定功能或本身拥有特定功能的小批量，高纯度的化学品称之为精细化学品。按照这种观点，国外提出了将精细化学品分为 35 类，它们分别是：医药、农药、合成染料、有机颜料、涂料、粘合剂、香料、化妆品、表面活性剂、印刷油墨、增塑剂、稳定剂、橡胶助剂、感光材料、催化剂、试剂、高分子凝聚剂、水处理剂、石油添加剂、食品添加剂、兽药、饲料添加剂、造纸化学品、金属表面处理剂，塑料助剂，汽车用化学品，芳香消臭剂，工业杀菌防霉剂，脂肪酸、稀土金属化合物、精细陶瓷、健康食品、有机电子材料、功能高分子、生命化学品和生化酶。其中比较重要的是粘合剂，生化酶、农药、医药、功能高分子、香料、涂料、催化剂、化妆品、表面活性剂、感光材料和染料。

上述分类方法显得过多，使精细化工产品变得不易统计，因此并非唯一分类方法。

我国近年相继提出一些分类方法，例如：化工部 1986 年提出的 11 类分类法。大连理工大学程伯柏等人编译的《精细化工产品的合成及应用》一书提出的 18 类分类法，以及陈开勋等编的《精细化工产品化学及应用》提出的 22 类分类法等等。

尽管分类方法不完全相同，但有两点是十分明显的。一个是如此多的类别说明精细化工领域不仅面宽而且产品服务应用行业相当多，行业渗透相当深；另一个则是产品应用领域不同，但产品应用特点是相同的。

随着科学技术的进步及发展，特别是精细化工的发展，一些产品用量、产量不断扩大、生产行业形成具有明显的领域特色（例如农药、医药）。各领域不仅具有成熟的行业管理，同时生产方式也比较规范化。既具有行业的归口管理，又具有明确的行业学会及产业组织。与此同时，随着精细化工生产应用领域不断扩大，一些新兴的具有明显应用特色及发展前途、但尚未形成全面行业管理的精细化工逐渐发展，行业特色愈来愈明显，我们把此类即将形成或已经形成独立化学工业部门的精细化工领域称之为新领域精细化工。

当然，对新领域精细化工很难用一个明显界线加以区别，但对领域发展的理论先导及对分类的探讨显然是十分必要的，这正是本书编著的目的。

新领域精细化工必然使精细化工不仅行业领域扩大，而且使现有传统的分类法得以创新和重新组合。

根据我国具体情况，化工部提出了新领域精细化工主要涉及的 11 个门类，并把它们列入“九五”发展规划。这 11 个门类及范围包括：

(1) 工业表面活性剂 产品包括阴离子表面活性剂；阳离子表面活性剂；非离子表面活性剂；两性表面活性剂及含氟、硅、磷等特种表面活性剂。

(2) 饲料添加剂 主要产品类别有营养添加剂；生长促进剂；驱虫保健剂；饲料保藏剂；食欲增进剂；粘接剂等。

(3) 食品添加剂 主要类别有防腐剂；抗氧化剂；乳化剂；酸度调节剂；增稠剂及甜味剂等。

(4) 水处理剂 主要类别包括絮凝剂；阻垢分散剂；杀菌剂；缓蚀剂及配套预膜剂；清洗剂；消泡剂等。

(5) 油田化学品 主要类别包括增粘剂；缓蚀剂；降粘剂；堵漏材料；乳化剂；表面活性剂；润滑剂；酸度调节剂等。

(6) 胶粘剂 包括三醛类胶合剂；合成树脂乳液粘合剂；橡胶型粘合剂；聚氨酯粘合剂；环氧树脂胶粘剂等。

(7) 造纸化学品 包括蒸煮剂；废纸脱墨剂；助留剂和助滤剂；消泡剂；防腐剂；施胶剂；增强剂；分散剂等。

(8) 皮革化学品 包括鞣剂；加脂剂；涂饰剂及各种助剂等。

(9) 生物工程和生物化工 包括总溶剂；生化试剂；农用生物化工产品；生物化学产品等。

(10) 气雾剂 包括家庭用品；工业用品；医药用品；化妆品；保健用品；汽车用品等。

(11) 纤维衍生物 包括纤维素醚类；纤维素酯类等。

1.2 新领域精细化工生产、经济开发特征

小批量、多品种和特定功能、专用性质三者构成了精细化学产品量与质的基本特性。精细化学产品生产全过程不同于一般化学产品，它是由合成、剂型复配加工、商品化（标准化）三部分组成。每一生产过程又综合了化学的、物理的、生理的技术及经济要求。精细化工这种高技术密集产业表现在生产上的特性主要是：

(1) 品种多 这主要是由于领域扩大、商品更新、专用品和定制品越来越多所致。它也是商品应用功能效应和商品经济效益共同对精细化学产品功能和性质反馈的结果。新品种开发，新剂型的创新，不仅是精细化工发展总趋势，也是评价精细化工综合水平的一个重要标志。例如表面活性剂，国外有 5000 多个品种，且每年以 100 种以上的新品种增加量扩大其生产。

(2) 综合生产流程和多功能装置 因为精细化工生产品种多，批量小，生产流程长，工序多，所以多采用间歇装置。为避免频繁更换设备，因此需采用多品种综合生产流程和多用途、多功能生产装置，尽量提高装置自动化程度，以便取得更大经济效益。

(3) 高技术密集度 实际应用中，精细化学产品是以商品综合功能出现的。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产品的自身功能与其它物质的配合协同作用。从制剂到商品化又有一个复配过程，这是形成精细化学产品高技术密集度的一个重要因素。

(4) 商品性强 由于精细化学产品品种多，用户对商品选择性高，竞争激烈，因而应用技术和技术服务是精细化工生产的两个重要环节，环节协调衔接为：生产——市场——信息反馈。因此，在人员配比上发达国家达到：技术开发：生产及管理：产品销售及技术服务大体为 2:1:3。

精细化工的经济特性概括起来有以下几个方面：

(1) 投资效率高 化学工业属于资本型工业，资本密集度高。但精细化工投资少，投资效率高。以日本为例，日本化学工业平均投资效率为 87.6%，而属于精细化工范畴的感光

材料为 170.9%，医药工业达到 241.4%。

(2) 利润高 精细化学品是以终端化学品形式提供给用户，以其应用价值定价，因而获利自然高。

(3) 附加价值率高 表 1-1 所示为日本化学工业中三大类别原材料和附加价值率统计表。

表 1-1 日本化工原材料费率^①与附加价值率^②分类表 %

年 份 化工类别	1965		1970		1975	
	原材料费率	附加价值率	原材料费率	附加价值率	原材料费率	附加价值率
精细化工	51	46	47	51	33	50
无机化工	56	37	55	38	65	35
化肥、石油化工	55	35	51	42	71	20
化工（平均）	54	39	50	45	60	36

$$\text{①原材料费率 \%} = \frac{\text{原材料费}}{\text{产 值}} \times 100\%$$

$$\text{②附加价值率 \%} = \frac{\text{附加价值}}{\text{产 值}} \times 100\%$$

新领域精细化工作为精细化工的重要领域，除具有上述生产及经济特性外，还具有以下几个显著特点：

(1) 行业领域新 精细化工众多门类中，许多已形成归口的行业管理。而新领域精细化工虽尚未形成全面管理，但这些领域的产品不仅数量多而且渗透性强，品种更新十分快，产量也逐年增多。例如工业表面活性剂，几乎渗透到精细化工的大部分领域，不仅产量大，类别多，而且新品种发展十分迅速，应用范围已涉及化工、电子、纺织、建筑、石油、冶金、采矿等部门，因此有人称它为化工部门中一个新型且最具生命力的部门。再如生物工程及生物化工类，它的许多产品及衍生物正逐步取代化学合成产品，把化工科学与生命科学结合起来。

除此之外，新领域精细化工的分类也同现有精细化工的分类不尽相同。除按使用范围和剂型功能分类外，还可按学科领域和使用方式分类。例如新领域精细化工中的生物工程及生物化工类，纤维素衍生物，气雾剂等。

(2) 产品的功能化、专业性、应用性强 新领域精细化工几乎都有明显的应用范围或剂型，而且功能化、专业性、应用性十分强。例如石油工业（包括采油）中钻井过程用到特殊液体——钻井液就起到了携带和悬浮钻屑，防止卡钻，稳定井壁，防止坍塌，冷却冲洗钻头，清扫井底岩屑，建立与地层压力相平衡的液柱压力，防止喷、漏等功能。又如仅对油田化学品中的泥浆液来说，根据其组分又分水基泥浆液，油基泥浆液、油基泥将液、油包水乳化泥浆液和聚合物泥浆液多种类型二百多个品种。这些品种一方面可以提高钻井速度，同时又可以有效的保护油气层。对于功能化、专业性、应用性强的这些特点，在本书以后章节的叙述中都可以明显看到。

(3) 明显的经济效益及开发深度 新领域精细化工各专业根据目前国际发展及应用状况，各领域新品种的开发，工艺及工程的开发研究都有明显的经济指标，同时具有一定的开发深度。例如饲料添加剂，近几年主要是加强营养性添加剂的开发及工业化，重点是强化复配技术的研究。又如食品添加剂，重点开发新一代防腐剂，改革生产技术，降低成本等。对于工业表面活性剂，重点开发特种表面活性剂，能源领域高效表面活性剂，使产品系列化等。对于水处理剂，重点研制用于工业废水的絮凝剂、脱色剂、污泥脱水剂等。对于造纸化学品，应增加工业化产品，特别是草浆用造纸化学品。对于皮革化学品主要是增加中、高档

产品, 解决含铬鞣剂的污染问题等。对于油田化学品及胶粘剂, 主要是使技术含量高的高、精、尖产品工业化。对于生物工程及生物化工, 主要解决生产落后、某些产品生产能力过低、产品单一等问题。

1.3 我国新领域精细化工现状及国内外发展趋势

1.3.1 我国新领域精细化工现状

“七五”计划实施以来, 我国新领域精细化工取得重大进展, 全国在新领域精细化工方面的投资约 20 亿人民币, 相继建成了 6 万吨/年非离子表面活性剂等项目以及 1 万吨/年天然脂肪醇生产线。这些项目的实施对于改善我国精细化工结构, 提高精细化工在化学工业中的比例起到了重要作用, 使我国精细化工占整个化工的比例大为提高。

“八五”期间为进一步发展新领域精细化工, 又相继安排了赖氨酸、壬基酚等数十个项目。新项目投产将使我国精细化工率有明显提高, 产业结构更趋于合理化。我国新领域精细化工各门类现状概况如下:

(1) 饲料添加剂 我国现有饲料添加剂近 100 个品种, 年产 25 万吨左右。其中磷酸氢钙产量 14~16 万吨/年, 维生素 4~4.5 万吨/年, 氨基酸 1.7 万吨/年。饲料添加剂中的大宗产品可以满足我国饲料工业需要, 但维生素、氨基酸仍需进口。

(2) 食品添加剂 目前我国批准的食品添加剂共 22 大类, 约 1100 个品种。各类主要产品我国基本都能生产, 其中一些产品在国际上具有一定的竞争力, 但另一些产品如黄原胶、 β -胡萝卜素还不能满足国内市场需求。

(3) 工业表面活性剂 1993 年生产能力约 12 万吨, 产品品种近 800 种, 其中阳离子表面活性剂、阴离子表面活性剂、非离子表面活性剂、两性表面活性剂分别占 14.0%、31.4%、49.33%、5.4%。其中两性表面活性剂比例过低。

(4) 水处理剂 我国水处理技术是从 70 年代开始得到重视和发展, 目前已自行研制开发了一系列水处理剂, 其中包括: 絮凝剂、阻垢剂、缓蚀剂、杀菌剂及配套预膜剂、清洗剂、消泡剂等。目前全国已有 100 多家水处理剂生产厂家, 生产品种 100 多种, 已经能大量替代进口药剂。但与发达国家相比, 产量品种都存在较大差距。

(5) 造纸化学品 我国目前可生产 30 个类别近 200 个品种的造纸化学品, 但工业化产品与市场需求有较大差距, 特别是适合我国的草浆用造纸化学品还不能满足国内市场要求。

(6) 皮革化学品 国内生产厂家已达 100 多个, 生产能力已达 10 万吨/年, 但中高档产品较少。而且含铬鞣剂的污染问题仍需解决。

(7) 油田化学品 我国目前油田化学品产量约 30 万吨/年, 产品品种数约 300 个左右, 产值 23 亿元。低档大宗产品基本可以满足国内市场, 但技术含量高的产品还不能完全工业化。

(8) 胶粘剂 我国胶粘剂总产量 170 万吨/年。目前常用品种已基本满足国内市场需求, 但一些高、精、尖产品, 如汽车行业用胶, 大部分还没有实现工业化生产。

(9) 生物工程及生物化工 近年来我国生物化工发展较快, 目前产值已超过 200 亿元。已能生产生化试剂约 1000 个品种, 生物农药也有较大发展, 但产量集中在几个品种。其中有机酸产量比较大, 但整个工艺比较落后。氨基酸品种及生产能力还不能适应国内需要。

(10) 纤维素衍生物 在纤维素衍生物中, 纤维素酯生产能力约 1000 吨/年, 但主要产品为三酯酸纤维素, 而二酯酸纤维素、硝酸纤维素、丁酯酸纤维素和丙酯酸纤维素产量很

小。纤维醚生产能力近 30000 吨/年，但其中大多为离子型纤维素醚，非离子型生产能力还很低，发展不平衡，不能满足市场需求。

(11) 气雾剂 我国气雾剂发展比较晚，但发展速度比较快，有些企业水平已达国际先进水平。气雾剂产量已达 2 亿罐/年，品种达 200 余种，目前发展势头仍很强劲。

1.3.2 国内外发展趋势

近年来，由于能源问题，经济不景气以及环保诸多因素影响，各国化工界正越来越多的把注意力转移到精细化工上来。一些发达国家化工产品的精细化率已达到 60%。总的发展趋势是竞相加大科研投入，开发新产品，提高开发经费占销售收入的比例，严格控制技术外流，注重应用技术的研究以及技术服务工作。生产中不断采用新技术以提高产品收率，降低成本，减少三废排放。

在饲料添加剂方面，生物技术得以广泛应用，化学合成产品的增长速度减慢，同时复配技术日益受到重视。食品添加剂则向原料天然化、生产技术生物化发展，新产品的开发方向为方便食品、营养食品以及以特产资源为原料的食品配套所需的添加剂。

工业表面活性剂的发展趋势是注重开发具有多种功能的新产品，如吡啶类和喹啉类的缓蚀剂，此类缓蚀剂兼有缓蚀剂、破乳剂及阳离子表面活性剂的功能。此外，功能性乳化剂和反应性乳化剂也是各国积极开发的新品种。

水处理剂主要是为冷却水处理工艺开发配套化学品，例如高效阻垢分散剂、低毒缓蚀剂及杀菌剂等。

造纸化学品则注重开发废纸再生用的化学品，其中包括浮选法脱墨剂以及二元多元系统助留剂和助滤剂等。

皮革化学品主要开发多功能加脂剂和具有水洗性、透气性、耐光耐曲折的涂饰剂。

油田化学品主要侧重开发用于三次采油的价廉、高效驱油剂，以及适应高深井、海上采油及特殊钻探的油田化学品。此外，对现有老产品进行改造换代以降低成本。

在胶粘剂行业中，目前非常注重非溶剂型胶粘剂的开发，重视高性能的丙烯酸和聚氨酯水基胶的研究，着重开发汽车用的高质量环氧树脂和聚氨酯类胶合剂及其它特种粘合剂。

生物工程和生物化工方面，各国都投入巨资采用生物技术代替传统的化工过程和反应过程。生物过程向设备大型化，过程连续化、自动化、高效率发展。各国对高浓度、高产率及高产量，产物可在细胞外分泌的发酵技术给予高度重视。

纤维衍生物方面的发展趋势是积极开发硝酸纤维素在半透膜分离技术上的应用，酯酸纤维素在塑料方面的应用等。对于纤维素醚类，非常重视对非离子型产品的研究，同时也注意纤维衍生物中各类老产品的改进，扩大应用范围。

气雾剂发展过程中有两点引起国内重视，第一点是新材料代替 CFC 作为推进剂，除性能提高外，还可解决环保问题；第二点是广泛采用天然物作气雾剂的活性物质，提倡“回归自然”。

1.4 我国新领域精细化工需要解决的问题

新领域精细化工属于技术密集型产业，垄断性强，不断进行产品更新换代和技术改进以降低成本是保持行业生命力的重要保证。我国新领域精细化工起步较晚，但发展相当快。就整个领域来讲，还存在产品创新普遍较差（大多以仿制为主）、产品结构不尽合理等许多需要解决的生产、技术、科研问题。概括起来需要注意解决有以下几个问题：

(1) 品种少、更新换代慢 由于我国新领域精细化工起步晚,一些行业发展较快,已达到世界先进水平,某些产品处于领先地位,但一些行业存在品种少、更新换代慢的问题。例如饲料工业中的氨基酸、维生素类产品,食品添加剂中的黄原胶, β -胡萝卜素,胶粘剂中汽车行业用胶。再如表面活性剂,目前世界上每年有 100 多个新品种投入市场,而我国产品总数仅为 700~800 种。

(2) 产量及工业规模小 例如纤维素酯类,我国目前生产能力仅为 5000~6000t/a,主要品种中的丁酯酸纤维素尚未大规模生产,丙酯酸纤维素尚属空白,非离子型纤维素还没有工业化生产装置,目前每年生产能力仅为几百吨,远不能满足国内市场需求。

(3) 比例过低或比例失调 由于诸多原因,我国新领域精细化工中一些种类、品种的生产比例过低或失调。例如表面活性剂中的两性表面活性剂仅占 5.4%。又如生物化工中的生物农药,仅井冈霉素一个产品的产量就占了生物农药的 40%。在纤维素衍生物生产方面,离子型纤维素生产能力 28000t/a,生产品种 40 多个。而非离子型纤维素仅 6 个品种,生产能力仅 600 吨/年。

(4) 产品高、精、尖化 精细化工的高技术密集度决定了精细化工产品不仅开发周期越来越长,资金投入越来越高,同时产品高精尖化越来越突出。我国由于底子薄、投入少,因此许多产品高、精、尖化工业生产能力强。例如,油田化学品中技术含量高的产品仍处于实验阶段;胶粘剂中高、精、尖产品相对比较少。

(5) 改进生产工艺,采用新技术,注意环保问题。

除上述五个方面外,就其整个领域来说,还需解决以下几个方面的问题:

(1) 提高科研创新能力,减少低水平重复和仿制。

(2) 加强实验室和工程放大的结合,促进科技成果的工业化,降低成本。

(3) 扩大产品应用范围,技术服务,注意市场导向及售后服务。

(4) 加强行业学会的联系及产业学会的建立,以适应新领域精细化工发展的需要。

参 考 文 献

- (1) 程倡柏,胡家振等编译.精细化工产品的合成及应用.大连:大连理工大学出版社,1987
- (2) 徐以俊,吕启东主编.石油化工关联行业概览.上海:上海科学普及出版社,1992
- (3) 中国石化总公司精细化工会议论文集(一),1994

第二章 工业表面活性剂

2.1 概 述

2.1.1 工业表面活性剂的定义及其结构特点和分类

2.1.1.1 定义

我们知道,当液体与空气接触时,液体内部分子对液体表面层的吸引力大于空气对液体表面层的吸引力,因此液体表面就产生向内聚集呈球型的现象,液体保持这种现象的力称为表面张力。倘若把空气换成某种固体或某种液体,则同样会存在有表面张力。至于此种张力会引起液面发生什么样的现象,那就要取决于两相的性质等诸多因素。我们把液-液、液-固、液-气间所有张力总称为界面张力。

原则上讲,凡能降低表面张力的物质都具有表面活性,其中能显著降低溶剂(一般指水)表面张力和液-液界面张力,而且具有一定性质、结构和吸附性能的物质称为表面活性剂。显然降低表面张力是表面活性剂的先决条件。而有一定的结构和吸附性质是它的必然条件。后者则是表面活性剂能在不同工业领域应用的基础。对此在本书后面各章分类论述中我们将从中可以明显看出。

人们利用表面活性剂多种多样的理化性能,把它应用于家用化学品,个人保护用品及工业生产中。在工业生产中主要是用在食品、医药、农药、化学工业、粘合剂、选矿、油田化学品、造纸、皮革、感光材料等领域。根据所起作用称之为精炼剂、洗净剂、乳化剂、抗静电剂等等。我们把这些用于工业生产中不同剂型的表面活性剂统称为工业表面活性剂。

随着工业的发展,工业表面活性剂使用越来越多。一些发达国家的工业表面活性剂产量已占整个表面活性剂总产量的一半以上。

2.1.1.2 结构特点及分类

不管用于何种范围的表面活性剂,其分子结构都由极性的亲水基和非极性的亲油基(或称为疏水基、憎水基)两部分组成。表面活性剂分子的亲油基一般是由长链烃基构成,这些烃基结构上差别比较小,常包括下列结构:

- (1) 直链烷烃 ($C_8 \sim C_{12}$);
- (2) 支链烷烃 ($C_8 \sim C_{20}$);
- (3) 烷基苯基 (烷基碳原子数在 8~16);
- (4) 烷基萘基 (烷基碳原子数在 3 以上, 烷基数目为 2, 即二烷基萘);
- (5) 松香衍生物;
- (6) 高相对分子质量聚氧丙烯基;
- (7) 长链全氟(或氟代)烷基;
- (8) 全氟聚氧丙烯基 (相对分子质量低);
- (9) 硅氧烷基等。

亲水基团种类繁多,差别较大,这是不同表面活性剂在性质上差异的主要原因。当然烃

基大小、类别、形状也造成不同表面活性剂性质差异，但影响比前者小的多。因而表面活性剂的分类一般是以亲水基团的结构为依据，即按表面活性剂溶于水时的离子类型分类的。有时根据用途也可按剂型分类。

表面活性剂溶于水时，凡能离解成离子的称为离子型表面活性剂，凡不能离解成离子的称为非离子表面活性剂。而离子型表面活性剂，又按其水中生成的表面活性离子种类分为阴离子表面活性剂、阳离子表面活性剂、两性表面活性剂。在上述的分类中，每大类按亲水基结构的差别又分若干小类。

表 2-1 所示为工业表面活性剂以亲水基结构为依据的分类情况。

表 2-1 表面活性剂的分类 (以亲水基团结构为分类依据)

类 型	名 称		结 构
阴离子表面活性剂	羧酸盐		$R-COO^-Na^+ (K^+, NH_4^+)$
	硫酸酯盐		$R-OSO_3Na^+ (K^+, NH_4^+)$
	磺酸盐	烷基苯磺酸盐	$R-\text{C}_6\text{H}_4-SO_3Na$
		烷基萘磺酸盐	$R-\text{C}_{10}\text{H}_7-SO_3Na$
	磷酸酯盐	磷酸双酯盐	$\begin{array}{c} RO \quad O \\ \diagdown \quad / \\ P \\ / \quad \backslash \\ RO \quad OM \end{array}$
		磷酸单酯盐	$\begin{array}{c} RO \quad O \\ \diagdown \quad / \\ P \\ / \quad \backslash \\ MO \quad OM \end{array}$
阳离子表面活性剂	伯胺盐		$R-NH_2^+ \cdot HCl^-$
	仲胺盐		$R-NHCH_3^+ \cdot HCl^-$
	叔胺盐		$R-N^+(CH_3)_2 \cdot HCl^-$
	季铵盐	烷基三甲基氯化铵	$R-N^+(CH_3)_3 \cdot HCl^-$
		烷基二甲基苄基氯化铵	$R-N^+(CH_3)_2CH_2-\text{C}_6\text{H}_4-Cl^-$
		烷基吡啶	$R-N^+(\text{C}_5\text{H}_5) Cl^- (Br^-)$
两性表面活性剂	氨基酸型		$R-NHCH_2CH_2COOH$
	甜菜碱型		$R-N^+(CH_3)_2CH_2COO^-$
	两性咪唑啉型		$\begin{array}{c} N \\ \\ R-C-N-CH_2CH_2OH \\ \\ CH_2COO^- \end{array}$
	卵磷脂类		天然磷酸酯
非离子表面活性剂	聚氧乙烯型	脂肪醇聚氧乙烯醚	$RO-(CH_2CH_2O)_nH$
		烷基酚聚氧乙烯醚	$R-\text{C}_6\text{H}_4-O-(CH_2CH_2O)_nH$

续表

类 型	名 称		结 构
非离子 表面活 性 剂	聚氧乙烯型	脂肪酸聚氧乙烯酯	$\text{RCOO}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$
		聚氧乙烯烷基胺	$\text{R}-\text{N} \begin{array}{l} \text{CH}_2\text{CH}_2-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n \\ \text{CH}_2\text{CH}_2-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n \end{array}$
		聚氧乙烯烷基醇酰胺	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{N} \end{array} \begin{array}{l} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} \\ (\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{CH}_2\text{OH} \end{array}$
	多元醇脂 肪酯型	甘油脂肪酸酯(单酯、双酯)	$\text{RCOOCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$
		季戊四醇酯脂肪酸酯	$\text{RCOOCH}_2\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})_3$
		山梨醇脂脂肪酸酯	$\text{RCOO}(\text{C}_6\text{H}_6)(\text{OH})_5$
		失水山梨醇脂脂肪酸酯	$\text{RCOO}(\text{C}_6\text{H}_6)\text{O}(\text{OH})_3$
		聚氧乙烯失水山梨醇脂脂肪酸酯	$\text{RCOOC}_6\text{H}_6\text{O}_4(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_x\text{H}$ $(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_y\text{H}(\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O})_z\text{H}$
		蔗糖脂脂肪酸酯(蔗糖酯)	$\text{RCOOC}_{12}\text{H}_{21}\text{O}_{10}$
	烷基醇酰胺型		$\text{RCON} \begin{array}{l} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} \\ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} \end{array}$
其它特 殊类型	氟表面活性剂		碳氢链中氢原子被氟原子取代
	硅表面活性剂		亲油基为硅氧烷链, 亲水基为聚氧乙烯链、羧基、酮基等极性基团
	天然高分子 表面活性剂	藻朊酸钠、果胶酸钠、蜂蜡、 各种淀粉、羊毛脂	
	生物表面 活性剂	糖脂系、酰基肽系、脂肪酸系、磷脂系生 物表面活性剂 结合有多糖、蛋白质和脂类的高分子生 物表面活性剂	
	反应型表 面活性剂	烷基、芳基磺化琥珀酸钠型	
	分解型表 面活性剂	酚醛分解性物质	

上述分类法为一般常用的分类法。但对于工业表面活性剂, 也常常按照工业用途, 以剂型分类, 如精炼剂、乳化剂、洗涤剂、消泡剂等。每种剂型中又包括多种不同结构类型的表面活性剂, 例如工业清洗所用的洗净剂就包括阴离子型、阳离子型、非离子型、两性表面活性剂四种类别。

2.1.2 工业表面活性剂的活性原理及活性作用

2.1.2.1 活性原理

当表面活性剂溶于水时, 其亲水基与水相吸引而溶于水, 亲油基与水相斥而离开水, 结果表面活性剂分子(或离子)吸附在两相界面上, 使两相间界面张力降低。它们在界面上吸附的多, 界面张力下降的越大。在一定温度和压力下, 界面上吸附量随溶液浓度增大而增

多。但当浓度达到和超过一定值后，吸附量不再增加。理论和实践均表明，这些过多的表面活性剂在溶液内不是杂乱无章的，而是在溶液中有规律地形成缔合体，该缔合体称为胶束 (Micelle)。

表面活性剂在溶液中形成胶束的最低浓度称为临界胶束浓度 (CMC)。低于此浓度时，

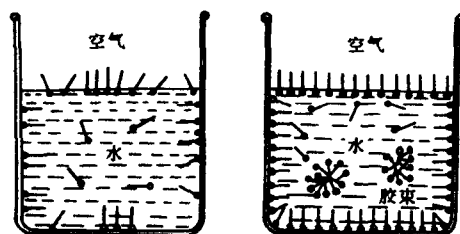


图 2-1 表面活性剂在水溶液界面上的活动状态

左图为临界胶束浓度以下的表面活性剂水溶液；
右图为临界胶束浓度以上的表面活性剂水溶液

表面活性剂以单分子形式存在于溶液中，高于此浓度时，它们以单体和胶束的动态平衡状态存在于溶液中。当表面活性剂水溶液的浓度达到 CMC 值后，再加入表面活性剂，其单体分子浓度不再增加，而只能增加胶束数量。这种表面活性剂随浓度变化以及表面活性剂在水溶液表面的活动关系，参见图 2-1。

这里需要强调说明的是不同的表面活性剂各自有其临界胶束浓度的特征值。

用扩散法和光散射法对胶束研究证实：溶液中表面活性剂浓度在 CMC 以上不太高范围内，胶束大都为球型，呈非晶态结构，胶束小 ($0.05\mu\text{m} \sim 0.1\mu\text{m}$)，胶束溶液是透明的。一般胶束的大小是以聚集数来表示，而聚集数是指构成胶束的分子单体数目。表 2-2 列出了烷基链为十二烷基，亲水基为各种不同基团的一些表面活性剂的临界胶束浓度、胶束量和聚集数。

表 2-2 亲油基为十二烷基的表面活性剂的 CMC、胶束量和聚集数

表面活性剂	CMC/mol/L	胶束量	聚集数
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{SO}_4\text{Na}$	0.0081	18000	62
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Br}$	0.0144	15000	52
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{COOK}$	0.0125	11900	50
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{SO}_3\text{Na}$	0.010	14700	54
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{NH}_2\text{HCl}$	0.014	12300	56
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{NC}_3\text{H}_5\text{Br}$	0.016	17700	54
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{O}$	0.00021	17300	76
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_6\text{OH}$	0.000087	180000	400

表中的聚集数可采用光散射法、x-衍射法、扩散法、渗透法和超离心法等进行测定。CMC 可通过电导法、表面张力法、染料法及光散射法等测定。

表面活性剂在界面的吸附可以分为气-液、液-液界面吸附和液固界面的吸附。气-液、液-液界面的吸附是正吸附 (即界面层浓度高于溶液整体浓度)，其结果是降低溶剂 (主要是水) 的表面张力。吸附量与表面张力降低之间的关系 (对于非离子表面活性剂) 可用吉布斯 (Gibbs) 等温吸附式表示。而对于离子型表面活性剂，考虑到正负离子的影响，采用吉布斯修正公式。

在表面活性剂的实际应用过程中，常采用多组分体系。此时吸附不仅界面层分子排列有很大差异，而且吸附膜往往呈多层状，情况要复杂得多。

表面活性剂在液-固界面上的吸附，就是表面活性剂分子或离子自溶液中迁至固-液界面，并在界面富集的过程。表面活性剂在液-固界面的吸附可用简单的实验证实：将一块完全被水润湿的光洁的玻璃片浸入阳离子表面活性剂溶液。取出后发现其已丧失被水完全润湿的能力。这是因为玻璃表面已形成界面定向排列的阳离子吸附层。更多的研究表明，这种液