

高等 教育 规划 教材

有机精细化学品 及实验

第二版

钟振声 林东恩 主编

UJI JII JINGXI HUAXUEPIN JI SHIYAI



化学工业出版社

本书编写内容包括：表面活性剂、塑料加工助剂、食品添加剂、香料、农药、涂料、胶黏剂、化妆品、洗涤剂、水处理化学品、纳米材料、医药中间体、油田用精细化学品、建筑用化学品、有机发光材料、其他精细化学品等 16 个门类、60 多个不同类型的精细化学品实验及典型的复配产品的制备实验。目的是使学生在掌握化学理论知识、熟悉物质化学结构与性能关系的基础上，获得从事精细化学品技术开发的实验技能以及化学应用的基础。书中收编的实验用原料易得，均经过编者反复实践完成，结果重现性好。

本书可作为高等院校化学、化工及应用化学、精细化工等专业的教材，也可作为精细化工科研、生产人员的参考用书。

图书在版编目 (CIP) 数据

有机精细化学品及实验/钟振声, 林东恩主编. —2 版. —北京: 化学工业出版社, 2012. 7
高等教育规划教材
ISBN 978-7-122-14432-4

I. 有… II. ①钟…②林… III. ①精细加工-化工产品-有机合成-高等学校-教材②精细加工-化工产品-实验-高等学校-教材 IV. TQ072

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2012) 第 112911 号

责任编辑: 何 丽
责任校对: 宋 玮

文字编辑: 李 瑾
装帧设计: 关 飞

出版发行: 化学工业出版社 (北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)
印 装: 三河市延风印装厂
787mm×1092mm 1/16 印张 20½ 字数 537 千字 2012 年 9 月北京第 2 版第 1 次印刷

购书咨询: 010-64518888 (传真: 010-64519686) 售后服务: 010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书, 如有缺损质量问题, 本社销售中心负责调换。

定 价: 38.00 元

版权所有 违者必究

前 言

不知不觉中,《有机精细化学品实验》一书出版发行已经有 15 个年头了。1997 年,蔡干、曾汉维、钟振声三位作者根据多年在精细化学品制备与应用方面的科学研究成果和资料积累,在本课程教学讲义的基础上编写了《有机精细化学品实验》,由化学工业出版社正式出版发行,供全国高等院校作为教材选择使用。第一版出版后受到读者的欢迎,到 2010 年 8 月已经重印 6 次。根据精细化工的发展及教学要求,已经不能满足读者持续的需求,各方面对新版有着迫切的期待。在此背景下,我们启动了本书第二版的编写工作。

精细化学品不但种类繁多,而且更是日新月异,发展非常迅速。从本书第一版出版到现在这短短 15 年间,新技术、新产品不断涌现,精细化学品的门类越来越多,而且很多已经从传统产业升级到高新技术的领域,成为科技产业发展的推动力。一些原来不被认为是精细化学品应用的领域,例如建筑工程、废水处理、电子工业等也异军突起,迅速成长为精细化学品的重要应用范围。为了反映上述新变化,本书第二版的编写工作除了对原版做出必要的修改以外,增补的内容主要介绍新技术产品。全书新增水处理化学品、油田化学品、建筑用精细化学品、医药中间体、有机发光材料和纳米材料等六章。同时,为了配合新的教学实验仪器的使用,新编了精密实验仪器使用方法一章,介绍几种电脑操控检测设备的原理和使用方法。第二版新增实验 20 个,使全书实验总数达到 67 个,增加各类学校、各个专业教学实验的选择余地。

由于某些精细化学品的制备需要经过多个步骤和繁复的操作,需要有较长的时间才能完成,与各学校精简学时数的改革方向存在矛盾。作为一种解决方案,本书在实验编写上做了折中,合成实验不追求高产率,通过缩减化学反应时间和简化某些操作步骤来缩短整体实验时间。尽管不完美,但是也还是能总体展现整个制备过程,让学生得到训练。某些特别的试剂、效果特别好的催化剂或专用的实验装置在市场不一定能买到,为此在编写实验操作步骤的时候也做了改动,降低一点效率,尽量改用通常的实验用品替代。作为另外一种解决方案,在实验教学中请教材使用者自行对实验内容作出取舍,或安排开放性、综合性实验,或巧妙穿插在同一课时内安排做两个实验,或安排学生课外科技活动,或集中在以实践教学为主的短学期做实验等,解决课时限制问题。

如果单单作为指导教学实验操作的教材,本书恐怕只需要三分之一的篇幅就足够了,或许还能减轻一点读者购书的负担。但是,作为一种教育理念,作者始终认为授人以“渔”比授人以“鱼”更有意义。做一个课堂实验可能只需要几个小时,指导实验的文字仅仅占用一页纸。然而,课前实验准备和课后撰写实验报告期间,学生需要花时间查阅文献,收集背景资料,学习相关的理论知识才能对学习内容有真正的了解。更进一步,学生在学习期间不但要掌握课堂知识,通过眼前的“考试关”,更要学习科学前沿知识,接触社会工程实际,开阔视野,了解本专业以及相关领域的发展状况,提高自己分析问题和解决问题的能力,提高科学素养,为毕业以后从事专业技术工作或技术管理工作打下坚实基础。为此,编者从第一版开始就有意识把本书编写成为有机精细化学品方面的参考书,腾出相当的篇幅,直接从大量最新的原始科技文献资料中收集信息,在每一章中都简要介绍该类精细化学品的分类、特性、功能、制备方法、典型产品及应用等方面的内容,力图让学生在课余时间通过阅读本书增加信息量,扩大知识面。如果读者能够从中了解到精细化学品的历史、现状和进展,那我

们的目的就达到了。

我们要向本书第一版的编者蔡干教授和曾汉维教授致意。由于年事的原因，两位老教授已经离开教学岗位很多年了，但是他们的学术思想以及对本书编写的贡献是不随时间而磨灭的。

我们要向本书中引用到的科学文献的作者致意。在每一章书前半部分的精细化学品分类、特性、功能、制备方法、典型产品及应用内容介绍中，引用了最近几年公开发表的文献资料，有若干个实验是直接借鉴公开发表的研究论文改编而来的。限于编写教材的简洁性要求，也仅限于教学目的而引用，本书只能在每章书的后面简要列出参考文献的来源信息，没有在每个引用处都一一注明参考文献的出处，请相关文献的作者予以谅解。

感谢华南理工大学化学与化工学院对本书编写的大力支持。学校不但在教材编写方面给予鼓励，而且为本书中各实验的编写和教学验证提供了教学实践的场地和实验经费，使本书的内容得以不断完善。感谢本校有机化学课程教学团队的大力支持。林汉枝、郭世骚、张逸伟和兰州大学谭镇等老师先后参加了本书的编写或实验复核工作，为本书的反应方程式和图表绘制付出了辛勤劳动。感谢化学工业出版社的鼓励和帮助，责任编辑在本书编写过程中提供了很好的指导意见和建议。

不能以时间紧迫为理由，主要是编者的学术水平和文字功底有限，虽然已经三易其稿，书中一定还存在错误和不当之处，敬请读者及时指正，帮助我们不断提高本书的质量，不胜感谢。

编者 钟振声 林东恩
2012年3月于广州华南理工大学

第一版前言

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购买到。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

目 录

第 1 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 2 章 表面活性剂	6
2.1 表面张力与表面活性剂	6
2.2 表面活性剂的应用性能	8
2.3 表面活性剂的分类	9
2.4 表面活性剂的合成	14
实验一 阴离子型表面活性剂 十二醇硫酸钠	17
实验二 非离子型表面活性剂 烷醇酰胺	18
实验三 非离子型表面活性剂 硬脂酸单甘酯	20
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	22
实验五 两性型表面活性剂 十二烷基甜菜碱	23
第 3 章 塑料加工助剂	25
3.1 增塑剂	25
3.2 抗氧剂	26
3.3 热稳定剂	28
3.4 光稳定剂	30
3.5 阻燃剂	34
3.6 发泡剂	35
实验六 增塑剂 邻苯二甲酸二正辛酯	37
实验七 抗氧剂 亚磷酸三苯酯	38
实验八 抗氧剂 二亚磷酸季戊四醇二异癸酯	39
实验九 热稳定剂 二月桂酸二正丁基锡(直接法制备)	41
实验十 辅助抗氧剂 硫代二丙酸二月桂酯	43
实验十一 阻燃剂 四溴双酚 A	45
实验十二 发泡剂 苯磺酰叠氮	45
第 4 章 食品添加剂	48
4.1 食品防腐剂	50
4.2 食品抗氧化剂	52
4.3 调味剂	54
4.4 其他食品添加剂	54
实验十三 食品防腐剂 尼泊金甲酯	55
实验十四 食品防腐剂 丙酸钙	56
实验十五 食品抗氧化剂 丁基羟基茴香醚	56
实验十六 食品抗氧化剂 没食子酸丙酯	57
实验十七 营养强化剂 DL-苏氨酸	58
实验十八 多功能食品添加剂 D-葡萄糖酸- δ -内酯	60
第 5 章 香料	62
5.1 香料及其分类	62
5.2 合成香料	63
5.3 香精	70
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
实验二十一 内酯类香料 香豆素	73
实验二十二 酮类香料 紫罗兰酮	74
实验二十三 醚类香料 新橙花醚(β -萜乙醚)	76
实验二十四 从植物中提取天然香料	77
第 6 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
实验二十六 拟除虫菊酯杀虫剂 炔戊氯菊酯	96
实验二十七 农药增效剂 胡椒基丁醚	99
第 7 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	实验四十五	水解法制备纳米二氧化硅	197
实验二十九	聚乙烯醇-水玻璃内墙涂料	115	实验四十六	自组装法合成聚苯胺纳米材料	199
实验三十	聚乙烯醇缩甲醛外墙涂料	117	实验四十七	微乳液法制备纳米钴蓝颜料	200
第 8 章	胶黏剂	118	第 13 章	医药中间体	203
8.1	概述	118	13.1	常用化学药与对应中间体	203
8.2	胶接原理	119	13.2	抗病毒药物中间体利巴韦林	206
8.3	树脂基胶黏剂	121	13.3	解热镇痛药中间体阿司匹林	210
8.4	橡胶类胶黏剂	124	13.4	合成心血管药的中间体阿替洛尔	211
8.5	其他胶黏剂	125	13.5	合成抗生素的中间体青霉素 G	212
实验三十一	双酚 A 环氧树脂胶黏剂	126	13.6	维生素 C	214
实验三十二	聚丙烯酸酯乳液胶黏剂	128	实验四十八	2-甲基咪唑合成	219
实验三十三	水溶性酚醛树脂胶黏剂	129	实验四十九	利巴韦林合成	220
实验三十四	羧甲基淀粉胶黏剂	131	实验五十	阿司匹林的绿色合成	221
第 9 章	化妆品	133	实验五十一	治疗胃溃疡原料药丙谷胺的合成	223
9.1	皮肤用化妆品	133	实验五十二	多用途中间体聚 N-乙烯吡咯烷酮的合成	225
9.2	毛发用化妆品	141	第 14 章	油田用精细化学品	226
实验三十五	膏霜类护肤化妆品	144	14.1	钻井泥浆处理剂	226
实验三十六	乳液类化妆品 洗面奶	146	14.2	采油用化学剂	229
实验三十七	珠光浆	147	14.3	集输用化学剂	231
实验三十八	冷烫卷发剂 巯基乙酸铵	149	14.4	水质处理用化学剂	233
第 10 章	洗涤剂	151	14.5	提高采收率用的化学剂(三次采油助剂)	234
10.1	洗涤原理	151	实验五十三	杀菌剂十二烷基二甲基苄基氯化铵的制备	239
10.2	洗涤剂的主要成分	151	实验五十四	非离子型聚丙烯酰胺合成	240
10.3	洗涤剂的复配	154	实验五十五	环烷基磺酸盐驱油剂的制备及性能	241
实验三十九	肥皂	155	实验五十六	改性淀粉高效破乳剂制备	242
实验四十	洗涤剂的配制	157	第 15 章	建筑用化学品	244
第 11 章	水处理化学品	160	15.1	混凝土外加剂	244
11.1	水处理化学品的概念及种类	160	15.2	建筑胶	249
11.2	缓蚀剂	161	15.3	自流平材料	253
11.3	阻垢分散剂	163	15.4	喷射混凝土添加剂	256
11.4	杀菌灭藻剂	165	实验五十七	萘系减水剂制备	259
11.5	絮凝剂	169	实验五十八	改性木质素磺酸盐混凝土减水剂	260
11.6	净化剂	172	实验五十九	羧甲基淀粉钠的合成及取代度分析	262
11.7	其他水处理剂	176	实验六十	无溶剂环氧自流平地坪涂料的配制	263
实验四十一	咪唑啉类缓蚀剂	177	第 16 章	有机发光材料	266
实验四十二	羧甲基纤维素	178			
实验四十三	水质稳定剂 羟基亚乙基二膦酸	180			
实验四十四	甲壳多聚糖净水剂	182			
第 12 章	纳米材料	184			
12.1	纳米材料的结构和特性	184			
12.2	纳米材料的一般制备方法	185			
12.3	无机纳米材料	186			
12.4	有机纳米材料	187			
12.5	几种有机纳米材料简介	190			

16.1 有机小分子发光材料	267	18.3 激光粒度及 Zeta 电位分析仪使用	
16.2 有机高分子发光材料	269	简介	291
16.3 金属配合物发光材料	270	附录	294
实验六十一 化学发光物质鲁米诺	273	一、最常用的酸碱试剂和浓溶液	294
实验六十二 芳基草酸酯类化学发光材料的		二、一些酸碱溶液的浓度与密度的关系	295
合成	275	三、溶剂的油/水混溶性次序	304
第 17 章 其他精细化学品	277	四、密度-波美度换算表	305
实验六十三 防水剂 CR	277	五、表面活性剂的临界胶束浓度	
实验六十四 引发剂过氧化环己酮	278	(CMC)	307
实验六十五 固体酒精的配制	280	六、沸腾温度与压力的关系	313
实验六十六 甲基橙的制备	281	七、表面活性剂的克拉夫特点	315
实验六十七 环六次甲基四胺(乌洛托品)的		八、聚氧乙烯非离子型表面活性剂的	
合成	283	浊点	316
第 18 章 常用精密仪器及使用方法	285	九、部分精细化学品的国家标准新旧	
18.1 数字旋转黏度计及其使用方法	285	对照	317
18.2 表面张力仪及使用方法	289	参考文献	320

第 1 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 20 世纪 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、工业抗菌防霉剂等，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,应用技术的研究,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)、黏合剂、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)催化剂及其他用途催化剂。

(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、非离子型和两性离子型表

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、黏度调节添加剂、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至于熔化和烧毁。宇宙飞船、人造卫星、弹道火箭等需有结构胶黏剂才能制造。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做较深入的研究，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, 20 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, 分别在高、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 and 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生产的水平。

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, 胶黏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 2 章 表面活性剂

2.1 表面张力与表面活性剂

表面张力 在液相与其他物相（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 1 cm^2 时，则 $-A = \sigma$ ，式中 σ 是在等温条件下每增加 1 cm^2 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^2 。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。

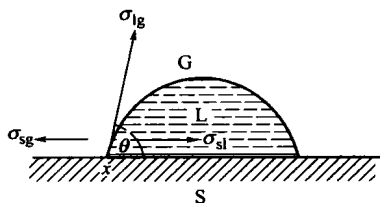


图 2-1 液体的接触角

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

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。

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，是同时含有很强的亲水性和疏水性（或称憎水性、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，需要足够的浓度才有显著降低表面张力的效果。另一些化合物如氯化钠、蔗糖、氨基丙酸之类，整个分子与水发生强烈的溶剂化作用，溶质在溶液表面层的浓度低于在溶液内部的浓度，这种现象则称为负吸附。

临界胶束浓度 表面活性剂水溶液在很低的浓度范围内是以单个有机离子或分子分散的。从某一浓度开始,加入的表面活性剂则以由多个离子或分子缔合而成的胶束分散于水中。表面活性剂开始形成胶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

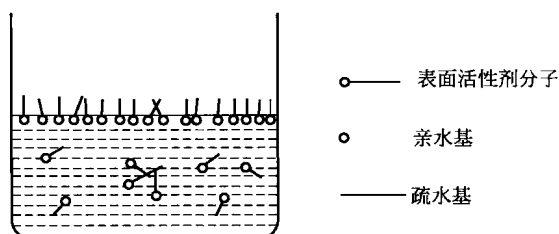


图 2-2 表面活性剂在溶液表面的定向排列和界面吸附

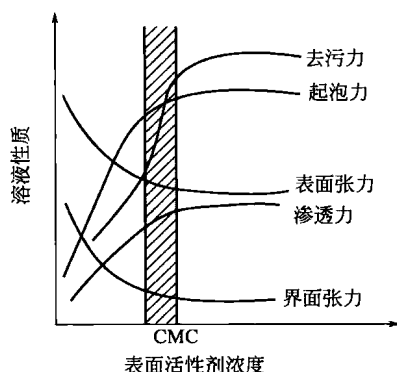


图 2-3 表面活性剂浓度与溶液性质的关系

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 是反映表面活性剂性质的一个重要指标。

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、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/体积),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。

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 ₃ Na		RCOONa	RSO ₃ Na	ROSO ₃ 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),数值为 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,这将在本书第 9 章讨论。HLB 值越大,其水溶性越好。一般情况见表 2-2。

表 2-2 HLB 值与水溶性

HLB	与水混合状态	HLB	与水混合状态
1~4	完全不溶、不分散	8~10	可成稳定的乳状液
3~6	粗粒状分散	10~13	成近乎透明状微乳液
6~8	剧烈搅拌下分散成乳状液	13 以上	透明状分散

在实际应用中,应根据不同的使用场合和不同的体系来选用表面活性剂,而且只有当其

HLB 适当时才有较好的效果。

2.2 表面活性剂的应用性能

表面活性剂因能对两相界面性质产生影响，在实际应用中能显示出各种优异的功能，如乳化、分散、润湿、渗透、起泡、消泡、增溶、去污、柔软、抗静电等。现简要地讨论其中几种应用性能。

乳化 一种液体以微滴状态均匀分散在另一液相所成的物系称为乳（浊）液。分层的液体混合物变成乳液的现象称为乳化。讨论乳化时，通常把不溶于水的有机液体称为“油”，乳液是油分散于水或水分散于油所成的物系，前者称为水包油型乳液，以符号 O/W 表示；后者称为油包水型乳液，以符号 W/O 表示。

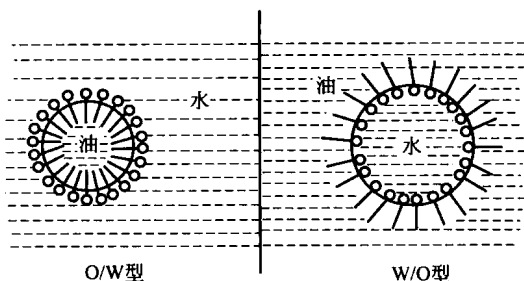


图 2-4 表面活性剂在乳液的液滴表面上的定向排列

通过高速搅拌或超声波振动等外力的作用可使油与水的混合物乳化，此时油的微滴的比表面和表面张力都很大，当外力撤销后，油滴很快就重新聚集而恢复成原来的分层状态。乳化时如有表面活性剂存在则不同，表面活性剂会浓集在油滴表面并定向地排列成单分子膜（图 2-4），降低界面张力而起着稳定乳化状态的作用。乳液的稳定性还与多种因素有关，表面活性剂（与吸附物）的亲水

基水合后产生的双电层，可阻止液体粒子的重新合并；在表面活性剂存在的情况下，吸附在液滴表面的高分子膜因空间阻碍同样可阻止液滴的合并凝聚；此外，溶液的黏度、电解质含量、pH 值、浓度、温度、两相密度差以及搅动情况等也会影响乳液的稳定性。为了获得稳定的乳液，首要的是根据体系内的组成情况选用适当 HLB 值的表面活性剂，使油-水间的界面张力降低至最低值。对此本书将在化妆品部分做进一步的讨论。

乳化可使物料分布均匀并充分地接触，因此在化妆品、洗涤剂、食品、医药、纺织、印染、农药、水性涂料、高分子合成等方面有广泛而重要的应用。

分散 按分散相和分散介质的不同，分散体系有多种类型，见表 2-3 所列。但在表面活性剂的工业应用领域，“分散”常指固体以微粒状态稳定地分散于液体介质的现象。

表 2-3 分散体系的类型

分散介质	分散相		
	气相	液相	固相
气体	/	气溶胶	
		雾	烟
液体	泡沫	乳浊液	悬浊液，胶体溶液

在一般情况下，固体微粒是难以稳定地分散在液体介质中的，因为微粒一旦形成，很快就缔合成较大的粒子。例如，将固体有机物的溶液用不良溶剂稀释，常常只得到沉淀而得不到胶体溶液；当没有表面活性剂或偶联剂存在时，无论怎样将氧化铁粉在介质中研磨，也不能获得作为高效能的记录材料所要求的细小磁粉。

能使固体以悬浮状态稳定地分散在液体介质中的表面活性剂称为分散剂（在染整工业中又称为扩散剂）。如以水为介质时，分散剂首先使其水溶液能充分润湿固体微粒的表面并向

微粒内部孔隙渗透,于是表面活性剂分子吸附在整个微粒表面并采取定向排列,它的亲水基形成双电层(如阴离子型表面活性剂形成水合的有机阴离子与抗衡离子的双电层),使微粒具有水溶性而又难于与带同性电荷的其他微粒缔合。按上述历程,分散剂水溶液破坏了固体微粒的内聚力,使它能稳定地分散在水中。当以油为分散剂,这时它在微粒表面形成具有位阻屏蔽作用的吸附膜,也阻止微粒的缔合。

分散剂在一些工业生产中是不可缺少的助剂,如染色时必须将染料分散,生产涂料和印刷油墨时必须把颜料分散,在制取农药可湿性粉剂、可清除积炭和油泥的内燃机润滑油等产品时也必须使用表面活性剂作分散剂。

增溶 有些物质在水中很难溶解,当添加适当的表面活性剂后就能溶于水中,成为有一定浓度的透明溶液,这种现象称为增溶。增溶用的表面活性剂在溶液中的浓度必须高于临界胶束浓度,难溶物的溶解度随增溶剂浓度的增加而升高。增溶剂在浓度高于CMC时,形成大量的胶束。由于难溶物与胶束内部的疏水基有较大的亲和力,使一定量的难溶物溶入胶束中,形成一个由表面活性剂的亲水基所覆盖的增溶胶束。增溶胶束是水溶性的,而且由于颗粒太小以致不能用肉眼观察到其存在,因此增溶胶束是透明的。

增溶剂能把脂溶性物质制成水剂或水溶性软膏,在医药、化妆品、家用和工业用洗涤剂等工业上有广泛的应用。

表面活性剂的其他应用性能,留待后面有关部分讨论。

表面活性剂的HLB值与应用性能的关系,如图2-5所示。

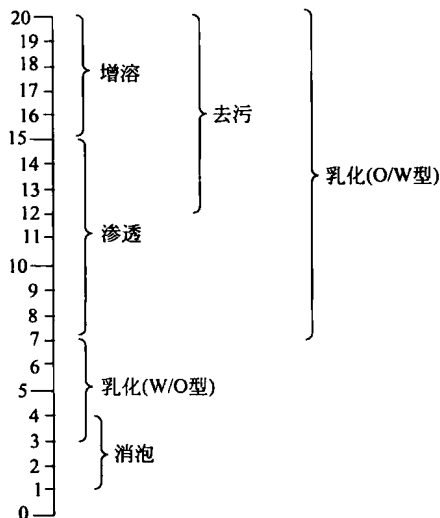


图 2-5 表面活性剂的 HLB 值与性能的关系

2.3 表面活性剂的分类

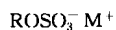
表面活性剂可根据它能否在水中电离生成离子而分为离子型和非离子型表面活性剂,又可按电离后生成的离子对中具有表面活性的是带负电荷、正电荷还是带正、负两种电荷而把离子型表面活性剂进一步分为阴离子型、阳离子型和两性离子型表面活性剂。

2.3.1 阴离子型表面活性剂

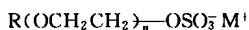
最常见的阴离子型工业用表面活性剂有以下类型。

(1) 脂肪酸盐类(肥皂): $\text{RCOO}^- \text{M}^+$ (M^+ 为金属离子)

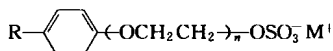
(2) 硫酸酯盐类:



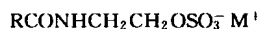
脂肪醇硫酸盐(FAS)



脂肪醇聚氧乙烯醚硫酸盐(AES)

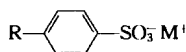


烷基酚聚氧乙烯醚硫酸盐



烷醇酰胺硫酸盐

(3) 磺酸盐类:



烷基苯磺酸盐(LAS)