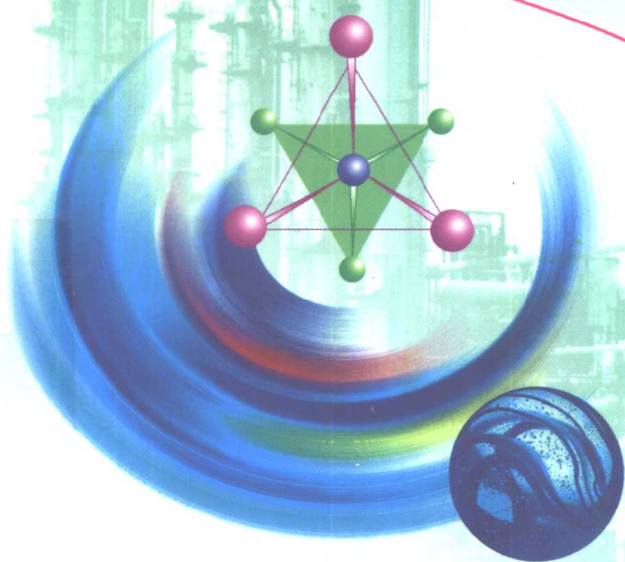


日用化学品化学

——日用化学品配方设计及生产工艺

王慎敏 唐冬雁 主编
乔英杰 强亮生 主审



哈尔滨工业大学出版社

日用化学品化学

——日用化学品配方设计及生产工艺

主 编	王慎敏	唐冬雁
副主编	王正平	金秋云
	刘晓光	李 焱
主 审	乔英杰	强亮生

哈尔滨工业大学出版社

·哈尔滨·

内 容 提 要

日用化学品是一类发展迅速且与人们生活极为贴近的精细化学品。本书系统地介绍了各种日用化学品的配方设计原理、性能特点、制备方法、应用范围、发展趋势、主要生产设备、质量标准 and 检测方法等。全书分为绪论、表面活性剂理论简介、家用洗涤用品、化妆品、香料香精、日用卫生用品、日用化学杂品、日用化学品主要生产设备、主要日用化学品分析检测方法和产品质量标准,共九章。

本书取材新颖,内容丰富、翔实,在保证系统性和知识性的同时,注重理论与实践结合,突出了实用性和趣味性,既可作为高等院校化学、化工类专业本、专科学生的教材,也可作为相关教师的教学参考书,还可作为日用化学品研究、开发、生产人员的工具书。

图书在版编目(CIP)数据

日用化学品化学:日用化学品配方设计及生产工艺/王慎敏主编. —哈尔滨:哈尔滨工业大学出版社,2001.8

ISBN 7-5603-1658-1

I.日... II.王... III.日用化学品-工业化学
IV.TQ072

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2001)第 048829 号

出版发行 哈尔滨工业大学出版社
社 址 哈尔滨市南岗区教化街 21 号 邮编 150006
传 真 0451-6414749
印 刷 肇东粮食印刷厂
开 本 787×1092 1/16 印张 22.5 字数 572 千字
版 次 2001 年 8 月第 1 版 2001 年 8 月第 1 次印刷
书 号 ISBN 7-5603-1658-1/O·122
印 数 1~4 000
定 价 26.80 元

前 言

随着科学的发展、社会的进步和人们生活水平的日益提高,日用化学品作为一类与人们生活极为贴近的精细化学品,已形成一个相对独立的工业门类,并以惊人的速度发展,急需其研制、开发和生产方面的专门人才。因此,在原精细化工专业教学计划中,大都将日用化学品化学列为专业主干课或指定必修课,并按 30~40 学时组织教学。专业调整后,多数高校的精细化工专业改为应用化学专业,亦有一部分按规定合并于化学工程与工艺专业。但无论怎样,日用化学品化学都是其专业必修课或专业主干课中的重要内容(因有些学校未将日用化学品化学单独设课)。加之日用化学品的通用性和广泛性,不少化学化工类专业也将日用化学品化学列为指定必修课或重点选修课。值得指出的是目前国内还没有一本以教材形式出版的日用化学品化学书籍,为了解决教学之急需,我们组织几所高校和科研单位的同志,合编了这本日用化学品化学。

本书的主要特色是将理论与实践有机地融为一体,详细介绍各类日用化学品的配方结构、设计方法和生产工艺。本书取材新颖、内容广泛、循序渐进,有较强的系统性,并在保证科学性的同时,注重理论与实践的结合,突出了实用性和趣味性,既可作为高等院校化学、化工类专业本、专科的教材,亦可作为相关教师的教学参考书,还可作为广大日用化学品研究、开发、生产人员的工具书。

本书由哈尔滨理工大学王慎敏、哈尔滨工业大学唐冬雁主编,哈尔滨工程大学王正平、哈尔滨理工大学金秋云、齐齐哈尔产品质量技术监督检测中心刘晓光、哈尔滨工业大学李垚任副主编。书中第一章由王慎敏编写,第二章由王慎敏、唐冬雁编写,第三章由李垚、王慎敏、王正平编写,第四章由金秋云、唐冬雁、臧秋香编写,第五章由唐冬雁、王正平编写,第六章由马正、李垚编写,第七章由臧秋香、李垚编写,第八章由王正平、马正编写,第九章由刘晓光、金秋云编写。参加本书编写的还有哈尔滨理工大学秦梅,黑龙江省经济信息中心郭迎,参加本书校对的有李景福、魏志军、张健、金媛媛、秦声远、张贺新等,全书由王慎敏、唐冬雁统编修改定稿,由哈尔滨理工大学乔英杰、哈尔滨工业大学强亮生主审。

本书在编写过程中重点参考了顾良茨主编,化学工业出版社出版的《日用化工产品原料制造与应用大全》,李和平、葛虹主编,科学出版社出版的《精细化工工艺学》,孙绍曾主编,化学工业出版社出版的《新编实用日用化学品制造技术》,王福赓、郑林编,中国纺织出版社出版的《日化产品学》,并得到了哈尔滨理工大学教务处、应用化学化工系和哈尔滨工业大学教务部、应用化学系的大力支持,在此一并表示感谢。

由于编者水平所限,加之时间仓促,书中不妥之处在所难免,恳请读者提出批评意见。

编 者

2001 年 7 月

目 录

第一章 绪论

- 1.1 日用化学工业的范围及其在化学工业中的地位 (1)
- 1.2 日用化学品与人民生活的关系 (2)
- 1.3 我国日用化学工业的基本状况 (2)
- 1.4 我国日用化学工业的发展规划和发展趋势 (3)

第二章 表面活性剂理论简介

- 2.1 表面活性剂 (8)
- 2.2 亲水亲油平衡值(*HLB*) (20)

第三章 家用洗涤用品

- 3.1 洗涤过程 (26)
- 3.2 家用洗涤用品的种类和发展趋势 (33)
- 3.3 家用洗涤用品的主要原料 (33)
- 3.4 主要家用洗涤用品的配方设计原理 (59)
- 3.5 肥皂的配方设计和生产工艺 (61)
- 3.6 合成洗涤剂配方设计和生产工艺 (70)
- 3.7 典型家用洗涤用品的性质、用途和配制方法 (87)

第四章 化妆品

- 4.1 概述 (106)
- 4.2 化妆品与皮肤、毛发科学 (107)
- 4.3 化妆品的安全性与质量评价 (113)
- 4.4 化妆品的主要原料 (124)
- 4.5 化妆品的增溶与乳化 (133)
- 4.6 典型化妆品的配方结构和设计原则 (140)

第五章 香料与香精

- 5.1 香料、香精概述 (168)
- 5.2 香精 (171)
- 5.3 天然香料 (174)
- 5.4 单离香料 (178)

5.5	半合成香料	(180)
5.6	合成香料	(183)
5.7	洗涤用品用香精	(203)
5.8	化妆品用香精	(210)
5.9	牙膏用香精	(218)
5.10	食用香精	(220)
第六章 日用卫生用品		
6.1	概述	(225)
6.2	口腔卫生用品	(225)
6.3	皮肤清洁剂	(241)
6.4	厨房洗涤剂	(246)
6.5	住宅洗涤剂	(249)
6.6	其他清洗剂	(253)
6.7	驱虫、消毒、杀菌、除臭卫生用品	(256)
第七章 日用化学杂品		
7.1	文化用品	(262)
7.2	头发、皮肤整饰用品	(269)
7.3	蜡的乳化制品	(277)
第八章 日用化学品主要生产设备		
8.1	液体和乳液产品主要生产设备	(281)
8.2	粉类制品主要生产设备	(287)
8.3	膏霜类制品主要生产设备	(294)
8.4	灭菌和灌装用主要生产设备	(296)
第九章 主要日用化学品质量分析检测方法和产品质量标准		
9.1	日用化学品产品质量分析检测方法	(300)
9.2	主要日用化学品产品质量标准	(334)

第一章 绪 论

1.1 日用化学工业的范围及其在化学工业中的地位

1.1.1 日用化学工业的范围

顾名思义,日用化学工业是指生产人们在日常生活中所需化学品的工业。日用化学工业既是一个历史悠久的行业,同时又是一个新兴的发展中的行业。日用化学工业的范围随着时代的变迁和科学技术的发展也在不断地变化,不断地融入新的内容。但不论怎样变化,家用洗涤用品、化妆品、香料、香精及日用卫生用品等仍是日用化学工业的主体,也是日用化学品的主导产品。

肥皂是最早的日用化学品。肥皂生产有人认为是公元 600 年开始,也有人认为是公元前 2500 年就已出现。但肥皂真正迅速普及则是在 19 世纪路布兰制碱法出现以后。

合成洗涤剂的主活性物——烷基苯磺酸盐、烷基硫酸盐,虽早在 19 世纪 20 年代就已问世,但世界上第一个合成洗涤剂产品直到第一次世界大战才进入市场,其产量在第二次世界大战前一直都很低,真正形成合成洗涤剂工业是在第二次世界大战以后。1945 年美国合成洗涤剂的销售量为 9 万 t,1949 年达到 36 万 t,1953 年美国合成洗涤剂的产量率先超过肥皂。1967 年全世界合成洗涤剂的总产量超过肥皂。此时合成洗涤剂才真正成为洗涤用品的主体。洗涤用品包括衣用洗涤剂、个人清洁保护用品、工业清洗剂和公共设施清洗剂 4 大部分。

化妆品是指以涂抹、喷洒或类似方法施于人体皮肤、毛发、口唇等处,具有保护、美容等功能的产品。目前主要有护肤化妆品、美容化妆品和发用化妆品 3 大类。随着人民精神文明和物质生活水平的不断提高,化妆品已由过去的奢侈品逐步成为人们日用生活用品。目前,化妆品已成为日用化学工业的重要组成部分。

另外,香料香精及日用卫生用品等日用化学品随着人们生活水平的提高,也得到了飞速的发展,并逐渐成为日用化学品的重要组成部分。

1.1.2 日用化学工业在化学工业中的地位

随着社会的发展和人们生活水平的不断提高,日用化学工业在化学工业中的比重亦逐步提高,到 2000 年,经济比较发达的国家日用化学工业中的洗涤剂、化妆品和香料香精的销售额一般占整个化学工业销售额的 15% 以上,其中美国高达到 25%。

据国家统计局统计,1998 年我国石油和化学工业完成工业总产值(不变价)4 949.79 亿元,比上年增长 6.95%,其中化工系统总产值 2 895.6 亿元,比上年增长 8.3%。据行业估算,1998 年我国日化行业产值近 600 亿元,占整个化学工业总产值的 20% 左右。

1.2 日用化学品与人民生活的关系

日用化学品是人们日常生活中不可缺少的消费品,与人们的衣、食、住、行息息相关。它在提高人民生活水平、优化生活质量、保护人们赖以生存的环境等方面具有重要作用,可以说:“现代人类生活离不开日用化学品”。随着我国人民生活水平由温饱型向小康型的过渡,人们对日用化学品的品种、档次、质量、环保功能等提出了更高层次的要求。要求洗涤用品不但具有去污功能,还应具有增白、增艳、抗静电、柔软、杀菌等多种功能。要求化妆品通过高新技术来实现促进皮肤细胞新陈代谢,防止皮肤自然老化的生理效应,要求生产出抗衰老产品、葆青产品、美白产品、祛斑产品,以满足人们的期望。崇尚天然、回归大自然成为人们对日用化学品的追求。

牙膏是用于清洁牙齿、保护口腔的重要日用消费必需品,关系到人们对食物的消化吸收,对于保护人们的身体健康起到重要的作用。

香料香精虽不是人们日常生活中的直接消费品,但在改善人们的生存环境和提高人民的生活水平方面起着很重要的作用。各种清洁空气、清洗皮肤毛发、保护皮肤、美化皮肤的化学品,以及为改善食品口味的各种食品添加剂等等,一般都要加入香料和香精。

1.3 我国日用化学工业的基本状况

日用化学品的种类繁多。按日用化学品的消耗量来看,洗涤用品和化妆品是其主流。据不完全统计,至2000年全国洗涤用品和化妆用品的产量已占全部日用化学品产量的70%以上。因而二者的发展对日化行业起着举足轻重的作用。

随着人们生活水平的提高和消费观念的变化,享受型非生活必需品增长很快。对世界化妆品市场调查表明,我国化妆品年增长率雄居世界首位,洗涤用品产量位居世界第二。虽然我国的日用化学工业呈持续增长之势,但日用化学产品的人均消费量与世界水平仍有很大差距。目前,虽然我国发达的大中城市化妆品人均消费已达80元,接近世界人均消费水平,但全国人均消费水平仅有25元,而发达国家人均消费已达35~70美元,我国洗涤用品的人均消费水平也远远低于世界平均消费水平。由此可见,日用化学产品在我国的市场潜力不可低估。

全球经济一体化使日化产品的竞争格局由国内演变至国际间,广阔的市场发展潜力吸引国际诸多厂商迫不及待地抢占中国市场,世界顶级的跨国公司,如美国的宝洁、德国的汉高、英国的联合利华、日本的资生堂等相继来华投资办厂。一时间,仅化妆品行业就引进外资3亿美元,近80%的国内市场被国外品牌占领,注册的合资企业达500多家;洗涤用品行业,到2000年全国著名大商场和超市中洗衣粉的市场占有率,合资产品已接近80%。

外资品牌的介入极大地丰富和繁荣了我国日化产品的市场,同时也带来了世界领先的科技和设备,促进了我国日化行业的发展,激发了业内同仁的昂扬斗志,有识之士为谋求我国日用化学工业的自身发展,根据我国消费者的特殊需求,以发展科技、完善经营、规范运作为利刃,寻求迎接全球挑战的切入点。

1.3.1 洗涤用品概况

我国的肥皂生产始于清朝光绪末年,而合成洗涤剂则是在 1956 年开始研制,1958 年投入工业生产并投放市场,有产量统计是在 1959 年。之后发展很快,到 1985 年合成洗涤剂的产量开始超过肥皂。尽管我国洗涤用品的人均占有量只有世界平均水平的 1/3,但总产量已达到 386 万 t。洗涤用品,特别是合成洗涤用品,多年来一直以较高的速度发展,1990 年比 1980 年增长了 107%,1995 年比 1990 年又增长了 13%,2000 年比 1995 年增长了 20%,计划产量达到 331 万 t。

1.3.2. 化妆品概况

化妆品工业是日用化学工业的重要门类,随着全球经济一体化的发展和人民生活水平的逐渐提高,发展非常迅猛,1990 年我国化妆品的销售额仅为 45 亿元,1998 年销售额为 275 亿元,2000 年达到 335 亿元,比 1999 年增长 9%。

1.3.3 口腔卫生用品概况

牙膏是人们日常生活的必需品,也是日用化学工业的重要门类。自 1922 年我国生产出第一支管装牙膏,70 多年来,牙膏的品种、产量和功能都获得了长足的发展。1949 年我国牙膏的产量仅有 2 100 万支,到 1998 年牙膏的产量就达到了 28.07 亿支,是 1949 年的 135 倍,销售收入达 46 亿多元,到 2000 年超过 30 亿支,销售收入 70 亿元。

1.3.4 香料香精概况

我国的香料工业与国外的发展经历相差不多,最早是简单地调配香精,而后发展为制造香料。

中国的香精调配始于 20 年代初期,当时完全依靠进口香料和香精的再调配。香精的生产始于 30 年代,当时主要是把分离出的单体再稍加合成,制成单离香料和半合成香料。到 50~60 年代已能合成出一批基本香料,既适应了国内调香的需要,也开始销往国外。

到了 80 年代初期,改革开放的形势促进了我国香料的大发展,促使全国香料生产企业的生产积极性得到充分的发挥,老厂扩大更新,新厂频频建立,科技力量逐步增强,产品在数量、品种和质量方面都有了明显的提高,具备了参与国际竞争的能力。

90 年代,中国的香料开始大批涌入国际市场,出现了空前的蓬勃发展的局面,在世界香料市场已具有举足轻重的地位。1996 年产量为 15 873.2t,工业总产值约 90 亿元。“九五”末期计划产量达到 7.8 万 t,产值 76.6 亿元,出口创汇 4.4 亿美元(从目前看,1996 年已完成“九五”计划指标,但在统计口径上可能有些出入)。

1.4 我国日用化学工业的发展规划和发展趋势

日用化学工业与国民经济的其他行业一样,要想优先发展,科技必须先行,要靠先进的科学技术和优质的原料及先进的管理手段。

未来的市场竞争是科技的竞争,谁拥有高新技术、特色产品,谁就有了市场的准入权,只

有顺应知识经济的潮流,提高产品的科技含量,才能使我国日化工业在激烈的商战中立于不败之地,也是进入 WTO 的必由之路。

目前,人们对非生活必需的日化产品的需求也不仅仅限于暂时性效果,保健意识正逐渐深入人心。“绿色革命”、“环保产品”、“回归自然”等是消费者对天然成分高的日化产品的追求和信赖。无磷和低磷洗涤剂、生物酶洗衣粉的畅销证实了人们对“回归自然”的热爱。中国地大物博,博大精深的中医药理论不仅是国人的骄傲,也早已为世界所认可。将中医药理论与现代科技有机结合,研制出高天然成分的日化产品,既有医疗保健功能,又有美化生活的效果,是足以打入国际市场的“特色品牌”产品。特色属于民族,追求高科技,与国际水平并驾齐驱才能走向国际。欧美等国家重金聘用各学科的专家,投入大量科研经费,为打好科技战不惜重金开发各种生物化妆品。我国科技工作者目前也致力于以生物酶或微生物为催化剂,用生物手段合成各种日化产品,既减少了化学合成法中繁琐的反应条件,又使产品符合环保条件,具有副产物少、刺激性小、生产效率高特点,同时也迎合消费者崇尚自然的心态。21 世纪是生物的时代,种种迹象表明,生物科学正一步步向日化工业渗透,我国只有以科技为先,拉进与国际水平的差距,辅以具有中国特色的、符合中国人民消费心理的特色产品,才能在宝洁、汉高、联合利华、资生堂等群雄割据的市场中占有一席之地。

在全球经济一体化已成为大势所趋,市场运作日趋规范之时,我国日化市场的竞争实际上已是一场国际之战,这种竞争除了技术上的角逐,更是人才、信息、营销、管理等全方位之战。国外碧浪、飘柔等品牌的形象、概念已深入人心,乐于为消费者所接受。我国的日化行业目前品牌意识仍比较淡薄,欲与世界接轨,还要在品牌管理上下功夫。作为科技密集型、高技术含量的日化行业,老产品的更新和调整、新产品的开发都将决定一个生产企业的市场份额,在琳琅满目的日化产品市场中,只有不断推陈出新、出奇制胜,奉献有特色的、高品质的产品,方能抢占市场。我国的日化工作者应交给令消费者放心的产品,更快、更具体地实施国际质量标准,否则便难于在强手林立的市场中立足,打入国际市场则更是奢望。

源远流长的五千年文化是我国的特色资本,日新月异的高科技是我国的现代化武器,取他山之甘泉,灌我方之沃土,国产品牌枝繁叶茂之时指日可待!

1.4.1 洗涤用品的发展规划和发展趋势

我国洗涤用品工业计划在未来 15 年内仍保持稳步增长的发展势头,表 1.1 为 2000 ~ 2015 年中国洗涤用品工业发展预测。

表 1.1 2000 ~ 2015 年中国洗涤用品工业发展预测

时 间 产 品	2000 年 预计	2005 年 计划	2000 ~ 2005 年 增长/%	年增长/ %	2015 年 规划	2005 ~ 2015 年 增长/%	年递增/ %
洗涤用品产品	385.0	460.0	19.48	3.62	648.0	36.0	3.5
其中,合成洗涤剂	330.0	405.0	22.72	4.2	593.0	46.4	3.9
肥(香)皂	55.0	55.0	0.0	0.0	55.0	0.0	0.0

新世纪人们对洗涤用品也提出了更高层次的要求。要求洗涤用品突破单一的去污功能,即不仅要求衣物洗后洁净,更要求具有增白、增艳、抗静电、柔软、杀菌等多种功能,还要

有穿着如新之感。对居室环境不仅要求明窗净几,更要卫生舒适,空气清新。厨房、浴室的清洁卫生同时要求方便、速效、无烟雾污染等。消费者的需求和对环保的更高期望,加之高新技术的应用,是我国的洗涤用品工业发展的推动力,今后的发展方向是:① 开发高效型和多功能型洗涤用品。洗涤剂在提供更充分、彻底地去除各种污垢和特殊污渍的卓越洗净力的前提下,兼有杀菌、保护织物和增加对织物的调理功能。② 开发室温下应用的节水型洗涤用品。在洗涤用品的制造和使用过程中节约资源、节省能源,特别是节约洗涤用水和降低洗涤能耗。③ 开发环境友好型绿色产品。洗涤后的生活污水对环境和自然生态的影响应减至最小。④ 开发温和型洗涤剂,提高洗涤剂对人体的安全性,减小对皮肤和粘膜的刺激性。⑤ 改善洗涤用品剂型和外观。运用高新技术使其成为具有新颖独特功能的载体和赏心悦目的、受消费者青睐的外形。

1.4.2 化妆品的发展规划和趋势

我国的化妆品工业近年来发展很快,并将继续保持稳定增长的势头。表 1.2 列出了我国化妆品工业 2000~2015 年的工业发展预测。

表 1.2 2000~2015 年中国化妆品工业发展预测

时 间 产 品	2000 年预计	2005 年计划	2010 年规划	2015 年规划
销售额/亿元	335	500	800	1 100
利税额/亿元	125			
增长率/%	9	8.17	8.9	6.22

我国的化妆品工业在未来的相当一段时间内生产和销售并保持稳定增长的势头,其发展的总趋势是:

- (1) 美容消费品将是妇女消费的主流产品,今后将会保持上升的发展趋势。
- (2) 护肤用品仍然是化妆品工业发展的主流产品,今后将会保持稳定增长的趋势。
- (3) 洗发、护发用品的需求将向中高档产品发展,将保持原来的发展速度。
- (4) 防皱、美白、抗衰老等化妆品,因受使用效果的限制,消费水平将在徘徊中进行,但今后仍有较大的需求。
- (5) 护肤类化妆品将在添加物上拓宽,引入生物制剂,使产品具有多功能。
- (6) 随着人们户外活动和旅游的增多,臭氧层的破坏,人们对紫外光的防护越显重视,皮肤科专家认为我国防晒产品的生产和使用刚刚开始,在相当一段时间内将发展更快、产量更大、使用面更广。
- (7) 适合老年人身体特点、心理状态和观念转变用的老年化妆品有待开发。
- (8) 适用、质优和新颖的儿童化妆品具有广阔的市场。
- (9) 护肤、须用和发用及浴液等男士化妆品也将得到发展。
- (10) 具有去死皮、促进新陈代谢功能的果酸用于美容化妆品成为重大突破目标。
- (11) 对皮肤角质层有很强亲和性和“穿透”力并可促进细胞生长的人参皂苷在化妆品中的应用仍方兴未艾。
- (12) 我国开发的添加天然“茶多酚”的化妆品,易被皮肤吸收,活性稳定,在酸性和避光

条件下活性能较长期保持不变,无毒、无刺激性。这类产品将扩大生产。

(13) 酵素能抑制皮肤老化,参与角质的新陈代谢,增白皮肤的胶原酶、透明质酸酶,是化妆品很有前途的添加剂。

(14) 各种品牌洗面奶产品相继登场,在今后一段时间将会有更大发展。

(15) 在今后的城市和农村,沐浴液将取代香皂和肥皂,获得较大发展。

(16) 彩发在国际上已流行多年,但在中国正在起步,今后将会有较大发展。

随着人们对化妆品的追求,将会有更多种类的新型化妆品投入市场。

1.4.3 口腔卫生用品的发展规划和发展趋势

按照我国 2000 年口腔保健的预期目标规定,到 2000 年我国城市人民的刷牙率达 85%,农村达到 50%,按全国城市刷牙人数每人每年平均消费 5 支牙膏,农村每人每年平均消费 3 支牙膏计划,到 2000 年,全国牙膏销量将达到 30.5 亿支,未来 10 年计划的规划产量见表 1.3。

表 1.3 2000~2010 年中国牙膏工业发展预测

	2000 年计划	2005 年规划	2010 年规划
产销量/亿支	30.5	40	60
销售收入/亿元	50	70	100
出口量/亿支	1.66	2	
创汇额/万美元	4 000	6 000	13 000

目前,中国尚有 5~6 亿人不刷牙,刷牙人数呈逐年增加趋势,而刷牙人中的刷牙次数也在增加,因此,牙膏在中国具有巨大的潜在市场和广阔天地。已故原卫生部部长陈敏章提出:“中国口腔保健的出路在于预防,需要全社会一致努力去完成。”中国人口多,牙医少,预防牙病是首要的。

牙膏清洁牙齿的功能主要是通过磨擦剂来实现的,磨擦剂在牙膏配方中的比例占 45w%~55w%。国际上通常使用 4 种磨擦剂(碳酸钙、磷酸氢钙、氢氧化铝和二氧化硅)。美国牙膏配方中磷酸氢钙和二氧化硅占 97w%,我国碳酸钙占 86w%。目前,总的认为牙膏配方中使用二氧化硅和磷酸氢钙作磨擦剂是先进的,比较理想的。从发展看,中国要积极开发磷酸氢钙、二氧化硅等磨擦剂,提高牙膏的配方水平,以适应中国不同层次消费者以及城市和农村的不同需求。

要依靠科技进步,开发具有中国特色的中草药牙膏新产品,增加品种,满足人民的不同层次的需求,提高牙膏行业的整体水平。

1.4.4 香料香精的发展规划和趋势

香料香精工业是国民经济中的一个配套性的行业,不是一般人们的日常直接消费品,它是发展轻工业加香产品的基础。中国具有较丰富的香料原料资源。2000 年香料香精产品计划产量为 7.8 万 t,产值 76.6 亿元,出口创汇 4.4 亿美元。2010 年规划产量为 12.3 万 t,产值 114.5 亿元,出口创汇 6.1 亿美元。

合成香料开发在香料工业中占有重要作用,由于它不受气候和地理条件限制,工艺稳

定,产量和质量易于控制,开发品种较天然的快,因而发展迅速。但目前我国的合成香料发展仍处于仿制阶段,加入 WTO 后,中国必须走创新的路子,研制、开发出自己的合成香料。

中国有着丰富的天然香料资源,已发现芳香植物 500 种之多,许多品种没有得到开发。今后开发重点是资源较多、优产较高的植物品种。近年来已开发了浮滤式浸提器、连续式浸提器等设备来提高天然香料的加工技术。今后需加快发展流体 CO₂ 及其超临界流体浸提等先进的萃取技术,以赶超世界先进水平。

参 考 文 献

- 1 张高勇. 中国合成洗涤剂四十年及跨世纪展望. 日用化学品科学,1999(1)
- 2 梁梦兰,薛卫星. 洗衣粉的发展趋势. 日用化学品科学,2001(2)
- 3 计石祥. 中国洗涤用品工业发展概况及展望. 日用化学品科学,2001(1)
- 4 计石祥. 1999 年中国洗涤用品工业的发展及展望. 日用化学品科学,2000(1)
- 5 俞福良. 洗涤剂进展. 日用化学品科学,1999(增刊)
- 6 邬曼君. 高新技术与日用化学工业发展. 日用化学品科学,1998(5)
- 7 侯景辉. 主要日用化学品现状与展望. 中国石油和化工,1999(2)
- 8 刘玉亮. 21 世纪中国化妆品产业的未来. 日用化学品科学,1999(增刊)
- 9 邬曼君. 国外化妆品工业发展动态. 日用化学品科学,1999(增刊)
- 10 张殿义. 中国化妆品工业发展趋势. 日用化学品科学,2001(2)
- 11 肖子英. 中国化妆品工业发展战略初探. 日用化学品科学,1999(3):32~36
- 12 张殿义. 发展中的中国化妆品工业. 日用化学品科学,1999(6):17~19
- 13 张殿义. 中国化妆品工业回顾与展望. 日用化学品科学,1998(2):32~35
- 14 张殿义. 发展中的中国香精香料工业. 日用化学品科学,1998(5):31~33
- 15 张晓冬. 中国化妆品市场发展及展望. 日用化学品科学,1999(1):19~23
- 16 张殿义. 中国牙膏工业的发展及展望. 日用化学品科学,2001(1)
- 17 骆夔龙. 国外化妆品产业的发展趋势和中国化妆品产业的基本政策. 日用化学品科学,2001(2)

第二章 表面活性剂理论简介

表面活性剂具有润湿、分散、乳化、增溶、起泡、洗涤、匀染、润滑、渗透、抗静电、防腐蚀、杀菌等多方面的作用和功能,广泛应用于国民经济的各个领域,日用化学工业更是需要大量的表面活性剂。表面活性剂是洗涤用品、化妆品和日用卫生用品的重要原料之一。

2.1 表面活性剂

2.1.1 表面张力

界面上的分子与体相内部分子所处的状态不同,体相内部分子受到周围分子的作用力,这种作用力以统计平均来说是对称的,合力为0。而界面上的分子,由于两相性质的差异,所受到的作用力是不对称的,合力不为0,即受到一个垂直指向内部的作用力。例如图2.1所示的液-气界面上的分子,周围的分子对它的作用力是不对称的,液相分子对它的吸引力比气相分子对它的吸引力要强,故产生了表面分子受到向液相内部的引力。所以表面分子比液相内部的分子相对不稳定,它有向液相内部迁移的趋势,因而液相表面有自动缩小的倾向,把液体表面任意单位长度上的收缩力称为表面张力,单位为 $\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$ 。

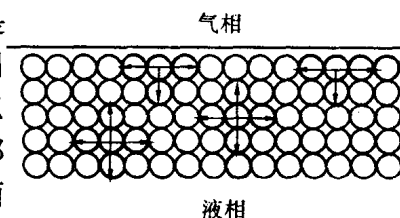


图2.1 液相内部和液-气界面的分子所受作用力的示意图

从能量上看,要将液体分子移到表面,需要克服内部分子对它的作用力而做功,所以表面分子比内部分子具有更高的能量。换言之,要使体系的表面积增加,就必须对体系做功,增加单位面积,对体系做的可逆功称为表面(过剩)自由能,单位为 $\text{J}\cdot\text{m}^{-2}$ 。

因为 $\text{J}\cdot\text{m}^{-2} = \text{N}\cdot\text{m}\cdot\text{m}^{-2} = \text{N}\cdot\text{m}^{-1}$,故表面(过剩)自由能和表面张力有相同的数值和量纲。

2.1.2 表面活性和表面活性剂

日常生活中使用的洗衣粉、肥皂等物质,少量加入水中就能使水的表面化学性质发生明显改变,例如降低水的表面张力,增加润湿性能、洗涤性能、乳化性能以及起泡性能等等,而像食盐、糖之类的物质却无此功能。

大量事实表明,各种物质水溶液的表面张力与浓度的关系有三种情形,如图2.2所示的三种表面张力-浓度曲线。第一种情况是水溶液的表面张力随溶质浓度增加而增加,且大致呈线形关系(曲线1), NaCl 、 KNO_3 、 NaOH 等一般无机物的水溶液具有这种性质;第二种是表面张力随溶质浓度的增加而降低,一般浓度稀时降低幅度大,浓度大时下降缓慢(曲线2),醇、醚、酯、酸等极性有机物的水溶液具有这种曲线的特点;第三种则是表面张力在溶质浓度较稀时随浓度急剧下降,但到一定浓度时却几乎变化不大(曲线3),洗衣粉、肥皂等物

质的水溶液具有这种性质。

除第一类物质能使水的表面张力增加外,第二、三类物质都有一个共同的特点,即能降低水的表面张力。我们将能降低溶剂表面张力的性质称为表面活性,而具有表面活性的物质称为表面活性物质。因此,第一类物质为非表面活性物质,没有表面活性;而第二、三类为表面活性物质,具有表面活性。

第二、三类物质又有所区别:前者在水溶液中分子不发生缔合或缔合程度很小,而后者则能缔合且形成胶束等缔合体,除具有较高的表面活性以外,同时还具有润湿、乳化、起泡、洗涤等作用,因此又把这一类的表面活性物质称为表面活性剂。

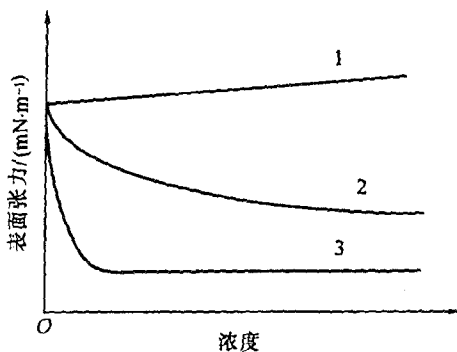


图 2.2 各类物质水溶液的表面张力与浓度的关系

2.1.3 表面活性剂的分子结构特点

表面活性剂是一种具有特殊结构和性质的有机化合物,它们能明显地改变两相间的界面张力或液体(一般为水)的表面张力,具有润湿、起泡、乳化、洗涤等性能。

就结构而言,表面活性剂都有一个共同的特点,即其分子中含有两种不同性质的基团,一端是长链非极性基团,能溶于油而不溶于水,亦即所谓的疏水基团或憎水基,这种憎水基一般都是长链的碳氢化合物,有时也为有机氟、有机硅、有机磷、有机锡链等。另一端则是水溶性的基团,即亲水基团或亲水基。亲水基团必须有足够的亲水性,以保证整个表面活性剂能溶于水,并有必要的溶解度。由于表面活性剂含有亲水基和疏水基,因而它们至少能溶于液相中的某一相。表面活性剂的这种既亲水又亲油的性质称为两性性(Am- phiphiline)。图 2.3 所示的为离子型表面活性剂十二烷基硫酸钠的结构示意图。

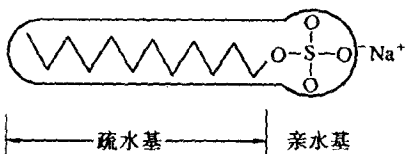


图 2.3 两性亲水表面活性剂 $C_{12}H_{25}SO_4Na$ 示意图

表面活性剂的这种独特的分子结构,使其具有一部分可溶于水而另一部分易从水中逃离的双重性质。在水溶液中,尽管水分子与疏水基团存在着相互作用,但水分子之间的作用力要远大于它们之间的作用,而疏水基团则存在着相互吸引、相互缔合而离开水相的趋势。在水溶液中,疏水基团相互吸引、缔合的作用称为疏水作用(Hydrophobic interaction)或疏水效应(Hydrophobic effect)。

溶液中溶有表面活性剂时,由于表面活性剂吸附在界面(表面)上,使界面张力(表面张力)显著下降,同时渗透、乳化和分散等作用与纯溶剂比较也都发生明显变化。

2.1.4 表面活性剂水溶液的特性

2.1.4.1 表面活性剂在界面上的吸附

表面活性剂分子中具有亲油基和亲水基,为两性分子。水是强极性液体,当表面活性剂溶于水中时,根据极性相似相引、极性相异相斥原理,其亲水基与水相引而溶于水,其亲油基

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,使两相间的界面张力降低。表面活性剂分子(或离子)在界面上吸附越多,界面张力降低越大。在一定温度和压力下,界面上的吸附量 Γ 与溶液浓度 C 有关,吉布斯(Gibbs)从热力学推导出这种关系

$$\Gamma = -\frac{C}{RT}\left(\frac{d\sigma}{dC}\right) \quad (2.1)$$

式中 Γ ——表面活性剂在界面上的吸附量, $\text{mol} \cdot \text{cm}^{-2}$;

C ——表面活性剂溶液的浓度, $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$;

$\frac{d\sigma}{dC}$ ——溶液的表面张力随浓度的变化率,称为表面活度(Surface activity)。

式(2.1)称为吉布斯吸附等温式,它定量地表示出溶液表面吸附的规律。此式适用于非离子表面活性剂溶液,对离子表面活性剂溶液的吸附有局限性,因为这里未考虑静电作用,即使忽略这种作用能,阴、阳两种表面活性剂离子对 $d\sigma$ 也都有影响,若考虑这种作用,式(2.1)修正为下式

$$\Gamma = -\frac{C}{nRT}\left(\frac{d\sigma}{dC}\right) \quad (2.2)$$

式中 n ——常数,取决于离子表面活性剂的类型和离解程度,对 1-1 型表面活性剂来说, $n = 2$ 。

2.1.4.2 吸附膜的一些性质

1. 吸附膜的表面压力

表面活性剂在气液界面吸附形成吸附膜,如在界面上放置一无摩擦可移动浮片,以浮片沿溶液面推动吸附质膜,膜对浮片产生一压力,此压力称为表面压力,以 π 表示,它等于纯溶剂的表面张力 σ_0 与溶液的表面张力 σ 的差值

$$\pi = \sigma_0 - \sigma \quad (2.3)$$

表面压力的单位为 $\text{mN} \cdot \text{m}^{-1}$,它是二维运动分子的压力。

表面活性剂稀溶液的表面压力 π 与溶液的浓度成正比

$$\pi = KC \quad dC = \frac{d\pi}{K} = -\frac{d\sigma}{K} \quad (2.4)$$

式中 K ——比例系数。

设表面上每一吸附分子所占据的面积为 A ,则有

$$A = \frac{1}{N_A \Gamma} \quad (2.5)$$

式中 N_A ——阿佛加德罗常数, $k = \frac{R}{N_A}$ 。

将式(2.4)、(2.5)代入式(2.2),加以整理,得

$$A\pi = \frac{R}{N_A} T = kT \quad (2.6)$$

式中 k ——玻耳兹曼常数, $k = \frac{R}{N_A}$ 。

式(2.6)为二维理想气体状态方程,它表示从稀溶液吸附的表面分子可在二维空间运动,有如自由运动的二维理想气体。当溶液的浓度增大时,表面吸附的分子数目增多,它们

之间的距离缩小,分子的“尾”与“尾”借范德华力作用可呈交叉状,此时吸附分子不能自如地在二维空间运动。浓度再增大,表面活性剂分子的亲水基浸入水中,亲油基指向空间,使体系在能量上最为有利,此时吸附分子有如二维的液体甚至固体。

2. 表面粘度

与表面压力一样,表面粘度是由不溶性分子膜表现出的一种性质。以细金属丝悬吊一白金环,令其平面接触水槽的水表面,旋转白金环,白金环受水的粘度阻碍,振幅逐渐衰减(图 2.4),据此可测定表面粘度,方法是:先在纯水表面进行实验,测出振幅衰减,然后测定形成表面膜后的衰减,从两者的差值求出表面膜的粘度。

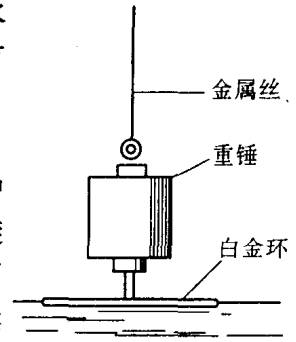


图 2.4 表面粘度测定装置

表面粘度与表面膜的牢固度密切相关。

由于吸附膜有表面压力和粘度,它必定具有弹性。吸附膜的表面压力越大,粘度越高,其弹性模量就越大。表面吸附膜的弹性模量在稳泡过程中有重要意义。

2.1.4.3 胶束的形成

表面活性剂的稀溶液服从理想溶液所遵循的规律。表面活性剂在溶液表面的吸附量随溶液浓度增高而增多,当浓度达到或超过某值后,吸附量不再增加,这些过多的表面活性剂分子在溶液内是杂乱无章的,抑或以某种有规律的方式存在。实践和理论均表明,它们在溶液内形成缔合体。这种缔合体称为胶束(micelle)。

1. 临界胶束浓度

表面活性剂在溶液形成胶束的最低浓度称为临界胶束浓度(critical micelle concentration, 缩写为 cmc)。低于此浓度,表面活性剂以单分子体方式存在于溶液中,高于此浓度它们以单体和胶束的动态平衡状态存在于溶液中。所以,在温度和压力一定的条件下,测定溶液的表面张力、当量电导、渗透压、洗涤力等一系列物理化学性质随浓度变化时发现,在某一狭窄浓度区间它们发生急剧变化(见图 2.5)。严格地说,此狭窄浓度区间的适当值才是临界胶束浓度(cmc)。出现这种狭窄浓度区间,是因为测定方法不同,临界胶束浓度也稍有不同。不同的表面活性剂各自有其临界胶束浓度特征值。构成胶束的表面活性剂分子,其亲油基之间的作用力为范德华力(Van der Waals force)。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,而只能增加胶束的数量。

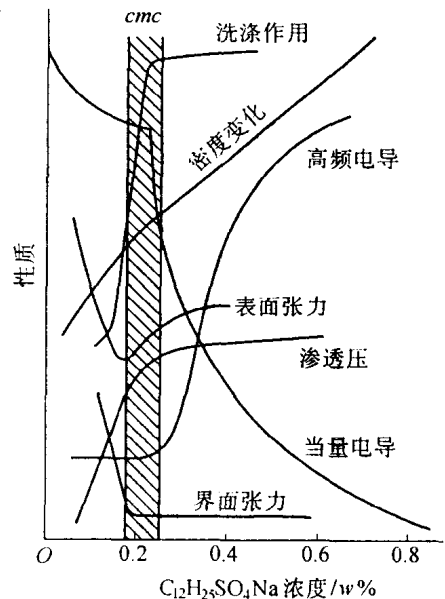


图 2.5 十二烷基硫酸钠水溶液的一些性质随浓度的变化

2. 胶束的结构

以扩散法和光散射法对胶束研究证实,浓度在 cmc 以上不太高的范围内胶束大都呈球状,为非晶态结构,有一个与液体相似的内核,由碳氢链组成。当浓度高于 cmc 10 倍时,胶束呈棒状,这种棒状