

精细化工

易/小/虹 熊/秀/芳 主编



武汉大学出版社

(鄂)新登字 09 号

图书在版编目(CIP)数据

精细化工/易小虹,熊秀芳主编

——武汉:武汉大学出版社,1994.12

ISBN 7-307-00635-9

I. 精…

I. ①易…②熊…

Ⅲ. ①化学工业—表面活性剂 ②化学工业—香料
③化学工业—化妆品 ④化学工业—塑料助剂
⑤化学工业—染料。

IV. TQ

武汉大学出版社出版发行

(430070 武昌 珞珈山)

湖北富民装璜印刷有限公司印刷

1994年12月第1版 1994年12月第1次印刷

开本:850×1168毫米 1/32 印张:11.25

字数:289千字 印数:1—2000

ISBN 7-307-00635-9/TQ·3 定价:9.80元

目 录

第一章 精细化工概述	(1)
第一节 精细化工概念.....	(1)
第二节 精细化工的范畴.....	(2)
第三节 精细化学品的特点.....	(6)
第四节 精细化工产品的开发和研制.....	(8)
第五节 精细化工的作用及发展趋势	(11)
第二章 表面活性剂	(13)
第一节 概述	(13)
第二节 表面活性剂的结构及性能	(15)
第三节 表面活性剂的应用原理	(19)
第四节 表面活性剂的分类	(22)
第五节 表面活性剂亲水亲油平衡值	(26)
第六节 表面活性剂的应用	(29)
第三章 香料	(42)
第一节 概述	(42)

第二节	天然香料	(45)
第三节	合成香料	(49)
第四节	香精	(60)
第四章	化妆品	(69)
第一节	化妆品的概述	(69)
第二节	皮肤用化妆品	(72)
第三节	美容用化妆品	(87)
第四节	毛发用化妆品	(94)
第五节	牙齿清洁剂	(99)
第五章	食品添加剂	(104)
第一节	概述	(104)
第二节	防腐剂、杀菌剂	(110)
第三节	抗氧化剂	(119)
第四节	食用色素及食用香料	(127)
第五节	营养强化剂	(141)
第六节	乳化剂、增稠剂	(147)
第七节	调味剂	(153)
第八节	其他食品添加剂	(160)
第六章	饲料添加剂	(163)
第一节	概述	(163)
第二节	主要的饲料添加剂	(167)
第七章	塑料助剂	(189)
第一节	概述	(189)
第二节	增塑剂	(195)
第三节	稳定剂	(210)

第四节	其他助剂	·····	(228)
第八章	橡胶助剂	·····	(239)
第一节	概述	·····	(239)
第二节	硫化剂、硫化促进剂及其助剂	·····	(244)
第三节	防老剂	·····	(258)
第四节	其他橡胶助剂	·····	(267)
第九章	粘合剂	·····	(269)
第一节	概述	·····	(269)
第二节	胶接理论	·····	(272)
第三节	粘合剂的组成及其性能指标	·····	(276)
第四节	热固性树脂粘合剂	·····	(279)
第五节	热塑性树脂粘合剂	·····	(287)
第六节	橡胶粘合剂	·····	(290)
第十章	染料	·····	(295)
第一节	概述	·····	(295)
第二节	合成染料的结构及性能	·····	(303)
第三节	常见合成染料	·····	(308)
第十一章	印刷油墨	·····	(338)
第一节	概述	·····	(338)
第二节	油墨连结料	·····	(342)
第三节	辅助料	·····	(345)
第四节	油墨原料及助剂的制备	·····	(349)

第一章 精细化工概述

[教学目的]

1. 明确精细化工及精细化学品的概念。
2. 掌握精细化工产品及其特点,重点理解精细化工产品的功能性或高技术密集性及其与其它特性之间的关系。
3. 熟悉精细化工的范畴,主要了解我国对精细化工的分类情况。
4. 弄清精细化工新产品的开发过程及方法。
5. 了解国内外精细化工的发展趋势及其在国民经济中的重要地位。

第一节 精细化工概念

“精细化工”即精细化学品工业,是在传统的染料、医药、香料等工业基础上建立和发展起来的一个化学工业的重要分支。随着社会分工越来越细,化工产品越来越趋向于专门单一化,精细化工

的范畴也越来越大。因此,对精细化工这一名称有着许多不同的见解。日本是最早提出精细化工概念的国家,并将它列入了本国化工发展的重点,它们对精细化工的定义是:凡是具有专门功能,研究、开发、制造及应用技术密度高,配方技术能决定产品的性能,附加值高、收益大,小批量、多品种的化工商品称为精细化学品。而从事精细化学品生产的工业称为精细化学品工业,简称精细化工。化工界提出的精细化工概念不仅提出了精细化工的范畴,同时指明了精细化工最基本的特征。1974年美国的克兰(C. H. Kline)博士从商品分类学的观点,从“质”和“量”的角度对化工产品进行分类:

(1)通用化学品:指大量生产的非差别性制品,如化肥、硫酸、烧碱、通用塑料等。

(2)拟通用化学品(半通用化学品):指大量生产的差别性制品,如炭黑、火药、合成纤维等。

(3)精细化学品:指少量生产的非差别性制品,如染料、颜料、医药和农药的原药。

(4)专用化学品:指少量生产的差别性制品,如医药、农药、感光材料和调合香料等。

按此分类法,我们通常所指的精细化工包含上述的第(3)、(4)两类商品。实际上国外对“精细化学品”与“专用化学品”这两个词一般通用。我国化工界对精细化工也提出不少见解,其中最明确的定义是: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、高纯度的化学品称为精细化学品。

第二节 精细化工的范畴

精细化工作为一个独立的化学工业,于60年代首先在日本建立,并随之确定了以精细化工为主导的化学工业发展方向。1965年日本提出了精细化工所涉及到的17个行业,到1984年列入日

本《精细化工年鉴》的有 35 类,它们是: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、合成洗涤剂及肥皂、印刷用油墨、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、石油添加剂、食品添加剂、兽药和饲料添加剂、纸浆和纸化学品、金属表面处理剂、塑料助剂、汽车用化学品、芳香除臭剂、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、生命体化学品和生化酶。通过这三十五类产品,我们可以了解到精细化工的大致范畴,但是,由于各国工业发展水平和工业布局不一样,因此,对精细化工所涉及的行业有所不同。我国化工部结合国内精细化工发展的水平,于 1986 年对精细化工产品进行了分类,提出了精细化工产品为 11 类,具体分类方法如下:

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;
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. 胶粘剂;
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)。

其中催化剂和各种助剂,包括以下内容:

(1) 催化剂:炼油用、石油化工用、有机化工用、合成氨用、硫酸用、环保用催化剂、其他催化剂;

(2) 印染助剂:柔软剂、匀染剂、分散剂、抗静电剂、纤维用阻燃

剂等；

(3)塑料助剂：增塑剂、稳定剂、发泡剂、塑料用阻燃剂；

(4)橡胶助剂：促进剂、防老剂、塑解剂、再生胶活化剂等；

(5)水处理剂：水质稳定剂、缓蚀剂、软水剂、杀菌灭藻剂、絮凝剂等；

(6)纤维抽丝用油剂：涤纶长丝用、短丝用、锦纶用、腈纶用、丙纶用、维纶用、玻璃丝用油剂等；

(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)高分子聚合物添加剂：引发剂、阻聚剂、终止剂、调节剂、活化剂等；

(9)表面活性剂：除家用洗涤剂以外的阳性、阴性、中性和非离子型表面活性剂；

(10)皮革助剂：合成鞣剂、涂饰剂、加脂剂、光亮剂、软皮油等；

(11)农药用助剂：乳化剂、增效剂等；

(12)油田用化学品：油田用破乳剂、钻井防塌剂、泥浆用助剂、防蜡的降粘剂等；

(13)混凝土用添加剂：减水剂、防水剂、脱模剂、泡沫剂(加气混凝土用)、嵌缝油膏等；

(14)机械、冶金用助剂：防锈剂、清洁剂、电镀用助剂、各种焊接用助剂、渗炭剂、汽车等机动车用防冻剂等；

(15)油品用添加剂：防水、增粘、耐高温等种类，汽油抗震、液压传动、变压器油、刹车油添加剂等；

(16)炭黑：(橡胶制品的补强剂)高耐磨、半补强、色素炭黑、乙炔炭黑等；

(17)吸附剂：稀土分子筛系列、氧化铝系列、二氧化硅系列、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 试剂等高纯物和高纯气体)：显像管用碳酸钾、氟化剂、助焊剂、石墨乳

等；

(19)纸张用添加剂：增白剂、补强剂、防水剂、填充剂等；

(20)其它助剂：玻璃防霉(发花)剂、乳胶凝固剂等。

这种分类方法实际上还是未能摆脱过去我国传统的工业布局和管理方法，过于集中，未能体现精细化工本身的特点，特别是第9类催化剂和各种助剂所包含的品种约20种不同类型的产品，几乎覆盖了我国绝大多数工业。因此，国内有关人士提出了将精细化工产品分为下列18类，它们是：

1. 医药和兽药；
2. 农药；
3. 粘合剂；
4. 涂料；
5. 染料和颜料；
6. 表面活性剂和合成洗涤剂；
7. 塑料、合成纤维和橡胶用助剂；
8. 香料；
9. 感光材料；
10. 试剂和高纯物；
11. 食品和饲料添加剂；
12. 石油用化学品；
13. 造纸用化学品；
14. 功能高分子材料；
15. 化妆品；
16. 催化剂；
17. 生化酶；
18. 无机精细化学品。

这种分类方法基本体现了我国精细化工发展水平和发展方向，同时也比较简捷、实用。

第三节 精细化学品的特点

精细化学品的特点与定义密切相关,虽然国内外对精细化学品的定义有着不同的见解,但是可以说大家在这些方面基本达到了共识,即精细化学品具有:①特定的功能;②小批量、多品种;③高技术密集型;④较强的技术和市场垄断性。这四个方面的特点就构成了精细化学品本身的特点。

1. 具有特定功能

特定功能应该是精细化学品最重要的特性。它是精细化学品与其它通用化学品最本质的区别,这种特定功能性主要表现在两个方面,一是产品本身具有特定功能。例如化妆品中香波用于洗头,面膜用于面表皮的美容,而医药中的某药也只在某一病例上有效。利血平只能用于降低血压,敌鼠钠盐只用于灭鼠而不能作他用。二是能赋予产品特定功能,并且在某产品中只需加入极少量就能起到改善或提高产品质量的效果,充分显示其功能性。如表面活性剂中某些具有特定功能的物质—发泡剂,能使洗衣粉、香波泡沫丰富,且又不引起对皮肤的刺激;也可用于浮选矿物时作发泡剂。匀染剂可使染料在染色时色泽均匀。精细化学品的特定功能也使得产品本身使用对象比较狭窄,专用性强,而通用性弱,这种较强的专用性可根据各种不同用户的特殊要求及时调整产品配方、改进工艺技术来实现。从而提高产品在市场上的竞争能力。

2. 小批量、多品种

精细化学品的特定功能也就决定了其产品多数是小批量、且多品种的特点,因为精细化学品直接作为商品的使用量或在赋予某一产品特殊功能时的用量一般都很小,如在食品中添加色素,只需 ppm 级,但能有效的改善食物的外观,以增进食欲,促进产品的销售。因此,精细化工产品产量从几百千克到几吨至多上千吨。由

于各种商品性能要求不一样,因而其品种也就众多。例如,在非食品中使用的色素与食品中使用的色素要求不一样。同是色素,有的要求耐酸,有的则要耐碱;或在水中溶解,或不溶于水;或耐光、耐热等。又如同为表面活性剂,使用对象不一样,品种性能也不一样,有时甚至性能完全相反。在食品中的表面活性剂应为无毒无害品种,而在杀虫剂中则要求表面活性剂有一定的驱杀能力。有的表面活性剂可作为起泡剂、乳化剂,而另一些表面活性剂则是消泡剂和破乳剂。目前,国外表面活性剂的品种达 5000 多种,在法国仅发用化妆品就达 2000 多种牌号;德国拜尔公司一个厂生产的染料就有 1600 多个牌号。精细化学品品种的多少已是衡量一个国家精细化工发展水平的一个重要标志。

3. 高技术密集型

在寻找用量少、功能性强的产品过程中,必须从几十个甚至几千个化学结构的化学物中进行筛选,其原因在于目前对于千变万化的应用性能要求还缺乏完整的结构与性能关系方面的理论指导,这不仅需要动员大量的人力物力,而且寻找筛选成功的可能性也很小。据报导,在染料的专利开发中,成功率常在 0.1%~0.2% 左右,美国、日本等在医药开发的成功率为万分之一左右。而开发一个项目投资是巨大的,周期也很长。例如开发一种新药需 5~10 年的时间,其总投资可达 2 千万美元左右。一般精细化工产品的投资也要占年销售额的 6%~7%。在生产上,精细化工产品工艺流程长,单元反应多,中间过程检测要求严格也是技术集中的又一体现,这更导致了新产品开发的难度,同时在产品分离提纯方面也需大量采用先进的仪器和设备。

人们将各种工业技术密集度作了比较,认为化学工业是高技术密集指数工业,而精细化工又是化学工业中的高技术密集指数工业。若以机械制造业技术密集指数为 100,则化学工业为 284,精细化工中医药、油脂和饲料分别为 340 和 279。

4. 技术和市场垄断性强

精细化工高技术密集度,较高的投入使其开发研制显得特别重要,而一旦开发成功所带来的经济效益也是可观的。同时,也决定了其商品技术上垄断和市场垄断的特性,各国对精细化工产品的开发研制、生产过程、工艺配方均实行严格的保密,并通过专利使自己的垄断地位得以巩固。

在上述精细化学品四个特点中,最重要的特点是精细化工产品的特定功能性和高技术密集性。因为这两个特点可以决定其它的特点,它是区别一般化工产品与精细化工产品的重要标志。在生产过程中采取多用途、多功能的生产装置,生产的产品多品种、小批量,在生产和销售过程中的技术垄断和市场垄断等一系列的商品性能都是这两个特性的具体表现。

第四节 精细化工产品的开发和研制

新产品开发是指在一定范围内(世界、国家、地区)第一次生产或销售的产品,这种新产品的开发是前人未有实现过的具有完全的新原理、新结构、新技术及新的物理化学特征和新的使用特征;也可能是基本原理不变、部分地采用新技术、新的分子结构,从而使其产品的功能或经济指标明显提高的新产品;还可以是对老产品进行技术改造后,使其在各方面有一定提高。

精细化工产品的开发与一般产品的开发基本相似。一般包括几个方面:开发组织准备阶段、拟订开发方案、产品研制试验、产品试应用和鉴定及产品推广使用等。

下面以寻找适合于儿童使用的对眼睛无刺激作用的洗发香波为例,说明精细化工产品的开发过程。

一、新产品开发的组织准备阶段

这个阶段包括新产品开发的设想、市场调查和预测、技术调查

和预测。

新产品开发的设想主要来自于用户、企业管理销售人员以及专业人员的科研和掌握的技术动态及发展方向。例如：通过调查和使用了解到洗头香波对眼睛的刺激作用较大，儿童使用时又往往容易浸入眼中，因此一般洗头香波不适宜儿童洗头之用，那么能否研制开发一种对眼无刺激作用的洗头香波呢？有了开发新产品的设想，还必须作市场调查和预测，弄清市场上有否同类产品，这类产品的销路如何，如果已有同类产品，那么它们实际效果如何？同时对产品价格、数量进行了解。若经过市场调查发现市场上尚无适合儿童使用的对眼无刺激作用的产品（或有少量产品，但效果并不明显），认为有开发的价值，则需作技术方面调查。通过了解洗发香波对眼的刺激作用是由于其主要成分十二烷基磺酸钠所引起，该表面活性物在产品中主要起着去污、起泡等作用，这时技术调查的重点是寻找能取代十二烷基磺酸钠的物质，可通过国内外各种信息资料，收集与将要开发新产品有关的资料，还可通过查阅文献与专利等，从中可减去许多不必要的重复劳动，并避免在低水平上重复的劳动。

通过调查得知某些仿天然表面活性剂对皮肤刺激作用较小，并了解到月桂基肌氨酸钠代替十二烷基磺酸钠会有比较好的效果，对眼的刺激作用很小。这时技术调查的重点转向对月桂基肌氨酸钠资料的收集，包括该物质原料情况、来源、合成工艺、产品配方等。经过收集整理，则可进入拟订出新产品的开发方案。

二、拟定产品的开发方案

这阶段重点是对月桂基肌氨酸钠及配制的儿童洗发香波在技术、经济上的可行性进行论证，拟定产品原料、合成工艺及配方的选择方案。

三、新产品研制试验

新产品研制要经过小试、中试和正式生产这三个过程。

1. 小试：小试宜采用纯度高的试剂(如化学纯)和适当的用量以保证在试验过程中的成功率和产品回收率，得到最佳值的实验效果。若经过小试成功地合成了月桂肌基氨基酸钠，还须对产品作毒性试验及化学质量分析，以确定产品是否无毒，产品是否符合质量要求，是否与国外报导的相同。

2. 中试：中试即中间厂试验，要使小试成功的产品应用到实际生产中，一般必须进行中试，它是过渡到实际生产中不可缺少的重要阶段。每一级放大都伴随有技术质量上的差异，甚至一些参数也得另作调整。一般中试规模为实际生产的 $1/10 \sim 1/50$ ，在某些特定情况下可为 $1/100 \sim 1/200$ ，并且各个化工单元的放大倍数也不一样。

在放大生产中，放大方法是很重要的，通常有经验放大法、部分分解法和数学模拟放大法。

同时经中试合成了月桂肌基氨基酸钠以后，还要将其配制成几种不同含量的洗发香波，看是否能取代十二烷基磺酸钠，是否有相似的去污作用，同时对眼睛又无刺激。经过反复试验后才能得到适用于儿童使用的无刺激香波。

四、新产品的应用和鉴定

新产品的应用是通过用户对产品质量、性能进行鉴定的有效方法。也可通过用户的使用，不断提高完善产品性能，从而进一步向社会推广。

鉴定是对新产品进行技术、经济、效益的评价。通过鉴定就可得到社会公认，并可通过市场进行正式销售。

新产品鉴定过程包括鉴定资料的准备，鉴定会的筹备及鉴定会，其中关键是对鉴定会资料的准备。这些资料通常包括小试报

告、中试报告、应用报告、环保监测站和防疫站对三废治理验收报告及毒性报告。

五、新产品的推广应用

新产品推广应用是产品得到社会承认,达到其经济效益不可忽略的重要一步,在推广应用中主要抓住三个环节,即①销前的宣传和广告工作;②确实做好销售服务工作;③认真对待售后服务工作。

第五节 精细化工的作用及发展趋势

精细化工从它诞生之日起,就显示出了强大的生命力,不仅自身得到了高速发展,同时还紧跟着其它工业,为这些工业提供了各种助剂,赋予或增强了这些产品各种功能,促进了这些工业的发展。

精细化工在国民经济中的重要地位日显突出,精细化工产品的产值在化工总产值中所占的比例越来越大。日本1979年精细化工产值占化工总产值40%;而到1985年精细化工产值提高到58%左右;1987年感光材料、医药年增长率分别为12%和9.1%,而有机化工产品、塑料年增长率仅为5.8%和6.4%。具有传统精细化工产品的德国,目前精细化工产品产值占化工产品总产值的53%。美国在开发石油化工的同时,发展了精细化工,1985年精细化工产值为化工总产值的55%。有的发达国家精细化工产值已超过60%。

精细化工产品品种,按不同化学结构估计总数约为3万多种,其中:

医药原药:3500多种;

染料:5200多种;

表面活性剂:5000 多种;
食品添加剂:1200 多种;
合成香料:5000 多种;
兽药与饲料添加剂:500 多种;
合成材料助剂:1000 多种。

目前,精细化工正着力为世界高科技发展服务。面对新技术革命的挑战,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。这些新科技领域都与精细化工有着非常密切的关系。因此,也将有力地推动精细化工的发展。

在精细化工生产技术方面,精细有机合成技术水平不断地得到了提高,并采取了许多先进的合成技术。如:立体定向合成技术、相转移催化技术、固定化酶技术,使精细化工产品的回收率和质量得到了提高,简化了工艺流程。特别是有机电解合成技术大量的应用于精细化学品的合成中,使有机合成技术不但回收率高,而且选择性强,毒性小,防止了环境污染。发酵技术的发展,已应用到抗生素、农用抗生素、食品添加剂、兽药与饲料添加剂和化妆品等许多领域。

我国的精细化工发展水平还比较落后,精细化工的产值占化学工业总产值的 40%左右,与发达的日本、欧美等国还相差甚远。目前我国精细化工总的目标应该是降低能源、原料的消耗、搞好物质的深加工和再利用。研制安全无毒新产品,防止生产过程中的环境污染,保护好环境。集中力量开发国民经济发展中急需的精细化工品种和产品,并注重产品向着纯度高、稳定性好、有效期长、特殊功能突出等方向发展。在精细化工技术方面注意充分利用世界精细化工新的工艺,提高我国精细化工工艺整体操作水平。