

程铸生 主编

精细化学品化学

华东化工学院出版社

81.2
645

精细化学品化学

程铸生 朱承炎 王雪梅 编著

31.75

华东化工学院出版社

内 容 提 要

全书共有精细化工概念、染料、荧光增白剂、有机颜料、表面活性剂、涂料、香料、农药及化妆品等九章,详细论述了它们的化学结构、合成化学、应用性能及使用范围。本书涉及面较广,内容也较丰富。

本书可作为高等学校精细化工专业本科生的专业教材,也可供从事精细化工产品研究和生产的专业技术人员参考。

责任编辑 沈瑞祥

责任校对 金慧娟

(沪)新登字208号

精细化学品化学

Jingxi Huaxuepin Huaxue

程铸生 朱承炎 王雪梅 编著

华东化工学院出版社出版

(上海市梅陇路 130 号)

新华书店上海发行所发行

上海东方印刷厂印刷

开本 850×1168 1/32 印张 16.25 字数 437 千字

1990年 12月第 1版 1994年 4月第 6次印刷

印数 30001-41000册

ISBN 7-5628-0102-9/TQ·9 定价: 12.00 元

序

精细化学品品种繁多,势难一一赘述,几经斟酌,拟定染料、荧光增白剂、有机颜料、表面活性剂、涂料、香料、农药、化妆品等方面为本书介绍的主要方面。本书在内容选择上不追求资料性,而着力于教学性;不期望成为工具书,但求阐明观点和方法,提供必要的线索,引导学生思考。

本书选材时参考了一些国内外书刊资料,恕不全部列出,仅在篇末列出主要参考文献,请原著者谅解。由于我们水平有限,谬误之处敬请批评指正。

全书由程铸生编写 1、2、4、5、7 章,朱承炎编写 3、6 章,王雪梅编写 8、9 章,由程铸生主编。

目 次

1 绪论	1
1.1 精细化工概念	1
1.2 精细化工分类	2
1.3 精细化工生产特点	3
2 染料	5
2.1 概述	5
2.2 光和色	7
2.3 染料的发色	10
2.4 重氮化与偶合反应	21
2.5 酸性染料	31
2.6 活性染料	36
2.7 分散染料	54
2.8 阳离子染料	77
2.9 还原染料	92
2.10 其他类染料	108
3 荧光增白剂	121
3.1 概述	121
3.2 二苯乙烯型荧光增白剂	129
3.3 双苯乙烯型荧光增白剂	134
3.4 香豆素型荧光增白剂	135
3.5 唑型荧光增白剂	140
3.6 蔡二甲酰亚胺型荧光增白剂	146
3.7 荧光增白剂混合物的增效作用	148

4 有机颜料	150
4.1 概述	150
4.2 偶氮颜料	152
4.3 色淀	159
4.4 酞菁颜料	162
4.5 喹吖啶酮颜料	171
4.6 二噁嗪颜料	175
4.7 异吲哚啉酮颜料	176
4.8 还原颜料	178
4.9 有机颜料的颜料化	180
5 表面活性剂	187
5.1 表面活性剂的结构和分类	187
5.2 表面活性剂的物性	192
5.3 表面活性剂的合成	201
5.4 表面活性剂的应用	227
5.5 表面活性剂派生的性质及应用	234
5.6 表面活性剂的化学结构与性质的关系	245
6 涂料	254
6.1 概述	254
6.2 聚合物化学基础	264
6.3 醇酸树脂及醇酸树脂漆	283
6.4 乳液及乳胶涂料	298
6.5 其他合成树脂涂料	318
7 香料	354
7.1 概述	354

7.2	天然香料	355
7.3	合成香料	357
7.4	合成香料的结构和香气关系	388
7.5	香精	393
8	化妆品	395
8.1	概述	395
8.2	化妆品的原料	400
8.3	膏霜类化妆品	413
8.4	香水类化妆品	422
8.5	香粉类化妆品	424
8.6	毛发用化妆品	428
8.7	口腔卫生用品	436
9	农药	441
9.1	概述	441
9.2	杀虫剂	443
9.3	杀菌剂	477
9.4	除草剂及植物生长调节剂	491
	主要参考文献	521

1 绪 论

1.1 精细化工概念

精细化工是精细化学品生产工业的简称。什么是精细化学品，国际上基本上有两种意见：日本把凡是具有专门功能，研究开发、制造及应用技术密集度高，配方技术左右着产品性能，附加价值高、收益大、批量小、品种多的商品称为精细化学品；另一种称谓以专用化学品来代替精细化学品。专用化学品是采用美国克林(Kline)分类法分类的，特指那类对产品功能和性能有全面要求的化学品。而在我国，精细化学品一般指经深度加工的、技术密集度高和附加价值大的化学品，其多数产品为品种多、更新快、规模小、利润高。它的范围随着社会科学技术的进步，生产和消费水平的提高而不断扩大。

精细化学品的发展，开始是以医药、染料、香料等为代表，以后随着石油化工的兴起，合成材料的发展，使稳定剂、增塑剂、和使合成材料具有各种特性的添加剂得到较大的发展。例如畜牧业和机械化饲养业用的兽药和饲料添加剂；由于人们对食品质量要求的提高，从一般改善食品的色、香、味防腐等为主的食品添加剂，发展到以强化食品营养并举的食品添加剂；与环境保护对污水治理要求提高相适应而发展的高效高分子絮凝剂；为减少工业交通、运输、机械和设备的锈蚀损失而发展的包括脱脂剂、洗净剂、成膜抗蚀剂的金属表面处理剂等。当前，国外精细化学品发展的趋向，一方面继续发展原有精细化学品，提高质量改进性能，增加品种，同时围绕能源和资源的开发和节约，宇航技术和海洋的开发、环境科学、情报事业、生命科学、住宅、旅游、体育等方面的发展，大力研究和开发了技术密集度更高、附加价值更大、具有特殊功能的精

细化学品。例如为提高油田采收率的油田精细化学品；能代油的柴油浆或煤水浆用的添加剂、节能型粘合剂、高效节能催化剂；水溶性的和可生物降解的巨合物；各种高强度轻质量的复合材料、功能性高分子，合成材料；以及木材、混凝土补强用的树脂；有机半导体，人造血液等。

精细化工具有较高的经济效益，表现为投资效率高、利润率及附加价值率高。精细化学品虽然总产量不大，但以其特定功能和专用性质，对于增进工、农业发展和提高、丰富人民生活的重大关系，故它已成为国民经济物质生产中不可缺少的一个组成部分，在整个国民经济发展中起着越来越重要的作用。

1.2 精细化工分类

对精细化工行业的统计分类，并无一致的统一标准，主要是按性能与用途来划分。一种精细化学品在应用领域还很小时，往往合并在其他行业类，当它发展到相当规模时，才加以分类统计。各国的分类也不尽相同，如日本把抗氧剂、阻燃剂、紫外光吸收剂、发泡剂，抗静电剂等都归在塑料添加剂一类内。而美国则把抗氧剂、阻燃剂、和紫外光吸收剂都分别作为一类加以统计。因之对于国外精细化学品分类可作为我们了解其范围和发展趋势的参考。日本 1984 年《精细化工年鉴》统计为 35 类，它们是：医药、农药、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、生命体化学品和生化酶等。日本这一分类是按日本精细化工生产具体条件归类的，它不是一项通用准则，各个国家可视本国经济体制、生产和生活水平而进行精细化工分类。

1.3 精细化工生产特点

由于精细化工的含义,决定了精细化工生产的特点,它的生产过程不同于一般化学品,由化学合成、剂型、商品化三个生产部分组成,由于其产品专用性能,就导致精细化工必然是高技术密集度的产业。对精细化工产品的生产特点可归结为以下几点:

1.3.1 多品种小批量

精细化工产品本身用量相对说不是很大,因此对产品质量要求较高,对每一个具体品种来说年产量不可能很大,从几百千克到几吨、上千吨的也有。由于产品必须具有特定功能,故而它又是多品种的。随着精细化学品的应用领域不断扩大和商品的更新换代,专用品种和定制品种越来越多。不断地开发新品种和提高开发新品种的能力是精细化工发展的总趋势,因此多品种不仅是精细化工生产的一个特征,也是评价精细化工发展水平的一个重要标志。

1.3.2 综合生产流程和多功能生产装置

由于精细化工产品系多品种、小批量,生产上又经常更换和更新品种,故要求工厂必须具有随市场需求调整生产的高灵活性,在生产上需采用多品种综合的生产流程和多用途多功能的生产装置,以便取得较大的经济效益。同时由此对生产管理及工程技术人员和工人的素质提出了更严格要求。

1.3.3 高技术密集度

技术密集是精细化工的另一特点,因为在实际应用中精细化学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化学结构,在剂型上充分发挥其自身功能与其他配合物的协同作用,在商品化上

又有一个复配过程以更高发挥产品优良性能。以上这些过程是相互联系又是相互制约的，这就形成精细化学品技术密集度的一个重要因素。其次，由于技术开发的成功率低、时间长、造成研究开发投资较高。因此，它一方面要求情报密集、信息快，以适应市场的需要和占领市场，同时又反映在精细化工生产中技术保密性强、专利垄断性强，竞争剧烈。

1·8·4 商品性强

由于精细化学品商品繁多，用户对商品选择性很高，商品性很强，市场竞争剧烈，因而应用技术和技术的应用服务是组织生产的两个重要环节，在技术开发的同时，积极开发应用技术和开展技术服务工作，以增强竞争机制，开拓市场、提高信誉。

• 4 •

2 染料

2.1 概述

2.1.1 染料的概念

染料是能使其他物质获得鲜明而坚牢色泽的有机化合物。并不是任何有色物质都能当作染料使用,染料必须满足应用方面提出的要求:要能染着指定物质,颜色鲜艳,牢度优良,使用方便,成本低廉,无毒性。

现在使用的染料都是人工合成的,所以也称合成染料。

染料应用的途径,基本上有三方面。染色:染料由外部进入到被染物的内部,而使被染物获得颜色,如各种纤维、织物、皮革等的染色;着色:在物体形成最后固体形态之前,将染料分散于组成物之中,成型后即得有颜色的物体,如塑料、橡胶及合成纤维的原浆着色;涂色:借助于涂料的作用,使染料附着于物体的表面,从而使物体表面着色,如涂料印花油漆等。

染料主要应用于各种纤维的染色,同时也广泛应用于塑料、橡胶、油墨、皮革、食品、造纸、感光材料等方面。

2.1.2 染料的分类及命名

2.1.2.1 染料的分类

染料的分类方法有两种:一是按照染料的应用方法,一是根据染料的化学结构。

(1) 按染料的应用分类

根据染料应用对象,应用方法及应用性能可将染料分为:

1) 酸性染料、酸性媒介染料及酸性络合染料 在酸性介质中染羊毛、聚酰胺纤维及皮革等。

2) 中性染料 在中性介质中染羊毛、聚酰胺纤维及维纶等。

3) 活性染料 染料分子中含有能与纤维分子中羟基、氨基等发生反应的基团,在染色时和纤维形成共价键结合。能染棉及羊毛。

4) 分散染料 分子中不含有离子化基团用分散剂使其成为低水溶性的胶体分散液而进行染色,以适合于憎水性纤维,如涤纶、锦纶、醋酸纤维等。

5) 阳离子染料 聚丙烯腈纤维的专用染料。

6) 直接染料 染料分子对纤维素纤维具有较强的亲和力能使棉纤维直接染色。

7) 冰染染料 在棉纤维上发生化学反应生成不溶性的偶氮染料而染色,由于染色时在冷却条件下进行,所以称冰染染料。

8) 还原染料 在碱液中将染料用保险粉($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$)还原后使棉纤维上染然后再氧化显色。

9) 硫化染料 在硫化碱液中染棉及维纶用染料。

(2) 按染料的化学结构分类

偶氮染料、羰基染料、硝基及亚硝基染料、多甲川染料、芳甲烷染料、醌亚胺染料、酞菁染料、硫化染料等。

2.1.2.2 染料的命名

染料是分子结构比较复杂的有机化合物,有些染料至今其结构尚未完全确定,因此一般的化学命名法不适用于染料,另有专用命名法。我国染料名称由三部分组成。

1) 冠称 采用染料应用分类法,为了使染料名称能细致地反映出染料在应用方面的特征,将冠称分为 31 类。即酸性、弱酸性、酸性络合、中性、酸性媒介、直接、直接耐晒、直接铜盐、直接重氮、阳离子、还原、可溶性还原、硫化、可溶性硫化、氧化、毛皮、油溶、醇溶、食用、分散、

活性、混纺、酞菁素、色酚、色基、色盐、快色素、颜料、色淀、耐晒色淀、涂料色浆。

2) 色称 表示染料在纤维上染色后所呈现的色泽。我国染料商品采用 30 个色称, 色泽的形容词采用“嫩”、“艳”、“深”三字。例如嫩黄、黄、深黄、金黄、橙、大红、红、桃红、玫瑰、品红、红紫、枣红、紫、翠蓝、湖蓝、艳蓝、蓝、深蓝、艳绿、绿、深绿、黄棕、红棕、棕、深棕、橄榄、橄榄绿、草绿、灰、黑。

3) 字尾 补充说明染料的性能或色光和用途。字尾通常用字母表示。常用字母有: B 代表蓝光; C 代表耐氯、棉用; D 代表稍暗、印花用; E 代表匀染性好; F 代表亮、坚牢度高; G 代表黄光或绿光; J 代表荧光; L 代表耐光牢度较好; P 代表适用印花; S 代表升华牢度好; R 代表红光……, 有时还用字母代表染料的类型, 它置于字尾的前部, 与其他字尾间加破折号。如活性艳蓝 KN-R, 其中 KN 代表活性染料类别, R 代表染料色光。

2.2 光和色

染料的颜色和染料分子本身结构有关, 也和照射在染料上的光线性质有关, 因此要正确了解颜色与染料结构之间关系, 首先要了解光的物理性质。

2.2.1 光的性质

可见光、 γ 线、紫外线、红外线、X 线等都是波长不同的电磁波。在整个电磁辐射波谱中只有很窄的一部分射线照射到眼睛中才能引起视觉。可见光范围的界限大约为 400~760 nm。

在波动理论中, 光的特性可用波长 λ 和频率 ν 表示, 两者关系为:

$$c = \nu \cdot \lambda \quad (2-1)$$

$$c(\text{光速}) = 3 \times 10^{10} \text{cm/s}$$

不同波长的可见光作用于人眼的视网膜后，视觉反映的颜色感觉也不同。可见光中各种不同波长的光线反映的颜色称为光谱色。

微粒理论中，单色光以每个光子能量来表示其特性。光子能量(E)和频率的关系：

$$E = h\nu \quad (2-2)$$

h 是 Planck 常数，等于 $6.625 \times 10^{-34} \text{J}\cdot\text{s}$ 。

从上式可计算出各种不同的频率光波的能量。光子的能量和波长成反比，所以紫外线的能量较可见光的能量高，红外线的能量较可见光的能量低。同理，在可见光中，波长不同的光线能量也不同，波长短的光线能量高，波长长的光线能量低。

2.2.2 光和色的关系

可见光全部通过透明的物体，则该物体是无色；若全部被反射，则物体呈白色；若全部被吸收，则物体呈黑色；只有当物体选择吸收可见光中某一波段的光线，反射其余各波段的光线，物体才是有色的。因此所谓物体的颜色就是对可见光选择吸收的结果。不过我们感觉到的颜色，不是吸收光波长的光谱色，是反射光的颜色，是反射光作用于人眼视觉而造成的。也就是被吸收光的补色。例如若某一物体吸收波长为

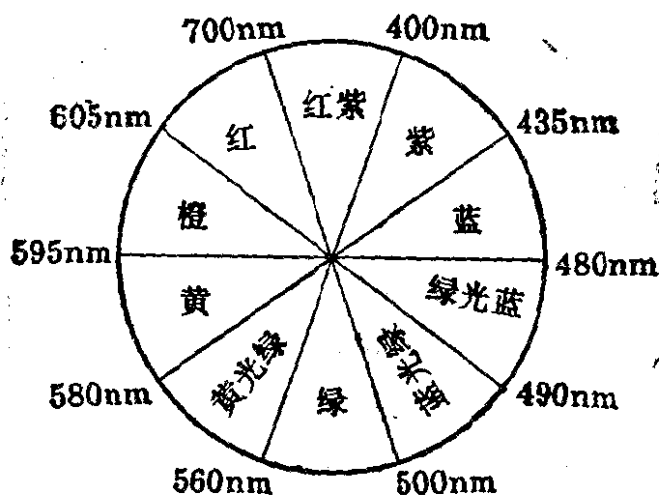


图 2-1 颜色环。每个扇形相当于所注明的色调的单色光波长

500~550 nm 的光线(光谱色为绿),我们肉眼感觉到的颜色为紫红,紫红色是光谱色为绿色的补色。光谱色与补色之间关系可用颜色环的形式来描述,如图 2-1 所示。

图中颜色环周围所注的波长标度并无物理意义,但从图中可看出沿着直径方向,每块扇形的对顶处,都有另一块扇形,它们互为补色。例如蓝色(435~480 nm 的扇形)的补色是黄色(580~595 nm),即蓝光和黄光混合得到的是白光。若某一物质的吸收波长小于 400 nm 或大于 760 nm 则该物质在紫外光及红外光部分有吸收,物体呈无色。

测定紫外光谱或可见光谱的实验方法,目前几乎都采用自动记录分光光度计。让单色光通过试样,用电子仪器测量出被吸收掉的光辐射量。大家所熟悉的 Beer-Lambert 方程,式(2·3)表示了入射光强度(I_0)和出射光强度(I)与溶液浓度(c)以及光线通过溶液时通道长度(l)之间的关系:

$$\log_{10}(I_0/I) = \varepsilon \cdot c \cdot l \quad (2-3)$$

如果用 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 表示浓度,光线通过的路程用 cm 为单位,则比例常数 ε 是摩尔吸收率或者叫摩尔消光系数。它是溶质对某特定波长光的吸收强度的一种量度。 ε 的最大值(ε_{\max})以及出现最高吸收时的波长(λ_{\max}),表示物质吸收带的特性值。用分光光度仪可测定 I_0/I 的比值(光密度),则由上式可求算出 ε_{\max} 。 λ_{\max} 说明染料基本颜色。

最大吸收波长 λ_{\max} 的增长或减短,染料的色调就改变。一般黄、橙、红称浅色;绿、青、蓝称深色。所以染料最大吸收波长增大,色调就加深;反之染料最大吸收波长减短,色调就变浅。

颜色的纯度和染料吸收可见光的范围有关。光吸收接近于一种波长,颜色纯度较高。染料吸收可见光后,没有被吸收而被反射出来的反射光量表现为染料亮度。反射光越多,亮度越大。

2.3 染料发色

2.3.1 经典发色理论

2.3.1.1 发色团与助色团学说

Witt(1876年)提出,有机化合物至少需要有某些不饱和基团存在时才能发色,他把这些基团称为发色团,如乙烯基—CH=CH—,羰基

>C=O , 硝基—N $\begin{matrix} \text{O} \\ \diagup \\ \diagdown \\ \text{O} \end{matrix}$, 偶氮基—N=N—等,含有发色团的分子称

为发色体,或称色原体。增加共轭双键,颜色加深。羰基增加,颜色也加深。

发色体的颜色,并不一定很深,对各种纤维也不一定具有亲和力。但当引入某些基团后,颜色会得到加深,并对纤维具有亲和力,这些基团称为助色团。它们是一NH₂、—NHR、—OH、—OR等。此外像磺酸基、羧基等则为特殊助色团,它们对发色并无显著影响,但可使染料具有水溶性和对某些纤维具有亲和力。发色团、助色团理论,在历史上曾对染料化学的发展起过重要作用。

2.3.1.2 醌构理论

Armstrong(1888年)提出有机化合物的发色是和分子中醌型结构有关。醌构理论在解释三芳甲烷类及醌亚胺类染料发色时甚为成功。例如孔雀绿由于分子内醌构体存在,所以呈绿色;而它的隐色体因不具醌构体,所以无色。

