

前 言

精细化工是倍受工业发达国家重视的化工领域,它是在传统化工的基础上发展起来的。精细化学品以功能性和最终使用性直接服务于人类,是人类物质文明进入新阶段的重要保证。它的主要特点是产量小、附加价值率和利润率大、技术密集度高。

随着新技术革命的兴起,以信息科学、生命科学、材料科学为首的三大前沿科学蓬勃发展,同时也加快了精细化工的发展,目前发达国家的精细化工总产值已占化工总产值的 50%~60%。我国的精细化工发展起步较晚,只是在 80 年代初期,随着改革开放的深入而得以发展。但为之服务的教育,却又滞后一步。虽然近年来很多学校设立了精细化工专业,但还没有一本适用于中专教学的精细化工专业教材。我们本着解决教学之急需,参照部颁教学大纲的要求,结合本地区的具体情况,在我校使用多年的自编讲义的基础上,编写了这套教材,以弥补空白,并期望抛砖引玉,促进化工教育的发展。

本套教材分上下两册,分别由丁志平、仓理主编。上册第一、二章由丁志平编写,第三、四章由许如海编写,第五、六章由王世娟编写;下册第一、四、五章由仓理编写,第二、三、七章由卞进发编写,第六、八章由张云良编写。全书由陈炳和主审;薛叙明、陈群参审。

精细化工涉及面广量大,各省市的发展不平衡,而且侧重点也不一样。在编写时,力求包括各方面的内容,以便让读者结合本地精细化工的特点有针对性地选用。虽然在编写时我们阅读了大量的文献资料,也结合了多年教学的经验,但由于时间和精力限制,加之知识浅薄,书中存在的不足和错误之处,敬请广大读者批评指正。

编 者

1997 年 10 月

内 容 简 介

本书较为系统地介绍了精细化工的主要内容,分上下册出版,此书为下册,即有机篇。全书共分 8 章,主要包括表面活性剂、食品添加剂、功能高分子、涂料、合成材料助剂、农用化学品、染料以及其他精细化学品(粘接剂、饲料添加剂、纺织印染助剂、水处理剂等)等内容。

本书系化工中专精细化工专业教材,可作为化工工艺、有机化工、高分子化工、化工管理以及相关专业的教学参考书,也可供化工管理人员、技术人员及营销人员参考。

目 录

1. 表面活性剂	1
1.1. 表面活性剂的特点和分类	1
1.2. 表面活性剂的性质和应用	2
1.2.1. 基本性质	2
1.2.2. 应用	4
1.3. 阴离子表面活性剂	6
1.3.1. 烷基苯磺酸盐(TPS)	6
1.3.2. 脂肪醇聚氧乙烯醚硫酸盐(AES)	7
1.3.3. 仲烷基磺酸盐(SAS)	8
1.3.4. α -烯基磺酸盐(AOS)	8
1.3.5. 脂肪醇硫酸盐(FAS)	8
1.3.6. 酯、酰胺的磺酸盐	9
1.3.7. 磷酸酯	9
1.3.8. 其他阴离子表面活性剂	10
1.4. 非离子表面活性剂	10
1.4.1. 乙氧基化反应	10
1.4.2. 脂肪醇聚氧乙烯醚(AEO)	10
1.4.3. 烷基酚聚氧乙烯醚	11
1.4.4. 羧酸酯	11
1.4.5. 脂肪醇酰胺	12
1.4.6. 其他非离子表面活性剂	12
1.5. 阳离子表面活性剂	12
1.5.1. 脂肪胺	13
1.5.2. 胺氧化物	13
1.5.3. 季铵盐	13
1.6. 两性表面活性剂	15
1.7. 表面活性剂发展趋势	16
1.8. 直链烷基苯磺酸盐的工业生产	16
1.8.1. 直链烷基苯的生产	16
1.8.2. 直链烷基苯磺酸盐的生产	22
思考题	24
2. 食品添加剂	25
2.1. 概述	25
2.1.1. 食品添加剂的定义及一般要求	25
2.1.2. 食品添加剂的特点及分类	25

2.2. 防腐剂	26
2.2.1. 苯甲酸及其盐	26
2.2.2. 对羟基苯甲酸酯	27
2.2.3. 山梨酸及其盐	29
2.3. 抗氧化剂	30
2.3.1. 抗氧化剂的主要品种	30
2.3.2. 抗氧化剂的作用机理	32
2.3.3. 抗氧化剂的开发动向	33
2.4. 调味剂	33
2.4.1. 鲜味剂	33
2.4.2. 酸味剂	40
2.4.3. 甜味剂	49
2.5. 食用色素	51
2.5.1. 食用合成色素	51
2.5.2. 食用天然色素	52
2.6. 其他食品添加剂	53
2.6.1. 增香剂	53
2.6.2. 葡萄糖酸- δ -内酯	54
2.6.3. 食品保鲜剂	54
2.6.4. 增稠剂	55
2.6.5. 营养强化剂	57
2.6.6. 酶制剂	57
2.6.7. 脂肪代用品	57
思考题	58
3. 功能高分子	59
3.1. 概述	59
3.1.1. 功能高分子的概念及其研究的内容	59
3.1.2. 高分子效应	60
3.1.3. 功能高分子的合成方法	63
3.2. 具有分离功能的高分子材料	65
3.2.1. 离子交换树脂	65
3.2.2. 高分子分离膜	68
3.2.3. 螯合树脂及配位高分子	70
3.3. 高分子试剂、固相合成和模板聚合	73
3.3.1. 高分子试剂	73
3.3.2. 固相合成	76
3.3.3. 模板聚合	77
3.4. 生物医用高分子和高分子药物	77
3.4.1. 生物医用高分子	77
3.4.2. 高分子药物	78

3.5. 高分子催化剂	80
思考题	81
4. 涂料	82
4.1. 概论	82
4.1.1. 涂料的定义	82
4.1.2. 涂料的作用	82
4.1.3. 涂料的组成	82
4.1.4. 涂料的分类	83
4.1.5. 涂料的命名	84
4.2. 涂料的原理	85
4.2.1. 涂料的粘结力和内聚力	85
4.2.2. 涂膜的固化机理	85
4.3. 按剂型分类的涂料	86
4.3.1. 溶剂型涂料	86
4.3.2. 水性涂料	87
4.4. 按成膜物质分类的重要涂料	88
4.4.1. 醇酸树脂涂料	88
4.4.2. 丙烯酸树脂涂料	96
4.4.3. 环氧树脂涂料	98
4.4.4. 聚氨酯涂料	102
4.4.5. 乙烯类树脂涂料	103
4.5. 涂料工业的发展趋势	104
思考题	105
5. 合成材料助剂	106
5.1. 增塑剂	106
5.1.1. 增塑剂的定义和性能要求	106
5.1.2. 增塑机理	107
5.1.3. 增塑剂的结构与性能的关系	107
5.1.4. 增塑剂的分类和原料来源	107
5.1.5. 常用增塑剂的种类、合成和特性	109
5.1.6. 增塑剂的生产	114
5.2. 抗氧剂	120
5.2.1. 高分子材料的氧化与抗氧化主要机理	120
5.2.2. 抗氧剂的主要品种	123
5.2.3. 抗氧剂的生产实例——防老剂 4010NA 的生产工艺	127
5.3. 热稳定剂	128
5.3.1. 热稳定剂的品种简介	129
5.3.2. 热稳定剂的作用机理	131
5.3.3. 热稳定剂的生产工艺实例——三盐基硫酸铅的生产工艺	133
5.4. 光稳定剂	134

5.4.1. 高分子材料的光氧老化	134
5.4.2. 光稳定剂品种简介	134
5.5. 阻燃剂	140
5.5.1. 概述	140
5.5.2. 聚合物的燃烧和阻燃剂的作用机理	141
5.5.3. 添加型阻燃剂	143
5.5.4. 反应型阻燃剂	145
5.5.5. 阻燃新技术	145
5.5.6. 阻燃剂的应用	145
5.5.7. 阻燃剂生产工艺实例	148
思考题	149
6. 农用化学品	150
6.1. 概述	150
6.2. 杀虫剂	151
6.2.1. 有机磷类杀虫剂	151
6.2.2. 氨基甲酸酯类杀虫剂	153
6.2.3. 氯代烃类杀虫剂	154
6.2.4. 拟除虫菊酯类	155
6.2.5. 敌百虫的工业生产	155
6.3. 杀菌剂	(162)
6.3.1. 非内吸性杀菌剂	162
6.3.2. 内吸性杀菌剂	163
6.3.3. 生物来源杀菌剂	164
6.4. 除草剂	165
6.5. 植物激素和生长调节剂	168
6.6. 农药的发展前景	170
思考题	170
7. 染料	171
7.1. 概述	171
7.1.1. 染料的定义、用途及发展简况	171
7.1.2. 染料的分类和命名	173
7.1.3. 染料的发色理论	176
7.1.4. 重氮化和偶合	179
7.2. 酸性染料	181
7.2.1. 酸性染料的分类及合成	182
7.2.2. 酸性染料的染色	187
7.3. 活性染料	188
7.3.1. 活性染料的染色机理	188
7.3.2. 活性染料的结构及分类	189
7.3.3. 活性染料的合成	192

7.3.4. 活性染料的染色·····	198
7.4. 分散染料·····	199
7.4.1. 分散染料的分类·····	199
7.4.2. 分散染料的合成·····	199
7.4.3. 分散染料的应用·····	204
7.5. 其他染料·····	205
7.5.1. 中性染料·····	205
7.5.2. 直接染料·····	206
7.5.3. 冰染染料·····	206
7.5.4. 阳离子染料·····	207
7.5.5. 硫化染料·····	207
思考题·····	207
8. 其他精细化工产品·····	208
8.1. 粘合剂·····	208
8.1.1. 概述·····	208
8.1.2. 合成树脂粘合剂·····	209
8.1.3. 橡胶粘合剂·····	213
8.1.4. 特殊粘合剂·····	215
8.2. 饲料添加剂·····	218
8.2.1. 概述·····	218
8.2.2. 主要的饲料添加剂·····	219
8.3. 纺织印染助剂·····	224
8.3.1. 概述·····	224
8.3.2. 纤维油剂·····	225
8.3.3. 印染助剂·····	226
8.3.4. 纺织印染的其他助剂·····	227
8.4. 水处理剂·····	228
8.4.1. 概述·····	228
8.4.2. 高分子絮凝剂·····	228
8.4.3. 缓蚀阻垢剂·····	229
8.4.4. 杀微生物剂·····	230
思考题·····	231
主要参考书目·····	232

1. 表面活性剂

1.1. 表面活性剂的特点和分类

表面活性剂是指某些不仅能溶于水或其他溶剂,同时又能在相界面上定向并能改变界面性质的有机化合物,它们一般具有以下特点:

(1) 双亲媒性结构 从化学结构上来看,表面活性剂分子中应同时具有亲油性的碳氢键和亲水性的官能团;

(2) 溶解度 表面活性剂至少溶于液相中的某一相;

(3) 界面吸附 在达到平衡时,表面活性剂溶质在界面上的浓度要大于溶液整体中的浓度;

(4) 界面定向 表面活性剂分子在界面上会定向排列成分子层;

(5) 生成胶束 当表面活性剂溶质在溶剂中的浓度达到一定的值时,它的分子会产生聚集而生成胶束。这个浓度的极限值称为临界胶束浓度(简称 CMC);

(6) 多功能性 表面活性剂的溶液通常具有多种复合功能,如清洗、发泡、润湿、乳化、增溶、分散等。

表面活性剂这一专用名词的历史并不长,但它的应用却可追溯到古代,我国人民在古代已用皂角、古埃及人用皂草提取皂液来洗衣物。这实际上是一种生物天然表面活性剂。这种物质虽然具有洗涤功能,但一旦进入人体生化循环系统,就会对人体产生一定的毒性,而近代的合成表面活性剂就没有这种缺点。

远在中世纪就发现了肥皂的洗涤功能,此后,直到 19 世纪,肥皂一直是唯一的人工合成的表面活性剂,从结构上看,肥皂是长碳链脂肪酸的碱金属盐,它当然符合我们前面提出的定义,肥皂也是一类表面活性剂。但在分类时通常单作一类(即肥皂)列出,以示与合成表面活性剂的区别。

本世纪初,肥皂对水质硬度和酸度的敏感性引起人们的重视。这种缺点首先在纺织工业中产生强烈的反应。1917 年,德国化学家刚什尔成功地合成了烷基萘磺酸盐,它具有很高的发泡性和润湿性。虽然这种物质还没有达到肥皂的洗涤功能,但为以后表面活性剂的开发奠定了基础。第一个在纺织印染工业上使用的合成表面活性剂是磺化油(俗称土耳其红油),它使大量采用对水质硬度和酸度不敏感的助剂成为可能。本世纪 30 年代,德国化学家广泛进行表面活性剂的研究,从而发现了数百种当时认为是新的表面活性剂,这就是近代表面活性剂化学的创始时期,形成了合成表面活性剂与肥皂之间的竞争局面。第二次世界大战后,石油化工的兴起提供了高质量的在当时相对说来较为便宜的原料。原料的变更,促使表面活性剂工业进入一个迅速发展的时期,出现了石油化工资源和天然资源(如动、植物油)的原料对峙局面,近 20 年来,对于石油资源出于战略上的考虑,以及油料作物生产技术的改进,正在导致进一步研究用天然原料作为表面活性剂工业基本原料的可能性。在油脂化学工业中已明显地可以看出有这种倾向。但目前还不可能改变现有原料来源的比例。

从理论上来说,可作为表面活性剂的化合物多得不可胜数,在文献中记载的包括已工业生产的表面活性剂品种已有数千种,它们最常用的分类方法是按分子结构中离子的带电特征分为阴离子型、非离子型、阳离子型和两性表面活性剂四大类。然后在每一类中再按官能团的特

性加以细分。

(1) 阴离子表面活性剂 亲水基团带有负电荷,如 $C_{12}H_{25}OSO_3^-Na^+$,其水溶性基团硫酸盐为负电性。

在这类表面活性剂中最重要的是直链烷基苯磺酸盐,今后一段时间内,它还将是洗涤剂和清洗剂中最重要的表面活性剂。它的产量仅次于肥皂,在合成表面活性剂中则占首位。由于生产技术的进步,除烷基苯磺酸盐外,脂肪醇醚和脂肪醇硫酸盐的产量也在逐步上升。在以石油化工为原料的表面活性剂中, α -烯烴磺酸盐和烷烴磺酸盐在市场上所占比例有增长的趋势。此外, α -磺化脂肪酸甲酯也有类似的倾向。

(2) 非离子表面活性剂 在分子中并没有带电荷的基团,而其水溶性则来自于分子中所具有的聚氧乙烯醚基和端点羟基。如 $C_{15}H_{31}(OC_2H_4)_7OH$,其中成直链排列的 7 个氧乙烯基形成聚醚结构,它们的氧原子和最后端点的羟基联合提供了水溶性。

今天,最重要的非离子表面活性剂是高级脂肪醇(碳数在 12 以上)及壬基酚与环氧乙烷的缩合物,其中脂肪醇聚氧乙烯醚由于技术经济和应用性能等多方面的原因,在产量上已超过壬基酚聚氧乙烯醚,并有继续增长的趋势。它们的原料脂肪醇($C_{12}\sim C_{18}$ 醇)由石油化工产品和天然油脂两个来源提供。

(3) 阳离子表面活性剂 其亲水基团带有正电荷,如 $(C_{18}H_{37})_2N^+(CH_3)_2Cl^-$,季铵盐氮原子上的正电荷为分子提供了水溶性。

阳离子表面活性剂中最重要的就是上述结构的双十八烷基双甲基氯化铵,主要用作纺织物洗后柔软剂和抗静电剂。

(4) 两性表面活性剂 在分子中同时具有可溶于水的正电性的和负电性的基团。如 $C_{12}H_{25}N^+(CH_3)_2CHCOO^-$,分子的两性结构使它具有某些特殊的功能,如可与上述任何一类表面活性剂配合。但其产量较小,只有一些特殊的用途。

1982 年世界上所有表面活性剂的产量为 1300 万吨。其中肥皂占 62%,合成表面活性剂占 38%。表面活性剂的应用十分广泛。表 1-1 列举了 1982 年国外表面活性剂的消耗情况。表上的统计数字表明,目前表面活性剂最大消耗部门还是民用各种洗涤剂。

表 1-1 美国、西欧、日本表面活性剂的消耗情况

应 用 部 门	消耗量/(万 t/a)	应 用 部 门	消耗量/(万 t/a)
洗涤剂及清洗剂	190	金属加工业	13
纺织及纤维工业	75	植物防护及虫害控制	10
采矿、选矿及油田开采	30	造纸工业	10
化妆品及医药工业	30	皮革及毛皮工业	5
油漆、喷漆及塑料工业	20	建筑工业及工程施工	5
食品及饮料工业	20	其他	40

1.2. 表面活性剂的性质和应用

1.2.1. 基本性质

物质的性质是由分子结构所决定的。表面活性剂分子具有不对称的两亲媒性结构,即所有表面活性剂的分子结构中都含有长的非极性链,一般是长碳链碳氢化合物;它能溶于油而不溶于水,也就是所谓的疏水端或憎水端,另一端则是水溶性的,也就是亲水端。所以表面活性剂分子具有亲水和亲油的双重性质。首先,它有吸附在体系中不同界面上的倾向,且吸附在界面上的表面活性剂分子采取有规律的定向排列;第二,它们在溶液中倾向于聚集在一起,形成束状

结构,叫做胶束。因此,界面吸附、定向排列、生成胶束是表面活性剂的基本性质。当然,两亲媒性也是它的一个重要基本性质。图 1-1 就是典型的表面活性剂(肥皂)的分子结构。

表面活性剂对溶液性质有显著效应的浓度一般在 $10^{-2} \sim 10^{-4} \text{ mol/L}$ 范围内。和上述基本性质有直接关系的效应,如润湿、渗透、乳化、分散、增溶、发泡、消泡、洗涤等作用已广泛用于各行各业。另外,在实际应用中,还有很多与表面活性剂基本性质间接有关的效应如平滑减磨、匀染、固色、消除静电、杀菌等。

当表面活性剂分子溶于水时,正、负离子部分都被水溶剂化。而水中的部分氢键被表面活性剂分子憎水端所破坏。界面吸附可使表面活性剂分子留在溶液中,但并不破坏许多氢键。界面吸附是指表面活性剂分子的亲水端插在水中,是真正的溶解,而憎水端整齐地排列在表面上,形成界面定向,极少对氢键产生干扰,同时也显著地降低水的表面张力。如图 1-2。

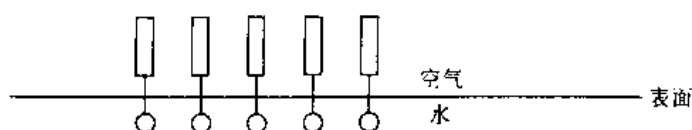


图 1-2 表面活性剂的表面定向

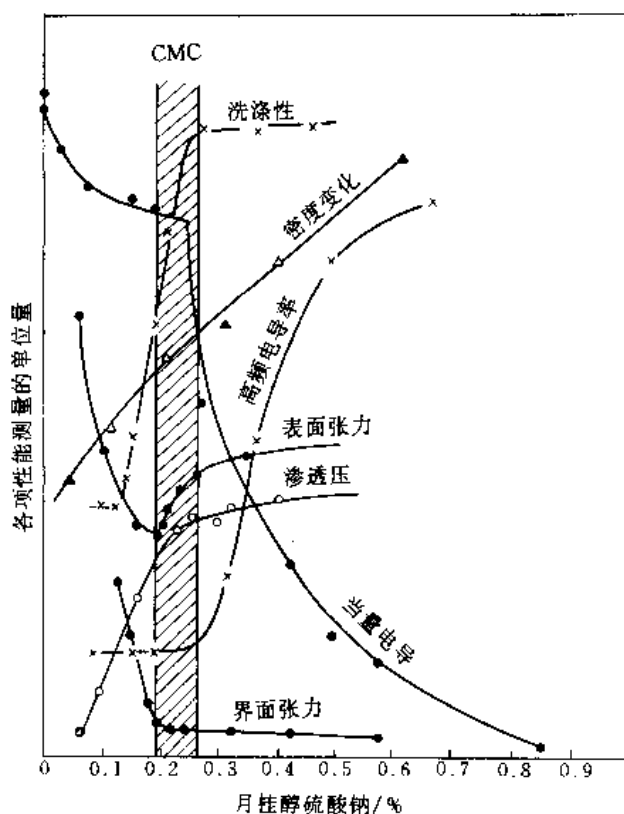


图 1-4 月桂醇硫酸钠水溶液的物性曲线

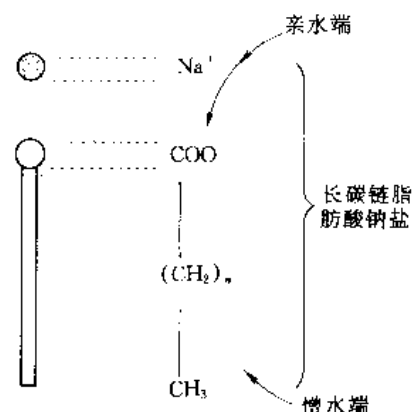


图 1-1 表面活性剂的分子结构

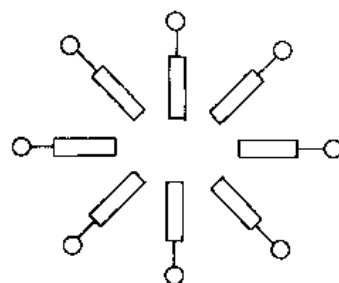


图 1-3 胶束的基本结构

形成胶束是表面活性剂的又一特性。胶束的形成并不要求溶质达到饱和,而是在一定的浓度以下,表面活性剂分子就会以胶束的状态进入溶液。胶束的基本结构如图 1-3。它是一种亲水端朝外、憎水端朝里的离子团。

表面活性剂溶质在溶液中形成胶束的浓度极限值称为临界胶束浓度 (CMC)。当表面活性剂溶质浓度低于 CMC 时,浓度与溶液特性保持线性关系,达到 CMC 时即突变为曲线,在 CMC 前后,变化的规律有很大的不同。如图 1-4 所示。

胶束在应用中表现出的重要特性之一是它的增溶作用,一般认为胶束内部有相同的状态。因此,浓度在 CMC 以上的表面活性剂溶液中加入难溶于水的有机物质时,就得到溶解的透明水溶液,这就是增溶现象;它是由于有机物质进入

胶束内部引起的,在一定浓度表面活性剂溶液中溶解的被增溶物质的饱和浓度称为增溶量。

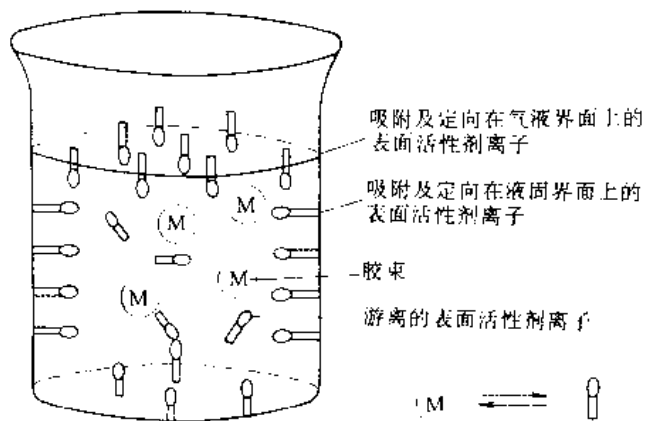


图 1-5 表面活性剂溶液的多相体系

图 1-5 是一个阴离子表面活性剂溶液在达到临界胶束浓度时的多相平衡体系。从图中可以看到,在气液界面上由于表面吸附时界面上的分子比溶液中的多,产生界面定向。液固界面上的分子(亦即在器壁上的分子)也比溶液中的多。在溶液中还出现了亲水端朝外的胶束,胶束中的分子由于其浓度高于溶液中的分子而处于一种动平衡状态。

1.2.2. 应用

1. 洗涤

洗涤功能是表面活性剂最主要的功能,工业生产的各种表面活性剂最大的消耗部门是家用洗衣粉、液状洗涤剂和工业清洗剂。在应用过程中,洗涤功能的具体体现就在于从各种不同的固体表面上洗去污垢。按照近代表面活性化学的观点,污垢的定义就应该是处于错误位置的物质,去掉污垢意味着要作功。几千年来人类在日常生活中总是要洗衣服,过去主要是靠体力劳动,现代化洗衣机和节能的要求主要依靠由各种高效表面活性剂与其他化学品复配起来的合成洗涤剂来完成洗衣。

图 1-6 描述一个典型的由织物表面洗去油污的洗涤过程。

2. 润湿

固体表面与液体接触时,原来的气固界面消失,形成新的液固界面,这种现象称为润湿。水能形成氢键,因此具有高表面张力。当水滴落到新的织物表面时,由于织物通常经过后处理,就有一定的憎水性。水的高表面张力使它形成水珠留在织物上。若在水中加入少量表面活性剂,就能显著降低水的表面张力。水珠则迅速扩散,达到完全润湿。

润湿作用的原理可看作是一种表面活性剂的界面定向作用。表面活性剂的疏水端插入织物的表面上,形成界面定向,亲水端留在水的边界层中,使水珠伸展成平面。

若把含油的织物浸入表面活性剂溶液中,就会立即会发生表面活性剂分子被织物吸附的现象,这些分子挤入油膜内部并把油膜分为小滴,可被漂洗下来。这时织物表面已不再被油所润湿,而是被表面活性剂分子的溶液润湿。这种作用称为再润湿。

3. 乳化

乳化是液-液界面现象,两种互相不溶的液体如油加入水中,在容器中会自然地形成两层:油在上层,水在下层。若加入合适的表面活性剂,在强烈搅拌下,油层被分散,表面活性剂的憎水端吸附到油珠的界面层,形成均匀的细液滴乳化液,这一过程叫乳化。如图 1-7。

4. 浮选

浮选的情况比较复杂。它至少涉及到气、液、固三相。首先采用能大量起泡沫的表面活性剂(即起泡剂),当向水中通入空气或由于水的搅动引起空气进入水中时,表面活性剂的憎水端在气-液界面上向气泡的空气一方定向,亲水端仍在溶液内,形成了气泡。另一种起捕集作用的表面活性剂,吸附在固体矿粉的表面,这种吸附随矿物的不同而具有一定的选择性。而向外的

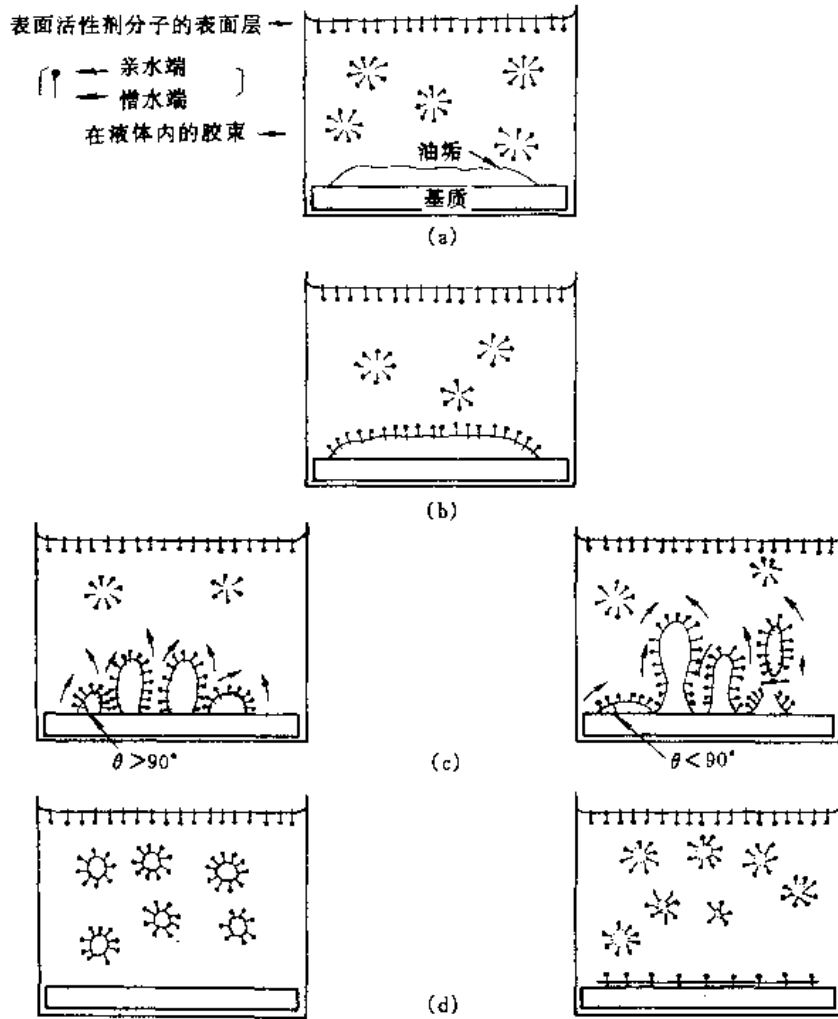


图 1-6 表面活性剂在洗涤过程中的“溶解效应”

(a)油污开始与表面活性剂溶液接触；(b)表面活性剂的憎水端溶入油垢中；(c)表面活性剂影响油垢及织物间的接触角，在洗涤过程中要求接触角 $\theta > 90^\circ$ ，这样在洗衣机强烈搅动下会形成水洞作用，使织物上的油污被洗下来；

(d)进一步的机械力会把油污变成悬浮体被洗掉

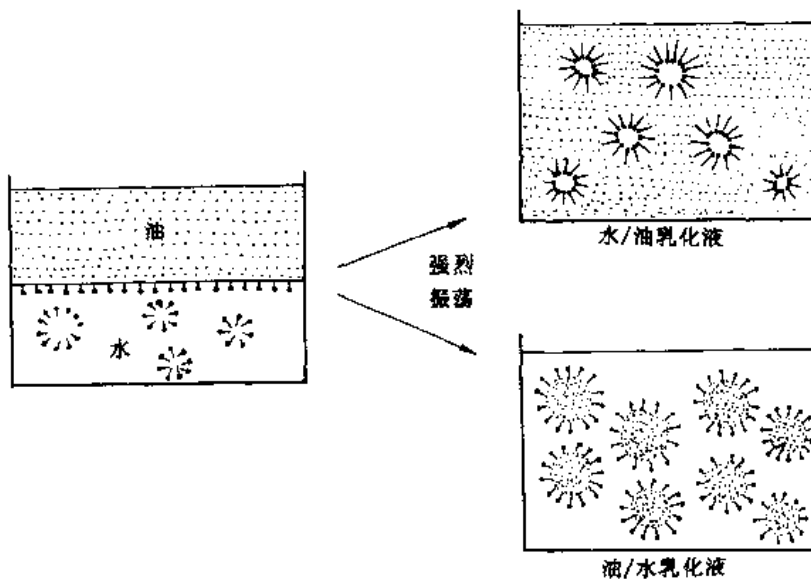


图 1-7 形成乳化液过程

憎水端部分地插入气泡内。这样在浮选过程中气泡就可把指定的矿粉带走,达到选矿的目的。如图 1-8。

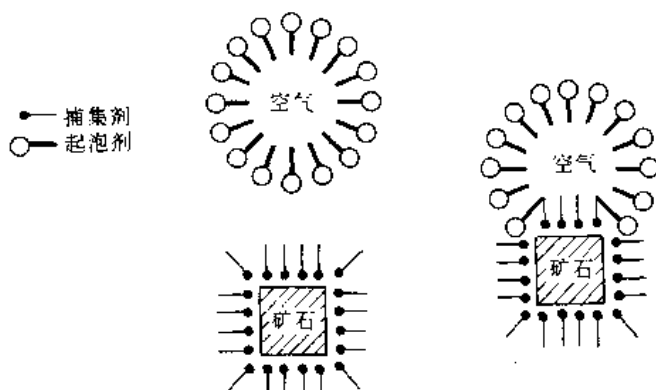


图 1-8 浮选过程示意图

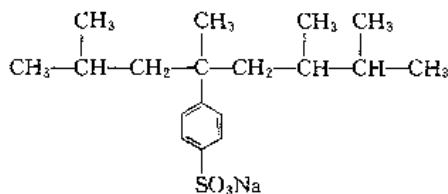
在实际应用中,表面活性剂的用量极少,一般用 100g 的捕集剂就可以处理 3t 水和 1t 矿粉的浆料。

1.3. 阴离子表面活性剂

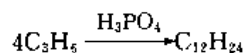
严格来说,肥皂也是一种阴离子表面活性剂,但习惯上已把它与合成表面活性剂分为两类,故本章不讨论它的合成问题。

1.3.1. 烷基苯磺酸盐(TPS)

从生产量和消耗量来看,烷基苯磺酸盐仅次于肥皂,在合成表面活性剂中占第一位。早期生产烷基苯磺酸盐是用丙烯齐聚生成四聚丙烯,后者再与苯发生烷基化反应得到支链十二烷基苯,然后再进行磺化、中和而成。这种烷基苯磺酸盐(简称 TPS)的结构如下:



丙烯齐聚反应采用磷酸作催化剂。



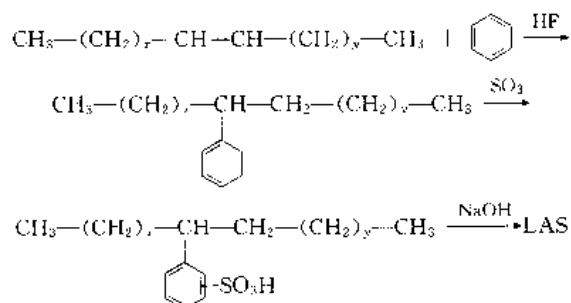
丙烯的四聚体不是一种化合物,而是一种双键位置任意分布的高度支链化的十二烯混合物。TPS 在 40 年代及 50 年代是一种当时认为新型的表面活性剂。它具有良好的发泡能力及洗涤功能,石油化工又可提供大量丙烯原料,因此发展很快。但是大量的 TPS 随污垢一起排到下水道,因为带支链的 TPS 生化降解性能很差,很快出现污染问题。所以 1964 年 TPS 就被直链的十二烷基苯磺酸盐(LAS)所代替。LAS 的主要优点在于烷基中没有支链,这种结构与天然油脂中的憎水端烷基相似,有很好的生化降解性能。

烷基苯磺酸盐为淡黄色粘稠液体,其钠盐或铵盐呈中性,能溶于水,对水硬度不敏感,对酸、碱的稳定性好。它的钙盐或镁盐在水中的溶解度要低一些,但可溶于烃类溶剂中。LAS 的盐对氧化剂十分稳定,可适用于目前在国际上流行的加氧化漂白剂的洗衣粉配方。LAS 的另一个特点是发泡能力强,它可与增洁剂进行复配。由于以上种种特点,加上成本低廉,质量稳定,使它至今仍在家用洗衣粉的消费中占主导地位。

LAS 不同于 TPS, 其起始原料采用直链氯烷或直链烯烃, 但其反应位置并不一定在原料烃中的端点。

所谓的直链只是指碳氢链是直链。事实上, 用上述原料与苯发生烷基化后得到的却是仲烷基苯。但从烷基链本身来看仍为直链。

以正十二烯烃作原料为例, 反应如下:

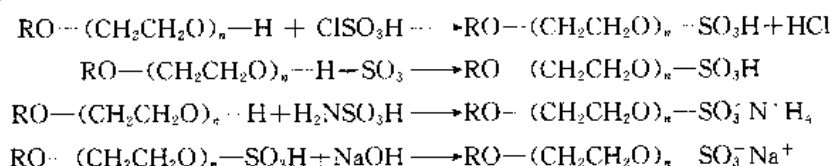


反应的第一步是烷基化反应, 采用氟化氢或三氯化铝作催化剂, 磺化时, 以往多数采用发烟硫酸。其缺点是反应结束后总有部分废酸存在于磺化物料中, 中和后生成的硫酸钠带入产品, 影响产品的纯度。近年来逐步采用气体三氧化硫磺化的先进工艺。三氧化硫可由 60% 发烟硫酸蒸出, 也可采用就地发生三氧化硫的工艺。后者从经济上考虑更为合理。磺化物料进入中和系统用 NaOH 溶液中和。最后进入喷雾干燥系统干燥。得到流动性很好的粉末。

在工业生产中, 直链烷基苯磺酸盐也不是单一的产物, 而是直链烯烃与苯在链中任意位置相联, 生成不同仲烷基苯的混合物。

1.3.2. 脂肪醇聚氧乙烯醚硫酸盐(AES)

脂肪醇聚氧乙烯醚硫酸盐(AES)采用 $\text{C}_{12} \sim \text{C}_{14}$ 的椰油醇为原料, 有时也用 $\text{C}_{12} \sim \text{C}_{14}$ 醇, 与 2~4mol 环氧乙烷缩合, 再进行硫酸化, 中和时与 FAS(脂肪醇硫酸盐)相似, 可用氢氧化钠、氨或乙醇胺。



硫酸化时可采用发烟硫酸、氯磺酸、氨基磺酸或气体三氧化硫为反应剂, 均可达到较好的收率。其中, 用氨基磺酸可一步制得 AES 的铵盐。与 LAS 一样, 在工业生产中用得最广泛的是气体三氧化硫硫酸化法, 可采用小型变换装置将硫磺燃烧后转化为三氧化硫就地使用。

在过去的二十几年中, AES 产量以惊人的速度迅速扩大。以美国的 AES 生产统计为例, 从 1966 年到 1980 年, AES 的产量增长了近 70 倍。其原因在于 AES 有一系列突出的优点。例如, 对水硬度最不敏感; 生化降解性能优良; 由于在脂肪醇中引入环氧乙烷分子而降低了成本等。

以往, AES 一直是单独地与 LAS 复配用于配制香波和轻垢洗涤剂, 如餐具洗涤剂。这是由于它不刺激皮肤并可反复产生泡沫。当然产生泡沫并不一定是洗涤剂有效的唯一标志, 但过去一般人的概念却经常把是否有泡沫作为衡量洗涤剂效能的指标。

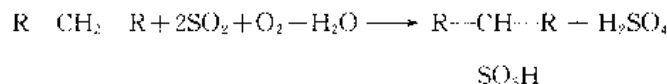
现在 AES 也逐步进入重垢洗涤剂的领域。这是由于在洗衣粉或洗涤精之类的配方中已出现了降低磷酸盐含量的倾向。AES 可认为是家用洗涤剂配方中最重要的表面活性剂之一。它很可能会大量与非离子表面活性剂复配后使用。在未来的一段时间内, AES 将是市场需求增长得最快的一种阴离子表面活性剂。

1.3.3. 仲烷烃磺酸盐(SAS)

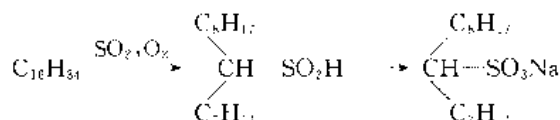
仲烷烃磺酸盐是较新的商品表面活性剂。由二氧化硫及空气作用于 $C_{12} \sim C_{18}$ 的正烷烃制得。其通式为： $R-\underset{\text{SO}_3\text{Na}}{\text{CH}}-R'$



这一反应与用硫酸的磺化和酯化明显不同,称为氧磺化。反应总平衡式如下:



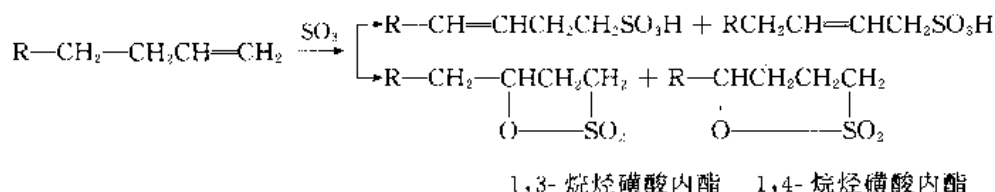
在反应过程中,磺酸基可以出现在直链烷烃基上任一个位置。氧磺化后与 LAS 的生产相似,直接进行中和干燥。



SAS 与 LAS 有类似的发泡性和洗涤性能,且水溶性好。SAS 目前只在西欧生产。其主要用途是复配成液状洗涤剂,如液体家用餐具洗涤剂。这一工艺最早是由西德赫斯脱公司开发的,商品牌号为 Hastapm SAS60,该产品中含有 60% 的有效成份。SAS 的缺点是用它作为主要组份的洗衣粉易发粘,不松散。因此,只用于液体配方中。

1.3.4. α -烯烃磺酸盐(AOS)

α -烯烃是采用石蜡油裂解或齐勒格乙烯齐聚制得的。粗分后得到的 $C_{12} \sim C_{18}$ α -烯烃,用空气稀释后的三氧化硫进行磺化,然后再进行中和而制得。反应过程较为复杂,生成多种化合物的混合物。第一步首先生成约 40% 的烯烃磺酸和 60% 的 1,3-和 1,4-烷烃磺酸内酯。



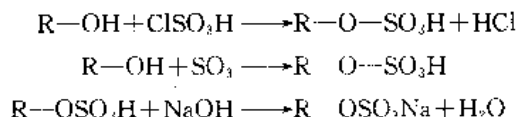
磺化产物中的磺酸内酯进一步被氢氧化钠水溶液水解,同时又进行中和,得到的产物中羟基烷烃磺酸盐和烯烃磺酸盐(AOS)的比例约为 2:1。在水解后的产品中,约有 60% 的烯烃磺酸盐和 40% 的羟基烷烃磺酸盐。

总体来说,AOS 与 LAS 的性能相似,但 AOS 对皮肤的刺激性稍弱,生化降解的速度也稍快。由于生产工艺简便,原料成本低廉。AOS 一直有很大的吸引力。过去对生产工艺的控制有一定的困难,近年来设备的改进已基本解决这个问题。从 1980 年开始 AOS 的生产和应用均有上升的趋向。AOS 的主要用途是配制液状洗涤剂和化妆品。

1.3.5. 脂肪醇硫酸盐(FAS)

脂肪醇硫酸盐从 1930 年开始就有商品生产。现在 FAS 已成为相当重要的表面活性剂之一。目前约有 40% 的椰油醇用于生产 FAS。除此之外,增塑剂醇和牛油醇硫酸盐也有生产,但产量远不如椰油醇硫酸盐来得大。

工业上,FAS 通常用氯磺酸或三氧化硫将脂肪醇酯化,得到的脂肪醇单酯进一步用氢氧化钠或醇胺中和而成。



1.3.8. 其他阴离子表面活性剂

上面提到的都是产量大、用途广的阴离子表面活性剂。剩下的品种可分为两类,一类是产量大,但表面活性剂的特点不明显。如木质素磺酸盐,它的产量仅次于LAS,占第二位。是造纸工业的副产,主要用途是作分散剂、浮选剂、钻井泥浆添加剂及动物饲料的成型剂。它的特点是在低浓度下不降低水的表面张力,也不形成界面定向和胶束。

另一类产品则产量较小,但都有一定的特殊用途。如聚氧乙烯醚羧酸盐,用于个人化妆品和个人盥洗用品。

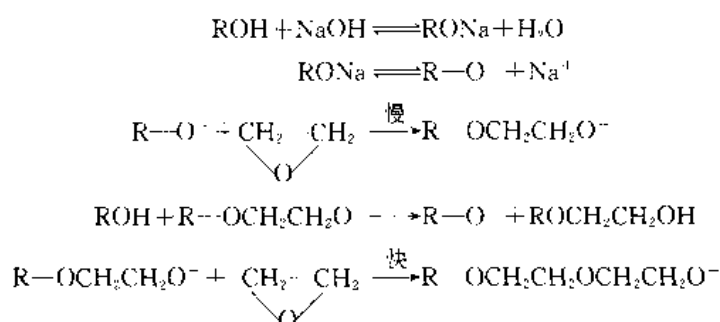
1.4. 非离子表面活性剂

在非离子表面活性剂中,分子的亲水基团完全不是一种离子,而是聚氧乙烯醚链,亦即 $R-(OCH_2CH_2)_nOH$ 。链中的氧原子和羟基都有与水分子生成氢键的能力,使化合物具有水溶性。水溶性的大小与聚氧乙烯醚基的多少有很大的关系。

非离子表面活性剂有优异的润湿和洗涤功能,可与阴离子和阳离子表面活性剂兼容,又不受水中钙、镁离子的影响。由于有上述优点,非离子表面活性剂从70年代起发展很快,它的缺点是通常都是低熔点的蜡状物或液体,故很难复配成粉状。另一个缺点是温度上升或增加电解质浓度时,聚氧乙烯醚链的溶剂化效力会下降,有时会产生沉淀。

1.4.1. 乙氧基化反应

在脂肪酸、烷基酚或脂肪醇的羟基上用环氧乙烷作用引入聚氧乙烯醚基的反应叫乙氧基化反应。生产中常采用碱性催化剂,如醇钠或苛性钠。机理如下:



第三步是控制反应,是速度控制阶段,随原料羟基上带有的基团不一样而不同。反应顺序为:



若用酚或羧酸为原料,则要当全部反应物都转化为一加成物后才开始进一步反应,增长聚合度。这一现象就说明了酚或羧酸的酸性比醇高,从而提高了第一步的反应速度。聚合度的进一步增加会一直继续下去,直到全部投料的环氧乙烷反应掉为止。

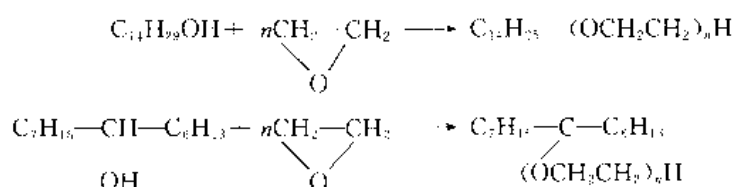
除生成一加成物这一步反应与原料分子结构有关外,其他反应步骤的反应速度与原料碳链的长度基本无关。乙氧基化反应的速度还与催化剂的碱性有关。

1.4.2. 脂肪醇聚氧乙烯醚(AEO)

脂肪醇聚氧乙烯醚是近代非离子表面活性剂中最重要的产品,在最近十年中,AEO产量的增长速度非常快,其主要原因有:家用重垢洗涤剂消耗量很大;而AEO的生化降解性优良,价格低廉;大量消耗于加工AES。

AEO的外观随生产的原料和工艺而异,可以是液状或蜡状,粘度随环氧乙烷的含量增加而增加。若分子中环氧乙烷含量约为65%~70%时,产品在室温下即可溶解于水。

生产 AEO 的起始原料可以从 $C_{12} \sim C_{18}$ 的伯醇或仲醇开始。



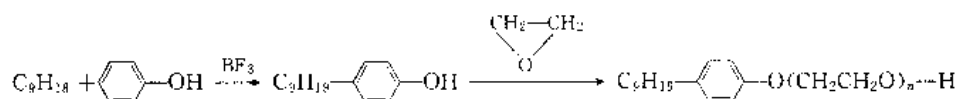
在分批进行脂肪醇氧乙基化操作时,温度通常为 $160 \sim 180^\circ\text{C}$,压力为 $(2 \sim 5) \times 10^4 \times 10.1325\text{Pa}$,催化剂采用苛性碱或甲醇钠。

AEO 的物理性能使之不利于配成洗衣粉,但却是液状洗涤剂的理想原料。它对各种纤维去污能力都较 LAS 为高,特别适用于从合成纤维上洗去人体排泄出的油脂污垢。在国外 AEO 的主要用途是配制合成洗涤剂。国内的商品牌号为平平加系列产品,除部分用于复配液状洗涤剂外,主要用在印染行业中作匀染剂、剥色剂,在毛纺工业中作原毛净洗剂,而在化纤工业中作纺丝油剂。根据国外预测,AEO 将继续增长,并有可能成为家用洗涤剂中的主导品种。

1.4.3. 烷基酚聚氧乙烯醚

烷基酚聚氧乙烯醚的物理性质和应用性能基本上与 AEO 类似。烷基酚的结构都属于在酚的羟基对位有一个带支链的烷基,其碳数通常在 $8 \sim 9$ 。与 AEO 相比,由于烷基为支链,所以生化降解性能差。另一方面,低碳支链的烷基却能提高水溶性和洗涤效能。烷基酚聚氧乙烯醚在非离子型表面活性剂中仅次于 AEO,占第二位。其中最重要的是壬基酚聚氧乙烯醚。商品牌号为乳化剂 OP 系列产品。

壬烯可由丙烯三聚而成,然后用三氯化硼为催化剂与苯酚发生烷基化反应生成壬基酚,再进一步与环氧乙烷发生氧乙基化反应。

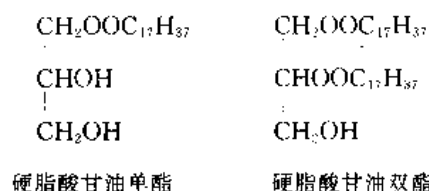


苯酚的酸度较脂肪醇高,生成一加成物的速度快,所以在最终生成物中不含有游离苯酚,聚氧乙烯醚聚合度的分布也窄。

乳化剂 OP 的化学稳定性好,表面活性强,它常用于复配成各种含酸、碱的金属表面清洗剂、农药用乳化剂、钻井泥浆中的乳化剂、水性漆等。在纺织工业中主要用作油/水相乳化剂、清洗剂、润湿剂等。

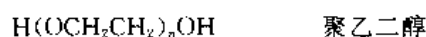
1.4.4. 羧酸酯

(1) 脂肪酸羧酸酯 其中主要有脂肪酸甘油酯和脂肪酸聚乙二醇酯。



硬脂酸甘油单酯或双酯都不是纯品,而是随工艺条件变化有不同组分比的混合物。一般都采用脂肪酸与甘油在碱性催化剂作用下加热到 $180 \sim 250^\circ\text{C}$ 反应制得。它的应用性能有乳化、分散、增溶和润湿。在食品工业中常用它作烘烤制品时的脱模剂,以及制备各种冷饮制品的乳化剂;在化妆品方面用它作乳膏的基质;在金属加工中作润滑和缓蚀剂。

与脂肪酸甘油酯相似,脂肪酸聚乙二醇酯也是多组分的混合物,并含有未酯化的聚乙二醇:

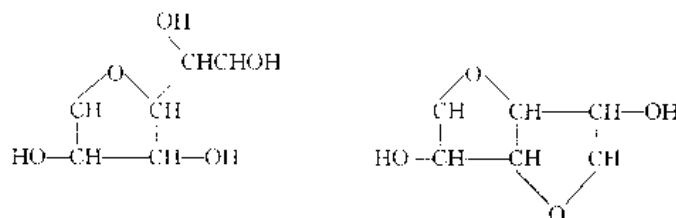


$$\text{H}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OOCR} \quad \text{脂肪酸聚乙二醇单酯}$$

$$\text{RCO}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OOCR} \quad \text{脂肪酸聚乙二醇双酯}$$

脂肪酸聚乙二醇酯的性能与脂肪酸的碳链有关,但更重要的是聚乙二醇的分子量。它的主要用途是在纺织工业中,当采用油剂时作为乳化剂使用。

(2) 脂肪酸失水山梨醇酯 失水山梨醇由山梨醇脱水而成,它是以下两种化合物的混合物。



山梨醇在 $225 \sim 250^\circ\text{C}$ 下用酸催化剂使脂肪酸与反应中生成的失水山梨醇酯化生成脂肪酸失水山梨醇酯。产品是单、双、三酯的混合物。商品牌号为乳化剂 S 系列产品。它不溶于水,但溶于许多矿物和植物油中,是水/油型乳化剂。主要用于纤维、农药、食品、化妆品,以及在石油化工中作乳化剂。

(3) 天然油脂聚氧乙烯醚 在这一类产品中占主导地位的是蓖麻油聚氧乙烯醚,商品牌号为乳化剂 EL 系列。它采用蓖麻油为原料,利用蓖麻油中含有的羟基与环氧乙烷发生乙氧基化反应制成。主要用途是配制纺丝用油剂以及油脂的乳化剂。

1.4.5. 脂肪醇酰胺

将脂肪酸与乙醇胺或二乙醇胺共热到 180°C , 就发生酰胺化反应。在这一系列产品中最重要的是脂肪酸与二乙醇胺反应的脂肪醇酰胺。

脂肪酸与二乙醇胺的反应比较复杂。除生成酰胺外,也会生成酯。而酯还会与过量的二乙醇胺经过一些中间产物或直接地转化为酰胺。在反应中剩余的二乙醇胺也会自动与脂肪酸反应生成盐。

由于这种反应复杂,所以产物是多组分的混合物,并且随着脂肪酸与二乙醇胺的分子比以及反应条件而变化。工业上脂肪醇酰胺有两种类型,即 2:1 醇酰胺和 1:1 醇酰胺。前者采用 1mol 脂肪酸与 2mol 二乙醇胺在 $160 \sim 180^\circ\text{C}$ 加热 2~4h 制成;后者采用等当量比的脂肪酸甲酯与二乙醇胺在 $100 \sim 110^\circ\text{C}$ 加热 4h,蒸出甲醇,得到产品。1:1 醇酰胺的纯度很高,故又称超纯醇酰胺。脂肪醇酰胺的特点在于有泡沫稳定作用和良好的洗涤性能。此外,还可增加液状洗涤剂的粘度,它最常用的用途是配制液状洗涤剂、各种香波、干洗剂以及纺织皮革工业中的清净剂等。也常用于复配金属清洗剂。

1.4.6. 其他非离子表面活性剂

国外在非离子表面活性剂中已开发出用环氧丙烷部分地代替环氧乙烷的品种,原因大致有两个:一是可更好地利用石油化工中丙烯原料;二是引入聚氧丙烯醚基后,溶解度会有所下降。这样就可进一步调节产品的性能。已开发出的品种最重要的是环氧乙烷与环氧丙烷嵌段共聚的高分子聚醚型表面活性剂。环氧丙烷上带有的甲基会赋予聚醚产物有一定的憎水性。这一类非离子表面活性剂的表面活性并不高,但具有一般表面活性剂的功能,如洗涤、润湿、乳化、破乳、分散和增溶等。

1.5. 阳离子表面活性剂

阳离子表面活性剂就形式来看,正好与阴离子表面活性剂结构相反。其憎水基另一端的亲水基是阳离子。所有工业上使用的阳离子表面活性剂都是有机氮化物的衍生物,它们大多可分

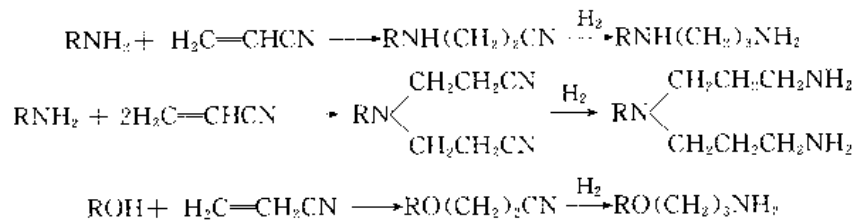
为两类：一类是脂肪胺本身，在使用过程中能吸收氢质子而生成铵盐。另一类则是季铵盐，在化合物本身的分子中带有正电荷。

阳离子表面活性剂很少作清洗用，原因是很多基质的表面都带有负性表面电荷，在应用过程中，带正电荷的阳离子表面活性剂分子就不去溶解碰到的油垢，反而吸附在基质的表面上。然而这一特性却引出了一系列特殊用途。首先是抗静电性，这种特性在于电性的中和作用；其次是作织物的柔软剂，因为在一定的时间内靠离子的电性吸附在基质的表面，而把它的憎水端伸向外部。此外，用于防霉和杀菌。因为它可以定向在细菌半透膜与水或空气的界面上，紧密排列的界面分子阻碍有机体的呼吸或切断其营养质的来源而导致死亡。

1.5.1. 脂 肪 胺

脂肪伯胺和烷基丙二胺是常用的缓蚀剂。脂肪胺类在吸收酸中的质子后形成的铵盐能定向排列在金属或管道内壁与酸液的界面上，这种紧密排列的脂肪链基团形成一种厚度只有1~2个分子的保护薄膜，使金属免受酸的腐蚀。

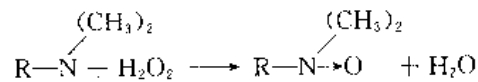
除脂肪伯胺外，*N*-烷基丙二胺也是有广泛的应用，与此类似的还有醚胺。它们可由脂肪胺或醇与丙烯腈加成后再加氢还原而成。



这类脂肪胺多用于建筑工业中，作沥青乳化剂、防水处理剂等。

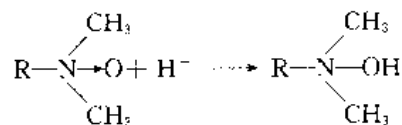
1.5.2. 胺 氧 化 物

胺氧化物采用脂肪叔胺为原料，用双氧水进行氧化而成。



首先将叔胺在良好的搅拌下分散在水中，然后在60~80℃下滴加双氧水。由于浓度太高时，会形成胶体。所以，生产的胺氧化物浓度通常为35%。

从胺氧化物的结构式中看到，在氧原子周围会形成很高的电荷密度，它很容易生成氢键。在酸性介质中生成阳离子，而在中性或碱性介质中是非离子型。

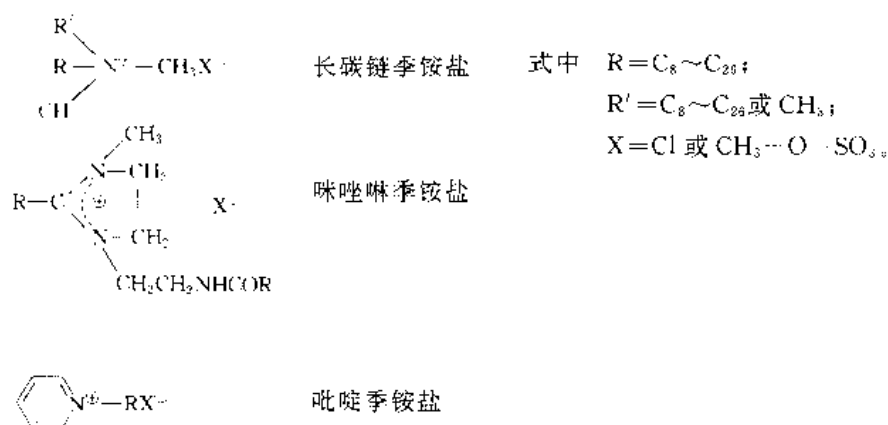


胺氧化物复配成洗涤剂后是稳定的。虽然它属于有机氮氧化物，但它本身不会起氧化剂的作用。

作为应用性能的特点，胺氧化物的发泡能力强，不刺激皮肤。它最主要的用途是用来代替脂肪醇酰胺配制家用餐具洗涤剂。还用于棉纺织物净洗，适用于高电解质浓度下的润湿和乳化。此外，也常用于配制洗发香波。

1.5.3. 季 铵 盐

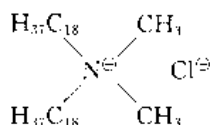
季铵盐由脂肪叔胺再进一步烷基化而成。常用的烷基化剂为氯甲烷或磷酸二甲酯。它们的种类繁多，产量在各种阳离子表面活性剂中占首位。在工业上有实用价值的季铵盐有下列三类：长碳链季铵盐、咪唑啉季铵盐和吡啶季铵盐。



季铵盐阳离子本身的亲水性要比脂肪伯胺、脂肪仲胺和脂肪叔胺大得多。它足以使表面活性作用所需的疏水端溶入水中。季铵盐阳离子上所带的正电荷使它能牢固地被吸附在带负电荷的表面上。

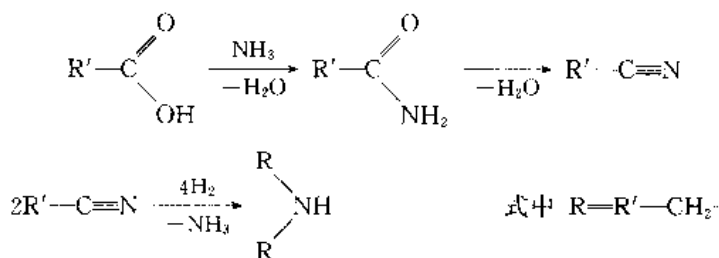
目前,季铵盐最大的用途是作家用织物柔软剂。

长碳链季铵盐中一般都含有一个以上的长碳链烷基。它们在阳离子表面活性剂中产量最高。典型的例子是双十八烷基双甲基氯化铵。

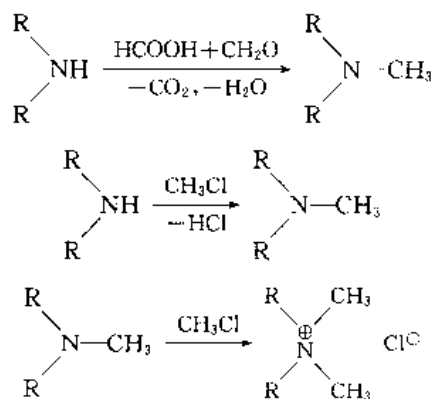


烷基中的碳原子数主要为16~18,平衡离子除氯离子外,也有采用甲基硫酸盐离子的。

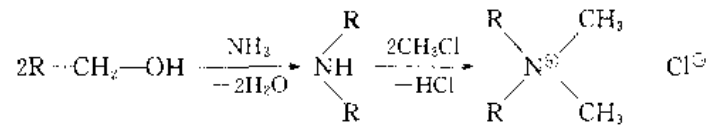
双十八烷基双甲基氯化铵的生产主要有两条路线。第一种方法的起始原料为脂肪酸,先转化为脂肪腈,然后加氢,在还原的同时就生成胺。



然后再用得到的仲胺用甲酸加甲醛或用氯甲烷反应生成叔胺。最后用氯甲烷进行季铵化。



另一种方法用脂肪醇作原料,进行催化胺化生成仲胺,然后再与氯甲烷反应得到季铵盐。



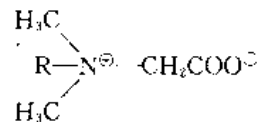
双十八烷基双甲基季铵盐主要用在洗涤衣物操作中作柔软剂。柔软作用来自纤维表面吸附的分子中脂肪尾基的排列状态。可使纤维平滑,使被洗的衣物达到所需的柔软性和良好的手感。同时,由阳离子引起的稍具有憎水性的表面,能使衣物在干燥时使所含有的小水滴不会合并在一起,从而使厚绒布表面的绒毛变得更加柔软。

长链的季铵盐的第二个用途是用于有机膨润土。有机膨润土是一种流变性调节剂。它在涂料工业中用于控制油漆的流变性;在油田钻探中用来配制钻井油浆以及用作各种金属加工的润滑剂。有机膨润土控制流变性的原理是因为其分子结构中有羟基,在静置的介质中能生成氢键,使浆料成为均匀的胶状物,并有一定的粘度。当有外力作用(如搅拌)时,氢键被破坏,粘度变小。这种特性就叫流变性。

长链季铵盐的第三个用途是杀菌。用作杀菌的季铵盐在结构中多数含有苄基。用于杀菌的领域有:家用、医用和工业用杀菌、消毒、防霉;游泳池中灭藻类;洗衣过程中消毒;油田杀微生物等。

1.6. 两性表面活性剂

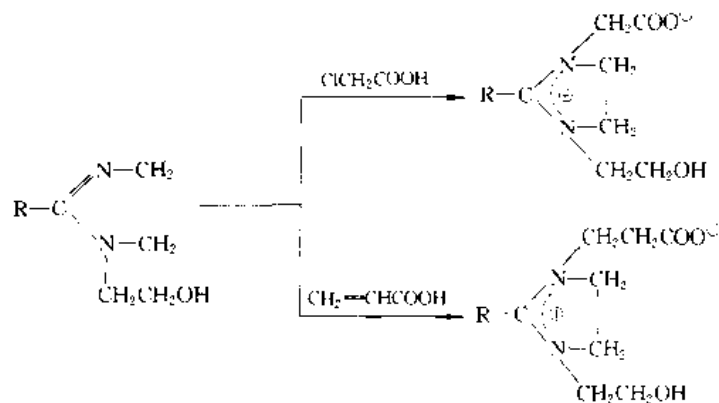
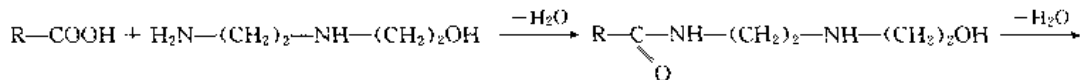
两性表面活性剂的特点在于分子中同时含有酸式和碱式亲水基团。这些酸式和碱式基团在前面已讨论。此外,也可以引入羟基和聚氧乙烯醚基来增加水溶性。氨基酸盐就是一种两性表面活性剂。因此在溶液中 pH 值下降时,氮原子可以吸收氢离子而形成铵盐阳离子。最常见的例子为烷基甜菜碱:



两性表面活性剂是一种具有特殊用途的表面活性剂,其中最主要的是咪唑啉系表面活性剂。

在两性表面活性剂中一定含有氮原子形成的阳离子(也包括游离氨基),阴离子多数由羧酸基提供。在个别情况下,也有采用磺酸基或磷酸基作为阴离子的来源。

两性表面活性剂中产量最大的、最常用的是在咪唑啉环上带有 β -羟乙基的品种。合成的反应式基本上与合成咪唑啉系季铵盐的反应相似。不同之处在于最后季铵化时用氯乙酸或丙烯酸。



两性表面活性剂不刺激皮肤和眼睛;在相当宽的 pH 值范围内都有良好的表面活性作用;它们与阴离子、阳离子、非离子表面活性剂都可兼容。由于此特性,它可用作洗涤剂、乳化剂、润湿剂、发型剂、发泡剂、柔软剂和抗静电剂,因为它对眼睛的刺激较磺酸盐或硫酸盐型阴离子表面活性剂为小。也大量用于化妆品的配制。

1.7. 表面活性剂发展趋势

从现有情况来看,SAS、AOS、AES 都处于增长的趋势,但能否取代 LAS,主要取决于原料脂肪醇、 α 烯烃和直链烷烃的供应。在合成脂肪醇方面,改进的要点在于缩小碳链的分布范围,其中最新的成就是 Sheel 法。在以天然原料生产的表面活性剂中,脂肪醇硫酸盐、甲酯磺酸盐和酰胺皂都是有待发展的品种。根据预测,非离子表面活性剂今后会超过阴离子表面活性剂,发展最快的将是 AEO。

另外,也出现了以天然物质为原料来改变石油化工原料和天然原料复合来源的倾向。其中一个方向是以食糖为原料的表面活性剂,它们将完全以天然再生资源为基础。特点是特别容易生化降解,而且完全没有毒性。

在环境污染方面,则首先应考虑涂料工业。目前在油漆和喷漆中至少还有 50% 的产品是含溶剂的,溶剂并没有成膜特性。所以在涂料固化的过程中就逐步挥发到周围环境中而造成污染,如用表面活性剂将它们改为乳胶漆,可避免环境污染。

在资源利用方面,油田开发中的二次开采和三次开采非常重要。其中有一种蒸汽注入法工艺,采用 340℃ 的高压蒸汽注入岩层迫使油析出,但这种操作往往会破坏岩层。若采用对酸稳定的表面活性剂产生的泡沫带出原油,副作用就会减少。解决这个问题最好的方法是注入一些原地能制造生化表面活性剂的微生物。已经发现不少细菌能以原油作营养质,合成出非常高效的表面活性剂。

表面活性剂也可用于节能,因为表面活性剂可降低液体在管道中流动的阻力,从而提高流量。在消防水中加入表面活性剂以降低喷嘴阻力就是已经成功的典型例子。在数千公里间距中输送煤浆或原油时也有类似的问题。此外,在节能燃料中,采用乳化剂解决柴油在水中的乳化,不仅可以减少用油量,同时也可减少氧化氮气体的排放量。

除了在原有表面活性剂的基础上开发它们的应用外,在发展新的表面活性剂方面也有广阔的前景,如有机氟、有机硅、全氟表面活性剂。全氟表面活性剂是所有表面活性剂中表面活性最强的一种。它的扩散力非常高,可用于织物处理及抗污处理,因它能产生稳定的泡沫,还可用于灭火剂。

表面活性催化剂是一种较新的概念,它把表面活性作用和催化作用集中在一个化合物分子中,使之能在胶束的表面上把非均相催化剂的高选择性与均相催化剂的高活性结合起来。

表面活性剂的许多特性和用途还有待于进一步开发,关键在分子中除亲水基团外,适当的添加一些其他基团,以赋予表面活性剂分子更多的功能。

1.8. 直链烷基苯磺酸盐的工业生产

1.8.1. 直链烷基苯的生产

直链烷基苯是生产直链烷基苯磺酸盐的中间体,其生产方法有:氯化法,脱氢法,石蜡裂解法,四聚丙烯法,烷烃氯化脱氯化氢法等。

其中氯化法和脱氢法是当前生产烷基苯的两大生产方法。脱氢法生产烷基苯是美国环球油品公司开发并于1970年实现工业化的一种新的生产洗涤剂烷基苯的方法。由于该法生产的烷基苯在质量上比氯化法的好,且不存在使用氯气和副产盐酸的处理及利用问题,因此,此生产技术很快被其他国家采用和推广。我国南京烷基苯厂也从该公司引进一套生产装置,并于1981年投产。因而本节将主要介绍脱氢法生产烷基苯的工艺。

脱氢法生产烷基苯可分为四个部分:煤油加氢精制、分子筛脱蜡、长链烷烃脱氢、直链烯烃烷基化。

1.8.1.1. 煤油加氢精制

在天然石油馏份中除含有烷烃外,还含有一些含硫、含氮和含氧的化合物等。由于这些杂质的存在会使分离装置中分子筛受到污染,影响其分离效果和使用寿命,同时会使催化剂活性降低或中毒。因此,必须除去这些杂质。

除去煤油中杂质的方法有:硅胶、活性炭吸附法和加氢法。工业上一般采用加氢精制法。其原理是采用选择性加氢的化学反应,将杂质中的S、N、O元素转变为硫化氢、氨和水。加氢催化剂可用Co、Mo、Ni的氧化物或硫化物,一般用Co、Ni、Mo三元催化剂,如S-7型加氢催化剂,其组成大致如下:

金属 Co 0.5%~1.0%; Ni 3%; Mo 7%

载体 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$

形状为小球,直径为1.5mm,使用寿命为3年。

煤油加氢工艺流程如图1-9。

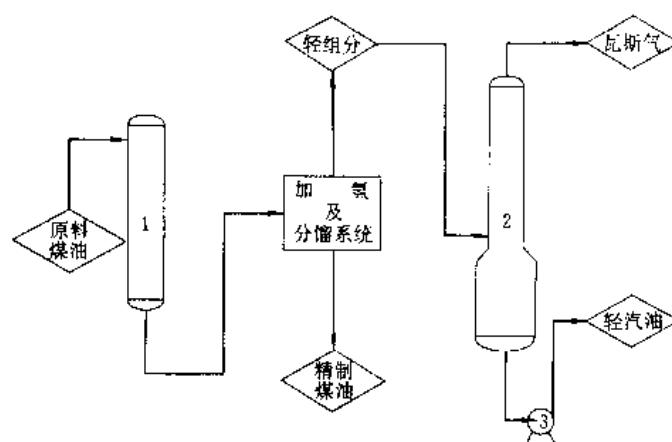


图 1-9 煤油加氢工艺流程

1—除氧塔;2—稳定塔;3—泵

用泵送来的新鲜煤油进入除氧塔塔顶,塔顶馏分经分离、碱洗、中和后排至烟囱。塔釜液为除氧煤油,进入加氢及分馏系统,可得加氢精制煤油,可送分子筛脱蜡装置。轻组分进入稳定塔,塔顶为瓦斯气,塔釜液为轻汽油。

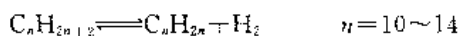
1.8.1.2. 长链烷烃脱氢

煤油经过加氢精制后,进入分子筛脱蜡装置,以制取脱氢用的正构烷烃。从分子筛脱蜡装置可以得到纯度为98.5%的正构烷烃,其中 C_9 及 C_{10} 以下的烷烃不高于0.3%, C_{11} 及 C_{12} 以上的烷烃不大于0.2%。

以高纯度的正构烷烃作为原料,经催化脱氢制取相应的单烯烃,然后送入烷基化装置。

1. 脱氢反应机理

氢从一个有机化合物分子裂解出去的反应称为脱氢反应。这里主要研究长链烷烃的脱氢。即



关于长链烷烃脱氢的机理,直到目前为止还研究得不够,实验数据也比较少。

烷烃的脱氢有两种方法:一种是纯热脱氢法,即仅用加热升温的办法脱氢,如乙烷在高温条件下脱氢生成乙烯;另一种是催化脱氢法,即使用催化剂降低反应活化能而进行脱氢的方法。烷烃中C—C键的键能为245.4 kJ/mol,而C—H键的键能为364.3 kJ/mol。因此,长链烷烃在高温下裂解的倾向比脱氢更为强烈,所以,两个碳原子以上的烷烃或长链烷烃脱氢都采用催化脱氢的方法。不采用纯热脱氢法。

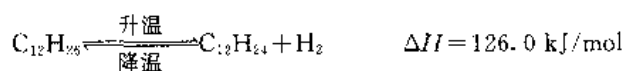
上面的化学反应式为长链烷烃脱氢的主反应,氢从烷烃分子中离解出来,首先得到正构单烯烃。由于甲基的C—H键比次甲基的C—H键的键能大一些,故反应生成的主要是内烯烃, α -烯烃仅占10%左右。

长链烷烃催化脱氢可用活性中心理论来解释其反应历程,反应的进行按两个活性中心(二位)吸附的历程进行。催化剂表面上的活性中心具有充分的能量。它们的力场能把烷烃分子吸向自己,使化学键变型,最后C、H原子间的键变弱和断裂并重新分配价键,当分子被吸附的时间很短时,两个相邻的C原子可能先被活性中心吸附,这就生成烯烃。

2. 脱氢反应的热力学分析

判断一个反应能否进行,可由自由能等压位($\Delta G^\ominus$)、平衡常数(K_p)、平衡转化率(X)来分析。 $\Delta G^\ominus$ 可通过热力学计算求得,脱氢反应的 $\Delta G^\ominus$ 小于0,表示过程能自发进行。

以十二烷为例,可用下式表示:



脱氢是一个强烈的吸热反应,因此必须由外界提供热量,才能使反应向生成烯烃的方向进行。

$$\text{平衡常数 } K_p = [\text{C}_{12}\text{H}_{24}] \cdot [\text{H}_2] / [\text{C}_{12}\text{H}_{26}]$$

$$\text{由热力学公式: } RT \ln K_p = -\Delta G_{298}^\ominus = -86.9 \text{ kJ/mol}$$

$$\text{所以, } K_p = 5.97 \times 10^{-16}$$

上述反应温度为25℃,总压力为1个大气压(1个大气压=101325Pa)时,其平衡转化率计算如下:

$$\begin{aligned} X &= [K_p / (1 + K_p)]^{1/2} \\ &= [5.97 \times 10^{-16} / (1 + 5.97 \times 10^{-16})]^{1/2} \\ &\approx 2.443 \times 10^{-8} \end{aligned}$$

从上述计算看来,十二烷脱氢反应,由于 $\Delta G^\ominus > 0$,说明反应不能自发进行。但是,在常温常压下,其反应的平衡常数很小,说明反应进行的程度很小,即反应在常温常压下热力学推动力很小。因此在实际生产中必须改变外界条件以影响化学平衡的移动。

(1) 温度的影响 由于脱氢反应是吸热反应,提高反应温度有利于化学平衡向吸热方向移动,平衡常数就增大。温度与平衡常数的关系可用下式表示。

$$d \ln K_p / dT = \Delta H / RT^2$$

或

$$\ln K_p = \Delta H / RT + 1/C \quad (C \text{ 为积分常数})$$

平衡常数值取决于 $\Delta H/T$, 当 ΔH 的值为正(吸热反应)时, $d \ln K_p/dT$ 为正数, 则温度增加, K_p 值也增加; 反之, ΔH 为负值(放热反应)时, 温度升高, 则 K_p 值减少。所以, 温度升高能提高平衡混合物中的烯烃含量。

烷烃脱氢生成烯烃的平衡转化率与温度的关系如图 1-10 所示。

由图中曲线 a 可见, 温度在 350°C 以下时, 烷烃转化率很低; 400°C 时转化率为 4%, 温度越高转化率越大, 在 $480\sim 650^\circ\text{C}$ 之间, 几乎直线上升, 大致温度每升高 10°C , 转化率提高 3.6%~4%。当温度为 455°C 时, 转化率为 11% 左右; 550°C 时转化率为 15%; 600°C 时转化率为 56%; 700°C 时达 87%。但温度在 750°C 以上时, 温度再升高, 转化率上升也不大。

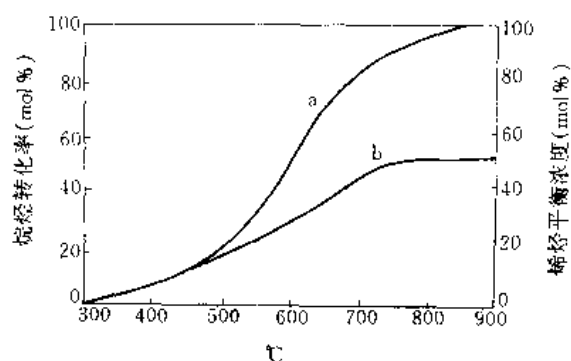


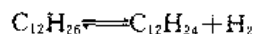
图 1-10 长链烷烃脱氢平衡转化率与温度的关系

a—烷烃转化率; b—烯烃平衡浓度

另外, 从图中曲线 b 可看出, 温度升到 480°C 以上时, 平衡产物中的烯烃的平衡浓度并不象曲线 a 以直线上升。这是由于裂化、异构化、深度脱氢、芳构化等副反应发生而引起的。因此, 转化率虽随温度的升高而增加, 但真正变成同碳数的相应的烯烃的烷烃转化量却增加不多, 即选择性低了。因而所得烯烃的平衡浓度很少增加。这说明, 温度升高显然对平衡有利, 但并不是越高越好; 当然, 温度太低, 烷烃转化率太小也是不合适的。

因此, 实际生产中, 常根据原料烷烃的馏分的高低, 选择一个合适的温度范围。

(2) 压力的影响 压力对反应化学平衡的影响, 主要看反应系统体积的改变, 也就是说取决于产物与反应物分子数之差。所有体积增加的气相反应都有一个共性, 即降低压力可使平衡向体积增加的方向移动, 增加压力则使平衡向体积减少的方向移动。反应前后体积变化越大, 这种影响就越大。以十二烷脱氢为例:



这是一个体积增加的反应, 所以降低压力对脱氢有利。关于这一点也可以从平衡常数与压力的关系式看出。

$$\text{平衡转化率 } X = [K_p / (P + K_p)]^{1/2}$$

由上式可以看出, 当总压力降低时, 平衡转化率就可以增大。

此外, 当压力增大时, 也会使脱氢反应选择性下降。这是由于有些副反应在压力升高的情况下更易进行。当然这并不是说压力越低对反应越好, 因为工业上在高温条件下进行负压生产是不安全的。通常十二烷脱氢的使用压力是 1~3 个大气压。为了解决这个问题, 可采用添加惰性气体作稀释剂的方法。这是由于反应物烷烃的分压, 随着稀释剂的加入而降低了。当然也要指出, 稀释剂的加入量达到一定值以后, 转化率的提高就非常缓慢。因此, 生产中必须有一个合理的加入量。此外, 从长链烷烃脱氢工艺过程来看, 惰性气体的加入, 除了起稀释作用外, 还起稳定和保护催化剂的活性的作用。

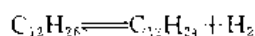
常用的稀释剂有水蒸气、甲烷和二氧化碳等。

3. 烷烃脱氢的动力学分析

烷烃脱氢反应的热力学推动力很小, 平衡转化率也低, 达到平衡组成需要很长的时间。因此, 在工业上实现此反应是很困难的。

一个反应的进行,主、负反应的竞争不仅取决于热力学因素,更重要的是动力学因素。实际上,对最终反应产物组成起决定作用的仍是各个反应在速度上的竞争。因此,必须选择适当的动力学条件,使在热力学上处于不利地位的长链烷烃脱氢反应,能在动力学上处于绝对优势。

十二烷烃脱氢生成十二烯,是一个可逆的、强吸热的反应:



设正反应的反应速度为 r_1 , 逆反应的反应速度为 r_2 , 则

$$r_1 = k_1 \cdot p_{\text{C}_{12}\text{H}_{26}}$$

$$r_2 = k_2 \cdot p_{\text{C}_{12}\text{H}_{24}} \cdot p_{\text{H}_2}$$

反应的净速度为 $r = r_1 - r_2$

$$= k_1 \cdot p_{\text{C}_{12}\text{H}_{26}} - k_2 p_{\text{C}_{12}\text{H}_{24}} \cdot p_{\text{H}_2}$$

平衡常数 $K = k_1/k_2$, 或 $k_2 = k_1/K$

将 $k_2 = k_1/K$ 代入上式, 整理即得:

$$r = k_1 [p_{\text{C}_{12}\text{H}_{26}} - (p_{\text{C}_{12}\text{H}_{24}} \cdot p_{\text{H}_2} / K)]$$

由上式可以看出, 脱氢反应的速度与反应速度常数 k_1 有关, 而 k_1 可由阿累尼乌斯速度方程式计算:

$$k_1 = A \exp(-E/RT)$$

式中 A ——频率因子;

E ——反应活化能;

T ——反应温度;

R ——气体常数。

方程式表明, 要提高反应速度常数可以采取两个措施: ④降低反应活化能; ⑤提高反应温度和控制其他反应条件。

4. 脱氢催化剂

催化剂的作用是加速平衡的达到, 但不能改变化学平衡组成。一种催化剂只能加速某一反应的速度, 而对其它的反应不发生显著影响, 这就是催化剂的选择性。利用这一点选择合适的催化剂, 就可使脱氢反应加速进行。

烷烃脱氢反应的过程, 主要是在气—固相界面上进行的多相催化(亦称非均相催化)反应。烷烃多相催化脱氢的过程可分为七个步骤: ①反应物分子由气相主体扩散到气固相界面, 称为外扩散; ②反应物分子由催化剂外表面, 通过催化剂颗粒的孔隙向内表面扩散, 称为内扩散; ③反应物分子被活性中心吸附; ④发生表面反应; ⑤吸附着的产物分子解吸, 离开催化剂内表面; ⑥产物分子自催化剂的内表面经孔隙向催化剂的外表面扩散, 即内扩散; ⑦产物分子从气固相界面向气相主体扩散, 即外扩散。

其中, ③、④、⑤称为化学动力学区, 它仅与催化剂的活性和反应温度有关; ①、⑦称为外扩散区; ②、⑥称为内扩散区。催化过程的控制步骤是过程中最慢的一步。

5. 脱氢工艺流程

经加氢精制和分子筛脱蜡达到一定规格的正构烷烃与循环烷烃、氢气混合进入加热炉, 加热后进入脱氢反应器。反应在低压、高空速下进行。采用铂催化剂时, 反应温度一般为 $454 \sim 488^\circ\text{C}$ 。反应物料从脱氢反应器下部出来, 通过换热、冷凝、分离进入提馏塔。提馏塔塔顶分出轻馏分, 塔底是烷烃和烯烃的混合物, 冷却后进入烷基化装置。流程图见 1-11。

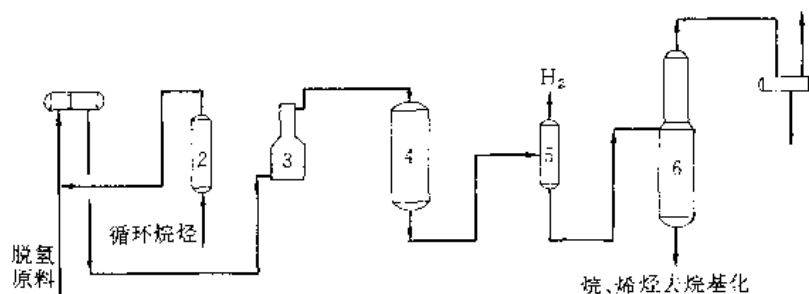


图 1-11 脱氢工艺流程图

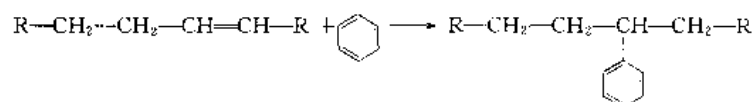
1—进料平衡罐;2—循环烷烃处理器;3—加热器;4—脱氢反应器;5—分离器;6—提馏塔

1.8.1.3. 烷基化

以 HF 作为烷基化催化剂近年来得到广泛利用,其原因是作为催化剂 HF 比硫酸优越,比三氯化铝作催化剂更佳。三氯化铝作催化剂时烷基化反应较为激烈,产物中的高沸点物质含量较高,“泥脚”处理困难,产品质量没有 HF 作催化剂的烷基化产物好。

1. 基本原理

长链烷烃脱氢所得的烯烃多为内烯烃,其烷基化反应如下:



由于正构烯烃的双键位置不同,生成的烷基苯是苯基在碳链上的位置不同的异构体的混合物。另外,还会含有二烷基苯、二苯烷、茚满、萘满、氟化物等。

2. 工艺流程

工艺流程见图 1-12。

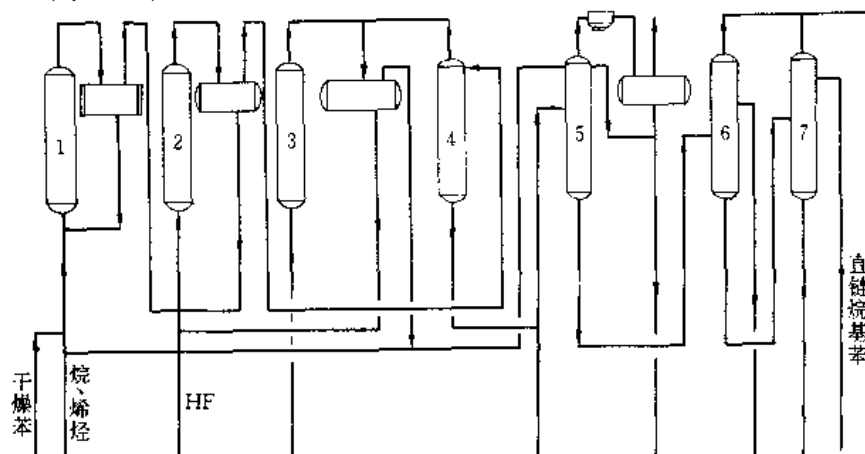


图 1-12 烷基化工艺流程图

1、2—烷基反应器;3—氟化氢再生塔;4—氟化氢提馏塔;5—脱苯塔;6—脱烷烃塔;7—烷基苯再生塔

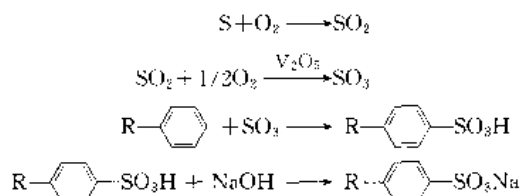
由脱氢工段来的直链烷烃和烯烃的混合物,与新鲜、循环苯混合,再与 HF 混合,进入第一烷基化反应器。烷基化反应在两个串联的反应器中进行。反应器为一筛板塔。若以 5 万 t/a 产量为例,第一反应器内径为 2600mm,长度为 14.5m,内装 30 块筛板;第二反应器的尺寸略小,直径 2000mm,长度 9.2m,筛板数为 14 块。烷基化反应在第一反应器进行,第二反应器起补充作用。第二反应器的产物从上部出来,进入第二分层器进行分层,上层出来的碳氢化合物中含有 HF,

进入 HF 提馏塔,塔顶分离出 HF,塔底液直接送入脱苯塔,塔顶分离出苯及少量的烷烃,塔底液送入烷基苯再蒸塔,塔顶分离出直链烷基苯产品,塔底液为重烷基化物,参见图 1-12。

1.8.2. 直链烷基苯磺酸盐的生产

1. 生成原理及主要影响因素

磺化及中和的化学反应式如下:



影响上述反应的主要因素有硫磺的质量、二氧化硫转化率的高低、干燥空气的露点、三氧化硫的浓度、三氧化硫与烷基苯的配比等等。

2. 工艺过程及设备

磺化是个重要而广泛使用的有机化工单元反应,它对直链烷基苯磺酸盐的质量影响很大。生产过程随烷基苯原料的质量、组成和磺化剂的种类不同而异。常用的磺化剂有浓硫酸、发烟硫酸、三氧化硫等。以浓硫酸作磺化剂,酸耗量大,产品质量差,生成的废酸多,效果很差,国内已很少用。长期以来,烷基苯的磺化一直采用发烟硫酸作为磺化剂。当硫酸浓度降至一定数值时,磺化反应就终止,因而必须大大过量。它的有效利用率仅为 32%,其余生成废酸。但其工艺成熟,产品质量较为稳定,工艺操作易于控制,所以至今仍有采用。

近年来,三氧化硫磺化在我国已逐步采用,而国外 60 年代就已发展。这是因为三氧化硫磺化得到的单体含盐量低,可用于多种产品的配制(如配制液体洗涤剂、乳化剂、纺织助剂等);又能以化学计量与烷基苯反应,无废酸生成,节约烧碱,降低成本,三氧化硫来源丰富。因此,三氧化硫代替发烟硫酸作为磺化剂已成趋势。

首先将固体硫在 150℃ 左右熔融、过滤,送入燃烧炉燃烧,在 600~800℃ 下与干空气中的氧反应生成二氧化硫。冷却至 420~430℃ 进入转化器,在 V_2O_5 催化剂作用下,二氧化硫与氧作用转化为三氧化硫。三氧化硫用空气稀释至 3%~5%,温度为 40℃ 左右,进入磺化反应器,与苯发生磺化反应。磺化产物进入老化器、水化器、中和器,就可制得直链烷基苯磺酸钠(LAS)。参见图 1-13。

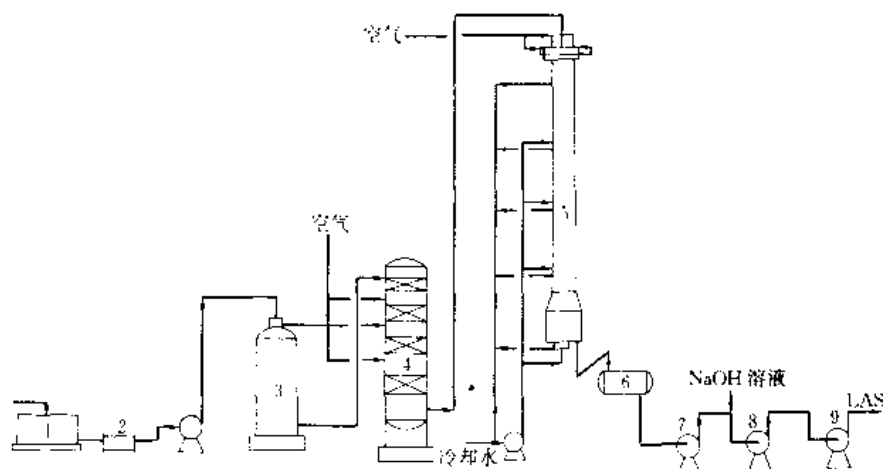


图 1-13 磺化中和装置工艺流程图

1—熔硫器;2—过滤器;3—燃烧炉;4—转化塔;5—磺化反应器;6—老化器;7—磺酸泵;8—中和泵;9—均化泵

磺化反应器主要有釜串联式和膜式两大类。釜串联式也称罐式,其特点是容量大、操作弹性大、结构简单、易于维修、无需静电除雾和硫酸吸收装置、投资较少。但仅适合处理热敏性好的有机原料(如烷基苯),对热敏性差的有机原料(如 α -烯烃、醇醚)则不适宜。膜式反应器有升膜、降膜、单膜、双膜等多种形式。现以降膜磺化反应器为例加以说明。降膜反应器分单膜多管式和双膜缝隙式两种类型。单膜多管式磺化反应器是由许多直立的管子组合在一起,共用一个冷却夹套。液体有机物料通过小孔和缝隙均匀分配到管子内壁上形成液膜。反应管内径为8~18mm,管高0.8~5m,反应管内通入用空气稀释为3%~7%的三氧化硫气体,气速20~80m/s。气流在通过管内时扩散至有机物料液膜,发生磺化反应。液膜下降到管的出口时,反应基本完成。图1-14为意大利Mazzoni公司多管式薄膜磺化反应器示意图。

双膜缝隙式磺化反应器由两个同心的不锈钢圆筒构成,并有内外冷却水夹套。两个圆筒环隙的所有表面均为流动着的反应物所覆盖。反应段高度一般在5m以上,空气-三氧化硫混合物通过环形空间的气速为12~90m/s。整个反应器分为三个部分:顶部为分配部分,用以分配物料形成液膜;中间为反应部分,物料在环形空间完成反应;底部为尾气分离部分,反应产物磺酸与尾气在此分离。其结构见图1-15。

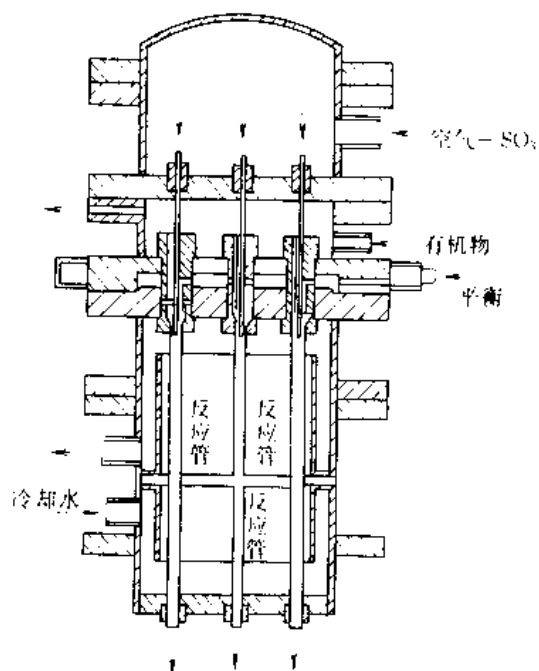


图 1-14 多管式薄膜磺化反应器示意图

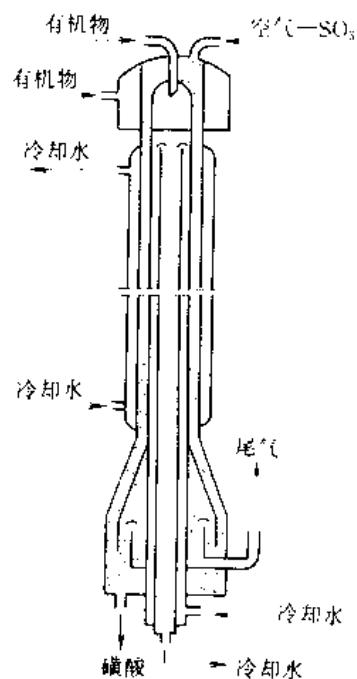


图 1-15 双膜缝隙式磺化反应器示意图

将物料分配成均匀液膜的分配装置,无论在单膜或双膜反应器中都十分重要。上述缝隙式磺化器是采用环形缝隙的方式作为进料分配器,其缝隙极小,约为0.12~0.38mm。加工精度及表面粗糙度对物料能否得到均匀分配影响极大,因此对加工的要求很高。另一种转盘式分配器主要是依靠高速转子来分配有机物料的,这在加工安装和调试时也很困难。

目前,认为由日本研制的TO反应器(也称等温反应器)的分配系统最先进。它是一种环状的多孔材料或是覆盖有多孔网的简单装置,其口径5~90 μ m,最好是10~50 μ m。它不但加工、制造、安装简单,而且穿过这些微孔漏挤出来的有机物料能更加均匀地分布于反应面上,形成均匀的液膜。此反应装置还采用了二次保护风新技术,即在液膜和三氧化硫气流之间,吹入一层气流,这样可以使三氧化硫浓度得到稀释,并在主风与有机物料之间起了隔离作用,使反应

速度减慢,延长了反应段。它不但消除了温度高峰,而且在整个反应段内温度分布都比较平稳,接近一个等温过程。这显著地改善了产品色泽并减少了副反应。所以,象 α -烯烃等热敏性有机原料,用TO反应器也能得到满意的优质产品。同时多孔板进料分配器本身也需要二次风使之与三氧化硫隔开,以防止在进料处就发生反应,引起结焦甚至堵塞孔道而影响成膜的均匀性。这也是二次风的主要作用之一。

烷基苯磺酸与碱中和的反应与一般的酸碱中和反应有所不同,它是一个复杂的胶体化学反应。由于烷基苯磺酸粘度很大,在强烈的搅拌下,磺酸被粉碎成微粒,反应是在粒子界面上进行的。生成物在搅拌作用下移去,新的碱分子在新的磺酸粒子表面进行中和;如此进行下去,磺酸粒子逐步减少,直至磺酸和碱全部作用完,成为一均相的胶体。中和产物俗称单体,它是由烷基苯磺酸钠(俗称活性物或有效物)、无机盐(如芒硝、氯化钠等)、不皂化物和大量水组成。中和的方式分为间歇式、半连续式和连续式三种。连续中和的形式很多,但大部分采用主浴(泵)式连续中和。中和是在泵中进行的,以大量的物料循环使系统内各点均质化。根据循环方式又可分为外循环和内循环两种。

(1) 主浴式外循环连续中和 其装置是由循环泵、均化泵(中和泵)和冷却器组成的。从水解器来的磺酸进入均化泵的同时,碱液和工艺水分别以一定的流量在管道内稀释,稀释的碱液与从循环泵出来的中和浆料混合后也进入均化泵,在入口处磺酸与氢氧化钠立即中和,并在均化泵内充分混合,完成中和反应。

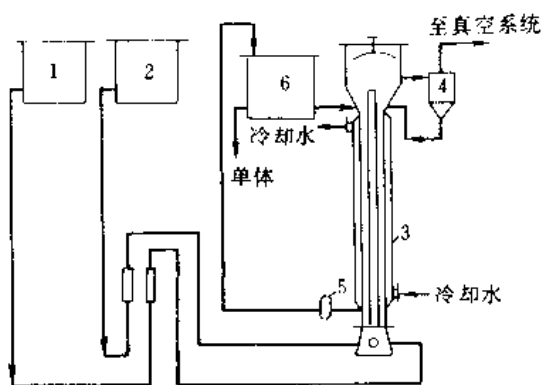


图 1-16 内循环中和流程

1—磺酸高位槽;2—烧碱高位槽;3—中和反应器;
4—分离器;5—出料齿轮泵;6—单体槽

(2) 主浴式内循环连续中和 也称塔式中和。中和器为一个内外管组成的套管设备(内管 $\phi 100 \times 4800\text{mm}$,外管 $\phi 200 \times 4000\text{mm}$),外管外有夹套冷却。在内管底部有轴流式循环泵的叶轮,下面装有磺酸和碱液的注入管。两只注入管上有蒸汽冲洗装置,以防止管路堵塞。内管上部装有折流板,可用于调节其高度。套管上部为蒸发室,它和分离器相连,由蒸汽喷射泵抽真空。磺酸和烧碱从高位槽进入中和器底部,随即和从外管流下的单体混合,借泵叶的剧烈搅拌及物料在内管的湍流运动使物料

充分混合,并进行反应。单体从内管顶部喷入真空蒸发室,冲击在折流板上,分散形成薄膜,借喷射泵形成的真空使单体部分水分蒸发,从而使单体得到冷却和浓缩。由于真空脱气的作用,也使单体大部分从外管回到中和器底部,小部分从外管下侧用出料齿轮泵5抽出,送往单体槽6。如图1-16。

思 考 题

1. 表面活性剂有哪些基本性质?与基本性质直接有关的应用有哪些?并简单解释之。
2. 按分子中基团离子的带电特征可将表面活性剂分为哪几类?分别用于哪些方面?
3. 试述LAS的生产过程。
4. 试从热力学和动力学两个方面分析温度和压力对十二烷基脱氢反应的影响。

2. 食品添加剂

2.1. 概 述

食品添加剂是指人们有意识地在食品中加入的少量合成或天然的化学物质,以改进食品质量及感官性质,防止食品腐败变质,提高食品加工效率,适应食品加工的机械化、连续化、自动化的要求。随着人们生活水平不断提高,生活节奏的加快,食品消费结构的变化,我国食品工业的迅速发展,要求食品方便化、多样化、营养化、风味化和高级化。因此食品工业必须现代化,以满足人们对食品消费结构的变化和消费质量的需要,实现这一目标,食品添加剂的发展起着重要作用。

2.1.1. 食品添加剂的定义及一般要求

1. 定义

由于各国的饮食习惯不同,食品添加剂的使用范围和种类不同,应遵循本国食品法规的规定。我国早在 50 年代就制定了《食品卫生管理条例》。《中华人民共和国食品卫生法(试行)》已于 1983 年 7 月 1 日起执行。它对食品添加剂下的定义是:“为改善食品品质和色、香、味,以及为防腐和加工工艺的需要而加入食品中的化学合成及天然物质。”

2. 食品添加剂的一般要求

- (1) 必须经过严格的毒理鉴定,保证在规定使用量范围内对人体无毒;
- (2) 应有严格的质量标准,其有害物质不得超过允许限量;
- (3) 进入人体后,能参与人体正常的物质代谢,或能经过正常解毒过程排出体外,或不被吸收而排出体外;
- (4) 应具有用量少,功效明显,能真正提高食品的商品质量和内在质量;
- (5) 使用安全方便。

2.1.2. 食品添加剂的特点及分类

1. 食品添加剂的特点

品种繁多,销售量大,这是食品添加剂的重要特征之一,据资料统计世界各国的食品添加剂总数已达到 14000 种以上,其中直接使用的约为 10000 种,常用的 600 种左右。80 年代初世界食品添加剂总销售额除日本外已达 45 亿美元。我国已列入食品添加剂并使用卫生标准的有 884 种(1990 年 7 月 9 日)。

变化迅速,日新月异,是其另一特点。随着科学技术的高速发展,人们对食品添加剂的认识也在不断发展和完善。目前,世界各国都转向高度安全的天然食品添加剂的开发和研究,如天然甜味剂的研究和开发;而合成甜味剂在不少使用领域用量迅速减少。食用色素也是如此,尽管天然色素不够理想,但由于安全性高,大有取代合成色素之势。

2. 食品添加剂的分类

按其原料和生产方法可分为化学合成添加剂和天然食品添加剂。天然食品添加剂主要来自植物、动物,酶法生产和微生物菌体生产。

世界各国至今没有统一的食物添加剂分类标准。我国是按食物添加剂的主要功能分类的,

共分为 21 大类。如酸度调节剂,抗结剂,消泡剂,抗氧化剂,漂白剂,膨松剂,胶母糖基础剂,着色剂,护色剂,乳化剂,酶化剂,增味剂,面粉处理剂,被膜剂,水份保护剂,营养强化剂,防腐剂,稳定和凝固剂,甜味剂,增稠剂和其他。

由此可见食品添加剂种类繁多,本章不可能作一一介绍,根据我国的具体情况 & 重点发展方向,着重介绍防腐剂、抗氧化剂、调味剂和食用色素。

2.2. 防腐剂

防腐剂是一种能防止由微生物作用引起食品腐败变质、延长食品保存期的一种食品添加剂;它还具有防止食物中毒的作用。防腐剂品种较多,我国允许使用的主要有苯甲酸及其盐类、对羟基苯甲酸、山梨酸及其盐类等。

2.2.1. 苯甲酸及其盐

1. 苯甲酸及其盐的性质和用途

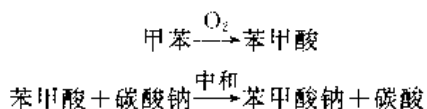
苯甲酸俗称安息香酸,因最初由安息香胺(一种植物性香料,主要成分是苯甲酸、肉桂酸、香草酸和树脂)制得而得名。结构式为 -COOH, 是无色或白色晶体。相对密度 1.2659 (15/4℃), 熔点 122℃, 沸点 249℃, 在 100℃ 时升华, 微溶于水, 易溶于乙醇、乙醚、氯仿、苯等溶剂。苯甲酸可与人体内的氨基已酸结合, 生成马尿酸, 从尿中排出, 没有积蓄作用。优点是成本低, 在酸性食品中使用效果较好, 并对酵母、霉菌和细菌都有效。缺点是防腐效果受 pH 值影响大, pH>4 时效果明显下降, 且有不良味道。

苯甲酸的溶解度低, 使用不方便, 实际生产中大多使用其钠盐, 即苯甲酸钠, 结构式为 -COONa, 在使用过程中, 苯甲酸钠可以转化为有效形式苯甲酸。它是一种无臭的粉状固体, 常用甜涩味, 溶于水和乙醇。

苯甲酸及其钠盐一般用于酸性食物, 尤其是饮料中, 如苹果汁、葡萄汁等。根据食品添加剂使用卫生标准规定, 苯甲酸在酱油、醋、果酱类和罐头中最大使用量为 1g/kg, 对果汁酒等最多使用量为 0.8g/kg, 对汽水和汽酒的最大使用量为 0.2g/kg。而浓缩果汁不得超过 2g/kg。

2. 苯甲酸及钠盐的生产

(1) 方法 有甲苯在催化剂(常用二氧化锰)存在下进行直接氧化法; 有邻苯二甲酸在催化剂氧化铝、氧化锌存在下, 加热脱羧制得; 还可由三氯甲苯在石灰乳、铁粉存在下水解制得; 工业上常用的方法是甲苯氧化法, 而其钠盐苯甲酸钠是由苯甲酸和碳酸钠溶液中和、过滤、蒸发、结晶而制得。即



(2) 工艺流程 该流程主要由五个过程组成: ①甲苯氧化; ②氧化液脱苯; ③脱苯后的苯甲酸蒸馏; ④用纯碱(Na_2CO_3)中和苯甲酸; ⑤干燥产品苯甲酸钠。分别简述如下(见图 2-1)。

将甲苯 2200kg、紫酸 2.2kg, 用泵送入氧化塔(12)内(铝质, $\phi 700 \times 8000$, 内有 7 层喷射浮动板, 塔的中下部附有夹套可加热或冷却), 夹套通蒸汽加热到 120℃, 此时甲苯沸腾。这时启动 6.0m³ 的空压机, 压缩空气经缓冲罐自塔底进入甲苯液中, 发生氧化反应, 该氧化反应是放热反应, 随着反应的进行, 温度上升, 但注意温度不能超过 170℃。故中途塔顶夹套不仅要停止加热, 而且要切换通水冷却。氧化反应时有大量的甲苯蒸气及水蒸气从塔顶排出, 进入 20m² 的蛇管冷凝器, 冷凝成液体再进入分水器(2), 甲苯由分水器上部返回氧化塔, 水从分水器下部

分出,然后进入水计量槽(14)。分水器上盖有尾气排出管,尾气经排出管至缓冲罐(13)进入活性炭吸附塔(15),以吸附其中的甲苯。定时向塔内通直接蒸汽,以解吸被吸附的甲苯。然后经冷凝、分水、干燥后回收再用。甲苯在 170°C ,氧化时间约 $12\sim 16\text{h}$,甲苯转化率可达 70% 以上。

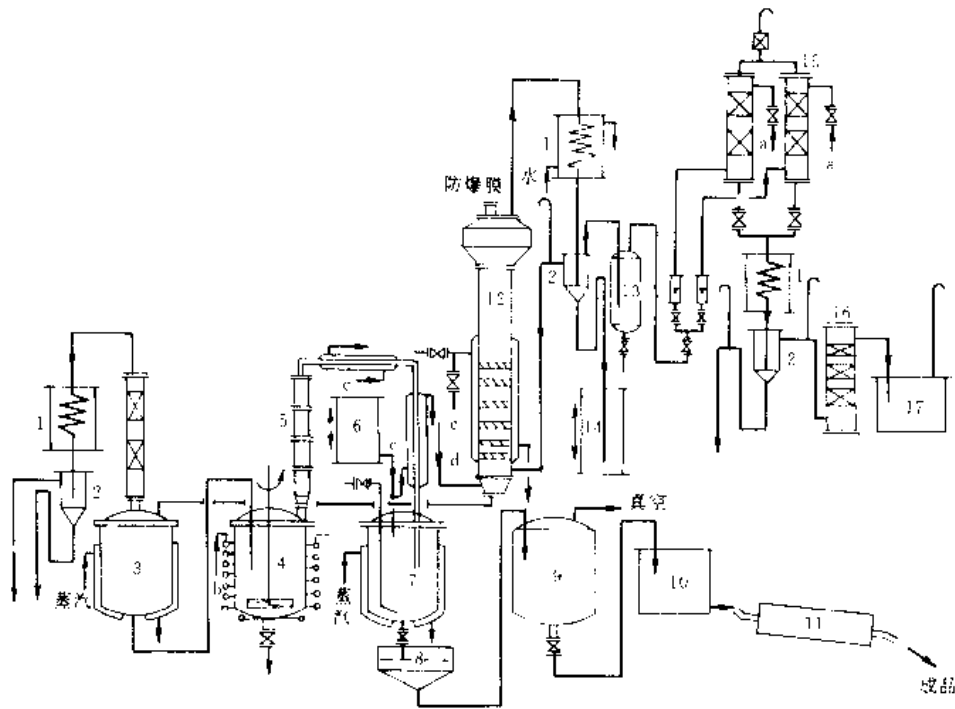


图 2-1 苯甲酸钠工艺流程

- 1—冷凝器;2—分水器;3—脱苯锅;4—蒸馏锅;5—蒸馏塔;6—计量罐;7—中和锅;8—过滤器;
9—滤液槽;10—苯甲酸钠贮槽;11—滚筒干燥机;12—氧化塔;13—缓冲罐;14—水计量槽;
15—吸附塔;16—干燥器;17—甲苯贮槽;a—蒸汽;b—电加热;c—水;d—压缩空气

氧化液放入脱苯锅(3)(1500L 带夹套),在 0.08MPa 真空下通夹套蒸汽加热至 $100\sim 110^{\circ}\text{C}$,用压缩空气鼓泡的方法将未反应的甲苯蒸出,进入 10m^3 冷凝器,冷凝液进入分水器回收再用。

脱苯后的苯甲酸还含有杂质及有机色素,需再进行蒸馏。将料液放入蒸馏锅(4)(搪瓷或不锈钢。附搅拌器,带夹套,夹套内用 60° 汽缸油, 36kW 电热器加热),加热并控制料液温度为 190°C ,苯甲酸便蒸出而进入蒸馏塔(5)($\phi 270\times 6000$,有 7 块塔板,上堆放瓷环填料),控制塔顶温度为 160°C ,馏出物经套管冷却进入中和锅(7),便得到纯净的苯甲酸。

纯净的苯甲酸进入中和锅后,及时加入配制好的纯碱溶液进行中和(300L 蒸馏水加纯碱 140kg ,可中和苯甲酸 200kg 左右)。中和温度为 70°C 为宜,中和物料以 $\text{pH}7.5$ 为终点。并且按中和物料 3% 加入活性炭脱色,然后通过真空吸滤,即得到无色透明的苯甲酸钠溶液(含量 50%)。

将含有苯甲酸钠 50% 的溶液经滚筒干燥或箱式喷雾干燥,即成粉状成品。

2.2.2. 对羟基苯甲酸酯

1. 对羟基苯甲酸酯的性质和用途

对羟基苯甲酸酯又称尼泊金酯,其结构通式为 $\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOR}$ ($\text{R}=\text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_3\text{H}_7, \text{C}_4\text{H}_9$)。是一种无色结晶或白色结晶粉末,无味,无臭。防腐效果比苯甲酸及其钠盐好,使用量仅是其

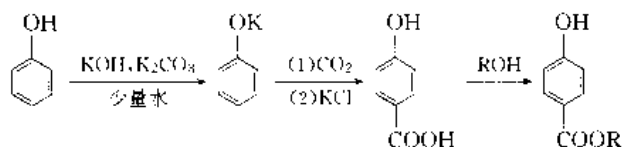
1/10, 使用范围 pH4~8。缺点是, 对羟基苯甲酸酯类水溶性较差, 常用醇类先溶解后再使用, 价格也较贵。

尼泊金乙酯的最大允许使用量, 用于酱油为 0.25g/kg; 尼泊金丙酯的最大使用量, 用于清凉饮料 0.10g/kg; 用于水果蔬菜表皮 0.012g/kg; 用于果子汁、果酱为 0.20g/kg。每日允许摄入量(ADI)为 10mg/kg 体重。

2. 对羟基苯甲酸酯的生产

目前工业上主要有两种生产对羟基苯甲酸酯的方法, 即酯化法和一步法。

酯化法, 是以苯酚为原料在 KOH, K_2CO_3 及少量水存在下, 首先生成苯酚钾, 与 CO_2 发生羧基化反应生成苯酚甲酸, 然后与相应的醇反应, 即得到酯化产物。其化学反应方程式如下:



一步法, 是由苯甲酸、碳酸钠、甲酸和一氧化碳, 在催化剂作用下一步合成对羟基苯甲酸酯, 该法反应流程简单, 设备投资少, 但反应效果比第一种方法差一些。因此下面将主要讨论酯化法的工艺, 其工艺流程见图 2-2。

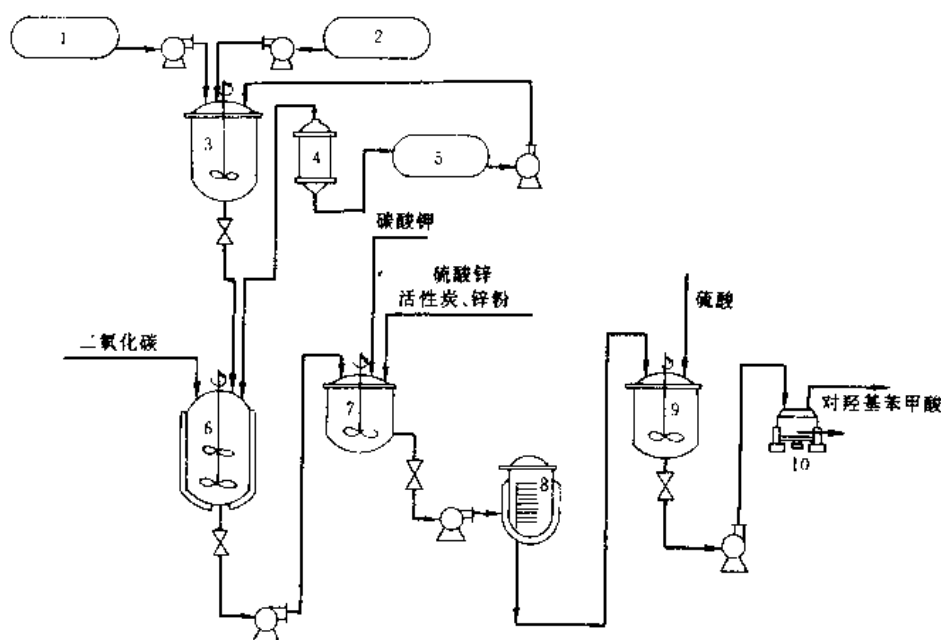


图 2-2 对羟基苯甲酸生产工艺流程

1—苯酚贮槽; 2—氢氧化钾贮槽; 3—混合器; 4—冷凝器; 5—回收苯贮槽;
6—高压釜; 7—脱色槽; 8—压滤器; 9—沉淀槽; 10—离心机

从贮槽来的原料苯酚在铁制混合器(3)中与氢氧化钾和少量水混合, 加热生成苯酚钾, 然后送到高压釜(6)中, 在真空下加热至 130~140℃, 完全除去过剩的苯酚和水分, 得到干燥的苯酚甲盐, 通入二氧化碳, 进行羧基化反应初始因反应激烈, 用冷却水移出反应热, 随着反应的进行, 到后期反应减弱, 需要外部加热, 温度控制在 180~210℃, 反应时间 6~8h。当反应结束后, 除去二氧化碳, 通入热水溶解得到对羟基苯甲酸钾溶液。溶液经木制脱色槽(7)用活性炭和锌粉脱色, 趁热用压滤器(8)过滤后, 在木制沉淀槽(9)中用硫酸析出对羟基苯甲酸。析出的浆

液经离心分离、洗涤、干燥后即得到工业用对羟基苯甲酸。

对羟基苯甲酸、乙醇、苯和浓硫酸依次加入到酯化釜内,搅拌并加热,蒸汽通过冷凝器冷凝后进入分水器,将上层苯回流到酯化釜,当馏出液不再含水时,即为酯化终点。切换冷凝液流出开关,蒸出残余的苯和乙醇,反应釜内温度升至 100℃ 后,维持 10min 左右,发现无冷凝液流出时趁热将反应液放入装有水并不断快速搅拌的清洗锅内。加入 NaOH 将未反应的对羟基苯甲酸洗去。离心过滤后的结晶再回到清洗锅内用清水洗两次,移入脱色锅用乙醇加热溶解后,加入活性炭脱色,趁热进行压滤进入结晶槽结晶,结晶过滤后即得产品。

2.2.3. 山梨酸及其盐

1. 山梨酸及其盐的性质和用途

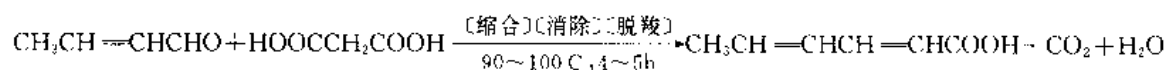
山梨酸又名 2,4-己二烯酸、2-丙烯基丙烯酸,结构式 $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}=\text{CHCOOH}$,白色结晶,熔点 124.52℃,无臭、无味,可溶于乙醇,难溶于水(0.15g/100g 水,20℃),因而使用上有许多不便。为此可以将其制成水溶性好、性能稳定的钾盐使用。其抑菌作用和范围与山梨酸相同。用山梨酸和碳酸钾在乙醇或者水溶液中,以 1:0.5 比例进行中和反应即到山梨酸钾。

山梨酸对霉菌、酵母菌和好气性细菌均有抑制作用,但对厌气性芽胞杆菌、乳酸菌等几乎无效。山梨酸适用于 pH5.5 以下的食品防腐,pH 最高不超过 6.5。山梨酸及山梨酸钾可用于酱油、醋、果酱类(最大使用量 1g/kg),低盐酱油、面酱类、蜜饯类、山楂糕、果味露、罐头(最大使用量为 0.5g/kg),果汁类、果子露、葡萄酒、果酒(最大使用量为 0.6g/kg),以及汽酒、汽水(最大使用量为 0.4g/kg)等。ADI 为 0~25mg/kg 体重。

2. 山梨酸及其盐的生产

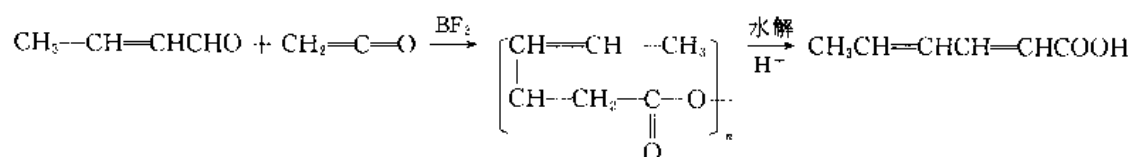
(1) 生产方法 山梨酸的生产路线有四种,分述如下。

①巴豆醛和丙二酸法。此法是以吡啶为溶剂于 90~100℃,反应 4~5h,得到山梨酸,收率 32%。



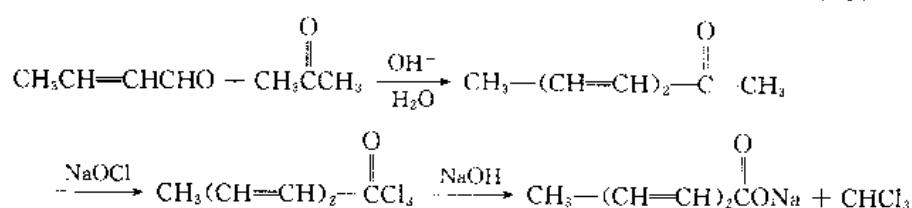
若用丙二酸钙代替丙二酸,可以提高收率。

②巴豆醛和乙烯酮法。该法在三氟化硼乙醚络合物存在下,以巴豆醛和乙烯酮为原料,在 0℃ 反应生成己烯酸内酯,然后和硫酸作用,水解生成山梨酸,收率 70%。



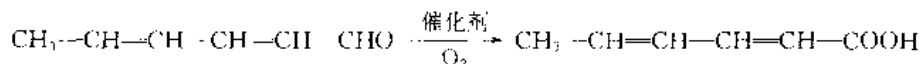
若用 Zn, Cd, Ni, Cu 等金属氧化物或羧酸盐作催化剂,产率会有提高。美、日、德等国大都采用这条路线生产,只是在催化剂及生产工艺上略有不同。

③巴豆醛和丙酮法。此法采用 $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 为催化剂,以巴豆醛和丙酮为原料,于 60℃ 缩合成 30% 的聚醛树脂和 70% 的 3,5-二烯庚酮-2,后者用次氯酸钠氧化生成 1,1,1-三氯-3,5-二烯庚酮-2。再与氢氧化钠反应得到山梨酸,收率 90%,同时得到氯仿。



我国普遍采用这条工艺路线

①山梨醛氧化法。这种方法是以氧化银为催化剂,山梨醛为原料进行氧化而制得山梨酸。



原料山梨醛是由乙醛三聚制得。

(2) 工艺流程 以巴豆醛和丙二酸合成山梨酸为例,工艺流程见图 2-3。

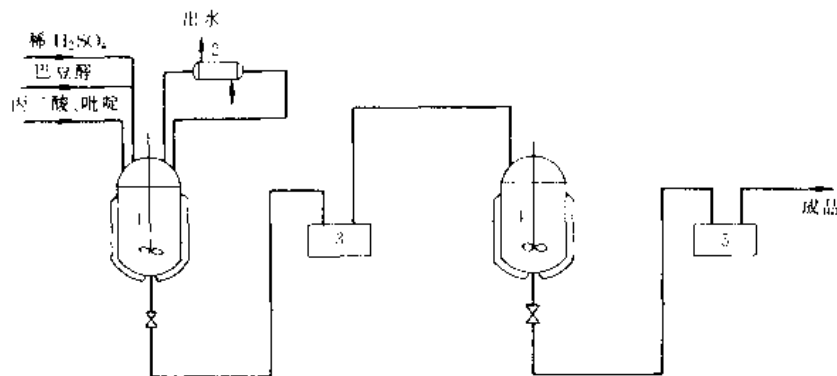


图 2-3 山梨酸生产工艺流程

1—反应釜;2—冷凝器;3、4—离心机;5—结晶釜

在合成反应釜依次投入 175kg 巴豆醛,250kg 丙二酸,250kg 吡啶,室温搅拌 1 小时左右,缓缓加温至 90~100℃,反应 4~5h,反应毕将温度降至 10℃以下,缓缓地加入 10%稀硫酸,控制温度不超过 20℃,至反应物呈弱酸性,pH 约 4~5 为止,冷冻,过滤,结晶用水洗,得到山梨酸粗品,再用 3~4 倍量 60% 乙醇重结晶,得山梨酸约 75kg。用碳酸钾或氢氧化钾中和即得到山梨酸钾。

2.3. 抗氧化剂

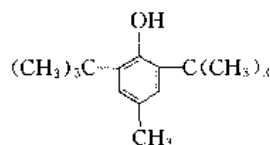
能阻止、抑制或延迟食品氧化,以提高食品稳定性和延长贮存期的食品添加剂称为抗氧化剂。氧化对所有含油食品,无论是天然的动植物脂肪,还是添加油脂或油炸食品,都能引起酸败,从而降低食品质量和营养价值,甚至产生有害物质,引起食物中毒。

抗氧化剂主要分为油溶性和水溶性两大类。油溶性抗氧化剂有:二叔丁基对甲苯酚(BHT),叔丁基对羟基茴香醚(BHA),没食子酸丙酯(PG),维生素 E(V_E 即生育酚)等等。水溶性的抗氧化剂主要有维生素 C 系列产品。

2.3.1. 抗氧化剂的主要品种

1. 二叔丁基对甲苯酚

二叔丁基对甲苯酚,又称 2,6-二叔丁基甲酚,简称 BHT,结构式为:



分子式为 C₁₅H₂₄O,分子量为 220.36,为白色结晶性粉末;不溶于水及甘油,溶于乙醇,油脂及有机溶剂;对热、光稳定;遇金属离子不变色。熔点 69.7℃,沸点 265℃。

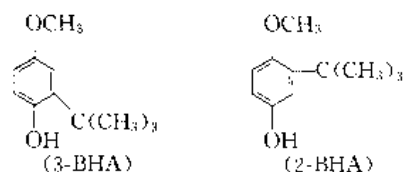
BHT 是较强的抗氧化剂,耐热性能好,无特异的臭味,价格较低。但毒性相对较高些,是水生产加工方面应用广泛的廉价抗氧化剂,也是我国目前使用的主要食品抗氧化剂,也有食品级的生产能力,还有一定数量外销,BHT 主要用于油脂、油炸食品、干鱼制品、饼干制品等,多与 BHA 并用,并以柠檬酸或其他有机酸为增效剂。

BHT 以对甲苯酚和异丁醇为原料,用浓硫酸或磷酸为催化剂,在加压下反应而制得。

ADI(旧允许摄入量)为 $0 \sim 0.125 \text{ mg/kg}$

2. 丁基羟基茴香醚

丁基羟基茴香醚,又称叔丁基-4-羟基茴香醚,简称 BHA。BHA 有二种异构体,3-BHA 和 2-BHA。



BHA 为白色或微黄色结晶状粉末,是无色至浅黄色蜡状固体。分子式为 $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_2$,分子量为 180.25;熔点 $48 \sim 63^\circ\text{C}$,沸点 $264 \sim 270^\circ\text{C}$,是 3-BHA 和 2-BHA 的混合物。略有气味,溶于乙醇及多种油脂中,不溶于水。

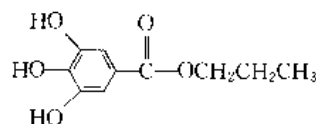
3-BHA 的抗氧化能力比 2-BHA 强 1.5~2 倍,将两者混合使用,有一定的协同作用,可以提高抗氧化效果,用于油脂、油炸食品、干鱼制品、饼干、干制食品、罐头及腌肉等。

BHA 是各国广泛使用的油溶性合成抗氧化剂,除有抗氧化作用外,还有相当强抗菌能力,其抗霉效果比尼泊金酯还好,但因其价格昂贵,实际用量比 BHT 少得多,目前日本怀疑 BHA 有致癌性,故在美、日已禁用,美、日、加正在进一步共同验证。

BHA 可以用对羟基苯甲醚与叔丁醇在 80°C 、磷酸或硫酸为催化剂,催化反应制得。以 $0.005\% \sim 0.02\%$ 的浓度使用,超过 0.02% 。效果反而下降。ADI 为 0.5 mg/kg 。

3. 没食子酸丙酯

没食子酸丙酯,简称 PG,结构式为:



PG 为乳白色针状结晶或白色,淡褐色粉末,无臭,稍有苦味,水溶液无味,分子式为 $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_5$,分子量为 212.21;熔点为 $146 \sim 150^\circ\text{C}$,难溶于水,易溶于醇、醚及多种油脂。

PG 的抗氧化性比 BHA, BHT 强,如果将 PG, BHT 和 BHA 三者合用效果更好。PG 遇金属易着色,应避免与铁、铜器接触。

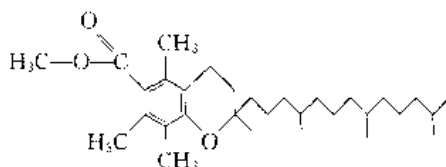
用没食子酸与正丙醇,在硫酸催化剂的作用下进行酯化,然后经中和、重结晶而制得。

PG 可用于油脂、油炸食品、干鱼制品、饼干、罐头及腌腊肉制品,最大用量为 0.1 g/kg ,ADI 为 $0 \sim 0.2 \text{ mg/kg}$ 。

4. 维生素 E

维生素 E(生育酚混合浓缩物)即生育酚,有天然的 α -生育酚和合成的 dl - α -生育酚。天然维生素 E 广泛存在于动植物体中,如玉米油,猪油等中,它具有防止动植物组织内的脂溶性成分氧化的功能。

天然维生素 E 有 $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ 等种同分异构体,其结构通式为:

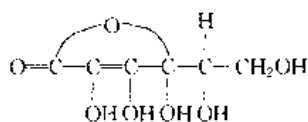


作为抗氧化剂使用的天然维生素 E 正是由多种同分异构体组成的混合物,也称生育酚混合浓缩物,是目前国际上唯一大量生产的天然抗氧化剂,它的热稳定性高,在 220℃ 加热 3 小时,仅消失 50%,特别是天然的 α -生育酚比合成的生育酚的热稳定性还高。

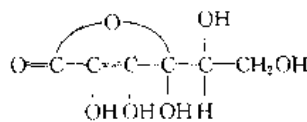
生育酚可由食用植物油,如小麦胚芽油,米糠油,大豆油,棉籽油,亚麻油等经精制后,真空蒸馏、浓缩而制得,它是黄至褐色澄清粘稠的液体,溶于乙醇,不溶于水,可与油脂自由混合,耐热,耐光,安全性高,其使用量一般无限制,ADI 为 0~2mg/kg。

5. L-抗坏血酸及其钠盐

L-抗坏血酸,即维生素 C,它有两种构体,L-Vc 和异 L-Vc,化学结构式为:

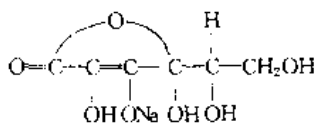


L-Vc

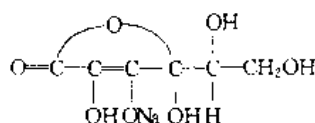


异 L-Vc

其钠盐的化学结构式为:



L-Vc 钠盐



异 L-Vc 钠盐

Vc, 异 Vc 及其钠盐是常用的水溶性,安全无害的抗氧化剂,一般是白色至浅黄色结晶或粉末,无臭,有酸味,遇光色渐变黑,干燥时稳定,在水中即很快溶解。使用时应避免与重金属及空气接触。溶于水,不溶于乙醇等有机溶剂。广泛用做饮料、果蔬制品、肉制品的抗氧化剂,可防止其变色,变味,变质。

Vc 及 Vc 钠盐在肉制品中还有阻止产生亚硝胺的作用,对防止致癌作用的二甲基亚硝胺的产生很有意义。是市场需求量最大的抗氧化剂品种。

ADI 没有规定,即在正常剂量下对人体无毒性作用。

6. 阿诺克索默

阿诺克索默是最近出现的大分子抗氧化剂,平均分子量为 3800 的二乙烯基苯-氢醌-苯酚的缩聚物,摄入后不分解、不吸收而排出体外,安全度高。它是一种流散性灰白色粉末,不溶于水和甘油,易溶于乙醇和植物油。在各种油脂和食油食品中得到广泛地应用,ADI:0~8 mg/kg。

2.3.2. 抗氧化剂的作用机理

抗氧化剂的抗氧化作用比较复杂,其作用机理有多种可能性。

(1) 抗氧化剂借助于还原反应,降低食品内部及其周围的氧含量。例如,有些抗氧化剂本身极容易被氧化,它可以首先与空气中的氧作用,最终保护食品。

(2) 抗氧化剂可以放出氢离子,使油脂在自动氧化过程中所产生的过氧化物分解,而难以形成醛、酮、酸等氧化产物。

(3) 抗氧化剂可能与所产生的过氧化物结合,将油脂在自动氧化过程中的链锁反应中断,使氧化过程难以进行。

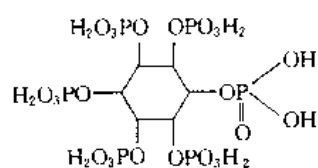
(4) 抗氧化剂只能阻止氧化作用,延缓食品开始败坏的时间,而不能改变已经变坏的后果,所以,抗氧化剂必须在油脂开始氧化之前使用。

2.3.3. 抗氧化剂的开发动向

国外对于天然抗氧化剂的研究开发很重视,生产和使用的主要有植酸、谷维素等。

1. 植酸

存在于米糠、麸皮以及很多植物种子中的维生素 B 族的一种肌醇的六磷酸酯。它以钙、镁或钾的混合盐的形成,广泛存在于植物之中。植酸的结构式如下:



它是浅黄色粘稠液体,易溶于水、乙醇、丙酮,不溶于无水乙醚、苯、氯仿,对热较稳定。

从米糠中或麸皮中提取而制得。目前实现工业化生产的只有日本三井东亚化学公司。国内也有小规模生产,但纯度低,价格高。

2. 谷维素

谷维素,亦称米糠素,它是米糠油中以三萜(烯)醇为主体的阿魏酸酯的几种混合物。是白色或淡黄色结晶或粉末,不溶于水。溶于乙醇、丙酮之中。

3. 茶多酚

茶多酚是从茶叶中提取的,含有四种儿茶酚类化合物,是多元酚的聚合物。它具有抗氧化、消炎、杀菌和除臭的功能。日本在食品工业中已大力推广。我国生产的茶多酚由于质量、纯度、售价等原因,没有大量推广应用。

2.4. 调 味 剂

为了增进食品对味觉的刺激,使食品更加美味爽口,促进消化液的分泌和增进食欲,常常在食品中加入调味剂。调味剂包括咸味剂、甜味剂、酸味剂、鲜味剂和辛辣剂。本节只讨论鲜味剂、酸味剂和甜味剂。

2.4.1. 鲜 味 剂

鲜味剂也称呈味剂或风味增强剂,主要是能增强食品风味,使之呈鲜味感的一种物质。

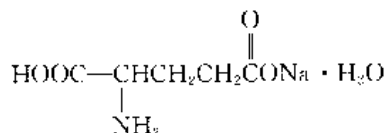
味精(谷氨酸钠)是最主要的鲜味剂,近几年,国外开发了第二代味精,主要产品有 5-肌苷酸钠、5-核苷酸钠等。第三代味精即风味味精也在开发之中,它是以牛肉、鸡肉、虾米、蔬菜为基料与味精复配而成。第四代味精的主要品种为乙基麦芽酚,又称为香味味精,是白色针状或粉末状结晶。这种味精具有增香、祛臭、祛腥和调香作用,主要用于食品饮料、医药和化妆品等。

我国的鲜味剂也以味精为主,1990 年产量达 25 万 t。并在味精生产工艺改革上有突破性进展,已有不少单位开发生产第二代味精(强力味精),效果相当于味精的 10~20 倍,第三代味

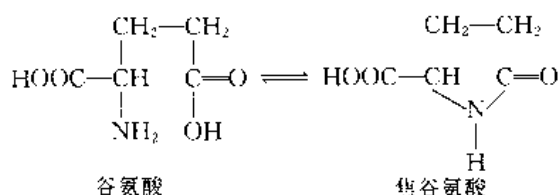
精(风味味精)正在积极开发。所以,可以说我国的鲜味剂生产技术与国际水平相当。

L-谷氨酸钠

(1) L-谷氨酸钠的性质及用途 人们最常用的、第一代鲜味剂产品是味精,其主要成分是L-谷氨酸钠,其结构式为:



它的分子式为 $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_4\text{NNa} \cdot \text{H}_2\text{O}$, 分子量为 187.13, 是无色或白色结晶粉末, 具有强烈的肉类鲜味, 不溶于乙醇, 微溶于水。无吸湿性, 在 150°C 时失去结晶水, 210°C 时发生吡咯烷酮化, 生成焦谷氨酸, 270°C 左右时分解, 在 pH 为 5 以下的酸性条件下, 加热易生成焦谷氨酸, 反应式为:



L-谷氨酸是用于各种食品的添加剂, 用量在 $0.01\% \sim 0.2\%$, ADI 为 $0 \sim 120\text{mg/kg}$ 。

(2) L-谷氨酸钠的生产工艺 L-谷氨酸钠的生产普遍采用糖质原料发酵法制得。其工艺流程见图 2-4。该工艺主要包括: 谷氨酸发酵的原料处理和培养基配制; 种子培养; 发酵; 谷氨酸的提取; 提取物中和、精制成品味精。

①谷氨酸发酵的原料处理及培养基

a. 培养基 谷氨酸发酵生产中的培养基成分与配比各厂家不尽相同, 一般包括: 斜面培养基、种子培养基和发酵培养基。

b. 谷氨酸发酵培养基糖质原料的处理 所有的谷氨酸生产菌株都不能直接利用淀粉或糊精, 必须先水解成葡萄糖, 制取葡萄糖的方法有酸水解法和酶水解法。糖蜜中尚含有丰富的生物素, 必须将其处理掉。

c. 谷氨酸发酵培养基的生物素 生物素是谷氨酸生产菌的必需生长因子。但又必须控制在能使菌体正常生长的合适浓度, 以利于积累大量谷氨酸。通常经摇瓶试验后才能确定合适用量。

d. 谷氨酸发酵中的氮源 谷氨酸分子式中的氮含量约为 9.5% , 因此培养基中必须提供充足的氮源, 常用的氮源物质有: 硫酸铵、氯化铵、氨水、尿素、液氨和液氮等。

②谷氨酸发酵生产的工艺条件及其控制 谷氨酸发酵生产包括斜面种子培养、摇瓶扩大培养、种子罐培养和发酵等阶段。

a. 斜面种子培养 菌种需活化培养后方可供生产用。培养温度 32°C , 时间 $18 \sim 20\text{h}$ 。

b. 摇瓶种子培养 通常用 1000ml 三角烧瓶装培养液 200ml , 100kPa 灭菌 20min , 32°C 的温度下在往复式摇瓶机振荡培养 12h 。

c. 种子罐(二级)种子培养 种子罐的接种量一般为 $0.15\% \sim 1.0\%$ 。培养温度为 $30 \sim 32^\circ\text{C}$, 时间为 $7 \sim 10\text{h}$, 罐压 100kPa , 通气比 $1:0.25 \sim 0.5(\text{VVM})$ 。

d. 发酵阶段培养条件 接种量为 $0.5\% \sim 1.0\%$, 发酵罐装料比 0.7 , 培养温度前期($0 \sim$

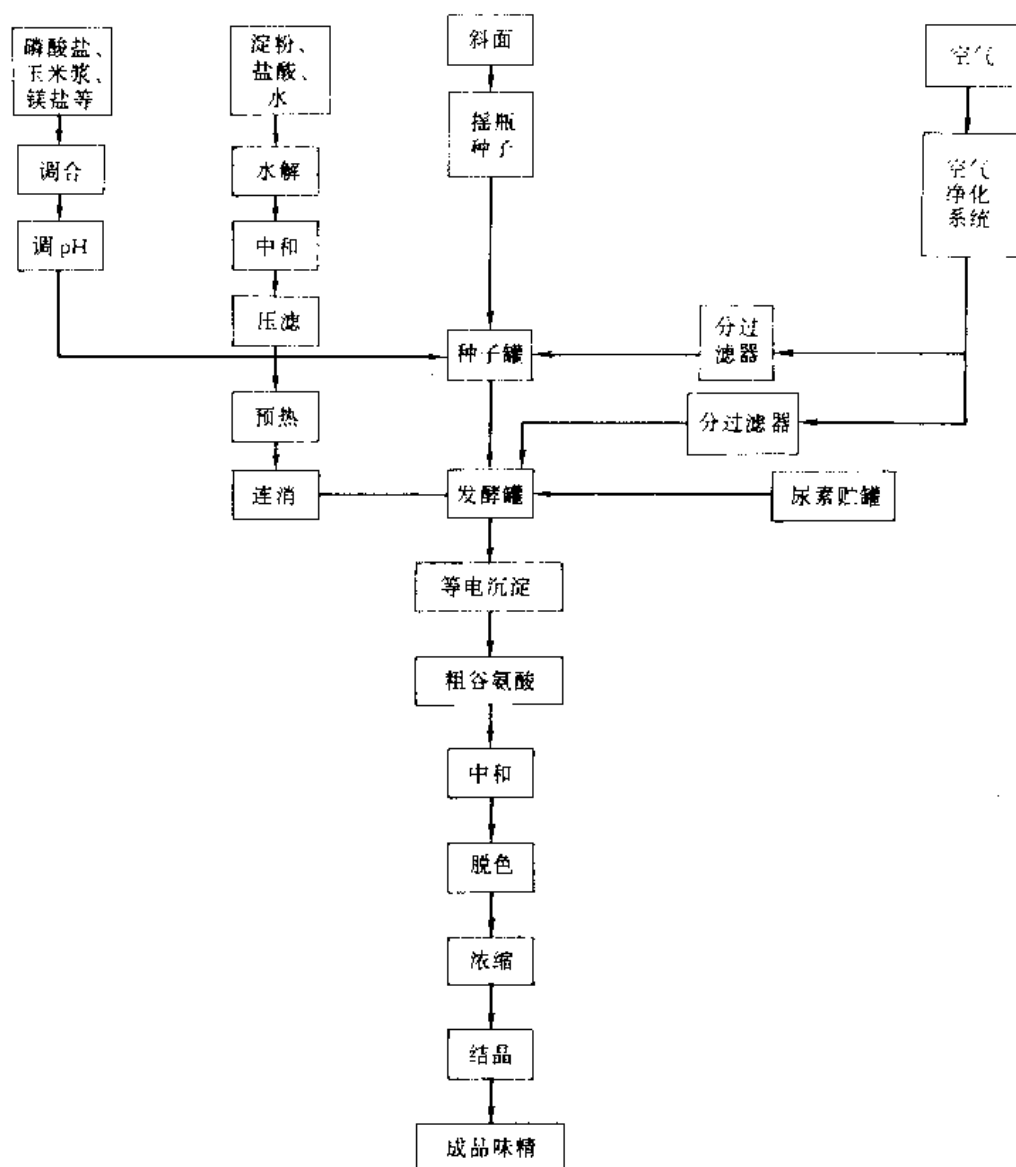


图 2-4 发酵法生产 L-谷氨酸钠工艺流程

12h) 为 30~32℃, 中后期 34~37℃, 通气比 1:0.11~0.13(VVM)(50t 罐)。溶氧系数, 以控制 $K_L=1\sim2\times10^{-6}\text{mol 氧}/(\text{ml}\cdot\text{min}\cdot\text{atm})$ 。左右为合适, 罐压 0.5~1.0atm(50~100kPa), 培养 12h 后, 开始加尿素及消泡剂。

e. 谷氨酸发酵过程氮源流加和 pH 控制 在谷氨酸发酵的中、后期, 还必须根据 pH 的变化情况流加尿素。发酵约 12h 后菌体已分裂完成, 光密度(O.D 值)不再上升, pH 出现短暂升高后下降至 6.8 左右, 此时应流加尿素(0.6%~0.8%), 补充供给 NH_4^+ , 流加尿素后 pH 再次上升至 7.0 以上。约经过 6h, 发酵液 pH 值再次下降, 需流加尿素至 1~3 次。临近发酵结束, 流加尿素量可适当减少。

③谷氨酸发酵工艺方法 我国的谷氨酸发酵工艺开发了许多新工艺。

a. 一次性中糖发酵 FM820-7 生产菌, 淀粉水解糖浓度 15.5%左右, 产酸 6.71%, 转化率达 43.5%。发酵过程中主要控制: 采用糖蜜, 麸麦水解液, 玉米浆复合生物素适量; 菌体净增殖 0.75~0.8; 分三级管理温度与风量; 尿素流加及 pH 值等。

b. 一次高糖发酵 是以平均糖浓度 17.0%~18.3%(水解糖)进行发酵,平均产酸 7.65%~8.04%,转化率为 44.69%~49.94%。发酵过程中主要控制:高浓度驯养谷氨酸生产菌;发酵液 C:N 比为 1.00:0.28~0.29;O.D. 值净增 0.8~1.0。另外转化率还与所采用的菌种有关。

c. 发酵后期补料工艺 这是一种采用低初糖、中高糖、后期补料工艺。它可以提高谷氨酸发酵生产水平,每(m³)发酵容积年产 100%味精 10 吨以上。补料糖源采用 18%~20%的木薯淀粉水解糖,待低初糖(10%~14%)发酵残糖约为 1.5%左右,中高糖(含糖 15%~18%)发酵残糖 2.5%左右补料,控制在提高发酵总投糖量 1%~2%一次补入。可充分利用产酸期菌体细胞原有的酶系大量合成谷氨酸,加快产酸速度,缩短生产周期,提高产酸率及罐产量,还可使放罐总体积从一般的 75%左右升到 80%~84%。

d. 分割法大种量工艺 该法是用三只等积发酵罐配套成一个整体,取一罐作种子罐(即母罐)专门培养足量健壮的产酸型细胞,当产酸达 2%,含糖 8%时控制合适的 pH 值,分别等量压入两只子罐(子罐内已装 50%容量的培养基),控制正常发酵条件至发酵结束。可直接利用罐中的葡萄糖合成谷氨酸,并在菌体外大量积累,发酵周期只需 20h。周期缩短 1/3,相当于用 4 只发酵罐的产量。生物素以糖蜜、玉米浆复合使用为好,并控制好风量,发酵中需用 0.55t 尿素/t 味精,也可以用氨水或液氨代替,从而降低生产成本。

若用纯生物素与玉米浆混合发酵,比全部用玉米浆作生物素可提高发酵产酸及有利于谷氨酸提取效果。

④谷氨酸提取工艺 从发酵液中提取谷氨酸,常用的工艺方法有:离子交换树脂、等电点沉淀法、锌盐沉淀等。

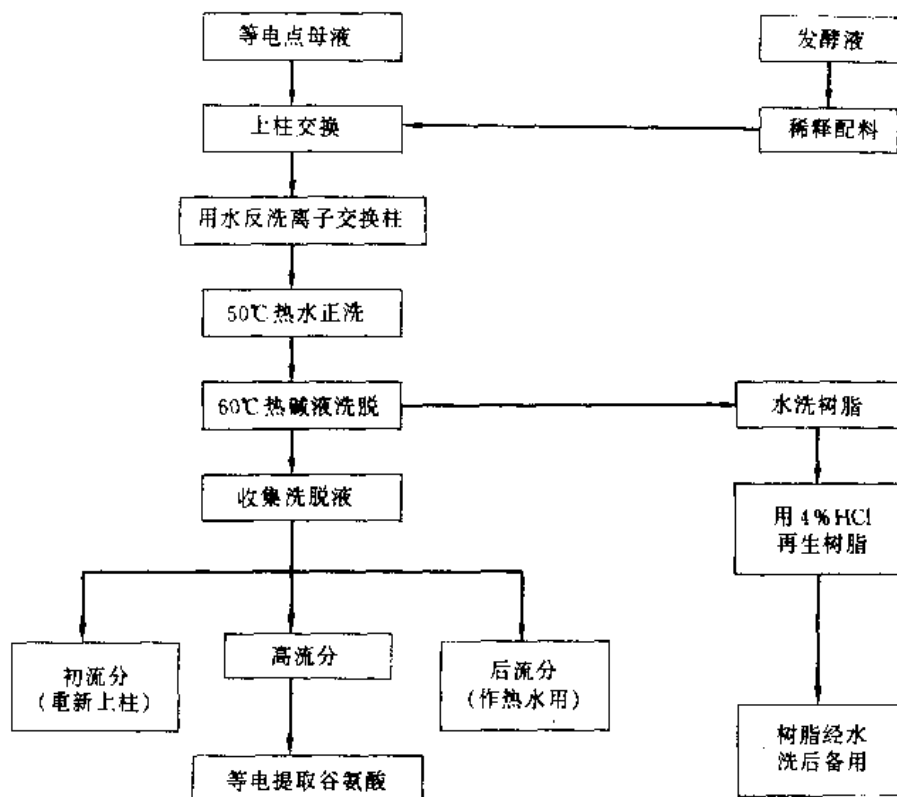


图 2-5 离子交换法提取谷氨酸的工艺流程

a. 离子交换法 该工艺(见图 2-5)操作要点:先配制上柱液,将待交换的上柱液用水稀释至 $2 \sim 2.5^\circ\text{Be}$ ^①,然后调节 pH 值 $5 \sim 6$,测定上柱液中的谷氨酸钠离子和 NH_4^+ 的量,计算出上柱量;一柱交换时,上柱流速以 $2.0 \sim 3.0 \text{ m}^3$ 上柱液/ $(\text{h} \cdot \text{m}^3)$ 湿树脂为宜,注意在操作结束前,时时检验终点,以防谷氨酸流失,由于正上柱会造成离子交换柱堵塞,所以大多采用反上柱;洗脱前先用水冲去杂质,再用 70°C 热水洗柱;然后才用 60°C 左右 4.5% NaOH 溶液进行洗脱;碱用量以 100% NaOH 溶液计,大致是树脂全交换量的 $0.75 \sim 0.85$ 倍;pH 值在 2.5 以下的洗脱液为初流份,收集后重新上柱或作反冲水用;pH 值在 $2.5 \sim 8.0$ 的这部分,波美度为 4.5 左右,谷氨酸含量约为 6% ,称高流份,可直接用于等电点法提取谷氨酸,注意 pH 值在 4 以上时上升得很快;pH 值在 $8.0 \sim 10.0$ 的这部分,称后流份,经加热除氨后,可重新上柱,也可直接上柱作洗脱剂。

b. 水解等电点法 水解等电点法的工艺流程如图 2-6。

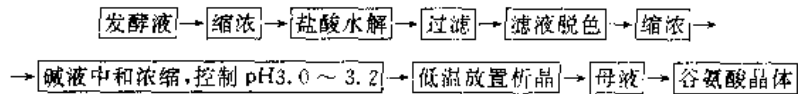


图 2-6 水解等电点法提取谷氨酸工艺流程

该工艺操作要点:在 70°C 、 80kPa 下将发酵液浓缩至相对密度为 $1.27(70^\circ\text{C})$;水解时工业盐酸的用量为浓缩体积的 $0.8 \sim 0.85$ 倍,在 130°C 下水解 4h ;滤液的脱色可用活性炭,也可用弱酸性阳离子交换树脂 122^H ;为了除尽氯化氢,可先浓缩至相对密度 1.25 ,然后再调回至 1.23 ,接着用碱液中和至 pH 值 1.2 左右,加入 1.5% 活性炭搅拌脱色 40min ,滤液再中和至 pH 值 3.2 ,搅拌 48h 后,低温放置,待谷氨酸结晶析出。

c. 锌盐法 锌盐法的工艺流程如图 2-7。

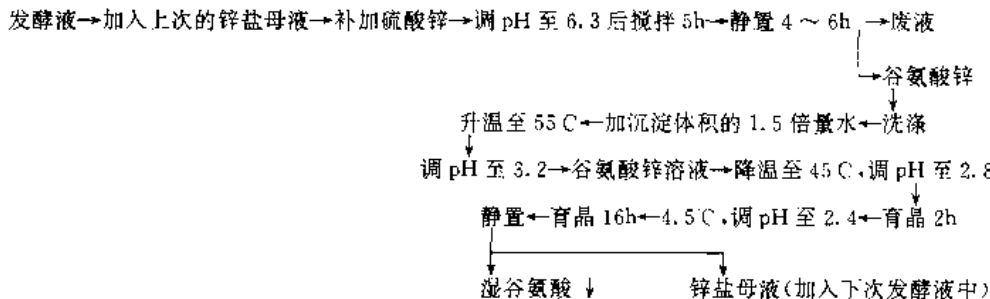


图 2-7 锌盐法提取谷氨酸工艺流程

该工艺操作要点:用 NaOH 溶液调 pH 值为 6.3 制备谷氨酸锌时,要尽可能做到一次调准,加碱速度快慢适宜,要求在 10min 内将碱液加完;硫酸锌质量的好坏,不仅关系到谷氨酸的提取收得率和谷氨酸的纯度,而且对后续精制也有影响;由锌盐制备谷氨酸时,需要提高温度和调节 pH 值,首先使谷氨酸锌全部溶解,此时 pH 值不能超过 3.2 ,然后缓慢调 pH 至 2.4 ± 0.2 ,使谷氨酸析出;育晶时为防止晶体粘结要进行搅拌,搅拌速度为 $25 \sim 30\text{r/min}$ 。

⑤ 谷氨酸提取工艺的进展

a. 一次冷冻等电点法 该法根据谷氨酸在 pH 值为 3.2 时温度越低溶解度越低的原理,谷氨酸从发酵液中结晶析出,冷冻温度为 2°C 左右,一次收率可达 $75\% \sim 80\%$ 。这种工艺的主

^① $\rho = \frac{144.3}{144.3 - Bh} \text{ g/cm}^3$, $\rho = \frac{144.3}{144.3 + Bl} \text{ g/cm}^3$, 其中 ρ 为密度; Bh 为重波美度, Bl 为轻波美度。参见《化工辞典》第三版 p471。

要特点是:操作简单,容易控制,劳动强度较低,生产周期短,可提高设备利用率等。不足之处是收率较离子交换和锌盐法低,但总效益仍非常合算。废液中尚有 1.3% 左右谷氨酸可进一步回收利用。

b. 新浓缩等电点工艺 该工艺提取收率 $\geq 82\%$,含量 $\geq 95\%$ (谷氨酸),收率比一般等电点收率提高 8%~10%。每吨谷氨酸消耗盐酸也比一般浓缩等电点法降低 55.2%,消耗碱降低 66.4%,生产成本下降,生产稳定,周期缩短。其工艺流程见图 2-8。

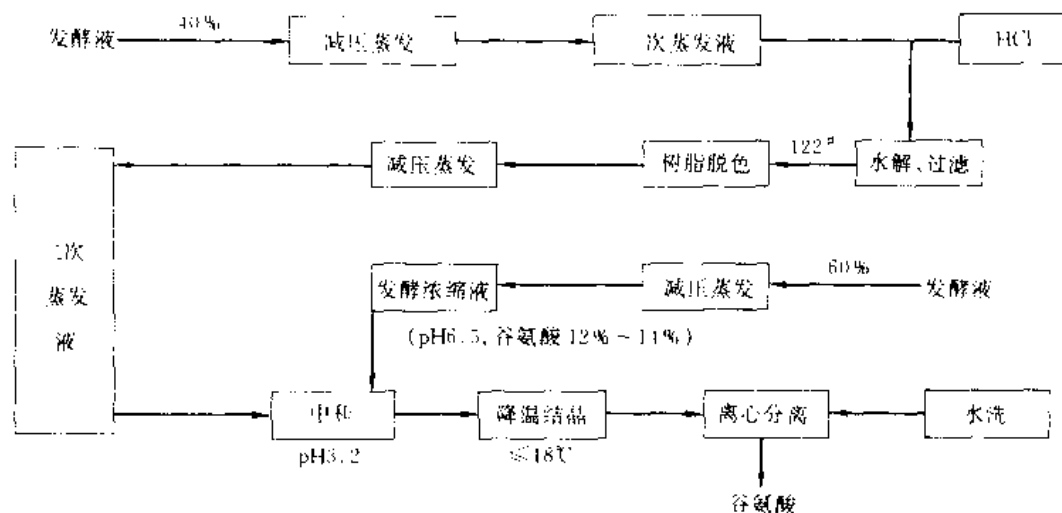


图 2-8 新浓缩等电点法提取谷氨酸工艺流程

该工艺操作要点:将 40% 的发酵液减压蒸发(87kPa, 85℃四效蒸发),使发酵液中谷氨酸从 5.5% 浓缩到 32%,从而获得一次蒸发液;将其余 60% 的发酵液减压蒸发(73.3kPa, 35℃四效蒸发),使谷氨酸从 5.5% 提高到 32%,而获得发酵浓缩液;一次蒸发液与 HCl 以 1:0.8(体积)混合,加热(120~130℃)水解 4h,压力为 390kPa,使蒸发液中菌体蛋白、谷氨酰胺及焦谷氨酸等水解,然后降温到 70℃,过滤脱色等制得二次蒸发液;谷氨酸中和是以二次蒸发液为底料,加热至 60℃,发酵浓缩液作中和剂,快速中和到 pH=3.2,沉降、冷却、分离。

c. 连续等电提取谷氨酸 此工艺是锌盐法提取工艺及一次冷冻等电点提取工艺的深化。锌盐法连续等电点是取 α -谷氨酸作品种,也可用少量已制成谷氨酸的反应液,提取缸中连续进入谷氨酸锌溶液(浓度 22~24°Be)和盐酸,控制 pH 值始终保持 2.4 ± 0.1 ,温度可以是常温或 45~48℃。直接冰冻连续等电点。原理相同,连续流加发酵液与盐酸,温度控制在 15~25℃ 始终保持 pH=3.0~3.2。一次结晶法须 6~8h,连续法提高 3~4 倍。

连续等电点边加发酵液(或谷氨酸锌溶液)与盐酸即马上产生均匀的谷氨酸,再育晶、沉淀、分离。

d. 谷氨酸提取工艺中可改进的因素 i. 等电离子交换工艺中,等电母液原用 NaOH 溶液洗脱离子交换柱上的谷氨酸,可以改用 NaCl 与 NaOH 钠离子相等的混合洗脱液代替,效果较好。ii. 对锌盐法提取工艺,可以改用工业氨水代替液碱提取谷氨酸,氨水(浓度 18% 以上)与液碱(浓度 30%)用量相同。该法对正常发酵液比较适用。不影响提取收率。iii. 无论用哪种方法提取谷氨酸,均需用盐酸调节谷氨酸的等电点。可以用工业硫酸(98%)代替盐酸。每吨 98% 硫酸相当于 2.35t 31% 的盐酸。因而可以节省生产成本,并且不会影响谷氨酸质量及收率,产品纯度高,色泽好。但用硫酸取代盐酸时应注意:硫酸浓度高,发热量大,要放慢调酸速度,搅拌均

匀,不能让缸内升温;冷冻效果要好;硫酸质量要保证;注意烫伤。硫酸对不正常发酵液的提取效果还须进一步研究。

⑥谷氨酸精制 将谷氨酸溶液用碳酸钠中和,硫化钠除铁,活性炭脱色,过滤,滤液进行真空浓缩,加入晶种使之结晶,过滤后即得产品 L-谷氨酸钠。精制工艺流程见图 2-9。该流程主要包括:中和脱色,浓缩结晶、分离和干燥几个部分。

a. 中和脱色 在中和桶中加入 2 倍湿谷氨酸量的清水或上一次用于脱色的活性炭洗涤水,加热至 60°C ,开动搅拌器,先投入部分湿谷氨酸晶体(麸酸),然后将 $0.3\%\sim 0.34\%$ 倍麸酸量的纯碱和麸酸交替投入。该过程中中和液始终保持在酸性。在纯碱全部投完前,先加入总投入量(0.013 倍麸酸量)一半的活性炭,待中和结束后再投入剩下的一半量,搅拌 0.5h 。最终用水将浓度调至 $21\sim 23^{\circ}\text{Bé}$ 。将中和液冷却到 50°C 以下,调节 pH 值到 6.4 左右,随后加入浓度为 18°Bé 的硫化钠溶液和适量活性炭,边加边搅拌,使中和液 pH 值上升到 6.7 左右。硫化钠加完后,检查 Fe^{2+} 是否除尽,并在液面上加少许自来水进行水封,以促使 FeS 沉淀。静置 8h ,先取上清液压滤,后取沉淀部分压滤,收集到的滤液用活性炭进行脱色处理。

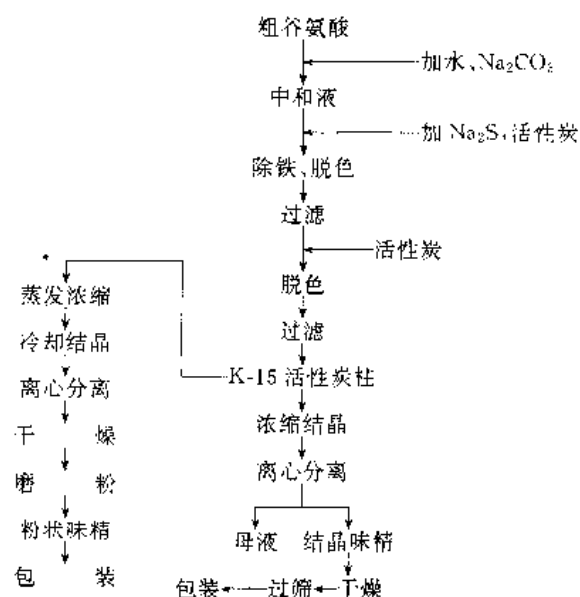


图 2-9 谷氨酸精制工艺流程

将除铁液加热至 $60\sim 65^{\circ}\text{C}$ 时,开始搅拌,用粗麸酸将除铁液的 pH 值调至 $6.5\sim 6.7$ 。在除铁液中加入 2% 粉末活性炭,搅拌 1h ,静置 1h ,然后进行压滤,滤液再上 K-15 活性炭柱作进一步脱色。将 $40\sim 50^{\circ}\text{C}$ 经粉末活性炭脱色后的滤液,以每小时炭柱体积的 $2\sim 3$ 倍量顺向通过炭柱,收集流出液。上柱结束,用 40°C 温水洗柱,直至流出液的波美度为 0 ,把收集到的洗涤液跟第一次的收集液合并,进行浓缩结晶。

中和时,不可以加含 Ca 、 Mg 离子高的自来水,以免影响谷氨酸钠的溶解度,使溶液发浑。应尽量用蒸馏水与洗炭渣水,且需重视原料纯碱等的质量,以提高味精透光度。

由异常发酵液提取的谷氨酸质量低,混有菌体蛋白等胶体物质,谷氨酸与纯碱的中和液粘度大,单用活性炭脱色过滤非常困难,通常采用以下办法:一是添加助滤剂,可用硅藻土或 GK-112 型珍珠岩助滤剂(与活性炭同时加入),硅藻土的添加量为 0.1% ,珍珠岩助滤剂的添加量为 1% ;二是将味精中和液加热到 90°C ,维持 20min ,使胶体粒子变性凝固,沉淀物沉淀,抽取上清液重新脱色除铁,过滤速度可大大加快。

用通用 1 号树脂代替 Na_2S 除铁,可除去砷、铅等杂质,还可解决 Na_2S 除铁时产生 H_2S 气体污染环境、危害人体健康的问题;用通用 1 号树脂与 K-15 活性炭混合床对谷氨酸中和液过滤液除铁脱色,使味精母液不含铁,可直接蒸发结晶。

b. 浓缩结晶 在 5000L 浓缩结晶锅中,先加入 3000L 中和除铁液作为底料,用蒸汽加热,在 80kPa , 65°C 下,边浓缩边补料,始终保持一定体积。当液料浓度达到 $30\sim 32^{\circ}\text{Bé}$ (65°C) 时,开始搅拌并投入晶种。经过一段时间后,晶体种长大,但同时有小晶核出现,此时需要将罐温提高

到 75℃, 并加入 45℃ 热水进行整晶, 将小晶核溶解掉, 然后再将罐温调回到 65℃, 继续边补料边浓缩, 其间晶体不断长大。若出现小晶核, 则需再次采取整晶的方法。待晶体大小符合要求而准备放罐时, 须加入适量的蒸馏水, 一方面是为了溶解掉小晶核; 另一方面是调节罐液浓度到 29.5°Bé(65℃)。最后将晶液放入助晶槽内, 进一步将晶液浓度调整 29.5°Bé。然后保持温度 70℃, 搅拌转速 8~10rpm 下养晶 4h。

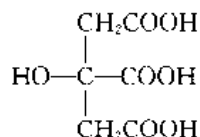
c. 分离和干燥 把养好的晶液用离心机除去母液, 此时得到含水量在 1% 左右的湿晶液。将它放在厘盘中铺成薄薄的一层, 进入烘房, 在 80℃ 下干燥 10h。干燥后的味精即可包装出厂。

2.4.2. 酸味剂

酸味剂是食品调味剂的又一种类型, 它是以赋予食品酸味为主要目的的食品添加剂总称。酸味给味觉以爽快的感觉, 具有增进食欲、促进消化吸收, 使氧化剂增效, 并有螯合作用。一般分为无机酸和有机酸。食品中常用的无机酸味剂是磷酸, 有机酸味剂有柠檬酸、苹果酸、酒石酸、乳酸、富马酸、葡萄糖和醋酸等。

1. 柠檬酸

(1) 柠檬酸的性质和用途 柠檬酸, 又称 3-羟基-3-羧基戊二酸, 其结构式是:



它存在于植物与动物组织和乳汁中, 柑桔类水果中含量较高。结晶柠檬酸为白色透明晶粒或白色结晶性粉末, 熔点 100~133℃。无水柠檬酸吸湿性比结晶柠檬酸低。

柠檬酸的功能最多, 用途最广, 它是目前世界上用量最大的酸味剂, 占酸味剂总量的 2/3。有 30 多个国家生产, 年总产量为 45 万 t 以上, 并且以 3%~5% 的速度增长。其中有 32 万 t 用于食品工业和饮料工业。我国食用酸味剂也以柠檬酸为主, 年生产能力已突破 10 万 t。

(2) 柠檬酸的生产方法 其主要的生产方法是发酵。工业上生产柠檬酸的发酵工艺有: 固体发酵法、浅盘发酵法和深层发酵法等。我国大量柠檬酸是由薯干通过深层发酵而制成的。

发酵法所用的原料主要有: 薯干、木薯、马铃薯、糖蜜、正烷烃等; 也有用玉米、小麦淀粉的水解液, 制备葡萄糖的母液等来生产柠檬酸。

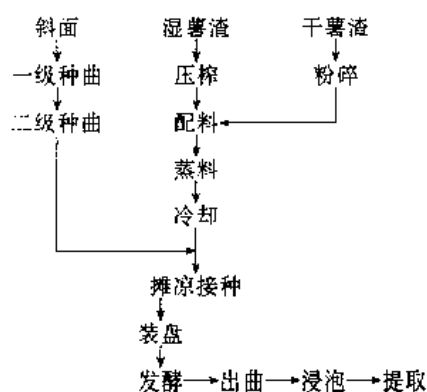


图 2-10 固体发酵法制柠檬酸工艺流程

柠檬酸, 其结果 pH 值降低至 2.0 以下。淀粉也可以先用 α-淀粉酶等酶制剂进行液化和糖化, 再在最适宜条件下进行发酵, 发酵完成时间为 90h。发酵完毕的固形物在简单的对流浸出器中用温水抽提, 抽出液中含柠檬酸约 4%, 可按常法制成柠檬酸。

②浅盘发酵法 又称表面发酵法。它是将培养基盛于浅盘中接种进行发酵。当用糖蜜为

①固体发酵法 工艺流程见图 2-10。固体发酵法也称曲法, 将薯渣加入水使其含水量不大于 65%, 进行汽蒸。蒸熟的薯渣和淀粉料冷却后补水至含水量 71%~77%, 放入曲盘, 曲盘装盘厚度 5cm 左右, 再接种黑曲霉孢子。由于原料内含有微量元素, 能抑制柠檬酸的生成, 所以必须选择在多种微量金属存在下能够生成柠檬酸的菌种。曲盘搬进曲室, 按一般制曲法进行制曲。曲室要保持清洁, 经常要用甲醛、硫黄薰蒸。曲室保持 30℃, 培养基的 pH 值约 5.5。当发酵开始时, 由于黑曲霉孢子的作用, 淀粉转变为糖, 然后再转变为

原料时,将糖蜜稀释至含糖 15%~20%,添加适量营养盐并加酸调节至 pH 值为 6.0~6.5,再加热 18~45min,最后加六氰基高铁酸钾(HCF)于热溶液中。HCF 有两个功用:其一是它可以沉淀复杂的微量金属;其二是当它用量多时可作为代谢抑制剂,限制生长并促进产酸。培养基冷至约 40℃后,再进行接种。每 m^3 的培养基需要 100~150mg 的孢子。

孢子的发芽需要 1~2d。尚若温度太低,可通入加热的湿空气。当柠檬酸生成时,产生多量的热,此时通入空气使空气维持在 30℃。孢子萌芽后形成菌丝,培养基表面形成皱皮,千万不要让皱皮下沉,否则有醇酸的生成。当菌丝生成时,柠檬酸开始生成,pH 值降低至 2,发酵时间为 6~8d。柠檬酸生成量最多时为 $0.9\sim 1.1\text{kg}/(\text{m}^3\cdot\text{h})$,平均生产力为 $0.2\sim 0.4\text{kg}/(\text{m}^3\cdot\text{h})$,发酵液中含柠檬酸 200~250g/L,每 100 克葡萄糖生成柠檬酸为 75g。

③深层发酵法 其工艺流程见图 2-11。该法一般是指用带有通风与搅拌的发酵罐使菌体在液体培养基内进行培养的发酸工艺。国外是将玉米淀粉用酸法或酶法转变为糖后,再进行发酵。国内则以薯干为原料进行发酵。发酵过程分为三个阶段:试管斜面菌种培养,种子扩大培养,发酵积累产物。

薯干中含有大量淀粉和少量营养物质。贮藏时以片、丝状保存,到临用时将其粉碎,并能通过 40 目筛。薯干粉需先称量,然后与水拌匀,用泵打入发酵罐,经高压蒸汽灭菌后即可作为发酵原料。

种子罐培养基主要原料是薯干粉,浓度为 14%左右,另添加硫酸铵 0.15%左右以补充氮源。投料前先将空罐灭菌一次,冷却后按比例投料,用蒸汽保持 121℃灭菌 20min。当料液温度降至 35℃后,接入一定数量的三角瓶麸曲,其数量视种子罐大小而定,一般 2.5m^3 罐可接 7 只三角瓶麸曲。

控制菌种培养时的罐压 100kPa;风量在 12h 前 1:1.0,12h 后为 1:1.3;搅拌转速视种子罐大小而异,一般 $2.5\sim 3\text{m}^3$ 罐为 170~180r/min;培养温度为 $34\pm 1^\circ\text{C}$,时间 25h 左右。种子在扩大培养时,应符合的移种条件是:培养时间 25h 左右;pH 值 3.0 以下,产酸 1%左右;镜检菌丝生长良好,菌球紧密,无杂菌。

对于发酵罐的培养,发酵罐的定容一般为 80%~85%,薯干粉一般为 18%左右;加入原料量 0.05%左右的淀粉酶。发酵罐使用前需用蒸汽灭菌,在 110℃时保持 10min。

待料液温度降至 35℃后移入种子。如采用二级发酵,接种量约 10%;如采用一级发酵, 2.5m^3 罐可接 14 只三角瓶麸曲。

控制培养时的罐压 100kPa,风量为前期小后期大。一般采用二级风量,以 24h 为界。也可采用三级或四级风量,风量比从 1:0.1 逐渐增加到 1:0.2。控制培养温度为 $34\pm 1^\circ\text{C}$,搅拌速度对 $25\sim 30\text{m}^3$ 罐为 120r/min, 50m^3 罐为 110r/min。控制培养时间 80h 左右。当发酵到培养基中的还原糖基本消耗完,二次测定产酸量相近或有所下降时,即可结束发酵。发酵操作进程控制要点如下。

a. 投料 按配比称料。种子罐在直接投料时,先在处理好的罐里放水至第一档搅拌,边搅拌边加水边投料,速度要慢。加完料后要用水清洗罐壁再加水定容。

b. 灭菌 先将罐洗净进行空消,打开排汽阀后 3 路进汽,排汽 10min 后加大进汽量,并保持 200kPa 的压力,且维持 40~60min。投料定容后进行实罐灭菌,种子罐先采用夹套加热至 80℃,蒸汽直接进入内层,发酵罐采用排管先加热至 60℃,再 3 路进汽。升压至 20kPa 时打开所有小排汽阀,慢慢升压至 100kPa。种子罐温度达到 121~123℃时维持 20min,发酵罐在

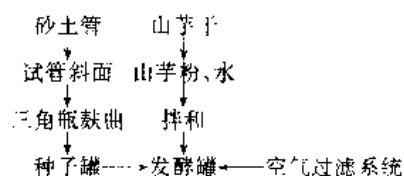


图 2-11 深层发酵法制柠檬酸工艺流程

110℃维持10min或达到114℃就可以结束。

种子罐的分过滤器每用一次,需消毒一次,发酵罐过滤器每用两次,需消毒一次,遇不正常情况,换过滤介质后仍需消毒。消毒开始慢慢进蒸汽,开小排汽阀,维持压力150~200kPa,60min。然后关排汽阀,关蒸汽,再进压缩空气,开顶小排汽阀,以便吹干滤纸,保持在250kPa待用总过滤器消毒时升压到200~230kPa,且保压2.5h,然后关排汽,关蒸汽,慢慢进入压缩空气,开顶排汽阀,吹干棉花为止。

移种管道的消毒在移种前2h进行。用150~200kPa蒸汽灭菌1h。灭菌时打开所有小阀门,灭菌结束时先关闭小阀门,再关蒸汽阀,并立即用无菌空气保压。

c. 接种与移种 种子罐接种时先关掉接种口套管上的小阀门,用火焰封住接种口,然后将接种瓶橡皮管接住接种口,迅速拿去火焰。调罐压至100kPa,再徐徐降低罐压,但不低于20kPa。利用压力将种子压入罐中,如一次接不完,则可重复操作。调节好罐压和风量进行培养。

当发酵罐移种时,先将种子罐停止搅拌,升罐压到150kPa,然后开种子罐出料口阀门,利用压差将种子压入发酵罐。压完后关闭发酵罐上接种阀门,用蒸汽冲洗消毒移种管道,同时调好罐压和风量进行培养。

d. 放罐 种子罐在移种后即清洗干净,下一次上罐前须作空消。在培养结束时,当发酵液计量后加热到80℃,压入贮罐中。然后进行发酵罐清洗。

(3) 提取柠檬酸工艺 提取柠檬酸的工艺有直接提取法和钙盐法。

①直接提取法 也称为直接结晶法。适用于发酵液含酸量高,杂质少的情况,滤液经吸附、沉淀或抽提等操作去除部分杂质后,即可浓缩得到结晶。

②萃取法 按照所选择萃取剂不同,该法又分为四类: i. 含C、H、O三种元素的化合物,如乙酸乙酯,乙基乙醚,甲基异丁酮; ii. 含磷氧键化合物,如磷酸三丁酯; iii. 含硫氧键化合物,如亚砷; iv. 有机胺类,如三辛胺。

③钙盐法 这是目前国内外提取柠檬酸所普遍采用的一种方法。其提取工艺流程如图2-12。该提纯工艺过程主要包括下列单元操作。

a. 中和 先将滤液加热到80℃,再加入碳酸钙,加入方式,可直接加入,也可以先调浆后再用泵送入中和桶。操作时先测酸度,估计好要加入的碳酸钙量。加入速度以泡沫不溢出桶外为好。当pH值为5.0~5.5时,为中和终点。滴定残酸为0.2%,在80℃时保温0.5h。然后放入真空吸滤桶中洗糖,用80℃热水翻洗多次,至到用1%~2%高锰酸钾滴入20ml洗涤水中在10min内不褪色为止。

b. 酸解、脱水 酸解是将浓硫酸与柠檬酸作用,得到柠檬酸液与硫酸钙,除去硫酸钙。酸解时先将水或淡酸放入酸解桶内,其加入量使分解液酸度控制在15%~20%,将洗好糖的柠檬酸钙加入水或稀酸中,同时开动搅拌,当全部钙盐加完后,慢慢加入浓硫酸直到pH值达到1.8,加温至90℃,搅匀后取样。用双管法测定终点,双管清后加入柠檬酸量1%~3%的糖用活性炭,保温0.5h,再测定终点及酸度。目前脱色主要用活性炭,活性炭测定又可分粉状的和粒状的,粉状的为一次性间隙操作,粒状的可装在柱中连续使用。合格后放入吸滤桶中吸干,用90℃热水洗至残酸0.5%以下,pH值3~4,洗下的稀酸供下次酸解用。

c. 离子交换 离子交换就是利用强酸型阳离子交换树脂来除去柠檬酸液中的各种阳离子。离子交换时,将酸解液引入交换柱,当pH值为4时,表示已有柠檬酸溢出,即可开始收集。流速以每小时为树脂体积的1~1.5倍为宜。终点的检测是用1滴5%黄血盐滴入2ml流出液

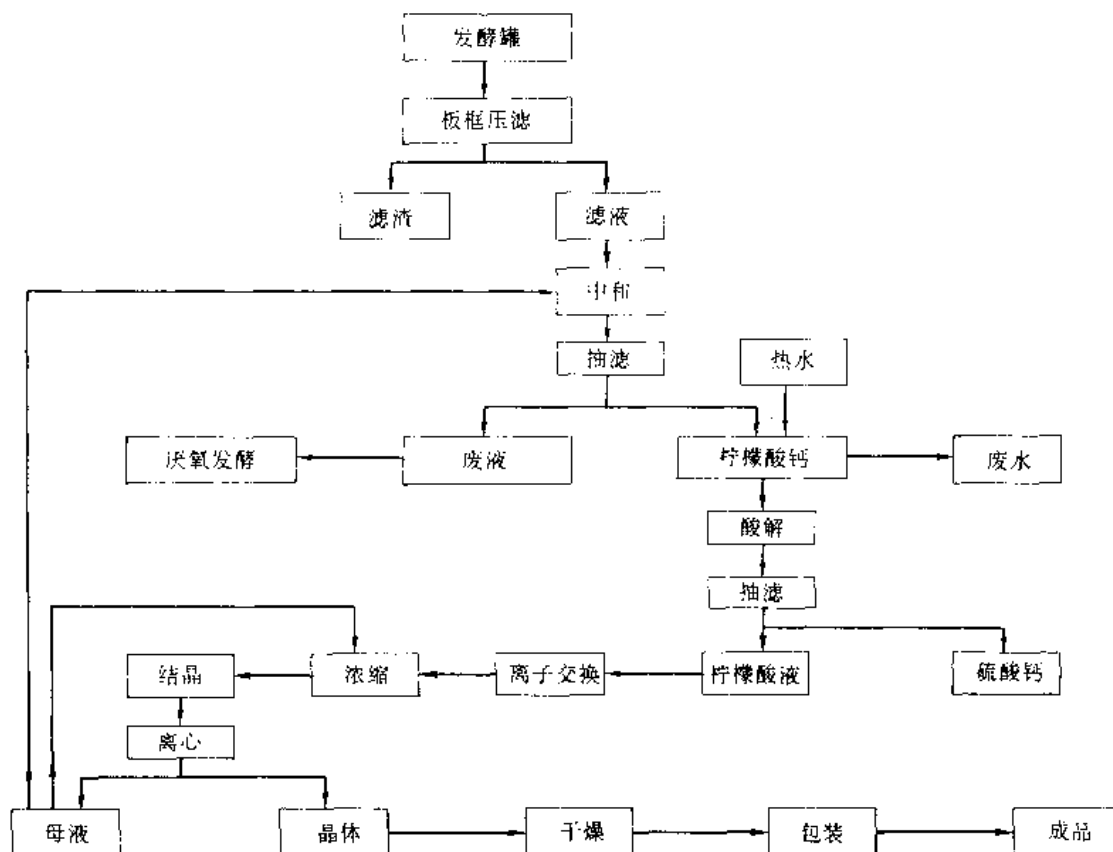


图 2-12 钙盐法提取柠檬酸工艺流程

中,呈现蓝色时,说明终点已到,停止收集。

再生时,将柠檬酸放出,边加水边放至酸解工序,至 pH 值为 4 时止,再用水冲至 pH 值为 7,然后用 2mol/L 盐酸再生。流速开始快些,以后慢些,平均流速与离子交换相同。终点检测为取 1ml 再生液用 40% 氨水中和至 pH 中性,加入 2 滴 3.5% 草酸铵,如混浊,说明终点未到。终点到后用水从上面、下面反复冲洗至 pH 值为 7,备用。

d. 浓缩 经离子交换后的交换液中约含 15%~20% 的柠檬酸,将它在真空 80kPa 左右,温度 55~60℃,蒸汽压力 50~100kPa 时,进行边添加料液边浓缩,到相对密度为 1.335~1.34 (即 36.5~37°Bé) 时,停止加热,放入结晶锅中。

e. 结晶 将浓缩液放入结晶锅后,先采取自然冷却料温,从 65℃ 降至 40℃。然后用自来水冷却,到降温不下时,用冷冻水冷却。以每小时下降 3~4℃ 为宜,最好在 10~14h 下降至 10~15℃。然后用离心机分离晶体与母液,再用少量蒸馏水冲洗晶体至硫酸盐含量在 200mg/kg 以下,冲洗水另行处理。

f. 干燥及包装 离心后的柠檬酸晶体含有游离水,一般在 35℃ 热风下干燥。干燥后冷却再进行包装。

2. 乳酸

(1) 乳酸的性质和用途 乳酸又称 α-羟基丙酸,其结构式是:



$\text{CH}_3-\text{CH}-\text{COOH}$

它是一种无色或浅黄色浆状液体,无臭或略有脂肪酸味。可与水、乙醇、乙醚、丙酮混溶,不溶于氯仿。完全不含水的乳酸是吸湿潮解性很强的结晶,熔点为 18℃,沸点为 122℃ (1867.7~1999.8Pa)。由于乳酸中羟基所连接的碳原子是非对称的,因此有三种不同异构体,即左旋、右

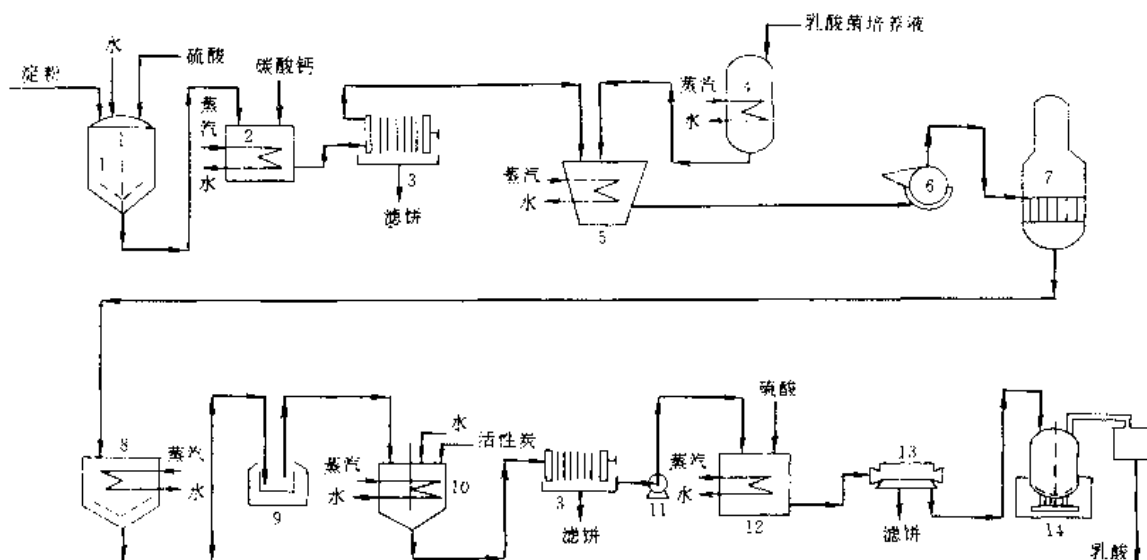
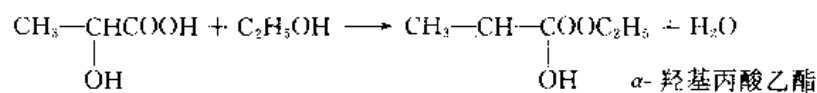
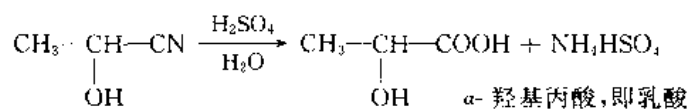
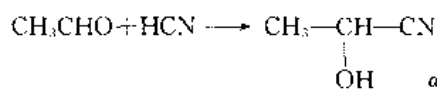


图 2-13 发酵法制乳酸生产流程

1-糖化罐;2-中和罐;3-压滤机;4-预发酵罐;5-主发酵罐;6-过滤机;7-多效蒸发罐;
8-结晶机;9-离心机;10-溶解罐;11-泵;12-硫酸分解槽;13-沉析机;14-真空蒸馏机

③乙醛-氢氰酸法合成乳酸的原理



α -羟基丙酸乙酯再脱去乙醇即是乳酸。

④乙醛-氢氰酸生产工艺法其流程见图 2-14。

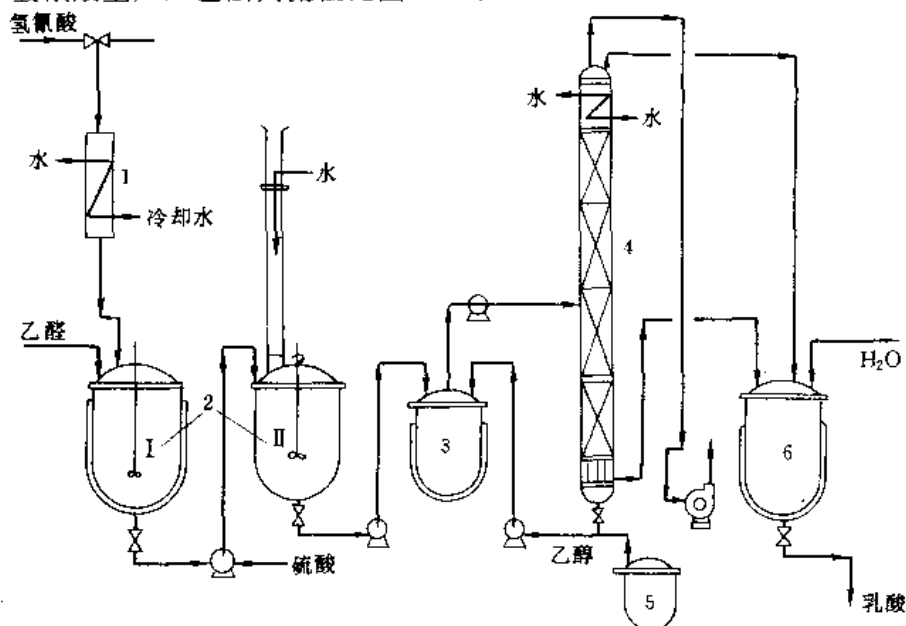


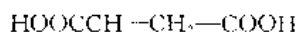
图 2-14 乙醛-氢氰酸合成法制乳酸生产流程

1-冷却器;2-反应器;3-酯化罐;4-精馏塔;5-乙醇罐;6-分解浓缩罐

乙醛及冷却的氢氰酸连续送入反应器 2-I 中,反应产生 α -羟基丙腈(乳腈),继而将乳腈用泵送入反应器 2-II 中,同时在其中注入硫酸,加水使乳腈分解得粗乳酸和硫酸氢铵。在酯化罐(3)中,使粗乳酸与乙醇发生酯化反应得到乳酸酯,乳酸酯在精馏塔(4),送至分解浓缩罐(6),加热分解得精乳酸。

3. 苹果酸

(1) 苹果酸的性质和用途 苹果酸,学名为 α -羟基丁二酸,结构式为:



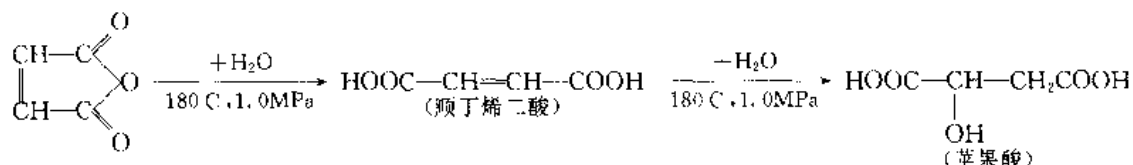
OH

其在苹果中含量较多。它是无色或微黄色的结晶或粉末;无臭,略带有刺激性爽快酸味;熔点为 $128\sim 131^\circ\text{C}$;易溶于水,微溶于酒精及醚;吸湿性较强,保存时易受潮。其 10% 水溶液的 pH 值为 2.4。

苹果酸的酸味柔和,持久性长。从理论上讲,它可以全部或大部分取代用于食品及饮料中的柠檬酸,并且在获得同样效果的情况下,苹果酸的用量平均比柠檬酸少 8%~12%。特别是在用于水果香型食品、碳酸饮料及其一些食品中,苹果酸可以有效地提高其水果风味。

(2) 苹果酸的生产方法

① 水合法 先用顺丁烯二酸酐水合制顺丁烯二酸,后者再水合制苹果酸。



其工艺流程见图 2-15。将 200kg 顺酐溶于放有 400kg 蒸馏水的不锈钢高压釜(1)内(耐压 1.5MPa)。升温至 $185\pm 3^\circ\text{C}$,压力控制在 1.0MPa 下搅拌,加成反应约为 6~8h 后停止加热,冷却至 100°C 以下时放物料进入蒸馏釜(2)内,开启真空减压至 60°C 、8.0kPa,浓缩,冷却结晶,过滤,干燥,可得苹果酸约 200kg。

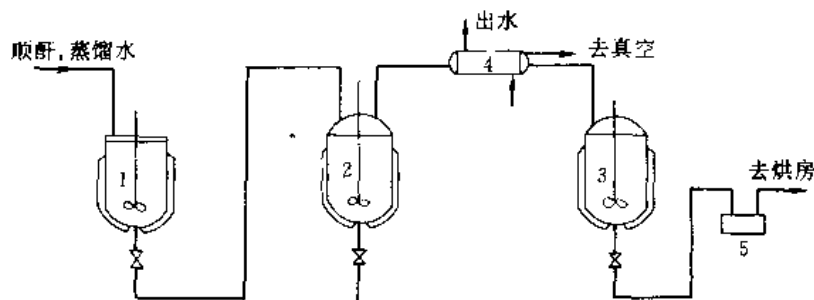
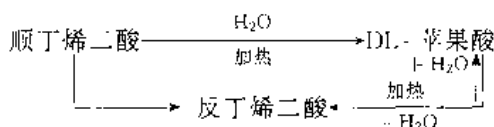


图 2-15 丁烯二酸水合法制苹果酸工艺流程图

1—高压釜;2—蒸馏釜;3—结晶釜;4—冷凝器;5—离心机

DL-苹果酸精制有很多方法,如用有机溶剂提取;德国采用乙酸异丁酯或二乙基酮、乙醚等,用以除去顺、反丁烯二酸;日本将含有 1.2% 顺丁烯二酸的 DL-苹果酸加热到 100°C , 2h,使杂质达到痕量,法国采用钨碳催化氢化,使丁烯二酸转化为丁二酸分离除去;而美国用强碱性阴离子交换树脂处理精制。

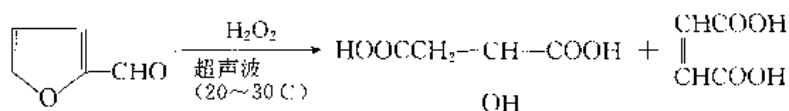
在反应过程中,顺丁烯二酸、反丁烯二酸和 DL-苹果酸可以形成下列平衡:



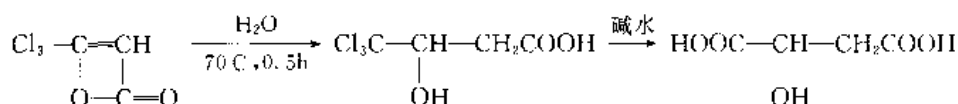
在平衡时,反丁烯二酸与 DL-苹果酸的比例为 1:1.7,若在反应时按比例加入反丁烯二酸,则顺丁烯二酸全部水合为 DL-苹果酸,收率由 63% 提高到 90% 以上。

② 生产苹果酸的其它方法

a. 糠醛和过氧化氢合成法 该法是以糠醛为原料,经 H_2O_2 处理,在超声波作用下,转化为产品 DL-苹果酸,同时获得丁烯二酸,反应如下:



b. β -内酯水解法 该法以 β -内酯为原料,在 70°C 下水解 0.5h,再经碱水处理,获得 5% 苹果酸溶液,经离子交换树脂分离,在乙酸-苯里结晶,得到 DL-苹果酸。



c. 发酵法 发酵法生产苹果酸有利用糖质原料直接发酵和混种两步发酵两种方法。以淀粉、葡萄糖和丁烯二酸等为原料,用黄色短杆菌、黄曲霉菌等进行发酵,糖的转化率为 30%~86%,产品结晶后可得到纯度 98% 以上的产品。

4. 酒石酸

(1) 酒石酸的性质和用途 酒石酸学名为 2,3-二羟基丁二酸,其化学结构式为:

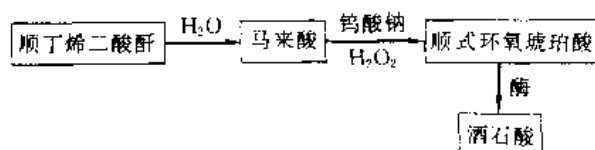


由于分子中有两个相同的不对称碳原子,故可以形成光学异构体:右旋(即 D 型),左旋(即 L 型),内消旋和外消旋四种,一般多使用 D 型。D 型酒石酸无色或呈白色结晶状粉末,且无臭、有酸味,易溶于水,可溶于乙醇,难溶于乙醚。熔点 170°C ,稍有吸湿性,但比柠檬酸弱。

自然界中的酒石酸以钙盐形式存在,且广泛存在于植物之中,尤其以葡萄中含量较多。酒石酸的酸味是柠檬酸的 1.2~1.3 倍,并且风味独特,可用于一些有特殊风味的罐头食品。与柠檬酸并用制作酸苹果等一些特殊酸味的食品。将酒石酸加入酒中可增加酒的香味,使酒升级。它还可以作为焙烤食品的膨松剂和发酵剂,在清凉饮料中一般用量为 0.1%~0.2%,且常与柠檬酸、苹果酸等有机酸混合使用,在糖果中酸用量可达 2% 左右,其 ADI 为 0~30mg/kg。

(2) 酒石酸的生产方法

① 前体发酵法 该法的生产原理是以顺丁烯酸酐为原料制取马来酸,再由马来酸通过顺式环氧琥珀酸制得产品酒石酸的,示意图为:



其生产工艺流程如图 2-16。



图 2-16 钙盐法生产酒石酸

顺丁烯二酸酐经水解而制得马来酸,再以钨酸钠为催化剂将马来酸与过氧化氢反应,制得顺式环氧琥珀酸,然后采用酶催化剂将顺式环氧琥珀酸转化为酒石酸。过程的关键是发酵,发酵采用的酶主要是细菌体。在细菌体培养过程中,预先在培养基中加入顺式环氧琥珀酸盐,或先加葡萄糖等物质进行菌体培养,而后在适当时候添加顺式环氧琥珀酸盐。一般顺式环氧琥珀酸钙盐的粒度应小于 $100\mu\text{m}$,否则会影响转化速度和转化率。在发酵期间,加入一些表面活性剂可以促进转化发生。发酵后期用钙盐法进行结晶分离,采用 CaSO_4 循环可以减少废料排放。

也可以采用离子交换法进行酒石酸的连续化生产,生产流程见图 2-17。

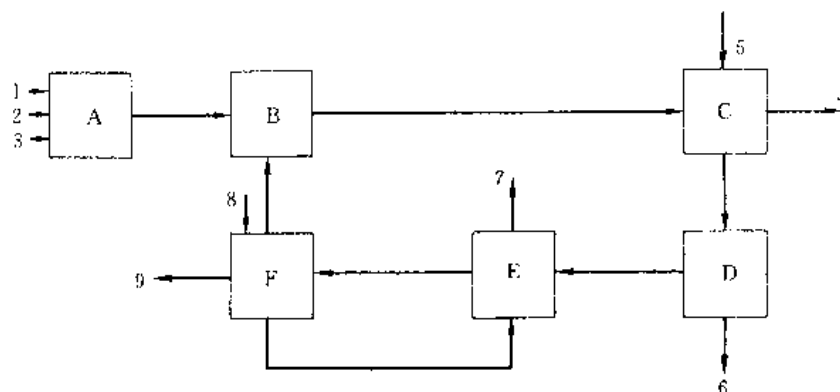


图 2-17 连续化生产酒石酸

A—菌体反应工序;B—活性炭处理工序;C—活性炭过滤工序;D—阳离子交换工序;E—浓缩结晶工序;F—结晶洗涤工序;
1—顺式环氧琥珀酸钠盐;2—菌体;3—表面活性剂;4—活性炭;5、7、8—水;6—钠离子;9—结晶酒石酸

②直接发酵法 该法的生产过程示意如图 2-18。由于该法生产的酒石酸异性物质多,各阶段的成分都存在其中,因而提取困难,收率低,故一般不予采用。

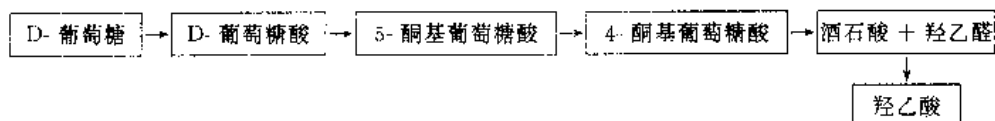


图 2-18 直接发酵法生产酒石酸

5. 发展动向

酸味剂在食品工业中的应用极为广泛,其发展速度较快。我国食品用酸味剂以柠檬酸为主,发酵法生产的乳酸也占很重要的地位;但生产规模都较小,产品提取精制技术还有待完善,产品类型也要加强研究,以提高产品质量,增强国际市场的竞争能力。

苹果酸是国外产量较大的酸味剂品种之一。广泛应用于食品和饮料中,效果比柠檬酸好,如酸味浓,有接近天然果汁的口感,并有天然水果香味,pH 调节效果好。它用来代替柠檬酸做酸味剂,用量可节约 20% 左右,而且能掩盖一些蔗糖代替物所产生的异味。若将苹果酸与柠檬酸合用,可获得“复合味”的更佳酸味。苹果酸在我国尚属新品种,总产量并不高,且都是 DL-苹果酸产品。而 L-苹果酸是当前国际公认的安全的食品添加剂。现已证实 DL-苹果酸中的一半

D型在生理上无效,而L-型具有主要的生理功能,对健康有利,对肝功能不正常者有疗效。L-苹果酸钾可以作为人体钾的主要来源。苹果酸钠与氯化钾配合使用可代替部分食盐。总之,苹果酸前景极好,是我国发展酸味剂的主攻方向。

酒石酸亦是重要的酸味剂,且风味独特,与其它酸味剂合用,可制作出特殊酸味的食品。我国的酒石酸工业还处于开发阶段,只有少数厂家生产食用酒石酸。

总之,对我国的酸味剂工业来说。除了在现有基础上进行生产工艺技术改造,还需要扩大生产规模;提高产品质量,降低成本。同时需要进一步研究开发酸味剂的使用市场。

2.4.3. 甜味剂

甜味剂是指能赋予食品甜味的一类添加剂,它属于调味剂的一种。按其结构可分为4类:

(1) 糖类 白糖、葡萄糖、果糖、果葡糖等;

(2) 糖醇类 木糖醇、山梨糖醇、甘露糖醇、乳糖醇和(异)麦芽糖醇等;

(3) 合成类 糖精、甜蜜素、天冬酰苯丙氨酸甲酯(APM)、乙酰磺胺酸钾等,具有低热量高甜度的特点;

(4) 天然物 甜味菊、甘草甜素、罗汉果苷等,热量低。

甜味剂按其营养性可分为二类:

(1) 营养型甜味剂 果葡糖浆、木糖醇、山梨糖醇、甘露醇、麦芽糖醇。是参加机体代谢并产生能量的甜味物质;

(2) 非营养型甜味剂 指不参加机体代谢,不产生能量的甜味剂。有糖精、甜蜜素、APM、甜叶菊,非营养型甜味剂和部分营养型甜味剂(如糖醇、木糖等),因在体内的代谢与胰岛素无关,所以适用糖尿病患者而不致增高血糖质。

全世界甜味剂的产量超过1亿t,各国的消耗水平相差很大。世界人均年消耗量是21~22kg。发达国家为60~70kg;发展中国家是10~15kg;我国仅为5~7kg。

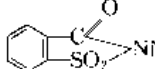
各国消耗的品种也不尽相同。美国消耗的营养型甜味剂主要是果葡糖浆和山梨糖醇为主;消耗的非营养型甜味剂以糖精和APM为主。而日本是以天然甜味剂蔗糖和果葡糖浆为主,其次是糖精,APM,甜味菊等。

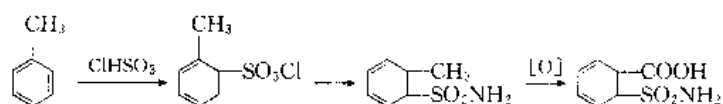
国外甜味剂的发展趋势主要是生产和使用低热量、高甜度的合成或天然的甜味剂品种。其中天然非营养型甜味剂,日益受到重视和发展。尤其是甘草和甜叶菊,使用十分普遍,而氨基酸类的天然甜素是非营养型合成甜味素的代表。另外,新开发的非营养型合成甜味素品种还有:蔗糖氯代衍生物(甜度为蔗糖的400~800倍);双氧嘧啶钾(即ACI-K,甜度为蔗糖的200倍);氨基酸类甜味剂(甜度为蔗糖的2000倍)。此外,由于复合甜味剂可以取得最佳成本效果,在欧洲已有广泛市场。

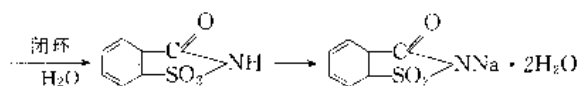
1. 甜味剂的主要品种

我国批准使用的甜味剂有糖精、甜菊甙、甜蜜素、APM、麦芽糖醇、D-山梨糖醇和甘草等。

(1) 糖精和糖精钠 糖精的学名为邻磺酰苯甲酰亚胺,结构式为:

糖精钠的结构式为:  $\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。它们的制备方法有两种。一种是以甲苯为原料经磺化、氧化、闭环而得,反应式如左:





另一种方法是以邻苯二甲酸酐为原料,经胺化、酯化,制成邻氨基苯甲酸甲酯,再经重氮置换和氨化、闭环得到糖精。

糖精是白色结晶或粉末,熔点 $228.8 \sim 229.7^\circ\text{C}$,在水中溶解度很低,故制成钠盐销售使用。有强甜味,糖精钠的甜度为蔗糖的 $300 \sim 500$ 倍,摄食后,在体内不分解,随尿排出,不供能量,无营养价值。糖精对热不够稳定,特别是在酸性溶液中加热分解而失去甜味。糖精钠的水溶液比糖精的稳定,但也不适宜长时间放置。糖精钠用于酱菜类、调味酱汁、浓缩果汁、蜜饯类、配制酒、冷饮、糕点、饼干、面包等,最大用量为 0.15g/kg 。其毒性 ADI: 暂定为 $0 \sim 0.25\text{mg/kg}$ 。

糖精主要是适宜糖尿病人和其他需要低热能食品者的食用甜味剂,我国的生产能力为 2 万 t,有一半出口外销。

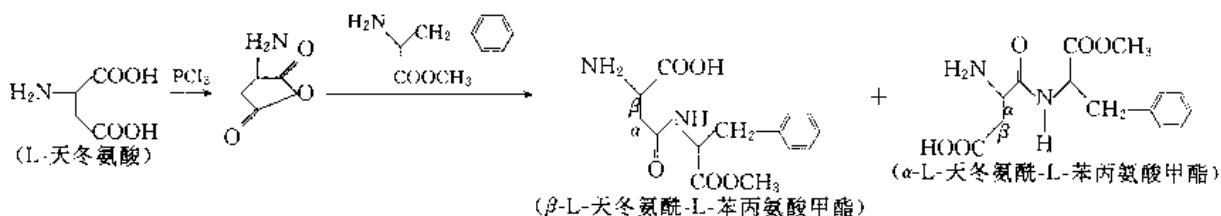
(2) 甜蜜素(环己亚胺磺酸钠) 甜蜜素是非营养型合成甜味剂。它具有低热值,高甜度,耐热、耐酸、耐碱及不吸潮等优点,且有蔗糖的风味,其甜度是蔗糖的 $30 \sim 80$ 倍。

其结构式为: $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NHSO}_3\text{Na}$ 。毒性: ADI $0 \sim 11\text{mg/kg}$ 。

主要用于糖尿病患者,还可用于清凉冷饮、冰淇淋;最大用量 0.25g/kg ,糕点、蜜饯最大用量 1.0g/kg 。

(3) APM(ASPARTAME, 天冬氨酸苯丙氨酸甲酯) APM 又叫天冬甜素,是二肽类化合物。它是新型低热、美味营养型的甜味剂,具有强烈甜味,甜度为蔗糖的 $100 \sim 200$ 倍,是白色结晶粉末,微溶于水和乙醇,稳定性较好,是安全性高、味道纯正的合成甜味剂,现已有 50 多个国家及地区批准使用,是糖尿病、高血压、肥胖症、心血管病患者食用的低糖、低热量保健食品甜味剂,其毒性: ADI $0 \sim 40\text{mg/kg}$ 。

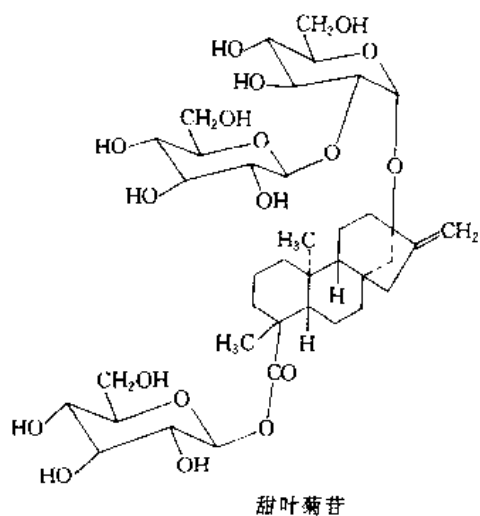
APM 是由 L-天冬氨酸和 L-苯丙氨酸甲酯盐酸盐缩合而成,其反应式如下:



APM 可用于糖果、面包、水果、罐头、特种饮料等。美国 Searle 公司和日本味之素公司垄断了世界 AMP 市场。目前美国对天冬甜素的需求占世界总需求量的 80% 。主要用于软饮料(可口可乐、百事可乐)等。

(4) 甜叶菊苷 甜叶菊苷是甜叶菊中所含的强甜味成分。其化学结构如左:

甜叶菊原产南美巴拉圭、巴西等国,1977 年我国引种成功,并提取了甜叶菊苷。甜叶菊是无色结晶,熔点为 $198 \sim 202^\circ\text{C}$,可溶于水和乙醇,甜度为蔗糖的 300 倍。其甜味纯正,食后不被人体吸收,不产生热量,它是糖尿病、肥胖病患者很好的天然甜味剂。同时还有降低血压,促进代谢,防止胃酸过多等



疗效。有很大的消费市场。

(5) 甘草酸二钠 甘草是我国民间传统使用的一种天然甜味剂。它的甜味成分是甘草酸(甘草甜素),与 NaOH 作用即制成甘草酸二钠,其结构如右:

甘草酸二钠是白色或淡黄色粉末,味极甜,甜度为蔗糖的 200 倍,易溶于水,不溶于无水醇、醚等,可代替部分蔗糖使用。若与糖精、蔗糖、柠檬酸钠混合,甜味极好。

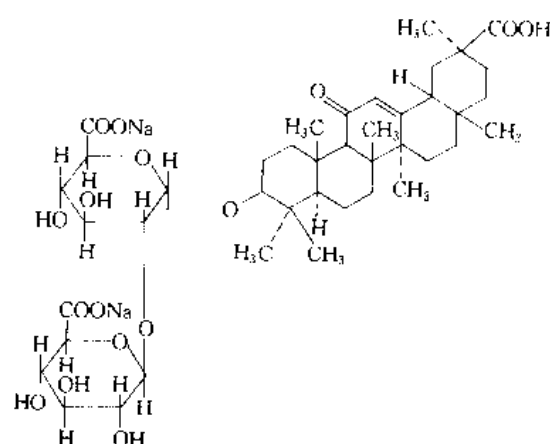
2. 新开发的合成甜味素简介

(1) Sucralose(氯化蔗糖衍生物) 这是约翰逊公司合成的一种甜味剂,是氯化蔗糖衍生物。由蔗糖分子中的三个羟基被氯原子取代而生成的。其甜度为蔗糖的 400~800 倍。它优于 APM 的特点是长期存放和高温下很稳定。适用于烘烤食品,而甜味剂在烘烤食品行业的应用,越来越成为人们关注的热点,Sucralose 是目前烘烤食品行业最有发展潜力的甜味素。加之不产生热量,一旦进入市场必将受到广大消费者的青睐。

(2) Sunotte(ACI-K,双氧噁嗪钾) 这是赫司特公司开发的新品,学名为 6-甲基-1,2,3-噁嗪-4-(3H)-酮-2,2-二氧化物钾盐。甜度为蔗糖的 200 倍,其贮藏和热稳定性都优于 APM。美国食品及药物管理局(FDA)仅批准其在饮料粉、口香糖、甜点和餐桌甜味剂中使用。因此它在饮料市场上还不能与 APM 竞争。但当“FDA”批准 ACI-K 在饮料中使用后,局面会有所改变。

(3) Alitame[L- α -天冬氨酰基-N-(2,2,4,4-四甲基-3-硫杂环丁基)-D-丙氨酰胺] 该产品是菲泽公司新开发的与天冬甜素一样同属氨基酸类的甜味剂。甜度是蔗糖的 2000 倍,可被部分代谢,热值很低。目前正待“FDA”批准使用。

除此之外,复合甜味剂也有很大发展。例如在欧洲,所有特种饮料中都使用糖精(或环己基氨基磺酸钠)与 APM 和 ACI-K 的混合物,效果良好,而且取得了最佳成本效果。



甘草酸二钠

2.5. 食用色素

食用色素是用于食品着色,改善其色泽,增加食用者食欲的食品添加剂。根据食用色素的来源和性质,可以分为天然色素和合成色素两大类。合成色素一般比天然色素色彩鲜艳,性质稳定,着色力强而牢固,又能做到任意地调色,加之成本低,使用方便,曾一度广泛应用。但随着食用色素安全性试验技术的发展,发现很多合成色素不但无营养价值,且对人体有害,所以许可使用的合成色素品种减少,产量降低。天然色素色泽较差,但安全性高,有的还有一定的营养价值或药理作用,且来源丰富,因而受到人们的重视,增长趋势很快。

2.5.1. 食用合成色素

合成色素通常是指以煤焦油为原料制成的食用色素。实际上合成色素就是染料。上海染料研究所为化工部、卫生部、国家工商管理总局规定的唯一定点生产单位。我国使用的八种合成色素是:胭脂红、苋菜红、日落黄、赤藓红、柠檬黄、新红、靛蓝、亮蓝。其性能见表 2-1。

表 2-1 合成色素性能

色素名称	0.1%水溶液 色 调	溶解度 20℃(50%)	稳 定 性 ^①							
			热	光	氧化	还原	酸	碱	食盐	微生物
胭脂红	红 色	41(51)	○	○	△	×	○	△	★	△
苋菜红	带紫红色	11(17)		○	△	×	○		△	△
日落黄	橙 色	26(38)	★	○	△	×	★	○		
赤藓红	带绿红色	7.5(15)	★	△	△	○	×	○	△	★
柠檬黄	黄 色	12(60)	★	○	△	×	★	○		
亮 蓝	蓝 色	18	★	★	△	○	★	○	★	
靛 蓝	紫蓝色	1.1(3.2)	△	△	△	×		△	△	

① ★非常稳定；○稳定；空栏一般；△不稳定；×差。

2.5.2. 食用天然色素

天然色素种类很多。存在于自然界的植物、动物和微生物体内。而且溶于水或乙醇等有机溶剂。其生产工艺如下。

(1) 提取法 该法是将采集的原料经分选、洗净、干燥、粉碎后，用溶剂(如水、稀乙醇)提取，再经分离、浓缩、干燥、精制等工序制得成品。

(2) 组织培养法 该法是利用植物组织细胞在人工精制条件下，进行培养增殖，短期内培养出大量色素的细胞，然后用通常方法提取。

(3) 粉碎法 该法是将采集的绿色叶片用水洗净后，浸渍于含碳酸氢钠和氯化钠各1%的弱碱性渗透液中，待叶片表面完全粘附有渗透液时，于-25~-30℃冷冻几小时使细胞液膨胀，破坏细胞膜。再在室温下解冻，于离心机中脱水，除去细胞液，再经清洗和脱水，干燥，用粉碎机粉碎，制得绿色粉末。

(4) 微生物发酵法 常用的红曲霉色素就是将粳米或糯米经水浸，蒸熟后，加红曲霉发酵制取的。

(5) 酶法 日本采用酶处理法生产栀子蓝色素、栀子红色素和栀子绿色素等。

一些常用天然色素的性质见表 2-2。

表 2-2 几种食用天然色素性质^①一览表

色素名称	溶解性			分散 乳化性	颜 色 pH 变色 3 4 5 6 7 8	稳 定 性												特 异 臭
	水	乙 醇	油			热	光	氧化	还 原	维 生 素 C	酸	碱	蛋 白	微 生 物	金 属	食 盐	染 着 性	
β-胡萝卜素	×	△	○	○	黄黄黄	○	○	×	○	○	○		○	○	○	○	×	△
辣椒色素	×	△	★	○	黄 橙	○	○		○	○	○	×	○	○	○	○	×	○
栀子黄色素	★	○	×		鲜 黄	△	○	△	○	○	○	○	○	○	△	○	★	×
红花黄	★	○	×		黄黄黄	△	○	△	○	○	○	○	○	○	△	○	△	△
甜菜红	★	○	×		红黄 鲜红	△	△			○	△	×	○	○	×	○	△	○
胭脂虫红色素	★	○	×		红橙红红紫	★	★	○		○	○	△	×	○	×	○	△	△
虫胶色素	△	△	×		红橙红红紫	★	★	○			○	△	×	○	×	△	○	△
叶绿素	×	○	★		褐变→绿色	○	△				×							
高粱色素	△	△	×		不溶→红褐色						×	○	○	△	△	△		
可可色素	★	△	×		褐色	★	★	★	○	○	○	○	○	△	△	○	○	

续表

色素名称	溶解性			分散 乳化性	颜 色 pH 变色 3 4 5 6 7 8	稳 定 性											染着性	特 异 臭
	水	乙 醇	油			热	光	氧 化	还 原	维 生 素 C	酸	碱	蛋 白	微 生 物	金 属	食 盐		
红曲色素	○	★	×		不溶←红橙	○	△			○		△	○	○	○	○	★	
核黄素					黄色	○	△	○	△	○	○	×	○	○	×	○		
焦糖	★	○	×		红褐	★	★	○	○					○	○	★		
姜黄	△	★	○	○	黄色		×	△						○	×		○	×
叶绿素铜钠	○	△			褐变←绿色	△	△							○	△	△	★	×
红米色素	★	★	×			○	○							○	×	○	△	

① ★非常好;○良好;△不好(溶解性为微溶);×差(溶解性为不溶)。

2.6. 其他食品添加剂

除上述各类食品添加剂之外,还有增香剂、保鲜剂及凝固剂、葡萄糖内酯等都是很有实用价值的食品用化学品。本节将分别举例作一简单介绍。

2.6.1. 增 香 剂

增香剂(常称香料)是一类以能赋予食品香气为主的食品添加剂,它能增加或改善食品的香味。

增香剂可分为天然香料和人工香料两大类,前者包括香辛料和精油等提取制品,后者包括各种合成香料和从精油等中分离所得的单离香料。近年来,也有人将以动植物天然原料、发酵产物和由天然原料所得基料制成的香料,如由粮食发酵所得的丁酸和乙醇合成的丁酸乙酯,统称为全天然香料,这类香料的发展特别快,相对价格也高。作为直接应用的增香用食品添加剂,除香辛料外,一般均配成香精后使用。

我国 GB/T14156-93 中将食用香料分为天然香味物质、天然等同的香味物质和人造香味物质三类,并对 720 种香料进行了编号。我国 1987 年 1 月 1 日起执行的 GB2760-86 中准用和暂时允许使用的香料(不包括香辛料)共 756 种,其中包括提取品和人工香料。

1. 精油

精油是指由芳香植物不同部位的组织(如花蕾,果实,种子,根,茎,叶,枝,皮或全株)或分泌物,采用水蒸气蒸馏,压榨,冷磨,萃取,吸附等物理方法提取而得的一类天然香料。它与植物油不同,是由萜烯、倍半萜烯芳香族、脂肪族等有机化合物组成的混合物。

世界上总的精油品种在 3000 种以上,其中具有商业价值的约数百种,用于食品的约百余种。

精油的成分非常复杂。多的可达数百种,其含量常因原料的栽培地区和条件等的不同而有很大差异,香味也可有明显不同,这些是天然品的基本特性。

精油的提取方法主要有水蒸气蒸馏和溶剂萃取法。

(1) 水蒸气蒸馏法 从相应植物的叶、花、果实、种子、根茎或全株制取品种,如月桂叶油,卡南加油,小豆蔻油,肉桂油,芹菜籽油,香紫苏油,丁香油,康乃克油,芫荽子油,云木香油,桔萼油,桉叶油,小茴香油,香叶油,姜油、杜松子油,熏衣草油,柠檬草油,柠檬油,白兰叶油,洋葱油,甜橙油,广藿香油,椒洋薄荷油,橙叶油,玫瑰花油,柚皮油,留兰香油,甘松油,八角茴香油,缬草油,冬青油等近 40 余种。

(2) 溶剂提取法 制成浸膏、油树脂或精制得到净油等品种,如辣椒油树脂,金合欢浸膏,可可酊,茉莉浸膏,甘草流浸膏,白兰浸膏,桂花浸膏,玫瑰浸膏,晚香玉浸膏,姜黄油树脂,香荚兰豆浸膏,枣子酊等。

2. 人工香料

人工香料是指仅含有单一香成分的某种化学物质。其来源有两种,即从各种天然精油中分离而得的单离成分和通过合成途径制备而成的某种化合物。

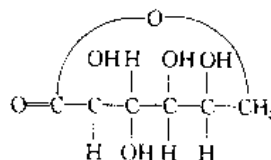
从精油等中分离出单体配制香精摆脱了原料香精的局限,例如从香茅油中分离所得的香叶醇,具有香茅油所没有的玫瑰香。

在天然精油等中往往存在着一些含量极低或不易提取的香料化合物,或因精油本身太贵而不经济等原因无法提取,因此采用化学合成的方法制取;同时在有机合成和调香中又发现了许多天然香料植物所没有的,只能用人工合成的香料。人工香料的工业化虽有一百多年的历史,但基本上还是一些在天然品中含量较高的单体。

近年来随着质谱、高压液相色谱等精密化学分析手段的建立,对许多天然食品中香味成分的分离和鉴定,使合成香料有极快的发展,如在 1960 年前还不知道吡嗪、噻嗪之类具有肉类、洋葱等特殊香气,现在还出现了如乙基二甲基吡嗪、甲基甲氧基吡嗪、2,5-二甲基吡嗪(巧克力香气)、甲基噻嗪等等一大类新型的香料,其新品多达 200 余种。

2.6.2. 葡萄糖酸-δ-内酯

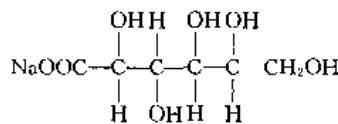
该内酯是一种豆腐凝固剂,还可以作为酸味剂、膨松剂、防腐剂等广泛用于饮料、糕点、糖果、肉类和鱼类的加工制品中。结构式为:



葡萄糖酸-δ-内酯

葡萄糖酸-δ-内酯为白色结晶,熔点 153℃,它是由葡萄糖酸脱去一分子水而形成的内酯。易溶于水,在水溶液中会慢慢水解,形成葡萄糖酸及其内酯的平衡溶液,其水溶液呈弱酸性。

葡萄糖酸-δ-内酯为无毒性食品添加剂。而其衍生物葡萄糖钠不能作为食品添加剂,绝大部分用作金属表面处理剂和洗瓶剂等。



葡萄糖酸钠

2.6.3. 食品保鲜剂

食品保鲜和食品防腐是两个既不同又有关连的概念。前者强调食品的鲜,后者着重于食品的藏。保鲜剂的目的是保持食品的原有的色、香、味和营养成分。根据使用方法不同可分为药剂熏蒸,浸泡杀菌,涂膜保鲜等;若按照保鲜的对象,可分为大米保鲜剂、果蔬保鲜剂、禽畜保鲜剂和禽蛋保鲜剂等。

1. 大米保鲜剂

贮藏害虫的防治,目前国内外仍主要采用农药杀虫剂。例如磷化铝熏蒸杀虫剂。溴氰菊酯是近年来发展最快的一种人工合成的拟除虫菊酯杀虫剂,它对仓虫有触杀、胃毒及驱避作用。溴氰菊酯对光、酸和中性液都较稳定,药效期长,安全系数高,对人畜毒性低。

如陕西省化工研究所几年前研制的 Sp-3 型大米保鲜剂,是一种以活性铁粉为主剂的新型粮食保鲜剂,它能改变正常大气中氮、氧、二氧化碳的比例,在容器中产生一种对贮藏害虫致死的环境,对消灭害虫、抑制霉菌的产生有明显效果,并能延缓大米品质的劣变,较好地保持了大米原有的色、香、味。

2. 水产品和畜禽肉保鲜剂

鱼制品和虾类的抗氧化和防止褐变,国内外目前主要是采用抗坏血酸水溶液浸泡。水产品的防腐保鲜剂通常是采用山梨酸与其他化学试剂的复配液。

肉类保鲜剂也可用山梨酸复配液,如山梨酸 27%,葡萄糖酸- δ -内酯 20%,醋酸钠 15%,甘油 5%,明矾 10%,其他 23%。

3. 禽蛋保鲜剂

鸡蛋保鲜开始使用最多的是用无机物配制的保鲜液浸泡,如用凉开水 50kg,熟石膏 500g,白矾 200g,溶于水溶液,把洗净的蛋浸入配制溶液中,可保存 200~300d;浸在 33%水玻璃加水 10 倍的溶液中,可保鲜 3~5 个月。近年来,国内外已广泛采用涂膜剂保鲜,如用医用液蜡,一些高分子材料、蔗糖脂肪酸酯成膜保鲜;还有用一些复配液成膜保鲜的。

4. 蔬菜保鲜剂

除常用杀菌剂喷洒防腐外,主要还采用保鲜膜保鲜,如用尼龙纱布浸入硅氧烷聚合物,取出烘干形成的保鲜膜。日本研制出的蔬菜活性剂和生长调节剂,是一种以钾、镁、钙为主要成份的蔬菜活性剂,它可使蔬菜长时间保鲜。德国的“乳霉生”溶液能维持植物细胞的渗透力并使其得到恢复,是一种有效的果蔬保鲜剂。上海向阳化工厂研制的青鲜素,其主要成分是顺丁烯二酸酐肼,简称 MH,是一种植物生长调节素,可使洋葱、马铃薯、大蒜等在贮存期间不抽芽,保持新鲜。

5. 水果保鲜剂

目前应用的有:杀菌剂,熏蒸剂,抗氧化剂,乙烯吸收剂,涂膜剂等。

(1) 喷浸杀菌剂 主要有甲基托布津,涕必灵,多菌灵,百菌清和 2,4,-D 等。

(2) 熏蒸剂 常用的熏蒸剂有二溴四氯乙烷(溴氯烷),仲丁胺及其衍生物和二氧化硫。

(3) 抗氧保鲜剂 如“虎皮灵”可有效地防治苹果贮存期“虎皮病”的发生。这是因为苹果的“虎皮病”是由于 α -法尼烯引起的,用“虎皮灵”即 6-乙氧基-2,2,4-三甲基-1,2-双氢喹啉处理保鲜效果较好。

(4) 涂膜保鲜剂 与鸡蛋保鲜相同,涂膜剂有液态膜剂(以植物蜡、动物蜡和矿物蜡为主要原料加工制得的)蔗糖酯,水解淀粉,甘露聚糖以及一些中草药保鲜剂。

2.6.4. 增稠剂

能提高食品粘度或形成凝胶的一类添加剂称为增稠剂。增稠剂可以使食品粘滑爽口,具有特殊风味,并有保水作用。同时还具有稳定乳化或悬浊状态的作用。

增稠剂是属于亲水性高分子化合物,分天然增稠剂和化学合成增稠剂两大类。天然增稠剂多数从含多糖粘质物的植物和海藻类制取,如淀粉、阿拉伯胶、果胶、琼脂、海藻酸等;也可从含蛋白质的动物原料制取,如明胶和酪蛋白等。还有从微生物发酵法制取,如黄原胶。合成增稠剂较少,主要有羧甲基纤维素(CMC),活性淀粉等。

1. 果胶

果胶是从植物组织中提取的一种线型高分子聚合物。它的平均分子量在 50000~150000 之间,广泛地存在于水果、蔬菜等植物中。商品果胶按其酯化度(DE 值)可分为两大类。当 $DE > 50\%$,甲氧基含量占总分子量在 7%~16.3%的称为高甲氧基果胶,即普通果胶;而 $DE < 50\%$,甲氧基含量占总分子量在 7%以下的称为低甲氧基果胶。

果胶可用于制造果酱、果冻、果汁粉、巧克力、糖果等,也可用于冰淇淋、雪糕等的稳定剂,还可防止糕点硬化和提高干酪品质,高甲氧基果胶(HM 果胶)成胶时,要求介质的糖含量大于

55%，可广泛用于高糖制品，如果酱、蛋糕夹心、水果软糖、罐头等食品中。低甲氧基果胶(LM果胶)则适于低糖食品。因此国外LM果胶销量大，其价格是HM果胶的1.3~1.5倍。

我国果胶生产已形成了一定的生产能力，但产量小，满足不了需求，还需进口。果胶由植物中提取，所用原料有柑桔皮、苹果渣、向日葵托盘、秆、柿子、西瓜皮、以及野生植物等。我国生产的果胶，其质量和价格均与国外有较大差距，所以应改进生产工艺，提高提取率和产品质量，尤其要加强应用方面的研究。

2. 明胶

明胶是动物的皮、骨、软骨、韧带、肌膜等含有的胶原蛋白，是经提纯和初级水解得到的高分子多肽化合物。其主要生产方法有碱法和酶法。

碱法生产是将分类整理后的骨或切碎后的畜皮经浸灰(用氢氧化钙溶液)，盐酸中和，水洗，在60~70℃下熬制成胶水，再经防腐、漂白、凝胶、刨片、烘干后制成成品。

酶法生产时，用蛋白酶将原料皮酶解后，再用石灰处理24h，经中和、熬胶、浓缩、凝胶、烘干制得产品。

明胶具有很强的亲水性及胶冻力，其制品具有很好的弹性和抗挤压强度，因其熔点低，制品有入口即化的特点。可广泛用于糖果生产中作为胶冻剂、稳定剂、乳化剂、粘合剂和保水剂。还可用于糕点、冷饮、罐头等方面以及做酒类、果汁的澄清剂等。

明胶是一种无脂肪的高蛋白质，含有18种氨基酸，又不含可致人体某些病变的胆固醇，营养价值很高。长期以来，世界上食用明胶一直供不应求，我国因动物的骨、皮等原料收购不力，使明胶的供需矛盾较为突出。

3. 海藻胶

海藻胶是从褐藻类植物——海带中提取出来的。它是由甘露糖酸与葡萄糖通过 β -1,4-苷键形成的线型高分子聚合物。其品种包括有水溶性海藻酸钠、钾盐、铵盐以及水不溶性的海藻酸钙盐、铁盐等。其中最常用的是海藻酸钠，它不仅可用于面制品等的增稠剂，而且还兼有营养和保健作用。作为增稠剂可用于罐头、冰淇淋和面条，最大使用量为1.5g/kg。

海藻酸钠在我国发展很快，食品级产品比重逐年增加。此外，我国还开发了海藻酸丙二醇酯(PGA)。它是最好的泡沫稳定剂，可用于啤酒、大豆饮料、果汁酸奶、果汁奶粉、果汁饮料、冷冻食品等，是良好增稠稳定剂。

4. 羧甲基纤维素(CMC)

CMC是以纤维(飞毛、短棉绒、纸浆等)、氢氧化钠、一氯醋酸为原料合成的。它是葡萄糖通过 β -1,4-苷键相连的高聚物。食品级CMC(纯度 $\geq 97\%$)，具有增稠、悬浮、粘合、稳定、乳化和分散等优良性能。是乳制饮料、冰制品、果冻、调味剂、酒类及各类罐头的主要食品增稠剂。

CMC虽在我国早有生产，但大多是工业品和粗品，医药级和食品级很少。所以要改进工艺，提高质量，加强其在食品领域中的应用研究。

5. 黄原胶

黄原胶是一种生物高分子聚合物，由D-葡萄糖、D-甘露糖、D-葡萄糖醛酸以2:2:1的摩尔比组成的高分子酸性杂多糖，是采用微生物发酵法生产的。黄原胶是一种安全、可靠、无毒、性能优异的增稠剂、乳化剂、稳定剂。它在热水或冷水中均溶解并产生高粘度溶液；其稳定性好，如在-18~80℃内其粘度不受影响；在pH1~13范围内，其稳定性可保持数日；对各种酶的氧化性、还原性的稳定性强。也可与多种食品添加剂复配，具有协同作用。黄原胶广泛用于冷冻食品、液体饮料、风味面包及罐头食品中。

6. 卡拉胶

卡拉胶是从红海藻中提取的,由半乳糖及脱水半乳糖组成的多糖类硫酸酯,其主要特点是能与蛋白质,尤其是酪蛋白反应形成稳定的络合物。可用作增稠剂、凝固剂、悬浮剂、乳化剂和稳定剂。它是食用胶中粘度最大的品种,主要用于糖果、冰冻品、水果冻、罐头、速溶茶、咖啡、啤酒和酒类等。

卡拉胶在国内深受食品界欢迎。被应用于风靡一时的果冻及冻粉的生产。但由于产品质量不稳定,溶解性和成胶性能差,保水性不好,影响了果冻的生产与销售。

2.6.5. 营养强化剂

营养强化剂主要是补充和增强食品营养成分的食品添加剂,品种主要有氨基酸类、维生素类、矿物质类和微量元素等。主食品大米、面粉、面包等,副食品人造奶油、罐头、鱼肉、食盐、酱油、汤料及婴儿粉、炼乳、奶糕等都可强化;另外还有特种人员食品的强化等。营养强化剂可以满足消费者的多种需求,有助于身体健康,很受消费者欢迎。是一个大有发展前途的产品。

我国有强化剂 30 多种,作为食品强化剂应用的仅占很少一部分。近年来,国内对食品强化剂的开发十分重视。研制出多种用维生素、氨基酸、微量元素强化的新型食品。同时还正在开发既有强化作用,又有疗效作用的有机锗强化剂、硒麦芽强化剂和蛋白质类强化剂。我国营养强化剂分四大类,即:①维生素类,如维生素 A 醋酸酯,维生素 A 棕榈酸酯、硫胺素及其衍生物、核黄素等;②氨基酸类,如谷氨酸、赖氨酸、半胱氨酸、胱氨酸等;③微量元素,如钾、钠、镁、铜等;④蛋白质强化剂,如豆类蛋白、禽类蛋白、酵母蛋白、水解蛋白等。

2.6.6. 酶制剂

酶制剂属于蛋白质催化剂。被广泛用于食品加工,如发酵啤酒、酸奶、制造肉味奶酪香精等。酶制剂的介入可以控制食品加工过程,改善食品品质,提高食品贮藏性能,改善食品营养价值。同时酶制剂在开发老人食品、婴儿食品、疗效食品等方面的作用十分明显。

世界酶制剂发展很快,已有 30 多种应用于食品工业,应用最多的是淀粉酶、糖化酶、葡萄糖异构酶、蛋白酶、乳品酶等。

酶制剂行业面临的主要问题是实验室制备放大到工业化生产的困难,许多工作仍处于实验室实验和开发阶段,离商品化尚远。其性能也尚未达到用于食品加工的要求。

我国的酶制剂工业目前正在发展过程中,产品都是工业级的,没有食品添加剂的标准,使得酶制剂在食品工业中尚未实际使用。所以应尽快生产符合食品添加剂规格的酶制剂,促进酶制剂在食品工业中的应用研究,拓宽酶制剂在食品工业中的市场。

2.6.7. 脂肪代用品

随着消费者对健康意识和食品标签意识的加强,越来越需要低脂、低热值的食品。消费者希望食品和饮料是低脂或无脂的,是低胆固醇或无胆固醇的,是全部或部分天然产品,因此脱脂食品和脂肪代用品已成为目前开发的重点。各国开发了较多的低脂和无脂食品配方及相关产品,如组织形成剂、疏松剂、乳化剂、稳定剂和香精等。脂肪代用品可分为代用脂肪和模拟脂肪两类。

代用脂肪,其定义为全功能性的,与脂肪相似,可直接代替脂肪在各种食品中使用,无热量。

模拟脂肪是具有脂肪的某些特性,不能 1:1 取代脂肪,应用范围有局限性,热值低于脂肪。

专家们指出,亲水性胶体可作为脂肪代用品,在低脂食品市场中起着重要作用。目前,脂肪

代用品用量最大的亲水性胶体是卡拉胶、黄原胶及纤维素胶。卡拉胶主要用于肉食制品如汉堡包等,纤维素胶广泛用于冰冻甜点及色拉调料以取代脂肪,它们是脂肪代用品市场最成功的产品;而明胶、果胶也可望用于低脂食品中。一般情况下,是将亲水性胶体与其他食品成分制成复配产品,作为脂肪代用品使用,如用淀粉、胶及乳清蛋白作为一种低脂、无热量的色拉调料,深受消费者欢迎。

思考题

1. 何谓食品添加剂,主要有哪些品种?
2. 防腐剂作为食品添加剂有何意义?其主要品种有哪些?
3. 抗氧化剂在食品工业中起什么作用?主要有哪些品种?
4. 由 L-抗坏血酸及其钠盐的化学结构式试推导出其化学反应方程式(以葡萄糖为原料进行发酵)
5. 调味剂主要有哪些品种?在食品中起何作用?
6. 味精是最主要的鲜味剂。简述我国味精的生产和使用情况。
7. 按营养性分甜味剂可分为几类?各自有何特点?
8. 人工合成色素与天然色素相比有何特点?我国的合成色素主要有哪些品种?
9. 何谓增香剂?有哪些类型?
10. 简述增稠剂的作用,有哪些主要品种,各自的生产途径如何?
11. 营养强化剂所强化的对象大致有哪些?强化剂分为哪几种类型?

3. 功能高分子

3.1. 概 述

3.1.1. 功能高分子的概念及其研究的内容

功能高分子是指利用高分子本身结构或聚集态结构的特点,并引入功能基团,形成的具有某种特殊功能的新型高分子材料。这类材料具有很好的物理机械性能,如高强度、高弹性及高绝缘等,并且品种多、用途较为专一、产量小、价格贵,通常称之为特种材料,也有人称之为精细高分子材料。

近年来高科技的发展对材料又提出了许多新的要求,例如宇航工业、电子工业、冶金工业、化学工业和医药工业等等,提出了许多新的课题,使得高分子化学发展提高到一个新的阶段,即进入高分子设计的时代。因而相继出现了许多所谓的“功能材料”,例如人们早已熟悉的离子交换树脂,以及近些年来出现的对特定金属离子具有螯合功能的螯合性树脂、吸附性树脂,混合气体分离膜,混合液体分离膜,具有催化性能的高分子催化剂,导电高分子,感光树脂,液晶高分子,生物活性高分子、高分子医用材料、药物高分子等,这些经过专家精心设计的高分子都具有某种特殊的功能。功能高分子的研究内容,总体来说就是各种功能的高分子的合成、结构、聚集态对功能的影响和它的加工工艺及其应用。由于功能高分子实际涉及的学科十分广泛,如化学方面的分离、分析、催化等等,物理方面的光、热、电、磁等以及生命科学的生物、医学、医药等,非线性光学材料等等。内容丰富品种繁多,许多情况下各学科之间互相渗透交叉,因而对其准确分类有一定的困难,下面仅就其功能做一简单分类,并简述各类功能高分子。

具有分离功能的高分子是功能高分子中最令人瞩目的一类,也是应用最早的一类高分子材料。在各种工业特别是化学工业中关于分离、分析、富集都是十分重要的课题,例如硬水的软化,电子工业去离子,超纯水的制备,催化混合物的分离、混合气体的分离、金属的富集、血液中有毒物质的离析等等。寻找新的功能树脂代替现有的耗能而又低效的蒸馏、分馏、液化,冶炼等手段,并完成一般手段做不到的如血液中有毒物质的离析,手性化合物的分离等,这些都是具有分离功能高分子所需探讨的问题。目前人们已合成了许多品种的离子交换树脂、螯合树脂、吸附树脂、混合气体分离膜、混合液体分离膜,透析用的树脂等。使用小分子试剂时常具有易燃、易爆、不易分离回收等问题,而采用高分子试剂在许多情况下具有选择性好、使用安全以及可以再生重复使用等很多优点,只是由于合成工艺比较复杂,价格贵,生产使用得较少,发展受到限制。但强酸型阳离子交换树脂,作为固体酸以及多肽等生物活性物质合成所采用的固相合成法等都已得到了广泛应用。这种由树脂负载试剂的合成方法,还在不断开发出新的聚合物的合成。又如,模板聚合方法的出现,人们可以按自己意图控制合成分子的序列结构,这对于生命科学、医药科学等领域开拓新合成方法,将会产生极其重要的影响。催化剂的使用在化学工业中占有很重要的地位。由人们熟悉的、最早的无机金属氧化物催化剂过渡到均相的络合催化剂迈出了一大步,而高效、高选择性的催化剂的合成一直是非常重要的研究课题,近些年来新的高分子催化剂的出现正是朝着这个方向进行。将催化活性中心负载于高分子上,高分子链或聚集态的影响提高了催化剂的选择性和活性。催化剂的高分子化除了提高了活性和选择性外,还

使得反应产物与催化剂容易分离。既达到了均相络合催化的高效高选择性,又解决了均相催化中,催化剂难以分离回收使用的问题,甚至还可以避免或减少均相催化中的贵金属流失和设备腐蚀的问题。目前合成的高分子催化剂种类很多,可以用于选择性加氢、氧化、羰基化、异构化等等。高分子催化剂的进一步研制正朝着模拟酶催化剂的方向发展,而半人工合成的固定化酶催化剂已在工业上得到了应用。

医用材料和高分子药物的研究,将给人类本身带来巨大的益处。聚甲基丙烯酸甲酯是最早的医用材料,例如假牙、假肢等,多为体外用材料。而当今的要求是希望开发多种体内用材料,为此要解决的主要问题是抗凝血问题。未来的人工脏器材料,如人工肺、人工心脏、人工肾脏等等,都希望小型化、内植化、长期使用化,或便携化等。当然无毒、无生理作用、不过敏、不致癌等,都是医用材料的最基本要求。目前在医用方面已使用的高分子材料亦不少,如聚酯、尼龙、聚氨酯、有机硅聚合物等等。医用级材料相继诞生并得到了应用,如人工心脏瓣膜、人造血管、人工关节、接触眼镜、人工心肺机、血液透析机以及医用缝线、粘合剂、体外用的医疗胶纱布、固定材料等等品种繁多。

在医药方面合成了少量具有药理功能的高分子药物。随着药理学和高分子化学的进展,特别是通过一些新的高分子合成方法,如模板聚合等,将来或许能合成更多的具有药理活性的高分子药物。更多的高分子药物是把小分子药物挂链于高分子链上,或引入高聚物链,或兼而有之。使药物在体内逐步分解发挥药理作用,以提高药物施药的长效性或指定施药部位的施药。利用高分子胶囊包覆药物,植入人体皮下施药的方法,如避孕药等,也属于高分子药物所涉及的问题。

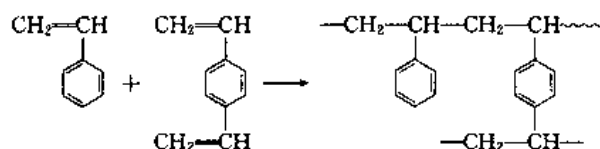
除上述简介之外,还有光活性高分子,有机导体和超导体,以及液晶高分子,非线性光学高分子材料,磁性高分子材料,具有能量转换功能的高分子体系,和模拟生物活性高分子等等均属于功能高分子的研究范畴。关于功能高分子的种类及其应用的范围可参见表 3-1。

3.1.2. 高分子效应

在研究高分子的化学反应和功能高分子时,人们发现含有功能基的高聚物的化学、物理性质与具有相同功能基的低分子模型化合物有很大差别。在很多情况下这种差异表现得很明显。因此人们常把由功能单体高分子化后引起这种差异的各种因素总结起来称之为高分子效应。它主要表现在以下几个方面。

1. 高分子的骨架支撑作用

从功能高分子的化学结构上来看,功能基是挂联在高分子上的,这些高分子对于功能基主要起着骨架的支撑作用,并为功能基提供了一个微环境。只要选择和控制骨架结构,就可以改变功能基所处的微环境,从而改变功能树脂的性质。这正是与具有同样功能基的小分子模型化合物的不同之处。也是功能性小分子固相化(高分子化)后的高分子效应。例如二乙烯基苯为交联剂制造的聚苯乙烯小球通过高分子反应可引入各种功能基,反应如下:



通过选择交联剂的多少,致孔剂的种类,引入功能基时反应条件的控制等可改变功能树脂的性质,可制备孔径大小不同的树脂,甚至以致孔剂为模板控制孔径的结构,通过高分子反应强度的控制改变引入功能基的多少,从而使功能基的微环境受到人为的调节。如以它为骨架制备的

表 3-1 功能高分子的种类及其应用

	功 能 特 性	种 类	应 用
磁	导 磁	塑料磁石、磁性橡胶、光磁材料	显示、记录、存储、中子吸收
热	热变形 绝 热 热 光	热收缩塑料、形态记忆高分子 耐烧蚀材料 热释光塑料	医疗、玩具 火箭、宇宙飞船 测量
声	吸 音 声 电	吸音防震材料 声电换能材料、超声波发振材料	建筑 音响设备
机械	传 质 力 电	分离膜、高分子减阻剂 压电高分子、压敏导电橡胶	化工、输油 开关材料、机器人触感材料
生物	身体适应性 药 性 仿 生	医用高分子 高分子医药 仿生高分子	外科材料、人工脏器 医疗、计划生育 生物医学工程
化学	反应性 催 化 离子交换 吸 附	高分子试剂、分解高分子 高分子催化剂、固定酶 离子交换树脂 螯合树脂、絮凝剂	高分子反应、农药、医用、环保 化工、食品加工 水净化、分离 稀有金属提取、水处理
光	光传导 透 光 偏 光 光化学反应 光 电	塑料光纤 接触眼镜片、阳光选择 液晶高分子 光刻片、感光树脂 光致变色高分子、发光高分子	通讯、显示、医疗器械 医疗、农用薄膜 显示、连接器 印刷、微细加工 显示、记录
电	导 电 光 电 介 电 热 电	高分子半导体、高分子金属、高分子超导体 导电塑料(纤维、橡胶、涂料、粘合剂) 透明导电薄膜、高分子聚电解质 光电导高分子、电致变色高分子 高分子弱极体 热电高分子	电极、电池材料 防静电、屏蔽材料、接点材料 透明电极、固体电解质材料 电子照相、光电池 释电材料 显示、测量

高分子催化剂,由于其孔径的大小和形状的不同可以提高催化剂的选择性;作为吸附树脂时孔径的大小形状,对被吸附的对象也具有选择性。

2. 高分子链上功能基的相互作用

挂联在高分子上的功能基团的种类、浓度、分布、疏水性,化学性质等因素直接影响功能高分子的功能性质。在有些情况下功能基的分布可以是稀疏的,如在固相法合成多肽时,树脂上的功能基稀疏的分布有利于获得高纯度长链多肽。在有些情况下功能基的稀疏分布,避免了功能基活性中心的相互缔合,相对增加了活性中心数目而提高了催化活性。功能基的密集分布在有些情况下会出现相邻基团的相互作用,尤其是不相同的功能基之间的作用对功能基的反应速度有着明显的影响。这种现象在功能高分子中是非常普遍的,被称之为邻基效应,它是

高分子效应的重要组成部分。邻基效应的产生是由于功能基高分子化后,对于某一个功能基来说其周围的功能基形成了一个固定的反应微环境,而该微环境的形成与周围的功能基有密切的关系。这些周围的功能基提供了催化的功能基,或静电场加速,或阻止反应的进行,或提供了协助络合的功能基等,从而改变了高聚物的功能。例如在聚丙烯酰胺的水解过程中,邻基水解后形成的羰基就具有催化酰胺基水解的作用。

3. 高分子的包结作用

1891年 Villiers 发现的环糊精(cyclodextrin)是第一个可以包结其他有机或无机分子天然或半合成的齐聚物,亦是优良的人工酶模型。大家知道,酶作为一种生物催化剂,在催化反应过程中显示出的高活性和高选择性是任何其他催化剂所不能比的,主要是因为当底物与酶作用时,酶的分子对底物有一种特别的选择包结的过程,而后通过酶提供的静电场、亲水性、疏水性作用、基团的诱导效应等等使底物分子发生变化(即反应)而后脱出产物。这种包结是特异的、高选择性的。例如碘加入到淀粉溶液中变成蓝色,就是因为螺旋体的淀粉分子主体(host)和碘客体(guest)形成了包结化合物,而且碘客体的结构和电性均发生了变化,碘不再是中性的而是正、负相间排列的,因此,其最外层电子更容易流动而产生颜色。而这种包结还具有选择性,碘分子的大小恰好嵌入螺旋状的淀粉分子中,但氯、溴分子较小均不能形成这种包结化合物。另外如尿素、硫脲等分子结晶后形成的空洞可以包结丁二烯、氯乙烯,丙烯腈等,这种被包结的单体经辐射聚合后可以制备许多具有规整结构的高聚物,这种方法已成为人们获得高规整性聚合物的一种聚合手段。

4. 高分子的模板作用

模板聚合是一种新的聚合方法。该法是在模板聚合物(或叫母体聚合物)存在下通过母体上的功能基,利用共价键、氢键、酸碱基团的相互作用、电荷转移、偶极相互作用或立体选择性作用等,使得单体在模板聚合物上按一定序列排列,而后进行聚合形成新的子体聚合物。制得的子体聚合物的聚合度、序列结构、立体规整性、性能等受到模板聚合物的特殊影响,因此在高分子合成、高分子的分子设计、仿生高分子等方面的研究具有重要意义。这种高分子模板对子体聚合物的形成是一种带有信息和指令作用的,该作用应是高分子所特有的效应,在生物体内,蛋白质,核糖核酸(RNA),脱氧核糖核酸(DNA)等生物大分子的合成等都与模板聚合有极其密切的关系。

5. 聚合物形态和聚集态的影响

功能高分子除了一级的序列结构外,其分子链的盘绕、折叠等所形成的所谓二级结构,以及其分子间的聚集状态如晶态结构、高分子间的络合物的形成等都极大的影响着功能高分子的功能性。另外,聚合物的空间位阻、主链的形态、构型、结晶度、高分子间的相互作用、小分子添加剂的作用及填料的作用等,对功能高分子的性能都有直接的影响。

高分子化的结果使功能基受到无规盘绕链的影响而增大了位阻,使其难于进行各种反应。如小分子催化剂高分子化后通常会降低其催化性,而高分子上的一些功能基与其相对应的小分子比较,其活性也有所下降。例如聚甲基丙烯酸甲酯碱催化水解时,水解速率为 $k = 0.1\text{L}/(\text{mol} \cdot \text{min})$ 而相应的小分子为 $k = 3.8\text{L}/(\text{mol} \cdot \text{min})$,其主要原因是一OH 攻击主链的酯基时,由于大分子的空间位阻效应使水解速度大大下降。

同一种聚合物其全同立构、间同立构、无规立构的物理性质和化学性质会有很大的差别。这是因为在在分子链中功能基附近的运转结构的影响,即在分子链上功能基运转范围内链所构成的微环境对功能基的影响是很大的。当功能基进行反应时,对小分子的攻击,络合金

属离子时,对金属离子的靠近,催化时对底物的靠近配合等等情况都会有一定的制约。例如丙烯酸与丙烯酸甲酯的共聚物水解时,全同立构的水解速度常数要比无规的快3~5倍,见表3-2。

表 3-2 无规立构与全同立构的丙烯酸-丙烯酸甲酯共聚物的水解速率常数

(浓度 0.02mol/L, 温度 103℃)

共聚物	COOH 含量 %	[COOH]/ [COO ⁻]	水解速率常数 k/s^{-1}	共聚物	COOH 含量 %	[COOH]/ [COO ⁻]	水解速率常数 k/s^{-1}
无规	64.5	0	5.1×10^{-6}	全同立构	67	0	14×10^{-6}
无规	80.5	0	3.1×10^{-6}	全同立构	80.5	0	14×10^{-6}

高分子的晶区是由高分子链段规整排列所形成的,因此其物理和化学性质均会受到影响。例如在分子液晶材料中,主链是刚性链,或侧链是刚性链,或主、侧链都是刚性链结构等,对晶区的形成有极大的影响。

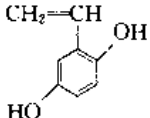
综上所述,高分子的形态、聚集态等等对功能材料的功能性质有很大的影响,在实际应用中应尽量消除不利影响,充分发挥功能高分子材料的功能性质。

3.1.3. 功能高分子的合成方法

功能高分子的合成方法大约有三种:①具有功能基的单体通过聚合或缩聚制备具有某种功能基的高聚物;②利用现有的天然高分子或合成高分子通过高分子反应而引入某些功能基;③通过在高分子加工过程中引入一些小分子化合物或其他添加剂,使高分子具有某些功能性质。这三种合成方法可单独使用,也可联合使用,每种方法各有利弊,需视所要达到的目的进行选用。

1. 功能基的单体通过聚合或缩聚制备功能高分子

利用功能基的单体通过聚合或缩聚反应制备功能高分子的方法,从理论上讲是容易的,而实际上功能单体的合成复杂且困难,原因是在制备这些单体的过程中必须引入可聚合或缩聚的反应性基团,而又不能破坏单体上所需要引入的功能基;同时功能基的引入又不能妨碍聚合

或缩聚反应的进行。例如,欲用化合物  进行聚合反应制备含有对苯二酚功能基

的高分子,由于对苯二酚基团有阻聚作用,要想得到此功能高分子就必须先对单体进行酯化反应保护—OH基不使其发生阻聚作用,聚合后再水解成—OH基。该法虽然复杂麻烦,但所制得的功能高分子中其功能基在分子链上的分布是均匀的,而且每个链节都有功能基,其功能基含量可以达到理论计算值。

2. 高分子的功能化——高分子化学反应

由高分子化学反应引入功能基而制取功能高分子是比较方便的一种方法。主要优点是原料易得、价格便宜且可选用的品种较多。例如,天然高分子中的淀粉、纤维素、甲壳素,合成高分子中的聚苯乙烯、聚乙烯、聚乙烯醇、聚丙烯酸、聚丙烯酰胺、聚酰胺等。这些天然或合成的高分子母体链节上都有可进行化学反应的基团,提供进行化学反应的结构。如淀粉、纤维素或甲壳素上的羟基或氨基,聚乙烯醇上的羟基,聚丙烯酸上的羧基,或聚苯乙烯上的苯环,经碘化、硝化、卤代化、卤代烷基化、胺基化等等,它们会发生许多化学变化,从而制备出各种各样的功能高分子。

在众多的高分子骨架之中,利用最多的是聚苯乙烯。因为聚苯乙烯单体易得价廉;另外它可以通过选用不同交联剂和用量,不同致孔剂和用量以及调节不同的悬浮聚合剂等等因素的变化来制得不同类型、不同孔径,不同粒径的苯乙烯聚合物或共聚物;其次,由于聚苯乙烯上的苯环可以象小分子苯环一样进行许多芳族化合物的反应而变化无穷,从而使许多功能高分子都是从聚苯乙烯的高分子功能化反应开始的。聚苯乙烯的功能化化学反应图示于图 3-1。

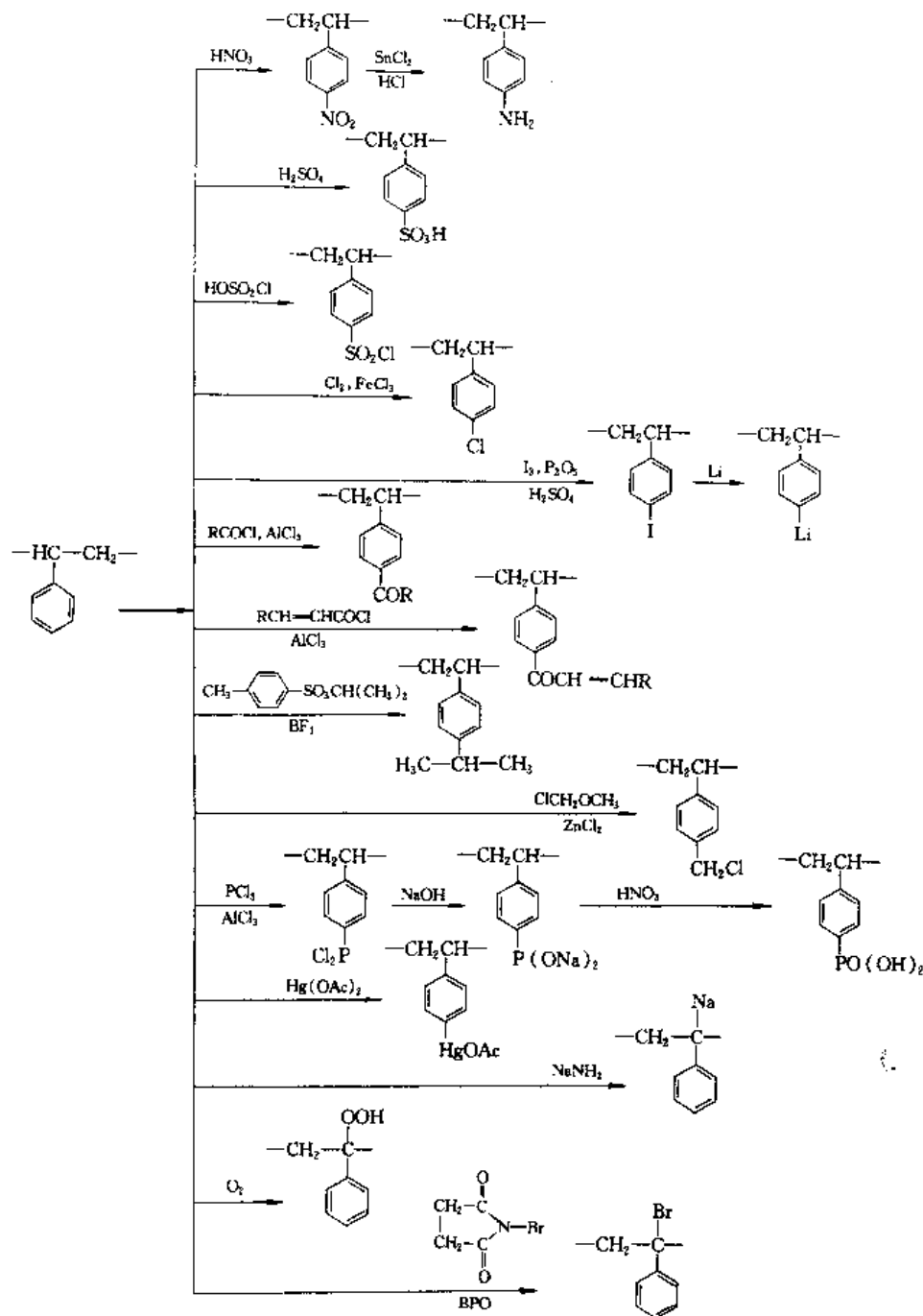


图 3-1 聚苯乙烯的功能化化学反应图示

利用高分子反应所得到的功能高分子与聚合或缩聚功能单体得到的功能高分子相比,反应不能 100% 完成,特别是在需要多步高分子化学反应时,所得到的产品仍会有未反应的基团,因而功能基的含量达不到理论值。另外在功能基的分布上,也只能是随机的,因而其功能基

的数量及分布的调控只能通过反应条件(温度、时间或试剂比例等)来调节控制。

3. 利用高分子加工工艺制备功能高分子

在有些情况下,高分子与某些添加的机械混合也可制成功能高分子。典型的例子有:用可导电的乙炔、炭黑与硅橡胶通过机械混合后,就能制成导电硅橡胶;一些高分子与金属粉混合可以制成导电的粘合剂等。注意,在制备过程中,高分子链的结构并无变化,高分子本身只起粘合剂的作用。利用这种机械的混合方法也制备了许多有实际应用的功能材料,如磁性材料、医用材料等等。由此可知,通过高分子加工工艺的变化,而非高分子本身的变化就可以制备一些功能高分子。

3.2. 具有分离功能的高分子材料

物质的分离提纯无论在工业或人类社会生活中都占有重要的地位。其主要方面是分离、去除、富集等。所采用的经典方法不外乎是蒸馏、过滤、萃取、沉淀、重结晶等。这些方法大多是耗能大,而效率低的过程。随着化学工业的发展,特别是高分子化学工业的发展,一些具有分离功能的高分子材料替代了经典的分离手段,不但大大地节省了能源,简化了工艺过程,提高了分离的效率,而且其中的一些分离过程是用经典方法所不能完成的。本节将着重对这方面的内容作简单介绍。

3.2.1. 离子交换树脂

离子交换树脂是由交联结构的高分子骨架与可电离的基团两部分组成的不溶性高分子电解质。它能与液相中带相同电荷的离子进行交换反应,并且此交换反应是可逆的,当条件改变,用适当的电解质(如酸或碱等)又可恢复其原来的状态而供再次使用,这称为离子交换树脂的再生。

1. 离子交换树脂的种类

离子交换树脂品种繁多,可根据不同的原则进行分类。

(1) 按照交换基团的种类、作用分类 这是一种很普遍的分类方法,按此法可分为五类:

- ①强酸型阳离子交换树脂 苯环上的取代基R(以下类同)代表: $-\text{SO}_3\text{H}$
- ②弱酸型阳离子交换树脂 R: $-\text{COOH}$, $-\text{PO}_3\text{H}_2$, $-\text{OH}$, $-\text{PO}_2\text{H}_2$, $-\text{AsO}_3\text{H}_2$, $-\text{SeO}_3\text{H}$
- ③强碱型阴离子交换树脂 R: $\equiv\text{N}^+\text{X}^-$, $\equiv\text{P}^+\text{X}^-$, $\equiv\text{S}^+\text{X}^-$ (X 为卤素)
- ④弱碱型阴离子交换树脂 R: $-\text{CONH}(\text{CH}_2)_3\text{N}(\text{CH}_3)_2$, $-(\text{CH}_2)_3\text{N}-\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$
- ⑤两性离子交换树脂 R: $-\text{SO}_3\text{H}+\text{N}^+(\text{CH}_3)_2\text{X}^-$

(2) 按照制备高分子基体的原料分类 可分为四类:

- ①苯乙烯体系树脂;
- ②丙烯酸-甲基丙烯酸体系树脂;
- ③苯酚-间苯二胺体系树脂;
- ④环氧氯丙烷体系树脂。

(3) 按聚合反应类型分类 可分为两类:

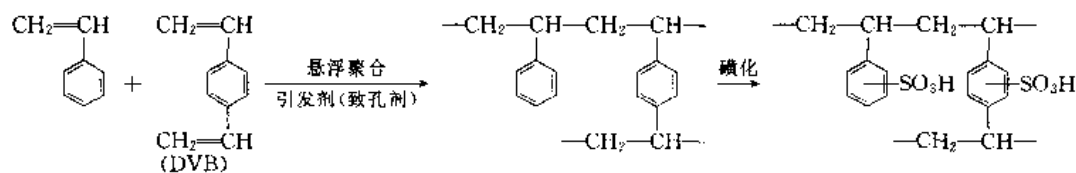
- ①加聚体系,苯乙烯和丙烯酸-甲基丙烯酸体系树脂;
- ②缩聚体系,苯酚-间苯二胺和环氧氯丙烷体系树脂。

2. 离子交换树脂的合成方法

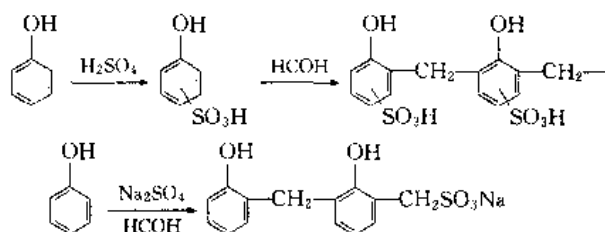
(1) 强酸型阳离子交换树脂的合成 简单介绍聚合型和缩合型两种。

①聚合型 该法是利用苯乙烯与二乙烯基苯共聚成网状聚苯乙烯小球,然后磺化制备即

得到强酸型阳离子交换树脂。合成反应如下：

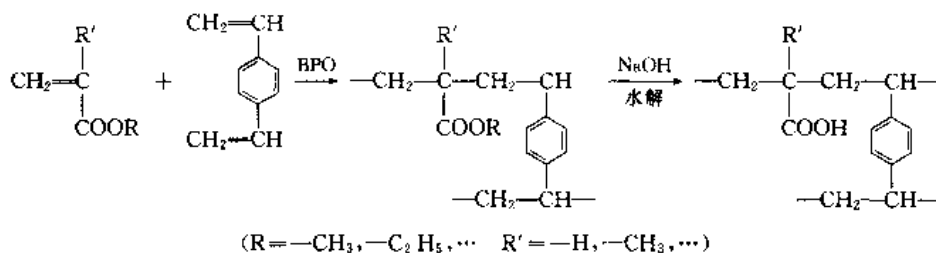


②缩合型 该法是利用硫酸磺化苯酚,使苯环上带有一 SO_3H 基,然后再用甲醛与其发生缩合反应而制得产品,反应如下:



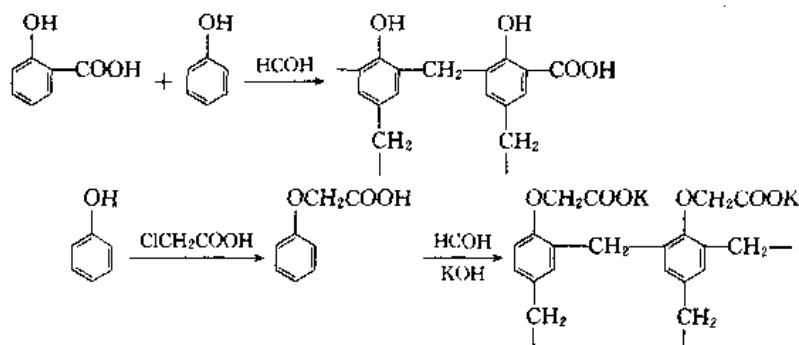
(2) 弱酸型阳离子交换树脂的合成

①聚合型 利用丙烯酸酯单体以二乙烯基苯为交联剂引发聚合,而后水解就可以得到含有羧基的弱酸性离子交换树脂,具体反应如下:

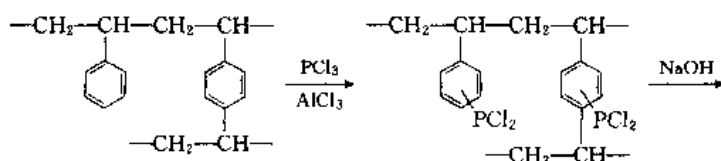


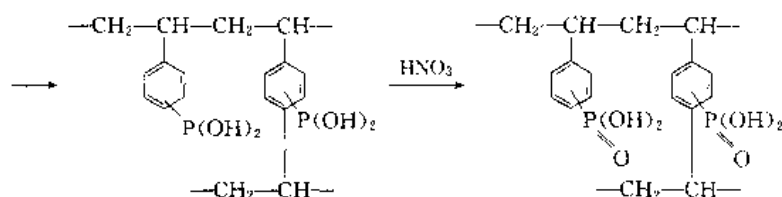
反应的过程之所以采用丙烯酸酯类单体,是由于如果用丙烯酸类单体聚合时,丙烯酸是水溶性的,不能进行悬浮聚合成球。而使用其酯类经悬浮聚合成球后,再通过水解反应形成羟基,即可得到弱酸型阳离子交换树脂。

②缩合型 这是通过具有羧基取代的苯酚与甲醛缩合而得到具有羧基的弱酸型阳离子交换树脂的合成方法,化学反应如下:

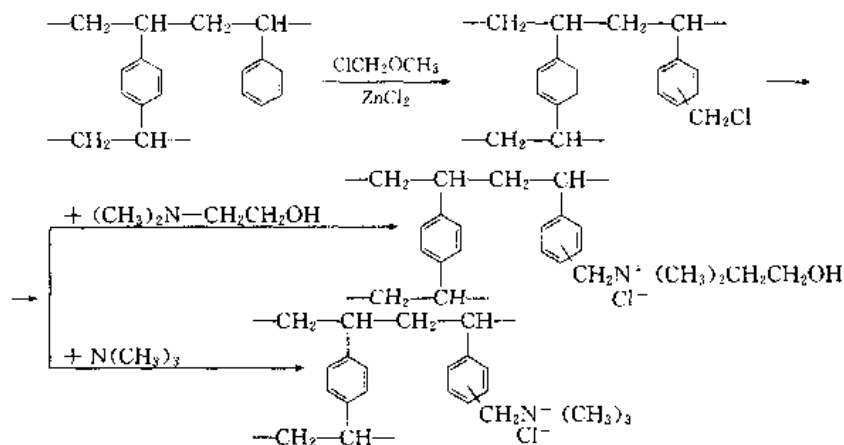


③其他方法 利用现成的高分子骨架,通过一些较简单的有机化学反应,也可以引入一些弱酸性取代基,制备某些弱酸型离子交换树脂,反应如下:

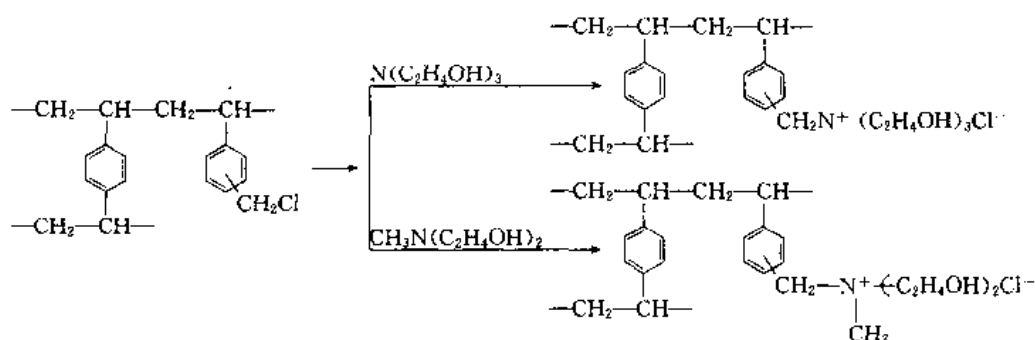




(3) 强碱型离子交换树脂 利用苯乙烯与二乙烯基苯共聚物小球加入强碱性有机胺基团即可以制得强碱型离子交换树脂。其反应如下：

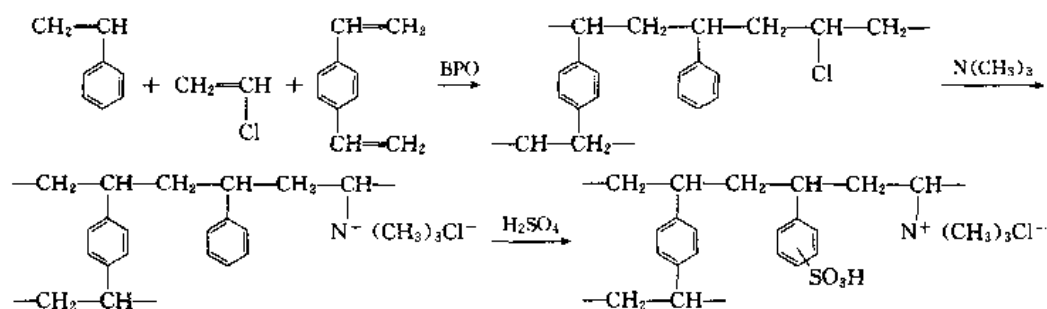


(4) 弱碱型离子交换树脂 若在上述合成强碱型离子交换树脂的共聚物小球中引入一些弱碱性基团,即可以制得弱碱型离子交换树脂。反应式如下:



(5) 两性离子交换树脂 是同时具有酸性阳离子交换基团与碱性阴离子交换基团的离子交换树脂。

其典型的合成方法如下反应式:



离子交换树脂在工业生产上使用最普遍的是苯乙烯-二乙烯基苯悬浮聚合得到的约1~2mm的小球,这种小球经过磺化、氯甲基化、胺化后可得到不同性质的离子交换树脂。目前我国已有多种牌号的产品生产,见表3-3。

表 3-3 国内外离子交换树脂牌号对照表

基本结构	国 别	型	号
$\begin{array}{c} \text{---CH}_2\text{---CH---} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \\ \text{HO}_3\text{S} \end{array}$	中 国	强酸 001(南开大学)735,732(上海树脂厂)	大孔型强酸 D001, D001-CC, D72, D61, D31, D51(南开大学), 724B(上海树脂厂)
	日 本	Diaion K, Diaion BK, Diaion SK, Diaion SK-1B	Diaion PK, Diaion HPK
	美 国	Amberlite IR-120, Dowex50, Permutit Q, Ionac 240	Amberlite200, Amberlyst15 Amberlyst XN 1005, Permutit QX, Dowex 50W
	英 国	Zeokarb225, Zerolit215, Zerolit225 Zerolit SRC	Zerolit S-1104, Zerolit S-625 Zerolit S-925
	德 国	Lewatit S100, Wofatit KPS, Lewatit115, Ionenaustauscherr I	Lewatit (SP-100, SP-120) wofatit (KS-10, OK-80, KS-11)
	法 国	Duolite (C-25, C-27, ARC-351) Allassion CS	Duolite (C-26, ES-26, C20HL) Allassion AS
	俄罗斯	KY-2, SDB-3, SDV-3	KY-2-12P, KY-23
$\begin{array}{c} \text{---CH}_2\text{---CH---} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \\ \text{Cl}^-(\text{CH}_3)_3\text{N}^+\text{CH}_2 \end{array}$	中 国	强碱201X4, 201X7(南开大学)强碱707, 771, 717(上海树脂厂), 强碱214(宜宾化工厂)	大孔型强碱 D290, D261(南开大学), 1299(宜宾化工厂), 259(北京五所)
	日 本	Daion (SA-10A, SA-10B, SA-100) 神胶(800, 801)	Diaion PA
	美 国	Amber Lite (IRA-400, IRA-401) Dowex 1, Permutit S, Ionac A-540	Amber Lite IRA-900, Amberlysta26 Dowex 21k
	英 国	De Acidite (FF, IP, SRA)	De Acidite K-MK Zerolit (S-1095, MPF)
	德 国	Lewatit M500, Ionenaustauscherr Wofatit(ES, RS, SBT)	Lewatit MP-500 Wofatit(SZ-30, EA-60)
	法 国	Allassion (AG217, AS), ES, ESF, ARA Duolite A101, A12	Allassion AR-10 Duolite (A-140, ES-143)
	俄罗斯	AB-17, AB-19	AB-17 I

3.2.2. 高分子分离膜

高分子薄膜以外界能量或位差为推动力,对双组分或多组分溶液的溶质和溶剂进行分离、分级、提纯和富集的方法统称为膜分离法。膜分离法可用于水溶液体系,非水溶液体系,水溶胶体系以及含有其他微粒的水溶液的体系。

膜应具有两个明显的特性:一是膜必须有两个界面,通过两个界面分别与两侧的流体相接触;二是膜有选择透过性,它可以使流体相中的一种或几种物质透过,而不允许其他物质透过。

要实现膜法分离物质,必须要有能量作为推动力,由于所给予能量的形式不同,膜法分离有不同的名称。如表3-4所示。

膜的制造工艺对膜的性能影响很大,即使是同一种膜材料,由于采用不同的膜工艺和工艺参数,所制得的膜性能可能有很大的差异。采用物理或化学的方法或两种方法结合起来,可以制成具有良好分离性能的高分子膜。化学法如聚合、共聚、接枝共聚、嵌段共聚、等离子表面聚合、表面改性、界面缩聚、高分子化学反应或辐射交联、聚合物的共混共熔、聚合物中填充物的加入再溶出以及具有功能基的聚合物的表面涂敷等多种手段,从而得到具有分离性能的高分

表 3-4 膜法分离推动力与膜技术名称

能 量 形 式	推 动 力	膜 分 离 技 术 名 称	
		渗 析	渗 析
力学能	压力差	压渗析	反渗透, 超过滤, 微滤
电 能	电位差	电渗析	电渗透
化学能	浓度差	自然渗析	自然渗透
热 能	温度差	热渗析	热渗透, 膜蒸馏

子膜。从物理角度上看,成膜工艺采用流延法、刮浆法、含浸法、浸胶法、抽丝法、切削法、双相拉伸法等方法成膜。若将述及到的方法配合使用,可以制得异相膜、均相膜、半均相膜、复合膜等多种膜材料。

用于制膜的高分子材料很多,大致可分为以下几类:如改性的纤维素类,聚芳酰胺类,尼龙类,聚砜类,聚丙烯酸及其酯类,聚乙烯醇及其缩醛类,聚乙烯类,聚丙烯,聚苯乙烯,聚脲,聚丙烯腈及多种商品高分子材料及其它们的混合物。

1. 离子交换膜

离子交换膜与离子交换树脂的化学组成基本上是相同的,但由于形态不同,则其作用机理也不一样,如图3-2所示。

由图3-2可看出,离子交换树脂是树脂上的离子与溶液中的离子进行交换,间歇式操作,需要再生,而离子交换膜则在电场的作用下对溶液中的离子进行选择透过,可连续操作不需再生。

我国一般多采用刮浆法生产离子交换膜,高分子材料主要以苯乙烯、二乙烯基苯共聚物及聚氯乙烯为主。

离子交换膜主要用于电渗析、电极反应的隔膜、扩散渗析等方面,其应用范围见表3-5。

2. 高分子反渗透膜、超滤膜的分离技术和应用

反渗透膜、超滤膜目前已在许多领域中应用。在医学中医疗用水的制备以及医疗装置,如血液透析膜,可从血液中除去尿毒素、肝毒素、农药等。采用超滤膜去除尿毒素,或补充相当于滤液体积量的无菌水回体内,也能达到去除尿毒素的目的,从而使血压正常,而不会发生由于蛋白质损失而引起的体力消耗,其成本比血透低。另外,超滤膜在生物制剂和中草药提纯方面也得到了应用,如人体生长素的超滤提取,浓缩人血清蛋白,中草药的精制等。在食品工业和发酵工业中,如脱脂乳的浓缩,酱油脱色,果汁浓缩,速溶饮料的制造。在环境工程中也有应用,如对镀镍、铬、铜、金、银、锌、镉等电镀废液进行处理。

3. 几种新的膜分离技术

(1) 渗透蒸发 利用混合液体中两组分在膜中溶解度与扩散系数的差别,通过渗透与蒸发将二者分离。在膜的一侧是溶液相,另一侧减压抽空,透过膜的蒸气冷却收集或被惰性气体带走收集。此法适用于共沸物或沸点相近的溶液体系的分离以及含有少量易挥发组分溶液的分离。如乙醇-水体系,异丙醇水体系,苯与环己烷的分离以及废水、废液的处理等等都已采用渗透蒸发技术。

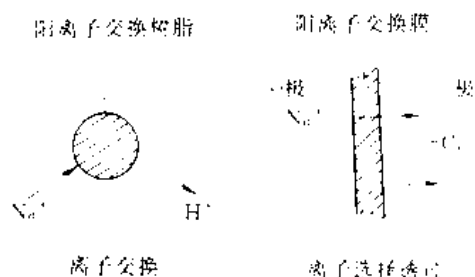


图 3-2 离子交换树脂和离子交换膜的作用机理

表 3-5 离子交换膜的应用

方 式	试 验 中	工 业 化
电 渗 析	脱盐	1. 海水、苦咸水脱盐淡化 2. 处理放射性废液 3. 纯化血清和疫苗 4. 牛乳乳清的脱盐 5. 精制氨基酸
	浓缩	海水浓缩制盐
	置换	1. 果汁脱酸 2. 制造药品 3. 制造化学试剂
	水解	制造酸碱
	复分解	1. $2\text{NaCl} + (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons \text{Na}_2\text{CO}_3 + 2\text{NH}_4\text{Cl}$ 2. $2\text{NaCl} + \text{Ca}(\text{OH})_2 \rightleftharpoons 2\text{NaOH} + \text{CaCl}_2$
电 解 隔 膜	电泳分离	1. 钠离子和钾离子 2. 钠离子和锂离子 3. 同位素 4. 其他元素
		1. 丙烯腈电解二聚化制造己二腈 2. 铀的电解还原 3. 电泳涂饰 4. 二元羧酸脱羧二聚制造长链酸
		1. 回收冶金工业酸洗废液中的酸 2. 回收木材制糖液中的酸 3. 回收精制镍、锡
		1. 浓差电池 2. 反渗透膜
		1. 燃料电池隔膜 2. 电池隔膜 3. 分析中的应用(活度测定,膜上电泳,选择性电极等)
扩 散 渗 透	回收废碱	
其 他		

(2) 气体分离膜 气体分离中最引人注意的是富氧膜。所谓富氧膜是在压力下让空气通过膜,在膜的另一侧得到比空气中氧的浓度高的透过气体即富氧空气。富氧膜材料目前多采用有机硅材料,制造超薄膜。经过富氧化的空气可用于燃烧工程如加热炉、富氧炼钢等,可提高热效率,节省燃料。

(3) 气态膜 是近年来发展起来的有别于固态膜和液态膜的第三种分离膜。它是由充于疏水性的多孔聚合物孔隙中的气体构成的,因此聚合物膜只起载体作用。由于气体的扩散速度远远大于液体和固体,故气态膜的阻力与固态膜比较,几乎可以忽略不计,因而气态膜有很高的透过速率。使用气态膜可以从水中去除 H_2S 、 NH_3 等,从水溶液中分离 HCN 、 CO_2 、 Cl_2 等气体以及直接从卤水中提取 Br_2 、 I_2 等,可以简化工艺,节省能源。

3.2.3. 螯合树脂及配位高分子

1. 配位化合物的基本概念

配位化合物简称配合物,也称为络合物,是指由配位键结合的化合物。所谓配位键就是相结合的双方共用的电子对是由一方提供而形成的键。按照配位理论,金属的原子价有主价和副价之分。例如在 $\text{CoCl}_2 \cdot 4\text{NH}_3$ 中,钴的主价为正3,副价为4。主价必须由负离子来满足,副价可由负离子或中性分子来满足。副价有方向性,因此一定的配合物存在有确定的立体结构。

配合物由内界和外界两部分组成。例如下述的 $\text{CoCl}_3 \cdot 4\text{NH}_3$ 应写成 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]^+ \text{Cl}^-$ ，方括号内为“内界”，其中 Cl^- 、 NH_3 与 Co 紧密结合，不易离解，方括号外的一个 Cl^- 外在“外界”，易离解。内界带电荷时称为配离子，中心离子 Co^{3+} 称为中心离子或中心原子，也称为配合物形成体。在配合物内界，同中心离子配位的离子或分子叫配位体，简称配体。在每一个配体中直接与中心原子结合的原子都有一定的配位数，一般为2、4、6、8，以4和6最为常见。事实上，配位体(L)的特点是至少有一对孤立电子，而中心原子或离子(M)的特点是含有空的价电子轨道。M与L的结合方式是L提供孤电子对与M共用，形成 σ 配键。 σ 配键的数目就是配合物形成体的配位数。

配位体所具有的配位原子数称为该配体的齿数，有单齿及多齿体之分。通过多个配位原子与中心金属原子相结合的多齿配体称为螯合配体，所形成的配合物称为螯合物。

2. 螯合树脂的含义

螯合树脂通常是指以交联聚合物为骨架带有特殊功能基，并能通过离子键或配位键与金属离子形成螯合物的功能树脂。在大多数情况下，是由两个以上的功能基与金属离子形成环状的螯合物。这种功能树脂通常具有疏水的骨架和亲水的功能基。通过形成的静电场、立体阻碍、功能基的协同作用、稀释作用或缩浓作用等高分子效应，从含有多种金属离子溶液中对某种金属离子有高选择性的络合吸附。树脂不溶不熔，可再生回收使用，可用于金属离子的富集、分离、分析、回收等等。

由于高分子螯合剂所具有的分选特性，使其在湿法冶金、无机化工、分析化学、放射化学、海洋化学、环境化学等方面的应用得到迅速的发展，如处理工业污水，从海洋中提取某些金属以弥补资源的短缺等。

3. 高分子螯合剂的分类

(1) 按高分子螯合剂的来源分类 这种分类方法大致可分为天然高分子螯合剂和人工合成高分子螯合剂。后者是按照人们的意向用合成方法得到，数量大，品种多。在自然界中也存在很多天然高分子螯合剂。因为无论在植物、动物还是人体等生物体内都存在许多有机天然高分子，如纤维素、蛋白质、多肽、海藻酸、甲壳素等。这些天然高分子存在各种含有氧、氮、硫、磷等的功能基，如羟基、羧基、氨基、酰胺基、巯基、磷酸基等，它们极易与金属离子形成配位键，并生成天然高分子金属螯合物。例如，络合了铁原子的血红蛋白是人体内血液运输氧的基础物质；而同样具有运输氧功能的虾的血液则是蓝色的，其原因在于它的血红蛋白络合的是铜原子，这是结构相似的天然高分子螯合剂络合了不同的金属原子的实例。

(2) 按高分子螯合剂的结构分类 可分为两大类：一类是螯合基在主链上的；另一类是螯合基在侧链上的。如图3-3所示。

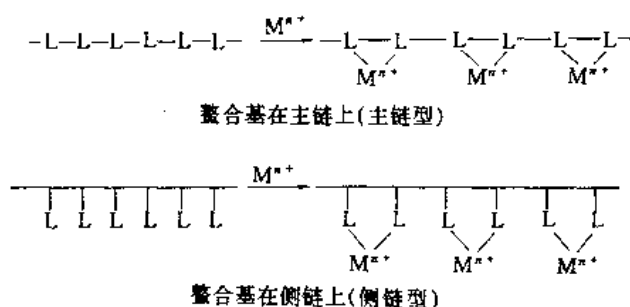
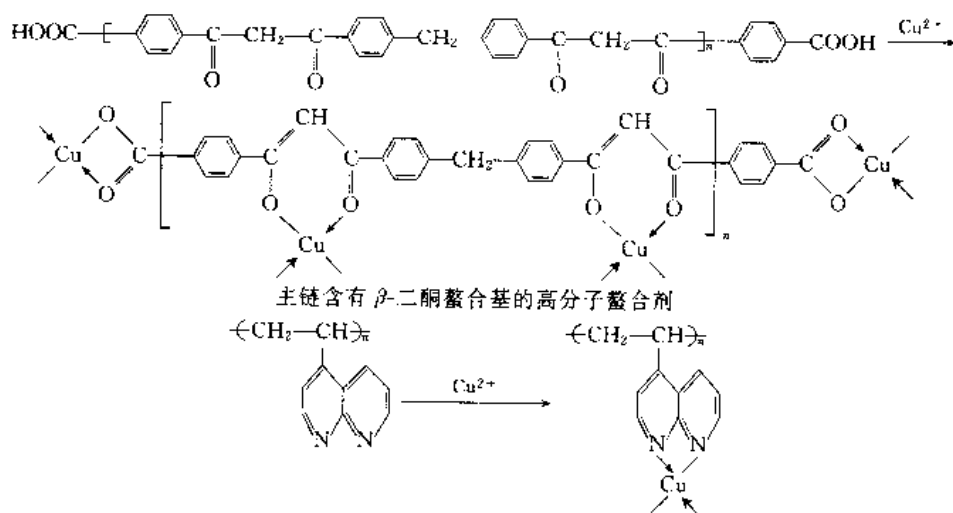


图 3-3 高分子螯合剂结构分类

L—配位基； M^{n+} —金属离子

举实例如下：



(3) 按高分子螯合剂的配位基原子或基团分类 可分为表3-6所示的几类。

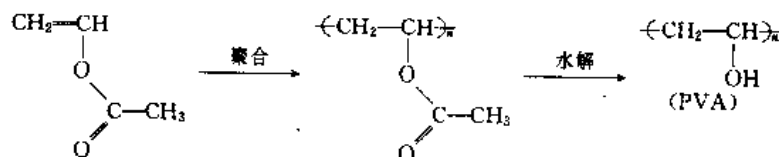
表 3-6 高分子螯合剂的各种配位基原子和配位基团

配位原子	配 位 基 团
O	—OH (醇, 酚), —O— (醚, 冠醚), —C=O (醛, 酮, 醌), —COOH, —COOR, —NO, —NO ₂ , ≡N—O, —SO ₃ H, —PHO(OH), —PO(OH) ₂ , —AsO(OH) ₂
N	—NH ₂ , —NH, ≡N, —C=NH (亚胺), —C=N— (席夫碱), —C=N—OH (肟), —CONH—OH (羟肟酸), —CONH ₂ , —CONHNH ₂ (酰肼), —N=N— (偶氮), 含氮杂环化合物
S	—SH (硫醇, 巯基), —S— (硫代硫基), —C=S (硫代羰基), —CSSH (二硫代羧基), —COSH (羧硫 代酸), —CSNH ₂ (硫代酰胺), —SCN (氰硫基)
P	H ₂ P—R, H ₂ P—Ar (烷基膦或芳基膦化合物)
As	H ₂ As—R, H ₂ As—Ar (烷基胂或芳基胂化合物)
Se	—SeH (硒醇, 氢硒基), —C=Se (硒羰基化合物), —C—Se—SeH (二硒代羧酸)

由表3-6可以看出, 配位原子主要为 O、P、N、S、As、Se 等, 而较为常见的则为有机基团中的 O、N、S 等配位原子, 而功能基不外乎是由 O、N、S 构成的醇、醚、醛、酮、酸、酯基团或胺、亚胺、羟胺、含氧酸等等。许多情况下并非使用一种配位原子或基团, 也许是两种或两种以上的配位原子和配位基, 这也是高分子螯合剂种类繁多的原因之一。只要对高分子结构中功能基的数量和分布进行控制, 并不断对高分子的结构和功能的关系进行研究, 就能得到所需要的各种目的的高分子螯合剂。

4. 几种常见的高分子螯合剂简介

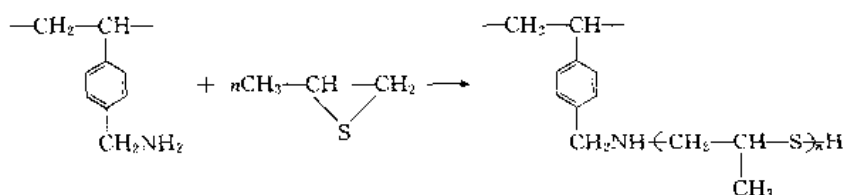
(1) 配位原子为氧的高分子螯合剂 这类螯合剂很多, 最简单易得的是聚乙烯醇(PVA)。它是由聚醋酸乙烯水解而得到的, 是一种具有羟基配位基团的高分子螯合剂。其化学反应式如下:



生成的 PVA 可以与多种金属离子螯合,如 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Co^{2+} 、 Co^{3+} 、 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Ti^{3+} 、 Zn^{2+} 等,形成高分子配合物,其中与铜、铁、钛的螯合物特别稳定。PVA 与二价过渡金属离子配合物的稳定性按 $\text{Co}^{2+} < \text{Ni}^{2+} < \text{Zn}^{2+} < \text{Cu}^{2+}$ 顺序递增。

PVA 虽与 Cu^{2+} 螯合得很牢,但它与 Cu^{+} 并不螯合。将挂有重物的水不溶性 PVA 薄膜放入 $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$ 的水溶液中,由于 Cu^{2+} 与薄膜上的 $-\text{OH}$ 螯合,使高分子发生收缩而将下垂的重物提起。当把 Cu^{2+} 还原成一价 Cu^{+} 时,因 PVA 不能与 Cu^{+} 配合,则从配合物中释放出铜离子,而使 PVA 薄膜伸长。这一现象为化学能转变为机械能提供了一个有益的启示。

(2) 配位原子为氮、硫、磷等的高分子螯合剂 这类高分子螯合剂的种类也很多,如含有巯基、硫脲、亚硫酸酯、磷酸、肿酸等配位基团的螯合剂,它们对不同金属有不同的螯合能力,如下反应:



该产物是含硫醚结构的新型功能性树脂,它能在 0.1~2mol/L 盐酸浓度范围内选择性地吸附金,对金的吸附容量为 239.5mgAu(Ⅲ)/g。

除上述高分子螯合剂外,还有具有冠醚结构的大分子配位树脂,以及品种不少的天然高分子螯合剂,在此不作介绍。总之,高分子螯合剂的品种是多种多样的,性能各异。功能基的种类、搭配、结构等因素都影响树脂的性能。另一方面,所生成的有金属离子的螯合物往往具有许多特性,如催化、光敏、导电、脱氧、吸氧、磁性、能量转化等,正被广泛的研究和应用。

3.3. 高分子试剂、固相合成和模板聚合

3.3.1. 高分子试剂

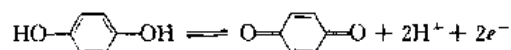
高分子试剂的分类方法很多,以下按其反应类型分别介绍。

1. 氧化还原树脂

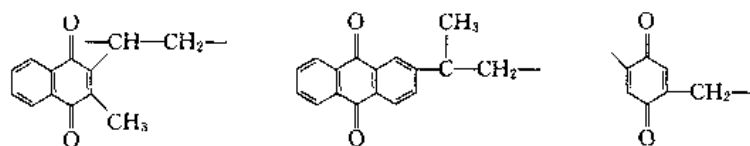
氧化还原树脂不仅可以作高分子氧化还原试剂,而且还可以作为电子转移催化剂以及用于高分子半导体、光敏氧化还原变色材料、高分子染料、高分子氧化还原指示剂、高分子阻聚剂、高分子稳定剂等。按照高分子中可以进行氧化还原反应的结构,大致可分为醌类、硫醇类、吡啶类、二茂铁类、多核芳杂环类等五种。

(1) 醌类

反应式:



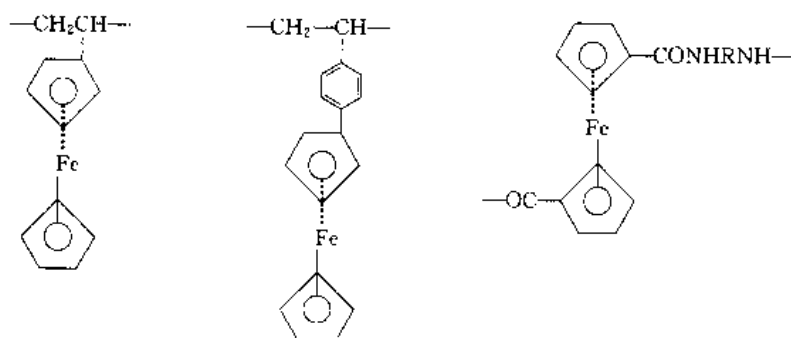
品种举例:



用途:醌系列氧化还原树脂可作氧的吸收剂,消除微量过氧化物,还可作阻聚剂,作为彩色照相的还原剂、高分子半导体、氧化还原试纸等。

请注意,由于氢醌基具有阻聚作用,在用自由基聚合法制取高分子时应将氢醌基保护。

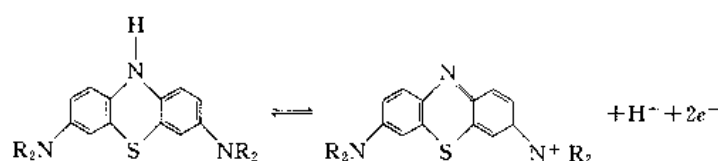
品种举例:



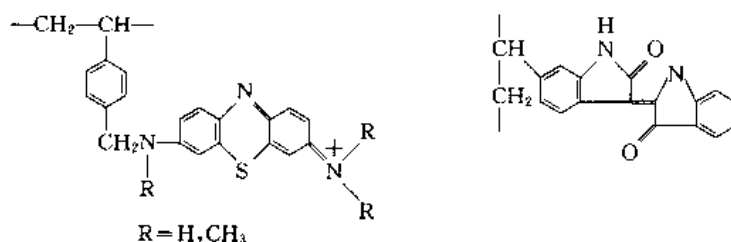
用途:该类树脂在氧化还原过程中也会发生变色。

(5) 多核芳杂环类

反应式:



品种举例:



2. 高分子氧化剂

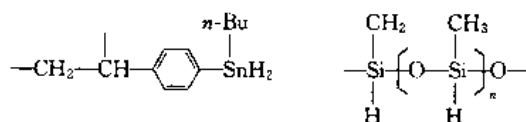
常用的高分子氧化剂主要有:过氧酸、硒氧化物、氢化硫代苯甲醚、*N*-氯代聚酰胺类,以及利用高分子络合离子交换或吸附制备的高分子氧化剂等。

另外,把一些低分子试剂吸附于某些无机高分子载体上,也可形成高分子氧化剂。

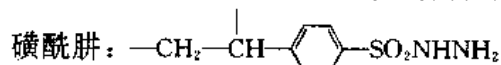
3. 其他类型的高分子试剂

(1) 高分子还原剂

具有 Sn-H、Si-H 结构的高分子还原剂,如:



两种分别带有 Sn-H、Si-H 的化合物都是高分子还原剂,可还原醛、酮为醇。



该高分子还原剂能使烯烃加氢,收率很高,并且加氢时保留了原有的羰基不被还原,有选择性。

高分子结合还原剂,如聚乙烯吡啶与 BH_3 配合会形成高分子还原剂。

离子交换还原剂:i 强碱型离子交换树脂与 NaBH_4 溶液搅拌,可制得硼氢化季铵盐型高分子还原剂;ii 阴离子交换树脂上一些还原性的阴离子,如, H_3PO_2^- 、 SO_3^{2-} 、 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 、 $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$ 等也可作为高分子还原剂。

(2) 高分子卤化试剂 把卤素用一些适当的化学反应引入高分子功能基中,生成一些反

应活性高的含有卤素的高分子试剂。卤化剂可通过高分子与小分子卤化剂络合、离子交换等方式形成负载型高分子试剂；以硅胶、石墨、分子筛等无机高分子为载体络合、吸附卤素或卤化剂，也是很好的卤化试剂。

(3) 高分子亲核试剂 强碱型阴离子交换树脂用10%~20% KCN 或 NaCN 处理后，可转为 CN^- 型高分子亲核试剂，若以 KOCN 或 KSCN 处理，则会得到带有 OCN^- 、 SCN^- 基的高分子亲核试剂。

(4) 高分子酰基化试剂 该类试剂中以高分子活性酯在肽的合成中应用最多。高分子活性酯是指具有弱酸性羟基的高聚物与羧基脱水形成的高活性酯键，而这种活性酯键很容易与亲核试剂发生酰基化反应，起着酰基转移的作用，因此人们将其称为高分子酰基化试剂。

除上述几种高分子试剂外，还有高分子偶氮化试剂、高分子烷基化试剂、高分子 Wittig 和 Ylid 试剂、高分子缩合剂等。

3.3.2. 固相合成

固相合成法(Solid Phase Synthesis)是1963年 Merrifield 首先提出并应用的。

这种方法是采用低交联度的不溶性高分子作载体，通过其活性基团将反应物之一固定于高分子载体上，使有机合成在固相上完成。当完成一步化学反应后，所要的反应中间物留在载体上，可用过滤办法使其与未反应的原料、低分子副产物、溶剂、催化剂等分离；而其中间体又可进行下一步反应，直到反应最后一步将合成之目的物从载体上切割下来，此方法简化了操作，十分方便。例如图3-4所示的多肽合成步骤。

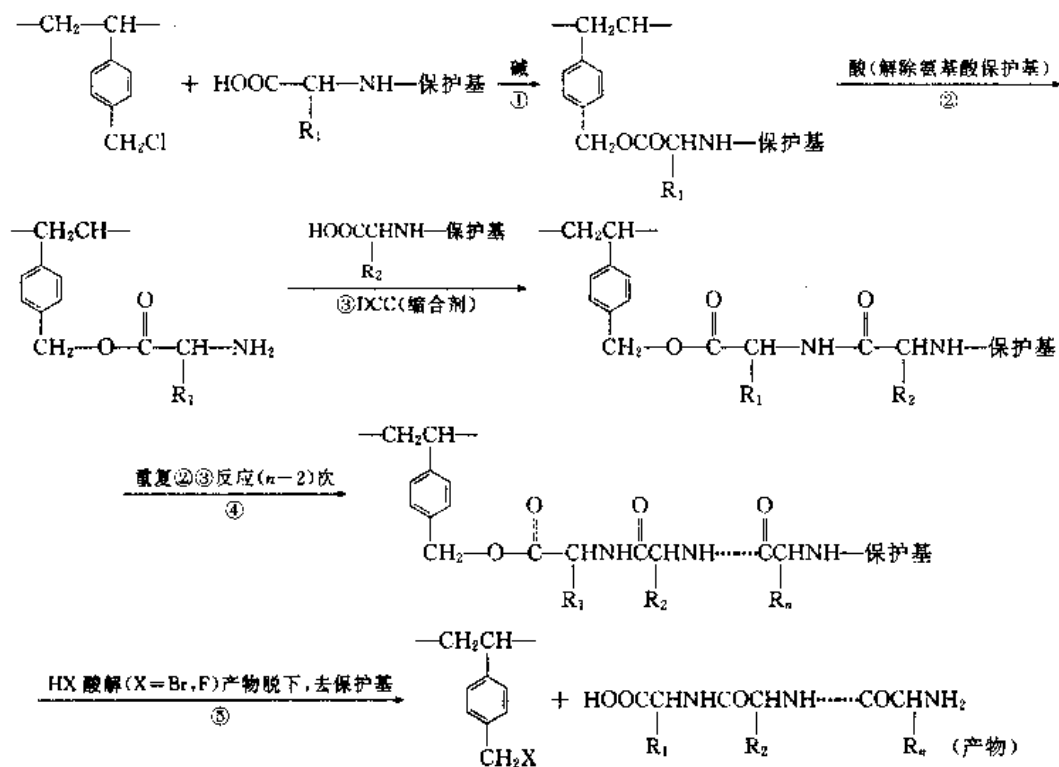


图 3-4 多肽的合成步骤

由图3-4可见，反应分五个步骤：①碱缩合法把第一个氨基酸固定于载体(最常用的是氯甲基苯乙烯，也有用二乙烯基苯共聚体)上；②加酸脱掉氨基酸保护基；③加入第二种氨基，得到保护的氨基酸与缩合剂 DCC 进行偶合；④重复以上②③的步骤，每重复一次，肽键就增一个氮

基酸链节,直到合成为所需的多肽;⑤用 $HX(X=Br, F)$ 酸能使多肽由载体上切割下来,同时再脱除氨基保护基。

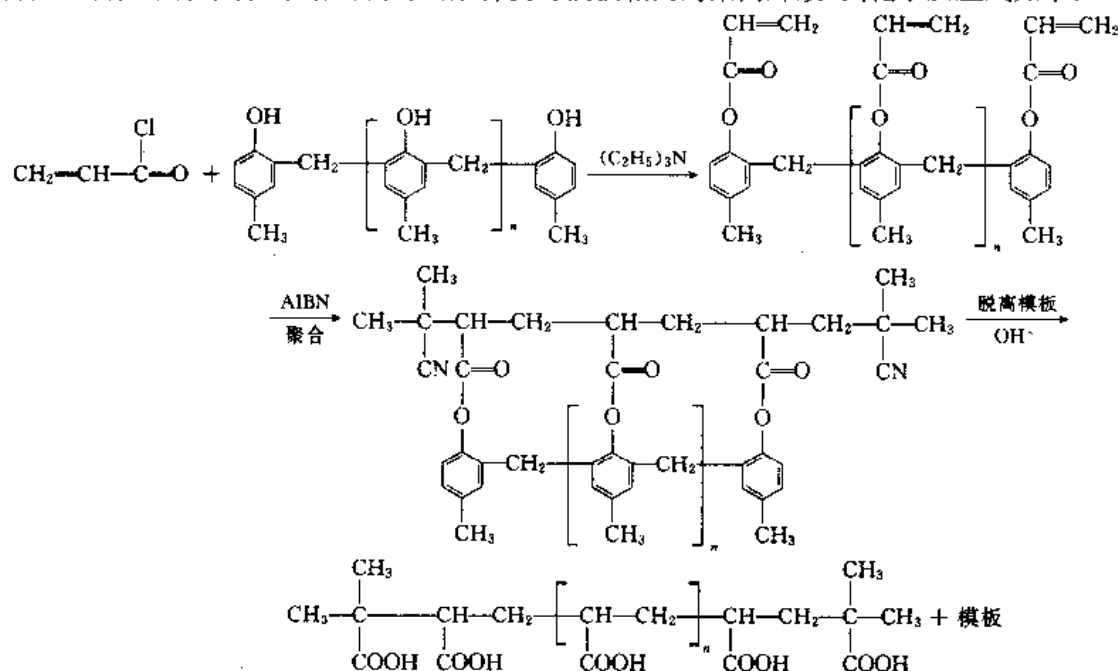
固相合成法除了用于多肽合成外,还可用于蛋白质、低聚核苷酸、酶、寡糖等的合成。

3.3.3. 模板聚合

模板聚合是制备聚合物的一种新方法,它是在母体聚合物存在的条件下,单体在母体聚合物(即模板聚合物)分子提出的特殊环境下进行聚合,生成新的聚合物(即子体聚合物)。所得到的子体聚合物的聚合度、立体规整性、序列结构以及聚合速率等都受到模板聚合物的特殊影响。在生物体内蛋白质的合成, DNA、RNA 等的复制,遗传信息的贮存复制都与模板聚合过程密切相关。生物体内高分子的合成有着许多特殊性,如分子量的单一性,链节排序的严格性,立体规整性和温和条件下反应的高活性、高选择性等。模板聚合的研究有助于从分子水平上来揭示生命现象的本质,而且为高分子设计及仿生高分子的合成提供重要手段。

在模板聚合进程中,单体首先在板上进行排列,而后引发聚合。由于单体和模板相互作用关系的不同,可以有多种模板聚合,如单体与模板的共价键结合,酸碱离子键的结合,氢键的结合,电荷转移相互作用的结合,偶极作用力的结合,立体选择性的结合以及离子模板作用等。下面将以共价键结合来阐述模板聚合的基本原理。

以丙烯酰氯为单体,对甲基酚和甲醛所生成的低聚物为模板,单体通过共价键与模板相连,而后经自由基引发单体聚合,水解后就得到聚合度与模板相同的聚丙烯酸,其化学反应式如下:



3.4. 生物医用高分子和高分子药物

3.4.1. 生物医用高分子

随着医疗技术和高分子材料的发展,不断拓宽了医用高分子材料在人体内外应用,人工脏器、人工血管、人工关节等都是人体内使用的材料;而富氧口罩、一些医疗用材料都属于体外用材料。

1. 高分子医用材料的要求和种类

作为医用材料,特别是要在体内使用的材料,不但应具备许多特性,而且还需要具备许多必要条件。这就是材料在人体内使用时应考虑的两个问题:一是必须考虑材料对人体的影响;

二是必须考虑人体对材料的影响,也就是必须满足生物相容性的要求。

(1) 材料对人体的影响 材料应是无毒,不致癌,不引起过敏反应,不破坏邻近组织,抗凝血,不引起血栓,不会引起蛋白质或酶的分解,不会导致体内电解质平衡的破坏或代谢异常等。

(2) 人体对材料的影响 在人体内的材料要耐磨,不产生机械性能老化,使用中表面状态和形态要稳定,无化学变质或分解,不能有溶出物,不能有吸附或有沉淀物出现等。另外,材料还应具有良好的物理机械性能,加工成型容易,消毒不变性,而且价格低。人体不同部位对所使用的材料也有不同的要求,如透过性、弹性、强度、韧性等。

解决材料的血液相容性问题是诸多要求中最重要的,或者说材料必须具备抗凝血的特性。这是因为在体内应用的材料,不论是在何种部位,几乎都必须接触血液,故而抗凝血性是首先要解决的问题。

(3) 解决上述问题的几个途径

a. 解决材料表面的光滑性 从物理性能看表面粗糙不好,在血栓形成初期,血浆蛋白吸附变性及血小板的滞留聚集都起了重要的作用,故而医用材料的表面最好做得光滑,从物理因素上避免造成血栓形成的条件。

b. 材料表面的电学性能 由于血小板是带有负电荷的,因而在材料表面带有负电荷则可减少血小板的停滞聚集,从而减少血栓形成的机会。

c. 材料有亲水性和疏水性 调节材料表面的亲水性的比例,即医用材料表面基团的性质和比例是很重要的,实验证明材料表面的自由基会影响到血栓的形成。

d. 肝素是很好的抗凝血材料 在材料表面接枝肝素可避免出现凝血现象。

e. 微相分离材料的使用表明其具有抗凝血作用 微相分离材料通常是由分散相和连续相两部分构成,它们之间存在相界面,这样使凝聚不致于进一步发展形成血栓,因而具有抗凝血作用。

f. 伪内膜化 在医用材料表面固定化一些生理活性的物质(如某些多糖等),使其在材料表面形成一种膜面,具备阻止材料上因凝固因子的活化而获得抗凝血。即便在使用初期出现一些稳定的凝固膜,但并不扩展形成血栓。而后会诱导出血管内壁细胞,形成伪内膜化,达到永久抗血栓的目的。

上述条件都是人们在合成医用材料时需要考虑的因素,否则就会出现血栓。

2. 常用的医用材料和用途

常用的医用材料种类繁多,大致可分为以下几大类。如聚丙烯酸羟乙酯等聚丙烯酸酯系列,有机硅聚合物、聚乙烯、聚四氟乙烯、聚丙烯腈、尼龙、聚酯、聚砜、纤维素衍生物等。表3-7中列出了用于人体脏器的高分子材料。

这些材料在人工脏器的方面应用主要是朝着高功能化、长久化、内植化、小型化、便携化的方向发展。

表3-7中,由于有机硅聚合物具有无毒,无生理性不良反应,耐高低温,透气性好,加工容易,价廉等优点,所以在医用高分子材料中占有很重要的地位。

3.4.2. 高分子药物

目前人们所使用的药物大多是小分子药物,小分子类药物存在着许多问题,如通过口服或注射进入人体后,药物在人体内的浓度变化很大,这种变化会影响治疗效果。若用其对指定部位施药,则效果更差。而高分子药物可以通过缓释作用或定向施药、控释施药等方式,大大克服小分子药物的缺点,达到平均给药、靶向给药,从而提高了治疗效果。

表 3-7 用于人体脏器的高分子材料

人 工 脏 器	高 分 子 材 料
心 脏	嵌段聚醚氨酯(SPEU)弹性体, Avcothane, Biomer, 硅橡胶
肾 脏	铜氨法等再生纤维素, 醋酸纤维素, 聚甲基丙烯酸甲酯立体复合物, 聚丙烯腈, 聚砜, 乙烯-乙 烯醇共聚物(EVA)聚氨酯, 聚丙烯(血液导出口), 聚甲基丙烯酸2-羟乙酯(PHEMA)(活性 炭包裹), 聚碳酸酯(容器)
肝 脏	赛璐玢, PHEMA
胰 脏	Amicon XM-50丙烯酸酯共聚物(中空纤维)
肺	硅橡胶, 聚丙烯空心纤维, 聚烷矾
关节、骨	超高分子量聚乙烯(UHMWPE, 分子量300万), 高密度聚乙烯, 聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA), 尼龙, 硅橡胶
皮 肤	火棉胶, 涂有聚硅酮的尼龙织物, 聚酯
角 膜	PMMA, PHEMA, 硅橡胶
玻璃体	硅油
乳 房	聚硅酮
鼻	硅橡胶, 聚乙烯
瓣	硅橡胶, 聚四氟乙烯, 聚氨酯橡胶, 聚酯
血 管	聚酯纤维, 聚四氟乙烯, SPEU
人工红细胞	全氟烃
人工血浆	羟甲基淀粉, 聚乙烯吡咯酮
胆 管	硅橡胶
鼓 膜	硅橡胶
食 道	聚硅酮
喉 头	聚四氟乙烯, 聚硅酮, 聚乙烯
气 管	聚乙烯, 聚四氟乙烯, 聚硅酮, 聚酯纤维
腹 膜	聚硅酮, 聚乙烯, 聚酯纤维
尿 道	硅橡胶, 聚酯纤维

高分子药物大体上可以分成两类:一类是具有药理活性的高分子药物,这类药物的高分子链本身可以显示医药活性;另一类是高分子载体药物,它们是一些低分子药物通过共价键与离子相连,或以离子交换、包埋、吸附等形式形成高分子药物。这类药物进入人体后,可以缓慢持续地放出低分子药物。

1. 药理活性高分子药物

聚-2-乙烯氧吡啶对患有慢性或急性硅肺纤维症有一定的疗效和预防作用。而与它同系的小分子或分子量低于3万的齐聚物却不显示药理活性。

与此相类似的是一些氨基酸的聚合物有抗菌活性,而其相对应的小分子氨基酸却没有任何活性。例如,2.5mg/ml的聚-L-赖氨酸对大肠杆菌有抑制作用,而单体L-赖氨酸却没有这种作用,并且二聚体的浓度需要达到前者的130倍,才显示出同样的效果。

研究表明,高分子药物的药理活性持续时间比相应的小分子药物长11~18倍,而一些共聚物的作用强度比相应的小分子药物高100倍;同时也表明,在由小分子制取高分子药物时,需了

解其起主要作用的活性结构、分子量等与活性和毒性的关系。这样才能获得高效低毒的药物。另外一些阳离子聚合物还具有杀菌性、抗病毒和抑制癌细胞等作用。

2. 高分子载体药物

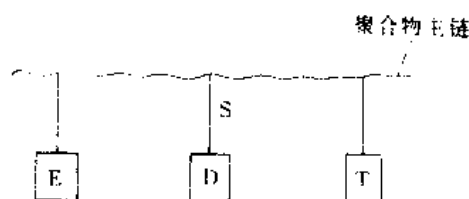


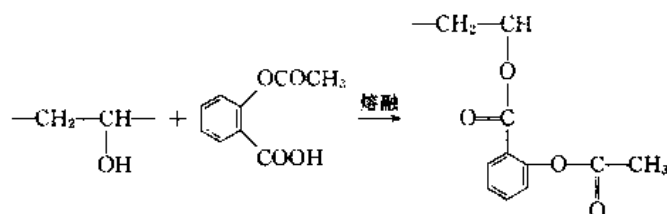
图 3-5 高分子载体药物模式

Ringsdorf 等提出了高分子载体药物的模式,如图3-5。

高分子载体药物包含的四类基团:药(D)、悬臂(S)、输送用基团(T)、使整个高分子链能溶解的基团(E)。药物D本身需要通过一定方式经过S基团挂接在分子链上;E是亲水基团,能使高分子在水中溶解乳化;T是能将高分子转运到有识别能力基团上的基团。

由模型设计可知,高分子载体药物应有以下特点:将小分子药物固定于一个水溶性的高分子链上,并能有识别能力,以便能把药物送到施药部位。使小分子药物在酶、水或生物体内环境下能缓慢释放出来,即S链的断裂,从而使代谢减慢、排泄减少,使药物在体内长时间保持恒定浓度而达到长效;同时使药物治疗的效果好、副作用小、毒性小。药物释放后载体高分子本身也应降解,不应在体内积累,水解后被吸收排出体外。这样的高分子药物是最理想的。制备这类高分子药物也可以通过聚合、缩聚、高分子反应等实现。这类药物的种类很多,仅举一例说明。

阿斯匹林和一些水杨酸衍生物可与聚乙烯醇或醋酸纤维素进行熔融酯化,使之高分子化,与聚乙烯醇结合的阿斯匹林,其抗炎症和镇痛活性要比游离的阿斯匹林更为长效。反应如下:



3. 其他高分子药物

除上介绍的高分子药物外,还有高分子胶囊和水凝胶,控释药物以及靶向药物等。

3.5. 高分子催化剂

高分子催化剂是一类对化学反应有催化作用的高分子物质。这类催化剂易于从反应体系分离,可重复使用,不污染产物,在实际应用中具有很多优点,已应用于工业生产中。高分子催化剂可分为以下几种类型。

(1) 高分子电解质型 如各种离子交换树脂,用于催化水解、缩合、烷基化等化学反应。例如,交联磺化聚苯乙烯型离子交换树脂,早在40年代就已经作为催化剂使用。

(2) 氧化还原性高分子 用以催化各种氧化还原反应,例如,用含有氢醌基或硫醇基的氧化还原树脂催化过氧化氢的合成反应、有机化合物的氧化反应等。

(3) 使用旋光性高分子进行的不对称合成。

(4) 金属螯合物高分子催化剂。

(5) 以高分子为载体的酶催化剂。

酶是一类蛋白质,在生物体内对各种生化反应起着重要的催化作用。酶可分为含金属酶和不含金属酶两大类,总的来讲都归属于天然高分子催化剂。其特点是高活性、高选择性,每种酶

都特异地催化一种反应,而且对反应的控制灵敏。因此从生物体内提取酶用于生物化工工程是具有十分重大意义的。但酶的应用也存在一些问题。酶是水溶性的,在进行酶催化反应之后,企图使酶不变性而分离回收是困难的。因此产品会污染,而且贵重的酶不能重复使用。许多酶本身就是在放置的情况,也会因不稳定而失去应有的活性。所以使酶固相化,即把酶固定于载体上,使其不溶于水。这在某些情况下对酶还有保护作用。

固定化酶常用的载体有多孔玻璃、硅胶等无机载体,也可以用合成的或天然的高分子作载体。这些载体上必须有一定的活性基,易与酶进行化学键联而不会或极少影响酶的活性。常用的天然高分子有聚糖、纤维素、琼脂糖等。合成高分子则多用既有疏水骨架、又有能参与反应的亲水基团的高分子。

随着现代生物工程技术的发展,固定化酶也得到了广泛的应用。目前除了进行酶促反应外,还利用它对某些特定底物分子的选择吸附原理,对蛋白、抗体和生物活性物质进行分离与精制。如淀粉糖化制取葡萄糖,L-氨基酸的分离纯化等。

功能高分子材料品种很多,其用途也亦越来越广泛。除了本章所介绍的几种外,还有许多其他类型,如高吸水性树脂、导电性高分子材料、磁性高分子、能量转换高分子、热变形高分子、形状记忆高分子以及仿生高分子和不断发现的各种新型功能高分子等。

思 考 题

1. 何谓功能高分子?有何特点?
2. 制备功能高分子的方法大致有几种,何谓高分子效应?
3. 具有分离功能的高分子主要有哪几类?工业上应用最广泛的又是哪一类?试举例说明。
4. 高分子试剂有哪些特点?何谓氧化还原树脂?
5. 简述医用高分子的特点,医用高分子目前最大的难点是什么?简述解决问题的方向。
6. 高分子催化剂可分为哪五种类型?酶的含义及特点?

4. 涂 料

4.1. 概 论

4.1.1. 涂料的定义

涂料是应用于物体表面且能结成坚韧保护膜的物料的总称。以前常被称为“油漆”。自20世纪以来,由于各种合成树脂获得迅速发展,用它们作主要成分配制的涂装材料被更广义地称为“涂料”。

石油化工和有机合成工业的发展,为涂料工业提供了新的原料来源,使许多新型涂料不再使用植物油脂。所以,“油漆”这个名词就显得不够贴切,而代之以“涂料”这个新名词。因此可以这样定义涂料,涂料是一种可用特定的施工方法涂布在物体表面上,经过固化能形成连续性涂膜的物质,并能通过涂膜对被涂物体起到保护装饰作用。

4.1.2. 涂料的作用

人类自远古以来,就使用涂料,古埃及人在木乃伊箱上使用油漆。而从古至今,中国漆器更是名扬世界。进入近代文明社会以来,涂料的应用更是日益广泛。总的说来,涂料的作用大致分述如下。

(1) 保护作用 金属、木材等材料长期暴露在空气中会受到水分、气体、微生物、紫外线的侵蚀,涂上涂料就能延长其使用期限。因为涂料涂膜能防止材料磨损以及隔绝外界的有害影响。对金属来说,有些涂料还能起缓蚀作用,如磷化底漆可使金属表面钝化。一座钢铁桥梁如果不用涂料保护,其寿命只有几年,而用涂料保护并且维修得当,则可有百年以上的寿命。

(2) 装饰作用 房屋、家具、日常用品涂上涂料使人感到美观。机器设备涂上锤纹漆,不但美观,而且可以经常用水或上光脂擦洗打光。

(3) 色彩标志 目前,应用涂料作标志的色彩在国际上已逐渐标准化。各种化学品、危险品的容器可利用涂料的色彩作为标志;各种管道、机械设备也可用各种颜色的涂料作为标志;道路划线、交通运输也可用不同色彩的涂料来表示警告、危险、停止、前进等信号。

(4) 特殊用途 这方面的用途日益广泛。船底被海生物腐殖后就会影响航行速度,用船底防污漆就能使海生物不再腐殖;导电的涂料可移去静电,而电阻大的涂料却可用于加热保温的目的;空间计划中需要能吸收或反射辐射的涂料,导弹外壳的涂料在其进入大气层时能消耗自身同时也能使摩擦生成的强热消散,从而保护了导弹外壳;吸收声音的涂料可使潜艇增加下潜深度。

(5) 其他作用 在日常生活中,涂料用于纸、塑料薄膜、皮革服装等上面,使它们能抗水,以及使服装具有抗皱的性质。

4.1.3. 涂料的组成

涂料一般由不挥发分和挥发分组成。它在物体表面涂布后,其挥发分逐渐挥发逸去,留下不挥发分干后成膜,所以不挥发分又称为成膜物质。成膜物质又可分为主要、次要、辅助成膜物质三类。主要物质可以单独成膜,也可以与粘接材料等次要成膜物质并同成膜,它是涂料的基础,简称基料。涂料的各组分可由多种原材料组成,见表4-1。

表 4-1 涂料的组成

组 成		原 料
主要成膜物质	油 料	动物油：鲨鱼油、带鱼油、牛油等 植物油：桐油、豆油、蓖麻油等
	树 脂	天然树脂：虫胶、松香、天然沥青等 合成树脂：酚醛树脂、醇酸树脂、氨基树脂、丙烯酸酯树脂等
次要成膜物质	颜 料	无机颜料：钛白粉、氧化锌、铬黄、铁蓝、炭黑等 有机颜料：甲苯胺红、酞菁蓝、耐晒黄等 防锈颜料：红丹、锌铬黄、偏硼酸钡等
	体质颜料	滑石粉、碳酸钙、硫酸钡等
辅助成膜物质	助 剂	增塑剂、催干剂、固化剂、稳定剂、防霉剂、防污剂、乳化剂、润湿剂、防结皮剂、引发剂等
挥发物质	稀释剂	石油溶剂（如200号油漆溶剂）、苯、甲苯、二甲苯、氯苯、松节油、环戊二烯、醋酸丁酯、丁醇、乙醇等

表4-1中组成是对一般色漆而言，由于涂料的品种不同，有些组成可以省略。如各种罩光清漆就是没有颜料和体质颜料的透明体；腻子是加入大量体质颜料的稠厚浆状体；色漆（包括磁漆、调合漆和底漆在内）是加入适量的颜料和体质颜料的不透明体。由低粘度的液体树脂作基料，不加入挥发性的稀释剂的称为无溶剂涂料；基料呈粉状而又不加入溶剂的称为粉末涂料；一般用有机溶剂的称为溶剂型涂料；而用水作稀释剂的称为水性涂料。

4. 1. 4. 涂料的分类

国际上涂料的分类有五种方法。第一种分类方法是按用途来分类，如建筑用漆、船舶用漆、电气绝缘漆、汽车用漆等；第二种分类方法是按施工方法分类，如刷用漆、喷漆、烘漆、流态床涂装用漆等；第三种分类方法是按涂料的作用分类，如打底漆、防锈漆、防腐漆、防火漆、耐高温漆、头度漆、二度漆等；第四种分类方法是按漆膜外观分类，如大红漆、有光漆、无光漆、半光漆、皱纹漆、锤纹漆等；第五种分类方法是按成膜物质分类，见表4-2，这也是目前使用最广泛的分类方法。

表 4-2 涂料的分类

序号	代号(汉语拼音字母)	成膜物质类别	主 要 成 膜 物 质
1	Y	油性漆类	天然动植物油、清油(熟油)、合成油
2	T	天然树脂漆类	松香及其衍生物、虫胶、乳酪素、动物胶、大漆及其衍生物
3	F	酚醛树脂漆类	改性酚醛树脂、纯酚醛树脂、二甲苯树脂
4	L	沥青漆类	天然沥青、石油沥青、煤焦沥青、硬质酸沥青
5	C	醇酸树脂漆类	甘油醇酸树脂、季戊四醇醇酸树脂、改性醇酸树脂
6	A	氨基树脂漆类	脲醛树脂、三聚氰胺甲醛树脂
7	Q	硝基漆类	硝基纤维素、改性硝基纤维素
8	M	纤维素漆类	乙基纤维、苄基纤维、羟甲基纤维、醋酸纤维、醋酸丁酯纤维、其他纤维酯及醚类
9	G	过氯乙烯漆类	过氯乙烯树脂、改性过氯乙烯树脂
10	X	乙烯漆类	氯乙烯共聚树脂、聚酯酸乙烯及其共聚物、聚乙烯醇缩醛树脂、聚二乙烯乙炔树脂

续表

序号	代号(汉语拼音字母)	成膜物质类别	主要成膜物质
11	B	丙烯酸漆类	丙烯酸酯树脂、丙烯酸共聚物及其改性树脂
12	Z	聚酯漆类	饱和聚酯树脂、不饱和聚酯树脂
13	H	环氧树脂漆类	环氧树脂、改性环氧树脂
14	S	聚氨酯漆类	聚氨基甲酸酯
15	W	元素有机漆类	有机硅、有机钛、有机铝等元素有机聚合物
16	J	橡胶漆类	天然橡胶及其衍生物、合成橡胶及其衍生物
17	E	其他漆类	未包括在以上所列的其他成膜物质,如无机高分子材料、聚酰亚胺树脂等
18		辅助材料	稀释剂、防潮剂、催干剂、脱漆剂、固化剂

4.1.5. 涂料的命名

我国对涂料的命名原则规定如下:

(1) 全名=颜料或颜色名称+成膜物质+基本名称,如红醇酸磁漆,锌黄酚醛防锈漆等;

(2) 对于某些有专业用途及特性的产品,必要时在成膜物质后面加以说明,如醇酸导电磁漆,白硝基外用漆等。

涂料的型号分三个部分,第一部分是成膜物质,第二部分是基本名称,第三部分是序号,以表示同类产品间的组成、配比或用途的不同。如 C-04-2, C 代表成膜物质醇酸树脂, 04 代表基本名称磁漆(见表4-3), 2则是序号。

表 4-3 基本名称编号表

代号	代表名称	代号	代表名称	代号	代表名称
00	清油	22	木器漆	53	防锈漆
01	清漆	23	罐头漆	54	耐油漆
02	厚漆			55	耐水漆
03	调合漆	30	(浸渍)绝缘漆		
04	磁漆	31	(覆盖)绝缘漆	60	防火漆
05	粉末涂料	32	绝缘(磁、烘)漆	61	耐热漆
06	底漆	33	粘合绝缘漆	62	变色漆
07	腻子	34	漆包线漆	63	涂布漆
		35	硅钢片漆	64	可剥漆
09	大漆	36	电容器漆		
		37	电阻漆、电位器漆	66	感光涂料
11	电泳漆	38	半导体漆	67	隔热涂料
12	乳胶漆				
13	其他水溶性漆	40	防污漆、防蛆漆	80	地板漆
14	透明漆	41	水线漆	81	渔网漆
15	斑纹漆	42	甲板漆、甲板防滑漆	82	锅炉漆
16	锤纹漆	43	船壳漆	83	烟囱漆
17	皱纹漆	44	船底漆	84	黑板漆
18	裂纹漆			85	调色漆
19	晶纹漆	50	耐酸漆	86	标志漆、路线漆
20	铅笔漆	51	耐碱漆	98	胶液
		52	防腐漆	99	其他

辅助材料型号分两个部分,第一部分是种类,第二部分是序号。例如,F-2,代表防潮剂,2则代表序号(见表4-4)。

表 4-4 辅助材料分类表

代 号	名 称	发 音	名 称
1	X	希	稀释剂
2	F	佛	防潮剂
3	G	哥	催干剂
4	I	特	脱漆剂
5	H	喝	固化剂

4.2. 涂料的原理

4.2.1. 涂料的粘结力和内聚力

一般说来,低极性的高内聚力的物质(如聚乙烯)有很好的内聚力,但粘结力很差。这种物质由于不能粘附在基质上,作为涂料是没有价值的;而内聚物质又常常很难溶解,有低度的内聚就有低度薄膜强度及薄膜完整性。例如高胶粘性的压敏粘合剂事实上可以粘附于任何基质上,但是都不能给塑料带来提供任何保护作用。这种粘附对摩擦没有任何抵抗力,不具有硬度和张力强度,没有溶剂抵抗力和冲击抵抗力,而对气体是可渗透的。所有这些性质都是由于它是低内聚物质所致,因此也不可能用作涂料。

内聚力是“内向的”力,粘结力是“外向的”力。具有高度的“内向”力的物质就不再有更多的粘结力。另一个相关的问题是收缩,当溶剂和水蒸发时高分子薄膜必须收缩,对于不饱和聚酯或环氧树脂涂料应用时要发生聚合,也就是固化。高分子固化时伴随着收缩,收缩引起了张力,破坏了粘合,造成了薄膜从基质上剥离。假如粘合力很强,它就能和收缩平衡。颜料和其他填充剂特别是无机化合物也有相同的作用。如果薄膜有一定的伸缩性,即使内聚力较小,收缩也小,例如,环氧树脂的粘结力强,收缩很少,而不饱和聚酯的收缩则较多。

4.2.2. 涂膜的固化机理

涂膜的固化机理有三种类型,一种是物理机理,其余两种是化学机理。

第一,物理机理固化。只靠涂料中液体(溶剂或分散相)蒸发而得到干硬涂膜的干燥过程称为物理机理固化。高聚物在制成涂料时已经具有较大的分子量,失去溶剂后就变硬而不粘,在干燥过程中,高聚物不发生化学反应。

第二,涂料与空气发生反应的交联固化。氧气能与干性植物油和其他不饱和化合物反应而产生游离基并引起聚合反应,水分也能和异氰酸酯发生反应,这两种反应都能得到交联的涂膜,所以在贮存期间,涂料罐必须密封良好,与空气隔绝,通常用低分子量的聚合物(分子量1000~5000)或分子量较大的简单分子,这样,涂料的固体分可以高一些。

第三,涂料组分之间发生反应的交联固化。涂料在贮存间必须保持稳定,可以用双罐装涂料法或是选用在常温下互不发生反应,只是在高温下或是受到辐射时才发生反应的组分。

三种机理之间的比较见表4-5。

表 4-5 涂膜固化机理

干燥机理	(1)涂料中液体的挥发	(2)涂料和空气之间的交联反应	(3)涂料组分之间的交联反应
涂料中成膜物质的分子量	高	低	低或高
涂料的固体分	a. 低, 10%~35%(溶液型涂料) b. 中到高, 40%~70%(乳液型涂料)	中到高, 25%~100%	中到高, 30%~100%
涂膜中聚合类型	线型	交联型	交联型
抛光性、修补性、再流平性	好	可或差	可或差
不加热时的干燥速度	快	慢到适中	较快
最低干燥温度	无实际限制(对溶液型而言)	在冷天很慢	不一定, 一般为10~15℃
贮运情况	好	涂料罐必须密封良好	除烘干和辐射固化型之外, 必须双罐装
举 例	硝酸纤维素和其他挥发性漆 某些乳胶漆 某些有机溶胶漆	装饰性(建筑)漆 某些烘漆 单罐装聚氨酯	工业烘漆 酸催化漆 聚氨酯甲酸酯涂料 不饱和聚酯木器涂料

4.3. 按剂型分类的涂料

4.3.1. 溶剂型涂料

商业上的溶剂型涂料包含颜料、高聚物和溶于溶剂的添加剂。涂料工业是溶剂工业的最大用户,一半以上是烃类,其余是酮、醇、乙二醇、醚、酯、硝基直链烷烃以及少量其他物质。溶剂有利于薄膜形成,当溶剂蒸发,高聚物就互相结合。假如溶剂混合物保持一个适当的蒸发速率,就会形成平滑和连续的薄膜。

高聚物溶解进入溶液之前,必须经过溶胀阶段,高分子链完全分开而开始溶解。

溶质和溶剂可分为非极性、弱极性和极性三类。分子结构对称而又不含极性基团的烃类是非极性的。分子结构不对称又含有极性基团的分子则带有极性。极性溶质溶于极性溶剂中,但不溶于非极性溶剂中。弱极性溶质则不溶于极性溶剂而溶于非极性溶剂中。

极性溶剂分子间互相缔合,粘度要比分子量接近的非极性溶剂的粘度高,沸点、熔点、蒸发潜热也较高。内聚能较高,挥发度较低。

对于挥发性漆所用溶剂可以分为三类:①真溶剂,是有溶解此类油漆所用高聚物能力的溶剂;②助溶剂,在一定限量内可与真溶剂混合使用,并有一定的溶解能力,还可影响油漆的其他性能;③稀释剂,无溶解高聚物能力,也不能助溶,但它价格较低,它和真溶剂,助溶剂混合使用可降低成本。但这种分类是相对的,三种溶剂必须搭配合适,在整个过程中要求挥发率均匀又有适当溶解能力,避免某一组分不溶而产生析出现象。

溶剂应对油漆中所有不挥发组分都有很好的溶解能力和互溶性,有较强的降低粘度能力,在挥发过程中不容许有某一组分产生析出现象。

溶剂的挥发应随漆膜干燥而匀速减少,不可忽多忽少。湿漆膜的粘度应缓慢增加,不可突然增稠,以避免表面疵病。湿漆膜的流变性是一个很重要的问题,流变性不良将导致结皮、麻点、针孔等表面疵病。而溶剂的挥发率和溶解力以及湿漆膜的粘度都是影响流变性的因素,施

工和操作也对流变性有影响。

真溶剂中,醋酸乙酯、丙酮、甲乙酮属于挥发性快的溶剂;醋酸丁酯属于中等挥发性溶剂;醋酸戊酯、环己酮等属于挥发性慢的溶剂。一般说来,挥发性快的溶剂价格低。

助溶剂一般是乙醇或丁醇。乙醇有亲水性,用量过多易导致漆膜泛白。丁醇挥发性较慢,适宜后期作粘度调节。

硝基漆中用苯作稀释剂,但苯毒性大,现多用甲苯代替。

此外,对溶剂还要求色浅、透明、化学性质稳定、无刺激性气味、毒性小。

4.3.2. 水性涂料

第二次世界大战之后,传统的油漆组成发生了重大的变化。人们由橡胶的生产过程中得知如何制备苯乙烯-丁二烯胶乳,而这种乳液中加入颜料之后就可以用作水性漆。不久之后,水性漆就占了内墙涂料的市场。现在90%内墙涂料是水性漆,而苯乙烯-丁二烯胶乳又被更易洗、更易颜料化的聚醋酸酯、聚丙烯酸酯、乙烯-丙烯酸酯、苯乙烯-丙烯酸酯的共聚物高分子乳液所代替。

苯乙烯-丁二烯胶乳是“水性化革新”的开始。它的价格低,薄膜耐碱性好。

聚醋酸乙烯(PVAc)薄膜很硬而且有些发脆。因此这种胶乳用作水性漆要增塑,邻苯二甲酸二丁酯曾被用作外增塑剂,但它会升华而逸出涂层。曾试验用由醋酸乙烯和顺丁烯二酸二丁酯或反丁烯二酸二丁酯共聚而得的内增塑层。目前主要应用的共聚单体是丙烯酸(*n*-丁基)酯和丙烯酸-2-乙基己酯,加入量约为20%。用丙烯酸酯代替顺和反丁烯二酸酯是由于它能提供较好的性质,而且1960年提出的新合成路线降低了它的价格。PVAc胶乳由于含有酯基而不耐碱,而且比苯乙烯-丁二烯或丙烯酸酯胶乳对水更为敏感,用作内墙涂料时这种缺点不显得重要,但是PVAc胶乳用作外层涂料,则是不很适宜的,除非采用特殊能耐气候的配方。

PVAc胶乳由于含有微量乙酸,所以带有一点酸性,所用贮藏设备和罐头必须有特殊的涂层防止金属侵蚀,以免引起胶乳凝聚或水性漆变色。聚醋酸乙烯胶乳的颜色,能保持不变,对油脂和油的抵抗力也很好。

醋酸乙烯和乙烯及丙烯的共聚物很有价值。它们的价格低,但制备时要求用特殊的高压设备。

丙烯酸胶乳在乳胶漆中是很有价值的。虽然它的价格较高,但能提供坚韧的有伸缩性的薄膜,具有耐久不变色和优良的抗气候性能,特别是在明亮的阳光下。它们对碱、油、油脂、湿气都有抵抗力,而且在使用后很短时间就有很好的抗水性能。丙烯酸酯胶乳一般是甲基丙烯酸甲酯和丙烯酸酯的共聚物。共聚物组成可以有很大的变动,所以其性质随之发生变化。假如需要和金属粘合就可以用顺丁烯二酸酐作聚合的单体之一。丙烯酸-2-乙基己酯也可以包含在丙烯酸酯的配方中,以获得较高的内增塑性。这个单体还可改善抗水性,赋予涂层较好的光泽,并具有低温聚合的性能。

丙烯酸酯能配成有光泽和耐久性好的保护性外层涂料,包括装饰材料,它取代了醇酸树脂的传统市场。

水性漆用于外墙配方时存在几个问题:①难于得到高光洁度;②水性漆缺乏像溶剂性漆提供的完整薄膜,加入聚合剂(如己烯乙二醇)和低分子量的增塑剂溶剂(如聚乙烯乙二醇和它们的酯)能改善这种性能,使高分子的疵点聚合生成保护性薄膜;③水性涂料中的乳化剂和胶体稳定剂必然降低抗水性;④水性漆粘结性不佳。上述问题在某种程度上已获得解决,1976年美国市售外墙涂料的50%以上是水性漆。在英国水性有光漆也普遍应用,并开始取代传统的醇酸

树脂涂料。内墙和外墙乳胶漆有两个重要的不同点,前者颜料的用量约为后者的两倍,而后者树脂含量较高,从而具有抗气候所要求的薄膜完整性。为了使能在有光泽的白垩化的面上都能粘结,醇酸树脂和油在水性载体中要配成乳液,其含量约为5%~10%。

水性涂料的特点是以水为溶剂,具有以下特点:

①水来源丰富,成本低廉,净化容易;②在施工中无火灾危险;③无毒;④工件经除油、除锈、磷化等处理后,可不待完全干燥即可施工;⑤涂装的工具可用水进行清洗;⑥可采用电沉积法涂装,实现自动化施工,提高工作效率;⑦用电沉积法涂出的涂膜质量好,没有厚边、流挂等弊病,工件的棱角、狭缝、焊接、边缘部位基本上涂膜厚薄一致;

由于有这些优良性能、优点和经济效果,水溶性涂料发展速度较快,应用范围越来越广。目前主要应用阳极电泳法以水溶性涂料来涂装底漆,广泛用于汽车工业和轻工业。

但水溶性涂料也还存在许多问题:

①以水做溶剂,蒸发潜热高,干燥时间较长;②使用有机胺做中和剂,对人体有一定的毒性,排除的污水会造成污染;③采用电沉积法时,对底材表面处理要求较高。

水性漆的配方和溶剂性漆不同点是用水代替了有机溶剂,而其中的颜料颗粒必须在水中可分散地形成。由于颜料不易在水中分散,所以必须加入颜料分散剂,例如焦磷酸四钠以及卵磷脂。保护性胶体和增稠剂能降低颜料沉降的速度,聚丙烯酸钠、羧甲基纤维素、羟乙基纤维素都属于这类助剂,它们也可以使涂层触变。消泡剂是水性漆中很重要的组成部分,水性漆的成分易于在罐头中以及于表面应用时发泡,所以常加三丁基磷酸酯、正十醇以及其他高级醇作消泡剂。聚合剂前面已经提过。防冻剂能防止油漆在运输和贮存时变质,常用的防冻剂有乙二醇,其作用和水箱防冻是一样的。最后还加入各种防霉剂和防腐剂。例如外墙乳胶漆中颜料总量的10%~20%是氧化锌,这是为了防霉。

4.4. 按成膜物质分类的重要涂料

4.4.1. 醇酸树脂涂料

自从1927年发明醇酸树脂以来,涂料工业发生了一个新的突破,涂料工业开始摆脱了以干性油与天然树脂并合熬炼制漆的传统旧法而真正成为化学工业的一个部门。它所用的原料简单,生产工艺简便,性能优良,因此得到了飞快发展。

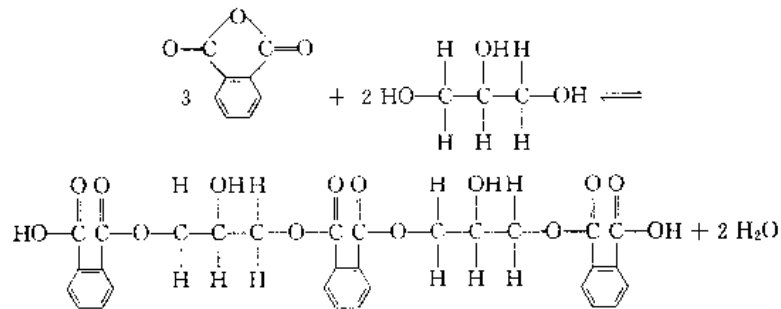
用醇酸树脂制成的涂料,有以下特点:①漆膜干燥后形成高度网状结构,不易老化,耐候性好,光泽持久不退;②漆膜柔韧坚固,耐摩擦;③抗矿物油、抗醇类溶剂性良好,烘烤后的漆膜耐水性、绝缘性、耐油性都大大提高。

醇酸树脂涂料也有一些缺点:①干结成膜快,但完成干燥的时间长;②耐水性差,不耐碱;③醇酸树脂涂料虽不是油漆,但基本上还未脱离脂肪酸衍生物的范围,对防湿热、防霉菌和盐雾等性能上还不能完全得到保证。因此,在品种选择时都应加以考虑。

1. 醇酸树脂的原料

醇酸树脂是由多元醇、多元酸和其他单元酸通过酯化作用缩聚而得。其中多元醇常用的是甘油、季戊四醇,其次为三羟甲基丙烷、山梨醇、木糖醇等。多元酸常用邻苯二甲酸酐,其次为间苯二甲酸、对苯二甲酸、顺丁烯二酸酐、癸二酸等。单元酸常用植物油脂肪酸、合成脂肪酸、松香酸,其中以油的形式存在的如桐油、亚麻仁油、梓油、脱水蓖麻油等干性油,豆油等半干性油和椰子油、蓖麻油等不干性油。以酸的形式存在的如上述油类水解而得到混合脂肪酸和合成脂肪酸、十一烯酸、苯甲酸及其衍生物等。

生产醇酸树脂最常用的多元酸是甘油,其官能度是3,最常用的多元酸是苯酐,其官能度是2,当苯酐和甘油反应以等当量之比反应时,反应式如下:



初步得到的酯官能度为4,如两个这样的分子反应,分子间产生交联,形成体型结构的树脂。该树脂加热不熔化,也不溶于溶剂,称之为热固型树脂,在涂料方面没有使用价值。后来采用了以脂肪酸来改性,这一步骤极为重要,不但使聚酯改性适合涂料使用,并且成了涂料的骨干材料。

主要的改性方法是引进一官能度的脂肪酸来降低总官能度。如等分子比的甘油、苯酐和脂肪酸三个成分反应,则可视为在适当的情况下,脂肪酸与甘油先反应生成二官能度的产物,之后苯酐再与之反应,则官能度之比为2:2,易生成链状结构而不胶化,形成热塑型树脂。该树脂加热可熔,也可溶于溶剂,能作涂料使用。

2. 醇酸树脂的分类

(1) 按油品种不同分类 通常根据油的干燥性质,分为干性油、半干性油和不干性油三类。甘油三酸酯分子的平均双键数在6以上为干性油,它在空气中能逐渐干燥成膜。平均双键数4~6个为半干性油,它经过较长时间能形成粘性的膜。平均双键数在4以下为不干性油,它不能成膜。油的干性除了与双键的数目有关外,还与双键的位置有关。处于共轭位置的油,如桐油,有更强的干性。工业上常用碘值,即100g油所能吸收的碘的克数,来测定油类的不饱和度,并以此来区分油类的干燥性能。干性油的碘值在140以上,常用的有桐油、梓油、亚麻油等。半干性油的碘值在100~140之间,常用的有豆油、葵花籽油、棉籽油等。不干性油的碘值在100以下,有蓖麻油、椰子油、米糠油等。

①干性油醇酸树脂 由不饱和脂肪酸或干性油、半干性油为主改性制得的树脂能溶于脂肪烃、萜烯烃(松节油)或芳烃溶剂中,干燥快、硬度大而且光泽较强。但易变色。桐油反应太快,漆膜易起皱。可与其他油类混用以提高干燥速率和硬度。蓖麻油比较特殊,它本身是不干性油,含有约85%的蓖麻油酸,在高温及催化剂存在下,脱去一分子水而增加一个双键,其中20%~30%为共轭双键。因此脱水蓖麻油就成了干性油。由它改性的醇酸树脂的共轭双键比例较大,耐水和耐候性都较好,烘烤和曝晒不变色,常与氨基树脂拼合制烘漆。

②不干性油醇酸树脂 由饱和脂肪酸或不干性油为主来改性制得的醇酸树脂,不能在室温下固化成膜,需与其他树脂经加热发生交联反应才能固化成膜。其主要用途是与氨基树脂拼用,制成各种氨基醇酸漆,具有良好的保光、保色性,用于电冰箱、汽车、自行车、机械电器设备,性能优异;其次可在硝基漆和过氯乙烯漆中作增韧剂以提高附着力与耐候性。醇酸树脂加于硝基漆中,还可起到增加光泽,使漆膜饱满,防止漆膜收缩等作用。

(2) 按油含量不同分类 树脂中油含量用油度来表示。油度的定义是树脂中应用油的重量和最后醇酸树脂的理论重量的比。

①短油度醇酸树脂 树脂的油度在35%~45%，可由豆油、松浆油酸、脱水蓖麻油和亚麻油等干性半干性油制成，漆膜凝结快，自干能力一般，弹性中等，光泽及保光性好。烘干干燥快，可用作烘漆。烘干后，短油度醇酸树脂比长油度的硬度、光泽、保色、抗摩擦性能都好，用于汽车、玩具、机器部件等方面作面漆。

②中油度醇酸树脂 树脂的油度在46%~60%，主要以亚麻油、豆油制得，是醇酸树脂中最主要的品种。这种涂料可以刷涂或喷涂。中油度漆干燥很快，有极好的光泽、耐候性、弹性，漆膜凝固和干硬都快，可自己烘干，也可加入氨基树脂烘干。中油度醇酸树脂用于制自干或烘干磁漆、底漆、金属装饰漆、车辆用漆等。

③长油度醇酸树脂 树脂的油度为60%~70%。它有较好的干燥性能，漆膜富有弹性，有良好的光泽，保光性和耐候性好，但在硬度、韧性和抗摩擦性方面不如中油度醇酸树脂。另外，这种漆有良好的刷涂性，可用于制造钢铁结构涂料、户室内外建筑涂料。因为它能与某些油基漆混合，因而用来增强油基树脂涂料，也可用来增强乳胶漆。

④超长度油度醇酸树脂 树脂的油度在70%以上。其干燥速度慢，易刷涂。一般用于油墨及调色基料。

总之，对于不同油度的醇酸树脂，一般说来，油度越高，涂膜表现出的特性越多，比较柔韧耐久，漆膜富有弹性。适用于室外用涂料。油度越短，涂膜表现出的特性少，比较硬而脆，光泽、保色、抗磨性能好，易打磨，但不耐久，适用于室内涂料。

⑤油度的计算

$$\text{油度, \%} = [\text{油用量} / \text{树脂理论产量}] \times 100$$

例 已知一醇酸树脂涂料的配方(单位 g):

亚麻仁油	100	氧化铅	0.015
甘油(98%)	43	二甲苯	200
苯酐(99.5%)	74.5		

求 油度。

解 在反应过程中，苯酐损耗2%，亚麻油和甘油损耗不计，甘油超量加入，3mol 苯酐视为全部反应并生成3mol 水。所以

酯化出来的水量为苯酐量的 $54 \div 444 = 12\%$

实际反应的苯酐量 $(74.5 - 74.5 \times 2\%) \times 99.5\% = 73\text{g}$

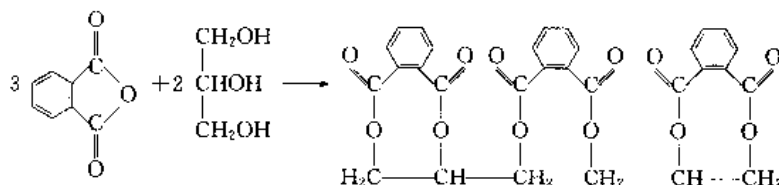
实际反应的甘油量 $43 \times 98\% = 42\text{g}$

酯化失去的水量 $73 \times 12\% = 9\text{g}$

生成醇酸树脂的重量 $100 + 73 + 42 - 9 = 206\text{g}$

树脂含油量(油度)为:

$$100 \div 206 \times 100\% = 49\%$$



3. 醇酸树脂配方的计算

在生产醇酸树脂的时候，需要一个恰当的配方，以期能达到所要求的酯化程度和酸值。所

以在制订配方时要注意多元醇、多元酸、脂肪酸之间的比例,要求的酸值,制造方法等。可以用分子比作基础来考虑这些问题;但油漆的传统概念总是以油度来考虑,把醇酸树脂分为短、中、长油度三类。所以要结合二者来计算。

在脂肪酸(C_{18}):苯酐:甘油(分子比)=1:1:1时,其平均官能度为2,这个树脂理论上能酯化完全,它的油度约为60%。油度高于此树脂时,其平均官能度将小于2,可以酯化完全。油度小于此树脂时,其平均官能度将大于2,会导致早期胶化。所以需采用多元醇过量的办法以降低平均官能度。表4-6是不同油度的干性油醇酸树脂多元醇的参考过量数。这里多元醇的过量是相对苯二甲酸酐而言,用 r 表示。

表 4-6 不同油度醇酸树脂参考羟基过量数

油度/%	与苯酐酯化过量羟基数		油度/%	与苯酐酯化过量羟基数	
	甘 油	季 戊 四 醇		甘 油	季 戊 四 醇
65	0	5	50~55	10	30
62~65	0	10	40~50	18	35
60~62	0	18	30~40	25	—
55~60	5	25			

应用表4-6数值,结合油度计算公式可计算出各组分的量,再通过 K 值分析(注意制造方法),然后进行试验,找出酸值与粘度关系,再修订配方。胶化过早,可增加多元醇的用量;酸值小、粘度很低则减少多元醇的用量。再经过试验,再进行修订,反复几次,可得到一个工艺可行的较好的生产配方。

按下式计算:

$$\text{油度(苯酐)} = [\text{油(或苯酐)用量/树脂理论产量}] \times 100\%$$

例 计算一个豆油醇酸树脂的配方,它由苯二甲酸酐、工业季戊四醇及豆油制成,油度为62.5%。苯酐摩尔质量74(基本单元为 $1/2C_8H_4O_3$)。工业季戊四醇摩尔质量为35.4(基本单元为 $1/4C_5H_{12}O_4$)。

解 据表4-6查多元醇的过量为10%

$$\begin{aligned} \text{油用量} &= \text{油度} \times [2 \times 35.4 + 2 \times 74 + \text{过量多元醇数}/100 - 18] / (100 - \text{油度}) \\ &= 62.5 \times [2 \times 35.4 + 2 \times 74 + 2 \times 35.4 \times 10 / 100 - 18] \div (100 - 62.5) \\ &= 346.5 \end{aligned}$$

则醇酸树脂的配方为(单位 g):

豆油	346.5	苯酐	148.0
季戊四醇	77.9(70.8+7.1)		

$$r = 2.200 \div 2 = 1.10$$

$$K = m_0 / e_A = 3.127 \div 3.183 = 0.981$$

配 方 解 析

成 分	加料量/kg	e_A	e_B	m_0	树脂成分/%
豆 油	346.5	1.183	—	1.183	62.5
甘油(油内)	—	—	1.183	0.394	—
季戊四醇(工业品)	77.9	—	2.200	0.550	14.05

续表

成 分	加料量/kg	e_A	e_B	m_0	树脂成分/%
苯 酐	148.0	2.000	—	1.000	26.75
总 计	572.4	3.183	3.383	3.127	103.30
理论出水量	18.0	—	—	—	3.3
醇酸树脂的得量	554.4	—	—	—	100.0

注：表中 e_A 表示酸的物质的量； e_B 表示醇的物质的量； m_0 表示分子总数。

也可以通过 K 值计算多元醇的过量数，将醇酸树脂的配方计算出来。

设 e_{A1} 表示油的物质的量；

e_{A2} 表示苯酐的物质的量；

r 表示多元醇量对苯酐量的过量比值；

x 表示多元醇的官能度。

$$K = [e_{A1} + e_{A2}/2 + e_{A1}/3 + re_{A2}/x] / (e_{A1} + e_{A2})$$

$$r = [K(e_{A1} + e_{A2}) - e_{A1} - e_{A2}/2 - e_{A1}/3] \cdot x / e_{A2}$$

如每次配方苯酐用量都是2摩尔为基础，则 e_{A2} 为2。则：

$$r = [e_{A1}(K - 4/3) + 2K - 1] \cdot x / 2 \quad (1)$$

如多元醇为甘油， $K=1$ ， $x=3$

$$\text{则} \quad r = 3/2 - e_{A1}/2 \quad (2)$$

如多元醇为季戊四醇， $K=1$ ， $x=4$

$$r = 2 - 2e_{A1}/3 \quad (3)$$

例 拟定一个55%油度亚麻油醇酸树脂的配方。 K 值为1，多元醇用甘油。

解 按式(2) $r = 3/2 - e_{A1}/2$

$$\text{油度}/100 = 293e_{A1} / [130 + 293e_{A1} + r \times 2 \times 31]$$

$$0.55 = 293e_{A1} / [130 + 293e_{A1} + (3/2 - e_{A1}/2) \times 2 \times 31]$$

$$e_{A1} = 0.824$$

醇酸树脂配方为：亚麻油 $0.824 \times 293 = 241.40$

甘油 $(3 - 0.824) \times 31 = 67.50$

苯酐 $2 \times 74 = 148.00$

配 方 解 析

成 分	加 料 量/kg	e_A	e_B	m_0	树 脂 成 分/%
亚 麻 油	241.4	0.824	—	0.824	55.00
甘油(油内)	—	—	0.824	0.275	—
甘 油	67.5	—	2.176	0.725	15.37
苯 酐	148.0	2.000	—	1.000	33.73
总 计	456.9	2.824	3.000	2.824	104.10
理论出水量	18.0	—	—	—	4.10
醇酸树脂得量	438.9	—	—	—	100.00

$$r = 2.176/2 = 1.088$$

$$K = m_0/e_{A1} = 2.824/2.824 = 1$$

计算所得的配方也必须通过试验反复修订,才能取得较好的适于生产的配方。

4. 醇酸树脂涂料的常用品种

涂料用合成树脂中,醇酸树脂的产量最大、品种最多、用途最广,约占世界涂料用合成树脂总产量的15%左右。我国醇酸树脂涂料产量约占涂料总量的25%左右,已从国外引进了若干套年产4500吨的装置。

(1) 醇酸树脂清漆 醇酸树脂清漆是由中或长油度醇酸树脂溶于适当的溶剂(如二甲苯),加有催干剂(如金属钴、锌、钙、锰、铅的环烷酸盐),经过净化而得。醇酸树脂清漆干燥很快,漆膜光亮坚硬,耐磨性、耐油性较好,但因分子中还有残留的羟基和羧基,所以耐水性不如酚醛树脂桐油清漆。主要用作家具漆及作色漆的罩光,也可用作一般性的电绝缘漆。

(2) 醇酸树脂色漆 醇酸树脂色漆中产量最大的是中油度醇酸树脂磁漆,它具有干燥快、光泽好、附着力强、漆膜坚硬、耐油耐候性好等优点,可在常温下干燥,也可烘干。主要用于机械部件、卡车、农机、钢铁设备等,户内外使用都可以,比较适用于喷涂。

铁红醇酸树脂底漆是最常用的一种漆,在钢铁物件涂漆时作底漆用,干燥快、附着力好,因而可以作硝基纤维素漆等挥发性漆的底漆。

用长油度干性醇酸树脂制成有代表性的外用漆是桥梁面漆。其最大特点是耐候性优良;缺点是光泽不强。长油度树脂有较好的刷涂性,适用于毛刷施工。

配方:醇酸有光色漆

树脂	60.0	干燥剂	2.9
钛白粉	27.0	松香水	10

5. 改性醇酸树脂

除去油改性的醇酸树脂外,还可以采用不同的多元酸、多元醇和其他树脂或单体改性醇酸树脂。

(1) 用季戊四醇代替甘油 由于其活性大,一般用于制长油度树脂,其涂刷性、干燥、抗水、耐候、保色等性能均优于甘油醇酸树脂。如果季戊四醇和乙二醇配合,当摩尔比为1:1时,其平均官能度为3,与甘油相同,可以代替甘油制短油度的树脂,性能较甘油制造的好。而季戊四醇醇酸树脂的生产工艺简单。

用三羟甲基丙烷代替甘油制成的醇酸树脂烘漆,烘干所需时间短,漆膜硬度大,耐碱性较好,漆膜的保色、保光性较好,耐烘烤性能也好。

(2) 用多元酸改性 如果用己二酸或癸二酸代替苯酐,制得的醇酸树脂特别软,只能作增塑剂用;用顺酐来代替苯酐,生成的树脂粘度大、颜色浅;用含氯二元酸来代替苯酐,制得的醇酸树脂耐燃性好;用十一烯酸改性制得的树脂色浅不易泛黄;用间苯二甲酸代替苯酐,生成的醇酸树脂干燥速率有改进,耐热性能也更优越。

(3) 其他改性醇酸树脂 在醇酸树脂中,除脂肪酸、多元醇、苯酐外,还可以另外加入其他合成树脂或单体进行改性,改性后醇酸树脂的性能与应用范围见表4-7。

6. 醇酸树脂合成工艺实例

醇酸树脂主要是利用脂肪酸、多元醇和多元酸之间的酯化反应制备的。根据使用原料的不同,醇酸树脂的合成可分为醇解法、酸解法和脂肪酸法三种;若从工艺过程上区分,则又可分为溶剂法和熔融法。醇解法的工艺简单,操作平稳易控制,原料对设备的腐蚀少,生产成本也较

低,而溶剂法在提高酯化速度、降低反应温度和改善产品质量等方面均优于熔融法。因此,目前在醇酸树脂的工业生产中,仍以醇解法和溶剂法为主。溶剂法和熔融法的生产工艺比较见表4-8。

表 4-7 醇酸树脂改性效果

改性树脂单体	优 点	缺 点	应用范围
松香与松香甘油酯	价廉,干燥快,涂刷性较好,有较好的硬度和抗磨性和附着力	易变黄,室外耐候性较差,日久易变脆	制造室内用的快干磁漆
酚醛树脂	有较好的硬度、耐水性、抗溶剂性,耐碱性较高	易泛黄,贮存性差,室外暴晒有粉化现象	制造耐水性好的绝缘漆
苯乙烯、甲基苯乙烯	干燥快、色泽浅,光亮硬度高	抗溶剂性差,多层涂刷要咬底	制造快干机械用磁漆
甲基丙烯酸酯、丙烯酸酯	改进保光性、保色性、耐化学性、耐热固性丙烯酸酯可改善泛黄	稳定性、耐室外大气性中等	制车辆漆、仪表仪器漆
有机硅	改进耐热性,耐高温震动性,能阻止粉化,减少磨耗,室外耐候性大大提高	价格高,漆膜在高温下烘烤才能有良好性能	制耐高温漆,桥梁漆,铝粉漆
环氧树脂	硬度好,耐碱性,耐溶剂性,耐洗擦性好,附着力好	颜色较深,泛黄,在室外会早期粉化、价格高	制船舶漆,甲板漆,化工防腐漆
对叔丁基苯甲酸、苯甲酸	可控制树脂对稀后胶化,干燥快,硬度高,改进光泽、颜色和耐化学性	溶解性差,柔韧性差	制交通车辆用漆,金属快干底漆
氨基树脂	保光、保色性好,硬度高,易热固化,耐热性提高	柔韧性差,常温下只能表干,不能固化	制氨基烘漆
异氰酸酯	耐磨、耐水,附着力强,干燥快	易泛黄,耐候性差	木器家具漆
硝化棉及其他纤维素	快干,耐汽油,可打磨抛光	固分低,柔韧性低	作汽车喷漆改进剂
聚酰胺树脂	有触变性,静止时呈胶冻状	泛黄,价贵	制触变性醇酸漆

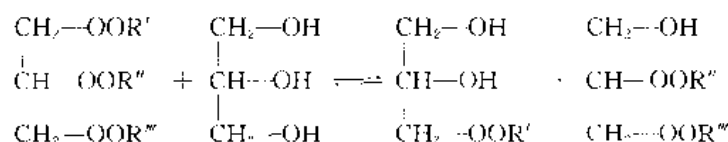
表 4-8 溶剂法和熔融法的生产工艺比较

方 法	项 目				
	酯化速度	反应温度	劳动强度	环境保护	树脂质量
溶剂法	快	低	低	好	好
熔融法	慢	高	高	差	较差

通过比较可以看出,溶剂法优点较突出。因此目前多采用溶剂法生产醇酸树脂。其装置见图4-1。工艺过程见图4-2。

在整个生产过程中,有醇解、酯化两个反应步骤。醇解是制造醇酸树脂过程的一个极端重要的步骤,它是影响醇酸树脂分子量分布与结构的关键。醇解的目的是制成甘油的不完全脂肪酸酯,特别重要的是甘油一酯。

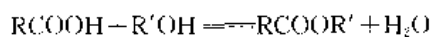
油(甘油三酯)与甘油在200~250℃及催化剂存在下,将发生再分解作用。



油与甘油在低温下不能醇解。碱性催化剂 (NaOH、 Na_2CO_3 、LiOH、CaO、PbO) 可使醇解易于进行。油必须精制, 特别是要经过碱漂, 借以除去蛋白质、磷脂等杂质, 以免影响催化作用。

醇酸树脂大分子是由简单的酯化反应而逐步生成的, 酯化反应时有水生成。酯化反应的速度取决于酯化反应生成的水引出反应体系的速度。另外还可用催化剂提高酯化速度。

(1) 酯化催化剂 对于酯化反应:



许多研究证实, 无催化剂存在时, 酯化缩聚反应是二级反应。

$$r = k \cdot [\text{COOH}]^2 \cdot [\text{OH}]$$

在等分子时, $[\text{COOH}] = [\text{OH}] = [\text{M}]$

则

$$r = k \cdot [\text{M}]^3$$

在有催化剂存在时是二级反应。

$$r = k \cdot [\text{COOH}] \cdot [\text{OH}] [\text{催化剂}] = k' \cdot [\text{M}]^2$$

在反应后期, 单体浓度大大降低, 反应速度也将降低。但是从上面分析看出, 有催化剂存在时, 反应后期的速度要快一些。从实验中得知, 一般酯化初期速度较快, 当反应程度达到80%~85%时, 反应速度减慢。

采用固体酸506催化酯化反应, 可以降低酯化温度20~40℃, 缩短酯化时间1/3以上, 分子量分布窄。

目前, 国外有在常温下合成高固体醇酸涂料用的模型树脂的报道, 这对于采用高温炼制工艺已经60多年的醇酸树脂来说, 无疑是一个带突破性的尝试。但这一研究离工业化尚有一段很大的距离。

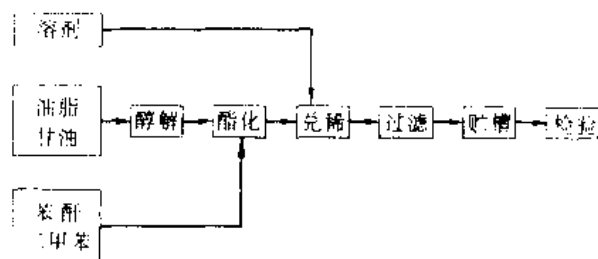


图 4-2 溶剂法生产醇酸树脂工艺流程

醇酸树脂生产装置, 对冷凝回流系统比较重视, 如控制合适的冷凝器尾温、分水器的高径比适当增大, 使水和二甲苯尽可能分离好。这些改进只是让二甲苯尽可能地少带水, 但不能达到使回流二甲苯完全不含水。

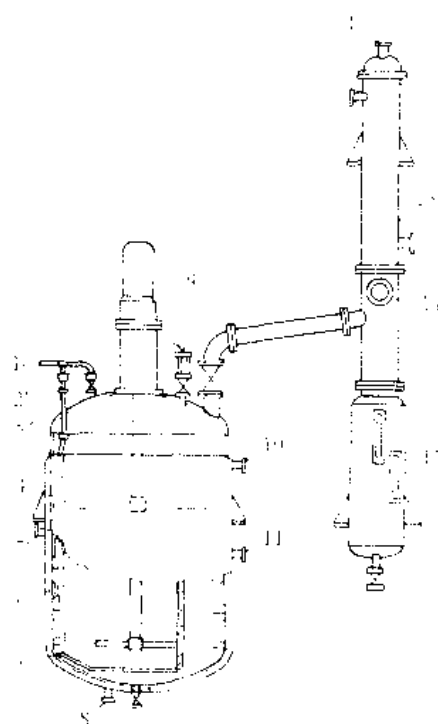


图 4-1 溶剂法生产装置

- 1—惰性气体入口; 2—外套; 3—分布器;
- 4—消泡器; 5, 8—道氏热载体出口; 6—折流板;
- 7—搅拌器; 9—取样装置; 10, 11—道氏热载体入口;
- 12—放空口; 13—列管换热器; 14—视镜;
- 15—分离器 and 回收器

(2) 酯化反应回流系统的改进 溶剂法一般采用二甲苯与水共沸法蒸出反应生成的水, 水和二甲苯蒸气经冷凝后进入分离器, 水排出体系外, 二甲苯返回反应釜, 循环使用。如果二甲苯和水分离不好, 二甲苯夹带少量的水回到反应釜内, 将使酯化时间延长, 树脂的透明度差。一些较先进的

德国 RHE Handel 工程公司在1983年设计了用电子计算机控制和操作的醇酸树脂合成装置,共沸蒸出和回流系统是首创。该流程由一台 6.3m^3 反应釜和一台 12.5m^3 反应釜与 35m^3 罐两套装置组成,年产醇酸树脂7000t左右。该装置还可多设一个二甲苯贮槽连接计量泵,酯化初期保证完全不含水的二甲苯回流。该流程中的共沸蒸出和回流装置与国内装置以及大多数国家常用的醇酸树脂生成装置是不同的,用填料塔代替通常的蒸出管,分水后的溶剂不直接回流入反应釜中,而是用循环泵打入填料塔顶部,回流液与釜内蒸出的共沸物蒸汽在填料塔内进行良好的传热传质,使共沸物蒸汽中夹带的低分子多元醇、脂肪酸冷却流回反应釜,以减少低分子反应物的损失。进入反应釜的冷溶剂在填料塔内被初步加热,进入反应釜后不致使反应物温度波动过大,减少热量的消耗。

这套装置可以保证二甲苯和水迅速蒸出,经冷凝后在分水器内可充分分离(酯化开始时可向反应釜内补充新鲜二甲苯),整个酯化过程中流入反应釜的二甲苯基本上不会带水。这样可以缩短酯化时间,树脂透明度提高,树脂分子量分布要窄一些,改进了树脂的性能。

由于使用填料塔代替蒸出管,避免了酯化聚合过程中低沸点反应物的损失,保证配方实现,从而保证了树脂的质量。

这套装置还有一些优点:①由于使用填料塔,反应釜性能提高,除生产醇酸树脂外,还可生产其他缩聚型树脂;②填料塔有恒量的热溶剂回流,可以防止集聚污垢。

改进的流程如图4-3。

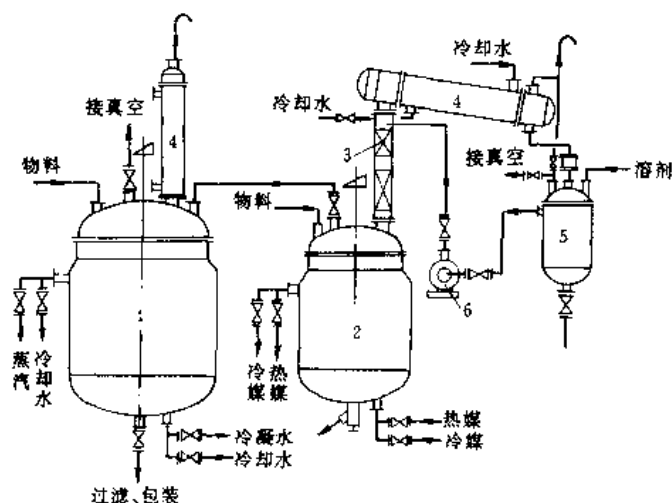


图 4-3 改进的生产醇酸树脂工艺流程图

1—兑稀釜;2—合成反应釜;3—填料塔;4—冷凝器;5—分水器;6—回流泵

4.4.2. 丙烯酸树脂涂料

丙烯酸树脂涂料是由丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯的聚合物制成的涂料,这类产品的原料是石油化工生产的,价格低廉,资源丰富。为了改进性能和降低成本,往往还采用一定比例的烯烃单体与之共聚,如丙烯腈、丙烯酰胺、醋酸乙烯、苯乙烯等。不同共聚物具有各自的特点,所以,可以根据产品的要求,制造出各种型号的涂料品种。它们有很多共同的特点:

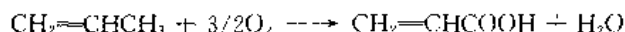
- (1) 具有优良的色泽,可制成透明度极好的水白色清漆和纯白的白磁漆;
- (2) 耐光耐候性好,耐紫外线照射不分解或变黄;
- (3) 保光、保色,能长期保持原有色泽;

- (4) 耐热性好;
- (5) 可耐一般酸、碱、醇和油脂等;
- (6) 可制成中性涂料,调入铜粉、铝粉,则具有金银一样光耀夺目的色泽,不会变暗;
- (7) 长期贮存不变质。

丙烯酸酯涂料由于性能优良,已广泛用于汽车装饰和维修、家用电器、钢制家具、铝制品、卷材、机械、仪表电器、建筑、木材、造纸、粘合剂和皮革等生产领域,应用面广,是一种比较新的优质涂料。

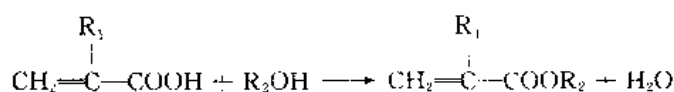
1. 丙烯酸单体

由联碳公司开发的丙烯氧化合成丙烯酸工艺,是目前各国合成丙烯酸的主要方法。



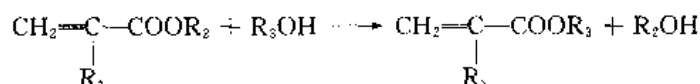
此外,还可直接酯化法和酯交换法合成各种丙烯酸酯单体。

(1) 直接法



式中, R_1 为 H 或 $-\text{CH}_3$; R_2 为烷基。

(2) 酯交换法



式中, R_1 为 H 或 $-\text{CH}_3$; R_2 为烷基; R_3 为比 R_2 碳数更多的烷基。

为了保证聚合反应的正常进行,烯类单体必须达到一定的纯度。除了用仪器分析测量各单体中的杂质含量外,还可利用各项物理常数来鉴别单体纯度的高低。

在贮存过程中,丙烯酸单体在光、热和混入的水分以及铁作用下,极易发生聚合反应。为了防止单体在运输和贮存过程中聚合,常添加阻聚剂。

2. 热塑性丙烯酸酯树脂漆

热塑性丙烯酸酯漆是依靠溶剂挥发干燥成膜。漆的组分除丙烯酸酯外,还有溶剂,以及其他助剂,有时也和其他能互相混容的树脂拼用以改性。因此,热塑性树脂作为成膜物质,其玻璃化温度 T_g 应尽量低些,但又不能低到使树脂结成块或胶凝。它的性质取决于所采用的单体、单体配比和分子量及其分布。由于树脂本身不再交联,因此用它制成的漆若不采用接枝共聚或互穿网络聚合,其性能如附着力、 T_g 、柔韧性、抗冲击力、耐腐蚀性、耐热性和电性能等就不如热固性树脂。

一般,分子量大的树脂物理机械及化学性能好,但高分子量树脂在溶剂中溶解性能差、粘度高,喷漆施工中易出现“拉丝”现象。所以,一般漆用丙烯酸树脂的分子量都不是太高。这类树脂的主要优点是:水白色透明、有极好的耐水和耐紫外线等性能。因此早先用它作为轿车的面漆和修补漆,近来也用作外墙涂料的耐光装饰漆。另一主要用途是作为水泥混凝土屋顶和地面的密封材料和用作塑料、塑料膜及金属箔的涂装。

(1) 丙烯酸树脂清漆 以丙烯酸树脂作主要成膜物质,加入适当的其他树脂和助剂。可根据用户需要来配制。如航空工业使用丙烯酸树脂漆要求高耐光性和耐候性;皮革制品则需要优良的柔韧性。加入增塑剂可提高漆膜柔韧性及附着力,加入少量硝化棉可改善漆膜耐油性和硬度。

热塑性丙烯酸树脂清漆具有干燥快(1h 可干)、漆膜无色透明,耐水性强于醇酸清漆。在户

外使用耐光、耐候性也比一般季戊四醇醇酸清漆好。但由于是热塑性树脂,耐热性差,易受热发粘。同时不易制成高固含量的涂料,喷涂时溶剂消耗量大。

配方:热塑性丙烯酸清漆(质量分率)

丙烯酸共聚物(固体分50%)	65	甲苯	16
邻苯二甲酸丁苄酯	3	甲乙酮	16

(2) 丙烯酸树脂磁漆 由丙烯酸树脂加入溶剂、助剂与颜料碾磨可制成磁漆。高速电气列车应用丙烯酸磁漆,比醇酸磁漆检修间隔大、污染小、耐碱性好,并且干燥迅速。

配方:丙烯酸磁漆(质量比)

丙烯酸树脂	1	磷酸三甲酚	0.016
三聚氰胺甲醛树脂	0.125	钛白粉	0.44
苯二甲酸二丁酯	0.016	溶剂	4.70

(3) 底漆 丙烯酸底漆常温干燥、附着力好、特别适合于各种挥发性漆(如硝基漆)配套做底漆。丙烯酸底漆对金属底材附着力好,尤其是浸水后仍能保持良好的附着力,这是它突出的优点。一般常温干燥,但经过100~120℃烘干后,其性能可进一步提高。

3. 热固性丙烯酸树脂漆

热固性丙烯酸树脂涂料在树脂溶液的溶剂挥发后,通过加热(即烘烤),或与其他官能团(如异氰酸酯)反应固化成膜。这类树脂的分子链上必须含有能进一步反应而使分子链节增长的官能团。因此,在未成膜前树脂的分子量可低一些,而固体分则可高一些。

这类树脂有两类,其中一类是需要在一定温度下加热(有时还需加催化剂),使侧链活性官能团之间发生交联反应,形成网状结构;另一类是则必须加入交联剂才能使之固化。交联剂可以在制漆时加入,也可在施工应用前加入(双组分包装)。

除交联剂外,热固性丙烯酸树脂中还要加入溶剂、颜料、增塑剂等,根据不同的用途而有不同的配方。

配方:轿车漆(质量分率)

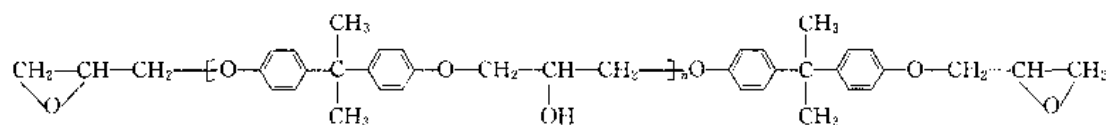
含羟基丙烯酸树脂	59.6	甲基硅油(0.1%二甲苯溶液)	3.0
丙烯酸树脂黑漆片	15.5	低醚化度三聚氰胺甲醛树脂(60%)	24.8

140℃烘烤1h,固化。

4.4.3. 环氧树脂涂料

30年代发明了环氧树脂的合成方法,40年代环氧树脂的应用得到推广。随后瑞士的汽巴公司、美国的壳牌公司相继投入正式生产。此后,发展速度很快。环氧树脂赋予涂料以优良的性能和应用方式上的广泛性,使得在涂料方面的应用日益发展。其增长速度仅次于醇酸树脂漆和氨基树脂漆,广泛用于汽车、造船、化工、电子、航空航天、材料等工业部门。

环氧树脂是含有环氧基团($\text{--CH--CH}_2\text{--}$)的高分子聚合物。主要是由环氧氯丙烷和双酚A合成的,其分子量一般在350~4000之间。其结构如下:



环氧树脂本身是热塑性的,要用环氧树脂制成有用的涂料,就必须将环氧树脂与固化剂或

植物油脂肪酸进行反应,交联而成网状的大分子,才能显示出各种优良的性能。即

(1) 环氧树脂分子中苯环上的羟基能形成醚键,漆膜保色性、耐化学品及溶剂性能都好;另外,分子结构中还有脂肪族的羟基,与碱不起作用,因而耐碱性也好。

(2) 漆膜具有优良的附着力,特别是对金属表面的附着力更强。这是因为环氧树脂分子中含有脂肪族羟基、醚基和很活泼的环氧基,由于羟基和醚基的极性使环氧树脂分子和相邻表面之间产生引力,而且环氧基和含活泼氢的金属表面形成化学键,所以大大提高了其附着力。漆膜耐化学腐蚀性也好。

(3) 环氧树脂涂料有较好的热稳定性和电绝缘性能。

环氧树脂涂料也存在着不足之处。

(1) 户外耐候性差,漆膜易粉化、失光,漆膜丰满度不好。因此,不宜作为高质量的户外用漆和高装饰性用漆。

(2) 环氧树脂结构中有羟基,制漆时处理不当时,漆膜耐水性不好。

(3) 环氧树脂涂料有的是双组分的,制造和使用都不方便。

1. 环氧树脂的分类

环氧树脂涂料是合成树脂涂料的四大支柱之一,其分类方法有多种。涂料工业中,较常用的是以用途和涂料状态来分类。

(1) 以用途分类 按用途可分为建筑涂料、汽车涂料、舰船涂料、木器涂料、机器涂料、标志涂料、防腐涂料、耐热涂料、防火涂料、示温涂料等。

(2) 以涂料状态分类 按状态可分为溶剂型涂料、无溶剂涂料(液态或固态)、水性(水乳化型和水溶型)涂料。

2. 环氧树脂涂料

(1) 胺固化环氧树脂涂料 胺固化环氧树脂涂料是在常温下进行固化的。固化剂主要是多元胺、胺加成物和聚酰胺树脂。由于环氧基团和固化剂的活泼氢原子交联而达到固化。

①多元胺固化环氧树脂涂料 这类环氧树脂涂料是双组分包装,施工前现配,使用期很短。漆膜附着力、柔韧性和硬度好。完全固化后的漆膜对脂肪烃溶剂、稀酸、碱和盐有很好的抗性。环氧树脂选用分子量在900左右。分子量在1400以上时,环氧值较低,交联较少,固化后漆膜太软;分子量在500以下时,漆膜太脆,配漆后使用期太短,不太方便。固化剂采用乙二胺、己二胺、二亚乙基三胺等。

②胺加成物固化环氧树脂涂料 由于多元胺的毒性、刺激性和臭味,以及当其配制量不准确时可能造成性能下降等原因,目前常用改性的多元胺加成物作固化剂。如采用环氧树脂和过量的乙二胺反应制得的加成物来代替多元胺,消除了臭味,也避免了漆膜泛白现象。

③聚酰胺固化环氧树脂涂料 低分子聚酰胺是由植物油的不饱和酸二聚体或三聚体与多元胺缩聚而成。由于其分子内含有活泼的氨基,可与环氧基反应而交联成网状结构。聚酰胺基有较长的碳链和极性基团,具有很好的弹性和附着力。因此,除了起固化剂作用外,也是一个良好的增韧剂,而且对提高耐候性和施工性能也有好处。

常用的环氧树脂分子量在900左右,采用酮类、芳烃类和醇类混合溶剂,它与环氧树脂有良好的相溶性,对颜料也有较好的润湿性。

聚酰胺作固化剂的固化速度较胺固化慢几倍,而且用量配比也不象胺固化严格,因而使用上要方便得多。

(2) 合成树脂固化的环氧树脂涂料 许多有活性基团的合成树脂,它们本身都可以用作

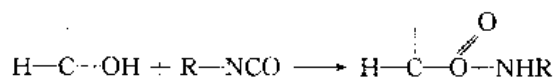
涂料的主要成膜物质,如酚醛树脂、聚酯树脂等,当它们与环氧树脂配合,经过高温烘烤(约150~200℃),可以交联成优良的涂膜。

①酚醛树脂固化环氧树脂涂料 一般采用分子量为2900~4000的环氧树脂,由于其含羟基较多,与酚醛树脂的羟基固化反应较快;同时分子量大的环氧树脂分子链长,漆膜的弹性好。这类树脂漆是环氧树脂漆中耐腐蚀性最好的品种之一,具有优良的耐酸碱、耐溶剂、耐热性能,但漆膜颜色深,不能作浅色漆。酚醛树脂可以用丁醇来醚化二酚基丙烷甲醛树脂,它与环氧树脂(分子量2900)并用时,可以得到机械强度高和耐化学品性能优良的涂料,贮藏稳定性也好。

②氨基树脂固化环氧树脂涂料 这类树脂漆颜色浅、光泽强、柔韧性好、耐化学品性能也好,适用于涂装医疗器械、仪器设备,以及用作罐头漆等。

③环氧-氨基-醇酸漆 这类树脂漆是采用不干性短油度醇酸树脂和环氧树脂、氨基树脂相混溶而交联固化的,具有更好的附着力、柔韧性和耐化学品性,可作底漆和防腐漆用。常用的环氧树脂分子量为900。

④多异氰酸酯固化的环氧树脂漆 高分子量(1400以上)环氧树脂的仲羟基和多异氰酸酯进行的交联反应,在室温下即可进行,生成聚氨基甲酸酯。因此可以制成常温干燥型涂料。干燥的涂膜具有优越的耐水性、耐溶剂性、耐化学品性和柔韧性,用于涂装水下设备或化工设备等。其反应如下:



异氰酸酯固化环氧树脂涂料一般是双组分的:环氧树脂、溶剂(色漆应加颜料)为一组分,多异氰酸酯为另一组分。固化剂一般用多异氰酸酯和多元醇的加成物,如果使用封闭型的聚异氰酸酯为固化剂,就可得到贮存性稳定的涂料。但这种涂料必须烘干,才能使漆膜交联固化。所有溶剂中不能含水,配制时 $-\text{NCO}:-\text{OH}$ 约0.7~1.1。

(3) 酯化型环氧树脂涂料 又称环氧酯漆,它是将植物油脂肪酸与环氧树脂经酯化反应,生成环氧酯。以无机碱或有机碱做催化剂,反应可加速进行。

环氧树脂可当作多元醇来看,一个环氧基相当于两个羟基,可与两个分子单元酸(即一个羧基)反应生成酯和水。常用的酸有不饱和酸(如桐油酸、亚油酸、脱水蓖麻油酸等)、饱和酸(如蓖麻油酸等)、酸酐(如顺酐等)。用不同品种的不同配比反应可以制得不同性能的环氧酯漆品种。环氧酯漆可溶于廉价的烃类溶剂中,因而成本较低,可以制成清漆、磁漆、底漆和腻子等。环氧酯漆用途很广泛,是目前环氧树脂涂料中生产量和用量较大的一种。

环氧树脂采用分子量较大的品种,其分子量多在1500左右,也有采用900~1000的,酯化后多用于制造水溶性电泳漆。酯化后的涂料性质和脂肪酸的性质、配比、酯化工艺以及环氧树脂品种有直接关系。酯化后的环氧涂料和醇酸树脂涂料一样,附着力强、韧性好,耐碱性因酯键存在而稍差,耐腐蚀性不如未酯化的涂膜。但成本低、抗粉化性能有改善。这类漆可在常温下干燥,也可烘干。

3. 环氧树脂的合成

工业生产环氧树脂可根据分子量分为三类:高分子量、中分子量和低分子量的环氧树脂。低分子量环氧树脂在室温下是液体,而高分子量的环氧树脂在室温下是固体。由于分子量大小及分子量的分布不同,必须采用不同的生产方法。低分子量的树脂多采用两步加碱法生

产,它可以最大限度地避免环氧氯丙烷的水解。中分子量环氧树脂多采用一步加碱法直接合成。高分子量环氧树脂可采用一步加碱法生产,也可采用两步加碱法生产。

现以低分子量环氧树脂为例,阐述环氧树脂的生产工艺。

原料配比如下:

双酚 A 502 kg (2.2 kmol)
环氧氯丙烷 560 kg (6.0 kmol)

液碱(30%) 711 kg (5.3 kmol)

该类树脂的生产工艺流程见图4-4。

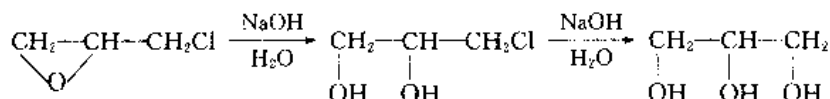
在带有搅拌装置的反应釜内加入双酚 A 和环氧氯丙烷,升温至 70℃,保温 30min,使其溶解。然后冷却至 50℃,在 50~55℃下滴加第一份碱,约 4h 加完,并在 55~60℃下保温 4h。然后在减压下回收未反应的环氧氯丙烷。再将溶液冷却至 65℃以下,加入苯的同时在 1h 内加入第二份碱,并于 56~70℃反应 3h。冷却后将溶液放入分离器,用热水洗涤,分出水层,至苯溶液透明为止。静置 3h 后将该溶液送入精制釜,先常压后减压蒸出苯,即得树脂成品。影响环氧树脂生产的主要因素有以下几个方面。

(1) 原料的配比 根据环氧树脂的分子结构,环氧氯丙烷和双酚 A 的理论配比应为 $(n+2)/(n+1)$,但在实际生产时,需使用过量的环氧氯丙烷。欲合成 $n=0$ 的树脂,则两者的分子比应为 10:1。随着聚合度的增加,两种单体的比例逐渐趋近理论值。

(2) 反应温度和反应时间 反应温度升高,反应速度加快。低温有利于低分子量树脂的合成;但低温下反应时间较长,设备利用率下降。通常低分子量环氧树脂在 50~55℃下合成,而高分子量环氧树脂在 85~90℃下合成。

(3) 碱的用量、浓度和投料方式 氢氧化钠水溶液的浓度以 10%~30% 为宜。在浓碱介质中,环氧氯丙烷的活性增大,脱氯化氢的反应较迅速、完全,所形成的树脂的分子量较低;但副反应增加,收率下降。一般来说,在合成低分子量树脂时用浓度为 30% 的碱液;而合成高分子量树脂时用浓度为 10%~20% 的碱液。

在碱性条件下,环氧氯丙烷易发生水解:



为了提高环氧氯丙烷的回收率,常分两次投入碱液。当第一次投入碱液后,主要发生加成反应和部分闭环反应。由于这时的氯醇基含量较高,过量的环氧氯丙烷水解几率低,故当树脂的分子链基本形成后,可立即回收环氧氯丙烷,而第二次加碱主要发生 α -氯醇基团的闭环反应。

该树脂漆膜性能良好,附着力、耐候性均好,是目前环氧树脂漆中产量较大的品种。

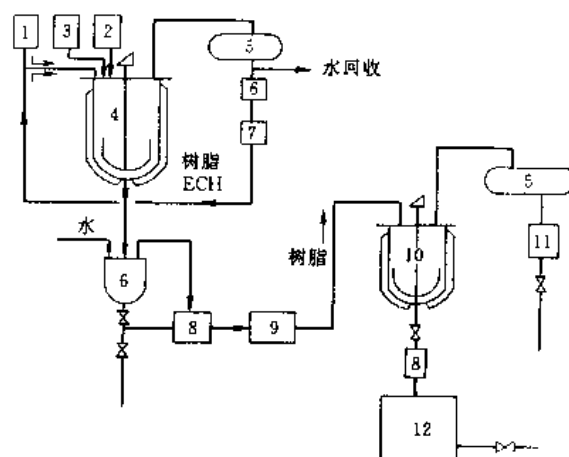
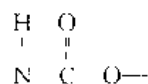


图 4-4 低分子量环氧树脂生产流程

- 1—环氧氯丙烷贮槽;2—氢氧化钠贮槽;3—二酚基丙烷贮槽;
4—反应釜;5—冷凝器;6—分离器;7—环氧氯丙烷回收器;
8—过滤器;9—湿树脂贮槽;10—精制釜;
11—溶剂回收器;12—树脂贮槽

4.4.4. 聚氨酯涂料

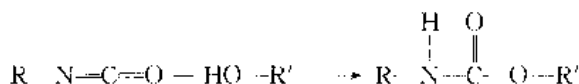
聚氨酯涂料即聚氨基甲酸酯涂料,是指在其涂膜中含有相当数量的氨基键



的涂料。聚氨酯中除了氨基键之外,还有许多酯键、醚键、脲键、脲基甲酸酯键、三聚异氰酸酯键或油脂的不饱和双键等。然而在习惯上仍总称为聚氨酯涂料。

1. 聚氨酯涂料的主要配方

聚氨酯树脂不象丙烯酸酯那样,是由丙烯酸酯单体聚合而成,聚氨酯树脂并非由氨基甲酸酯单体聚合而成,而是由多异氰酸酯(主要是二异氰酸酯)与多元醇反应而成。而且它们之间结合形成高聚物的过程,既不是缩合,也不是聚合。而是介于两者之间,称之为逐步聚合或加成聚合。在此反应中,一个分子中的活性氢转移到另一个分子中去。在反应过程中没有副产物。



(1) 异氰酸酯 异氰酸酯的化学性质活泼、含有一个或多个异氰酸酯基,能与含活泼氢的化合物反应。常用的异氰酸酯有芳香族的甲苯二异氰酸酯(简称 TDI)、二苯基甲烷二异氰酸酯(简称 MDI)等,脂肪族的六亚甲基二异氰酸酯(HDI)、三聚酸二异氰酸酯(DDI)等。

(2) 含羟基化合物 作为聚氨酯涂料的含羟基组分有:聚酯、聚醚、环氧树脂、蓖麻油及其加工产品(氧化聚合油、甘油醇解物)、以及含羟基的热塑性高聚物(如含有 β -羟基的聚丙烯酸树脂等)。应该指出,小分子的多元醇只可作为制造预聚物或加成物的原料,而不能单独成为聚氨酯双组分涂料中的乙组分。因为小分子醇是水溶性物质,不能与异氰酸酯甲组分混合;其次,吸水性大易在成膜时使漆膜发白,而且分子太小,结膜时间太长,即使结膜,内应力也大。

2. 聚氨酯涂料的种类

聚氨酯涂料的分类是根据成膜物质聚氨酯的化学组成与固化机理不同而分的,生产上有单包装和多包装两种。

(1) 聚氨酯改性油漆 此涂料又称氨基酯油。先将干性油与多元醇进行酯交换,再与二异氰酸酯反应。它的干燥是在空气中通过双键氧化而进行的。此漆干燥快。由于酰胺基的存在而增加了其耐磨、耐碱和耐油性,适合于室内、木材、水泥的表面涂覆,但流平性差、易泛黄、色漆易粉化。

(2) 羟基固化型聚氨酯涂料 一般为双组分涂料,甲组分含有异氰酸酯基,乙组分一般含有羟基。使用时将甲乙两组分混合、涂布,使异氰酸酯基与羟基反应,形成聚氨酯高聚物。可分为清漆、磁漆和底漆。它是聚氨酯涂料中品种最多的一种。可用于制造从柔软到坚硬、具有光亮涂膜的涂料。用于金属、水泥、木材及橡胶、皮革等。

(3) 封闭型聚氨酯涂料 封闭型聚氨酯涂料的成膜物质与前述的双组分羟基固化型聚氨酯涂料相似,是由多异氰酸酯及含羟基树脂两部分组成。所不同之处是多异氰酸酯被苯酚或其他含单官能团的活泼氢原子的物质所封闭,因此两部分可合装而不反应,成为单组分涂料。在加热时(150℃),苯酚挥发,氨基键裂解生成异氰酸酯,再与含羟基树脂反应成膜。

该涂料主要用作电绝缘漆,这是由其优良的绝缘性能、耐水性能、耐溶剂性能、机械性能,而且一般的电工材料均能耐烘烤所决定的。电绝缘漆中最卓有成效的是电磁线漆。近来也用于涂饰汽车等。

(4) 湿固化型聚氨酯涂料 此漆端基含有一个—NCO基的分子结构,能在湿度较大的空气中与水反应,生成脲键而固化成膜。它是一种使用方便的自干性涂料,涂膜坚韧、致密、耐磨、

耐腐蚀,并有良好的抗污染性,可用于原子反应堆临界区域的地面、墙壁和机械设备作保护层,可制成清漆和色漆。但干燥速率受空气中湿度影响,对寒冬气候不适应,届时须加催干剂。

(5) 催化固化型聚氨酯涂料 这类涂料与湿固化型涂料的结构基本相似,差别之处是利用催干剂作用而使预聚物的 NCO 基与空气中的水分子作用而固化成膜。其膜干燥快,附着力、耐磨、耐水和光泽都好。可用于木材、混凝土等。品种多为清漆。

3. 聚氨酯涂料的性能特点

30年代后期,德国继美国之后制成了尼龙纤维。经过大量系统的研究,1941年制成了聚氨酯纤维,但其性能赶不上尼龙,然而却发现聚氨酯可用于粘合剂、涂料等,尤其作为泡沫塑料使用,在50年代逐渐获得推广应用。

聚氨酯涂料有一系列的优点。

(1) 漆膜耐磨性特强,是各种涂料品种中最突出的,因而广泛用作地板漆、甲板漆、纱管漆等。

(2) 涂料中有些品种(如环氧、氯化橡胶等)保护功能好而装饰性差;有些品种(如硝基漆等)则装饰性好而保护性差。聚氨酯涂料不仅具有优异的保护性,而且兼具美观的装饰性。所以高级木器、钢琴、大型客机等多采用聚氨酯涂料。

(3) 涂膜附着力强,可象环氧一样,配成优良的粘合剂,因而涂膜对多种物面(木材、金属、玻璃、水泥、橡胶、某些塑料等)均有优异的附着力。

(4) 涂膜的弹性可根据需要而调节其成分配比,可以从极坚硬的调节到极柔软的弹性涂层。而一般涂料只能制成刚性涂层,而不能具有高弹性。

(5) 涂膜具有较全面的耐化学品性能,耐酸、碱、盐液、石油产品,因而可作化工厂的维护涂料、石油贮罐的内衬涂料等。

(6) 涂料能在高温下烘干,也能在低温下固化。在典型的常温固化涂料:环氧、聚氨酯、聚酯三类中,环氧和聚酯在 10°C 以下就难以固化,只有聚氨酯涂料在 0°C 也能正常固化。因此施工适应季节长。

(7) 聚氨酯涂料可制成耐 -40°C 低温的品种,也能制成耐高温绝缘涂料。涂料的耐高、低温性能可根据需要而调节。

(8) 聚氨酯涂料涂覆的电磁线,可以不刮漆在熔融的焊锡中自动上锡,特别适用于电讯器材和仪表的装配。这类电磁线浸水后绝缘性能下降很少。

(9) 可与其他许多树脂复配制漆。根据不同的需要制成许多新的品种。

由于具有上述优良性能,聚氨酯涂料在国防、基建、化工防腐、电气绝缘、木器涂料等各方面都得到广泛应用,产量日增,新品种相继出现,是极有发展前途的品种。但它也有一些缺点。

(1) 保光保色性差。由甲基二异氰酸酯为原料制成的聚氨酯涂料不耐日光,也不宜制浅色漆。

(2) 有毒性。异氰酸酯类对人体有害。芳香族异氰酸酯的毒性更大。

(3) 稳定性差。异氰酸酯十分活泼,对水分和潮气敏感,易吸潮,贮存过程中遇水则不稳定。

(4) 施工要求高。操作不慎易引起层间剥离、起小泡。有些品种是多包装的,施工麻烦。

4.4.5. 乙烯类树脂涂料

乙烯类树脂的原料来自石油化工,资源丰富而价格低廉,同时它有一系列优点:如耐候、耐腐蚀、耐水、电绝缘、防霉、不燃等。大部分乙烯类树脂涂料属挥发性涂料,具有自干的特点。因此其产量比例在涂料总产量中逐渐增加。

1. 氯醋共聚树脂涂料

聚氯乙烯的分子结构规整,链间缔合力极强,玻璃化温度高,溶解性差。用醋酸乙烯单体与之共聚,使聚合物的柔韧性增加,溶解度改善,同时保留聚氯乙烯的优点如不燃性、耐腐蚀性、坚韧耐磨等。主要用于化工厂防腐涂料、食品包装涂料、纸张涂料、织物涂料、塑料制品表面涂料、木器清漆、船舶及海洋设备涂料等。

2. 偏氯乙烯共聚树脂涂料

聚偏氯乙烯分子结构对称,其耐化学腐蚀性能非常好,但在有机溶剂中很难溶解。常用氯乙烯或丙烯腈与之共聚,制成防腐漆。氯偏共聚树脂可广泛用于与饮食有关(如饮水柜、食品包装容器、啤酒桶等)的涂料中。偏氯乙烯-丙烯腈共聚物的气体液体渗透性极低,适合于配制气密性要求高的纸制品和玻璃纸用的涂料。该树脂涂料最重要的用途是作海上运输石油的大型油船内部油舱涂料。

3. 聚乙烯醇缩醛树脂涂料

聚乙烯醇缩醛是聚乙烯醇衍生物中最重要的工业产品,在适当介质中(如水、醇、有机或无机酸等),聚乙烯醇与醛类缩合可制得聚乙烯醇缩醛树脂,由于它具有多种优良的性能,如硬度高、电绝缘性优良、耐寒性好、粘结性强、透明度佳等,而且主要原料可从石油化工大量制取,因此广泛地应用于涂料、合成纤维、粘合剂、安全玻璃夹层和绝缘材料等的生产中。

4. 氯化聚烯烃涂料

氯化聚烯烃树脂,包括氯化聚乙烯、氯化聚丙烯等,是利用石油化工副产的低分子量聚合物制成。由于它们具有各种优良的性能(化学防腐性、耐候性、电绝缘性和极高的起始光泽),可以作涂料的成膜物质。以氯化聚烯烃为基础可以生产出一系列不同用途的涂料,如外用漆、化学防腐漆、船舶漆和热带用三防漆等。

5. 过氯乙烯涂料

聚氯乙烯进一步氯化得到过氯乙烯,它保留了聚氯乙烯树脂的耐腐蚀、不延燃、电绝缘、防毒等优良性能,在很多溶剂中可以溶解成粘度低、浓度高的溶液,有利于生产涂料。这类涂料有很多优良性能,但不耐热,附着力差。

4.5. 涂料工业的发展趋势

1. 原料多样化

在涂料工业发展史上,以天然物质为原料的涂料经历了较长的生产历史。最早以天然矿物和色素用作原料,稍后以石油和松香、虫胶、大漆为基础的天然树脂(包括改性的天然树脂)制成油性涂料和天然树脂涂料。第二次世界大战以后,涂料用原料转而以煤化工产品为主。60年代后,转而以石油化工产品为主要原料。70年代初受石油危机的冲击,使人们认识到涂料原料来源应多渠道。

2. 涂料的生产应用自动化

生产设备趋向密闭化、管道化和自动化。电子计算机在配漆、合成树脂和涂料贮运中得到应用,生产及中间控制逐步走向半自动化和自动化,产品包装也逐步自动化。

施工应用从手工操作逐步向机械化、自动化发展。目前已发展了静电喷涂、电沉积法涂装、静电粉末涂装等,机器人在施工中开始应用。

3. 发展省溶剂、省资源、低污染的涂料

涂料中使用的溶剂成膜后挥发到大气中,既造成污染,又浪费了资源。节省溶剂是涂料节省资源、减少污染的重要措施。这样就促使水性涂料、高固体分涂料和粉末涂料加速发展。

思考题

1. 什么是涂料?涂料的作用是什么?涂料怎么分类?
2. 涂料的一般组成是什么?各组成成分的作用是什么?
3. 试述涂料的固化机理。
4. 什么是水性涂料?其优点是哪些?
5. 生产醇酸树脂的常用原料是什么?单元酸的作用是什么?
6. 丙烯酸树脂涂料的生产原料是什么?该涂料有何特点?
7. 什么是环氧树脂?环氧树脂有哪些主要特点?有哪些主要品种?
8. 聚氨酯树脂是怎样生成的?该生成过程有何特点?
9. 聚氨酯树脂有哪些主要品种?该涂料有哪些主要品种?

5. 合成材料助剂

近几十年来,高分子材料已成为国民经济各部门、国防建设和人民生活,以至现代科学技术不可缺少的材料。在这些材料的生产和加工过程中,通常需要加入一些化学药品,一般称为“助剂”。对高分子材料来说,助剂是其重要的组成部分,作用是多种多样的。有些助剂可以使高分子材料保持高聚物所特有的优良性能,防止或延缓材料及制品在加工、贮存和使用过程中老化变质;有些助剂可以提高高分子材料及其制品的机械强度以及某些物理性能;有些助剂可以赋予高分子材料及其制品以某些特殊性能,从而扩大其使用范围;有些助剂可以改善高分子材料的加工性能和条件。总之,对高分子材料及其发展来说,助剂的作用是极其重要的。

随着石油化工和高分子化工的迅速发展,高分子材料的品种和产量迅速增加,以及加工技术的发展和用途的扩大,助剂的品种与产量也越来越多。对助剂的生产、结构和性能的关系,以及它们应用的范围和方法的研究,也越来越感到迫切需要。

在高分子材料工业中使用的助剂,通常按使用的范围分为合成助剂和加工助剂两大类。前者如催化剂、引发剂、聚合调节剂、阻聚剂等;后者如增塑剂、抗氧剂、交联剂等。本章主要讨论高分子材料加工用的有机助剂。

5.1. 增 塑 剂

5.1.1. 增塑剂的定义和性能要求

凡能使高分子化合物或高分子材料增加塑性的物质称为增塑剂。它们通常是高沸点、难挥发的液体,或是低熔点的固体。增塑剂的应用,是从硝酸纤维素开始的,现在已在许多高分子中广泛应用,在聚氯乙烯的合成及加工过程中应用尤为广泛,平均每 100 份聚氯乙烯树脂,约添加 50 份左右。

在所有的有机助剂中,增塑剂的年产量和消耗量都占第一位,而增塑剂总产量的 80% 用于聚氯乙烯的生产和加工。国外已经研究和生产的增塑剂估计有 600 种以上。但目前作为商品生产的品种,不过 200 种左右。我国已经研制和生产的增塑剂,据不完全统计,也有 70 多种。

在分子化合物或高分子材料中添加增塑剂后,可以达到以下目的:

(1) 使高聚物的柔软温度降低,在使用温度范围内,使高聚物具有柔软性、弹性、粘着性等特性,从而改善制品的性能;

(2) 使高聚物的熔融温度或熔融粘度降低,以便于加工成型。

好的增塑剂应具有如下性能:

①与高聚物(如树脂、橡胶等)的相溶性好;

②增塑效果大;

③耐热、耐光性能好;

④耐寒性好;

⑤耐气候性好;

⑥迁移性小;

⑦挥发性小;

⑧耐水、耐油、耐溶剂;

⑨耐燃性好;

⑩耐菌性好;

⑪绝缘性好;

⑫无色、无味、无臭、无毒;

⑬价廉易得。

实际上要求一种增塑剂具备以上全部条件是不可能的。因此在多数情况下,是把两种或两种以上的增塑剂混合使用。

5.1.2. 增塑机理

关于增塑机理的研究,已有很多文献资料报道。一般认为:高分子材料的塑化,是由于材料中高聚物大分子链间聚集作用的削弱造成的。由于高聚物大分子链互相吸引,使得它们强烈地聚集在一起。这种吸引力,对非极性高分子来说,主要是色散力;对于极性高分子来说,除色散力之外,还有偶极引力。由于这些力的存在,对大分子链运动有妨碍作用,结果使得高聚物保持较硬状态,而难以变形。要使高聚物易于加工成型,或使其具有柔软性,首先必须设法使高聚物大分子链间的引力减弱,或者说必须削弱大分子链间的聚集作用。当增塑剂添加到高聚物中,或增塑剂分子插入到高聚物分子链之间,削弱了高聚物分子链之间的引力,增加了高聚物分子链的移动性,从而使高聚物的塑性增加。

以聚氯乙烯为例,由于氯原子的存在,使聚氯乙烯分子链间具有较强的偶极引力。但在加热的情况下,由于分子链热运动加剧,分子链间相互吸引力降低,距离增大,这时增塑剂就可以加入到聚氯乙烯分子链之间。如果增塑剂分子中含有极性部分与非极性部分,则此极性基团与聚氯乙烯分子链上的极性部分发生偶极吸引力。这样,在冷却后,增塑剂分子仍可停留在聚氯乙烯中原来的位置上,增塑剂的非极性部分,可将聚氯乙烯分子链隔开,增大它们之间的距离,减弱它们之间的吸引力,使聚氯乙烯分子链的运动比较容易,结果就会导致聚氯乙烯一系列的物理机械性能的改变,如降低高聚物分子链间的聚集力、刚度,增加了柔软性、可塑性,以及降低高聚物的熔融粘度与流动温度,这样增塑剂就可起到调节高聚物性能,使之易于加工的作用。

5.1.3. 增塑剂的结构与性能的关系

根据上述机理,增塑剂的结构最好具有极性和非极性两个部分,极性部分常由极性基团构成,非极性部分常为具有一定长度的烷基。极性基团常用酯基、氯原子、环氧基等。含有不同基团的化合物具有不同的特点。如邻苯二甲酸酯的相溶性、增塑效果均好,性能较全面,常作为主增塑剂使用;磷酸酯和氯化物具有阻燃性;环氧化合物的耐热性能好;脂肪族二元酸酯的耐寒性优良等。当然除极性基团外,增塑剂分子中其他部分的结构对增塑剂性能也有很大影响。

以酯类增塑剂为例,含有芳环结构的酯相溶性比脂肪族酯好,但耐寒性比脂肪族酯差,而脂环族类则居中。

烷基中碳原子数在4以上的,耐寒性逐渐增加,碳链越长,耐寒性越好;但碳原子数超过12以上时,则相溶性、塑化效果下降。碳链越长,挥发性、迁移性越小。具有直链烷基的增塑性、耐寒性是好的,随着烷基支链的增加,耐寒性就变差,塑化效果也下降。

酯基 $A-\overset{\text{O}}{\parallel}{C}-OB$ 与 $B-\overset{\text{O}}{\parallel}{C}-OA$ 结构的增塑剂性能差别不大。酯基的数目通常是2~3个,一般酯基较多,混合性、透明性好。

由仲醇合成的酯与伯醇合成的酯相比,相溶性、塑化效果、耐寒性、耐热性都比较差。

此外,增塑剂分子量的大小要适当,过小则挥发性大,过大则增塑效果下降,并引起加工困难。较好的增塑剂,分子量一般在300~500之间。

5.1.4. 增塑剂的分类和原料来源

增塑剂分类,按不同的标准有不同的分类方法,通常按相溶性可以分为两大类。

(1) 主增塑剂 与高聚物的相溶性大,可以大量加入(在聚氯乙烯中可加入50份以上)而

不会渗出,可单独使用。

(2) 辅助增塑剂 与被塑化的高聚物相溶性较差,加入量超过一定的份量,就会渗出,不能单独使用。

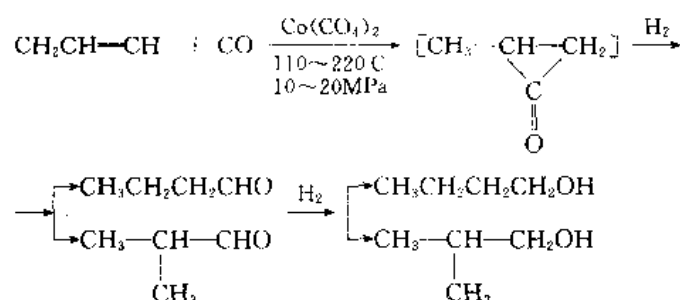
按增塑剂的特性和使用效果又可分为:耐寒增塑剂、耐热增塑剂、耐燃增塑剂、无毒增塑剂等。

按化学结构,增塑剂又可分为邻苯二甲酸酯、脂肪族二羧酸酯、磷酸酯、环氧化合物等。

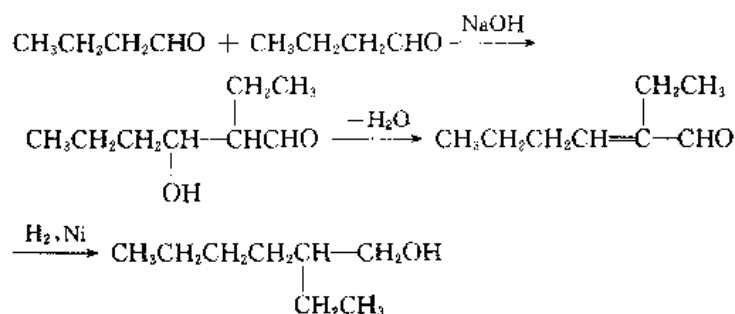
增塑剂的发展是与聚氯乙烯的发展相适应的,基本上有一定的比例关系。当前增塑剂的发展趋势是充分利用新的原料资源,特别是石油化工资源;在品种方面,发展特殊性能的新品种。

随着石油化工的发展,芳构化技术提供了大量的二甲苯和多甲苯,将它们氧化后可以制成苯甲酸、苯多甲酸和相应的酸酐,特别是邻苯二甲酸酐,使苯酐的原料由萘扩大到二甲苯,从而促进了邻苯二甲酸酯类增塑剂的发展。由于苯多甲酸及其酸酐的提供,又为增塑剂的新品种开辟了原料来源。

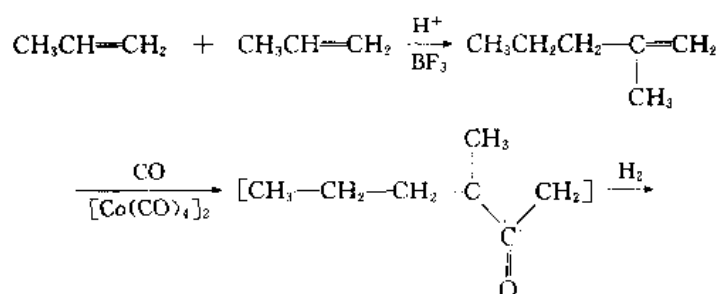
另外,不少新的合成技术提供了许多中级和高级一元醇的合成方法,这里贡献最大的是羰基合成法,可以使丰富的石油化工产品如丙烯、异丁烯等,转变为许多中级和高级的一元醇。如以丙烯为原料,利用羰基合成法可以制成正丁醛,并可以进一步合成正丁醇和异丁醇。反应式如下所示。

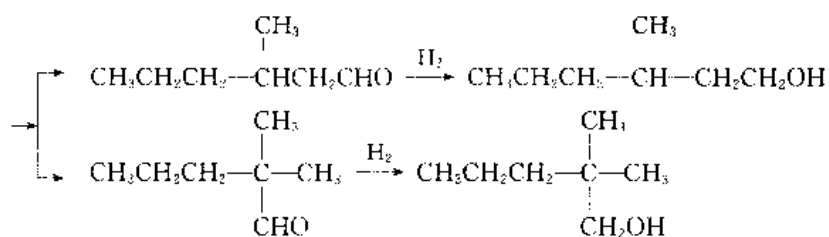


正丁醛经醇醛缩合反应、脱水、加氢就得到 2-乙基己醇,也就是工业中在习惯上称的“辛醇”。



如果将丙烯进行二聚,则可得到 2-甲基-1-戊烯,然后再经羰基合成、加氢,可得到 3-甲基己醇和 2,2-二甲基戊醇。





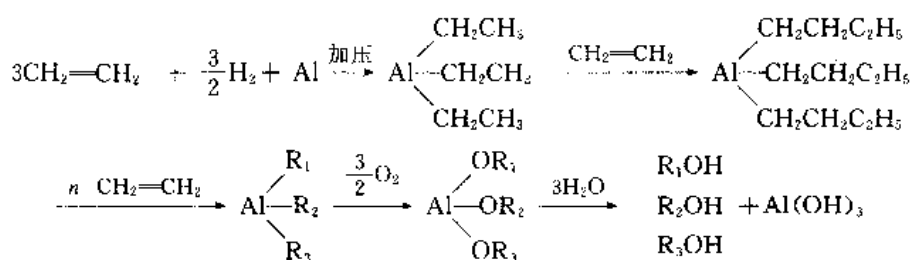
3-甲基己醇和 2,2-二甲基戊醇的混合物可以直接用作合成增塑剂的原料,这就是一般所称的“庚醇”。

与此类似,丙烯三聚,再经羰基合成、加氢,就得到“癸醇”(也叫异癸醇);四聚,再经羰基合成、加氢,就得到“十三醇”。而异丁烯二聚,再经羰基合成、加氢得到“壬醇”。

以上可看到,以丙烯、异丁烯为原料,经羰基合成、加氢制得的醇都是伯醇,除正丁醇外都是带有支链的。

羰基合成法近年来有新发展,由于催化剂的改进,反应压力可以大大降低。这样,就可以更方便地为增塑剂工业提供大量的中、高级一元醇作原料。

除羰基合成外,还有烷基铝法。它是用纯铝、乙烯和氢气反应,先制得烷基铝,然后经空气氧化,再水解,就可以得到高级一元醇。



此法制得的主要是混合的直链高级一元醇。控制一定的反应条件,可以控制醇的分子链的长度。

除乙烯、丙烯、异丁烯外,石蜡裂解得到双键在链端的所谓“ α -烯烃”,也可作为合成中、高级一元醇的原料。

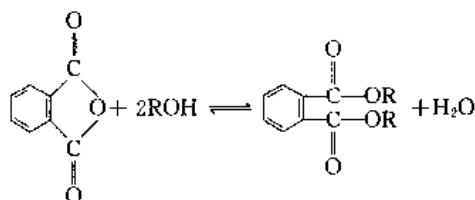
α -烯烃还可以与 HBr 加成,再在碱性溶液中水解,可以制得中级或高级一元醇。



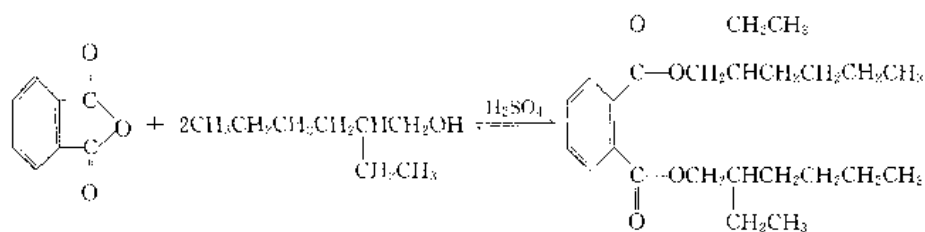
5.1.5. 常用增塑剂的种类、合成和特性

1. 邻苯二甲酸酯

一般是由邻苯二甲酸酐与一元醇直接酯化而成的。



采用不同的一元醇,就可以得到各种不同的邻苯二甲酸酯。如:将邻苯二甲酸酐和 2-乙基己醇,按 1:2.4 的分子比,在 0.3% 浓度的 H_2SO_4 催化剂下,于 150°C 左右酯化,即可制得邻苯二甲酸二(2-乙基己酯),工业上称之为邻苯二甲酸二辛酯,商品名 DOP。



邻苯二甲酸酐酯化,一般在酸性催化剂的作用下进行,反应温度是 $130\sim 150^\circ\text{C}$,反应可在常压下进行,也可在减压的条件下进行,视所用醇的沸点而定。

为了节省原料醇,也可用 α -烯烃与邻苯二甲酸酐反应,目前一般先用醇与邻苯二甲酸酐作用,先制成单酯,然后在过氧酸的存在下,将单酯与 α -烯烃进行反应,制得邻苯二甲酸酯,这样可以降低增塑剂的生产成本。

邻苯二甲酸酯大多具有比较全面的性能,一般作为主增塑剂使用。其中最常用的是 DOP (邻苯二甲酸二辛酯),DBP (邻苯二甲酸二丁酯)也用得比较广泛,但由于挥发性大、耐久性较差,DBP 的发展受到一定的限制。

DOP 与聚氯乙烯树脂可以很好的混和。由于它们电性能和低温性较好、挥发性较小、渗出性和毒害性较低,以及其他许多优点,常被用于各种配方中,像电缆、薄膜等。

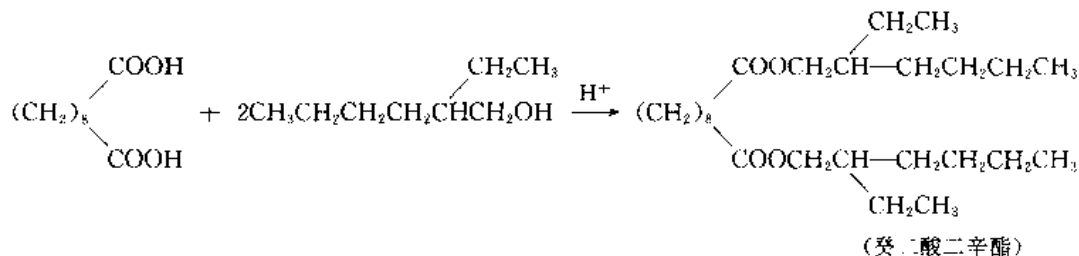
DMP (邻苯二甲酸二甲酯)与 DEP (邻苯二甲酸二乙酯)常用于硝基纤维与酯基纤维中。高级直链醇的邻苯二甲酸酯,像 DNOP (邻苯二甲酸二正辛酯)与许多聚合物有良好的相溶性,且挥发性小,耐久性与低温柔软性较好,比支链醇的酯有更突出的优点,但价格高。近年来出现的用混合直链醇合成邻苯二甲酸酯,如邻苯二甲酸 79 酯、610 酯,性能均好,价格也较低。

具有支链的高级醇的酯,如 DIDP (邻苯二甲酸二异癸酯)、DTDPP (邻苯二甲酸二(十三)酯),挥发性低、迁移性小、耐水抽出、耐热性优良、电绝缘性好,大量用于高温电缆,但相溶性和增塑效果较 DOP 差。

不对称的邻苯二甲酸酯叫分子内混酯,它们的增塑性能比相应的醇的对称双酯的机械混合性好,能得到良好的性能平衡及成本平衡。如丁辛酯(BOP)的性能介于 DBP 与 DOP 之间,混和性能优于 DOP,挥发性比 DBP 小,成本较 DOP 低。混合酯内有芳基存在时,可以改善挥发性和迁移性。常用的混合酯有丁辛酯、丁苄酯、丁癸酯等。

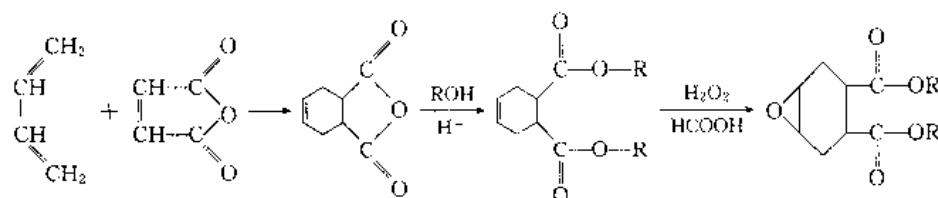
2. 脂肪族二元酸酯

脂肪族二元酸酯增塑剂主要有己二酸、壬二酸、癸二酸的酯。它们是由这些二元酸与一元醇直接酯化而成的。如癸二酸二辛酯是由癸二酸与 2-乙基己醇直接酯化来合成的。



脂肪族二元酸酯类增塑剂的特点是具有优良的低温性能,加入高分子材料中,可使材料或制品的脆化温度达到 $-30\sim -70^\circ\text{C}$,应用中以癸二酸酯最为突出,尤以癸二酸二(2-乙基)己酯(DOS)应用最广。它们的缺点是相溶性较差,因此一般作为辅助增塑剂使用。

制造癸二酸酯的主要原料癸二酸,目前主要是从蓖麻油裂解而来,价格较贵,因此以石油化工原料来合成癸二酸,仍是增塑剂工业生产中需要解决的一个问题。近年来已有一些合成方

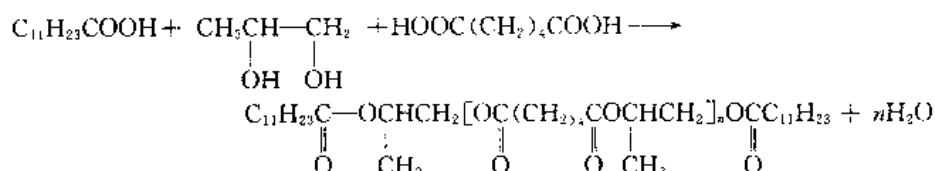


环氧四氢邻苯二甲酸酯既具有邻苯二甲酸酯的比较全面的性能,又具有环氧增塑剂耐候性优良、耐热好等优点。

常用的为 EPS(环氧四氢邻苯二甲酸二辛酯)是无色至浅黄色的油状液体,它的增塑效果与 DOP 相当,并且无毒、防霉,具有优良的光热稳定性,可用于薄膜、薄板、人造革、电缆料和各种成型品。

6. 聚酯

聚酯类增塑剂主要是二元酸(己二酸、壬二酸、癸二酸、邻苯二甲酸)和二元醇(乙二醇、丙二醇、1,3-和 1,4-丁二醇、一缩二乙二醇和一缩二丙二醇等)的聚酯。为了封闭端基,常加入少量的一元酸或一元醇。现以己二酸-1,2-丙二醇-月桂酸聚酯系列为例。它的合成方法如下:



聚酯增塑剂的分子量一般在 1000~6000 之间,己二酸-丙二醇系列聚酯的分子量为 3000~3500,聚酯增塑剂对 PVC 的相溶性、塑化效果差,但它们的挥发性低、迁移性小、耐油、耐水和耐溶剂的抽出,为主要的耐久性增塑剂。电绝缘性能也好,用作汽车、室内制品、电线电缆等“耐久性”制品。聚酯增塑剂的研究方向,是尽力解决耐久性与柔软性和低温柔软性之间的矛盾,应极力降低粘度。聚酯类增塑剂的应用已越来越广泛,是近年来发展较快的一类增塑剂。

7. 含氯化合物

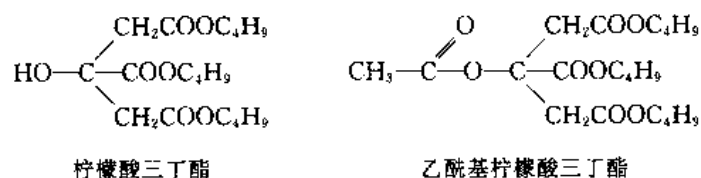
这类增塑剂主要包括氯化石蜡、氯化脂肪酸酯等。它们与 PVC 的相溶性不好,一般只作辅助增塑剂用。但它们的耐燃性好,成本低廉。

氯化石蜡是在石蜡中通入氯气来制取的。一般含氯量为 40%~50%为宜。原料石蜡一般用 C_{10} ~ C_{18} 的液体石蜡。含氯量为 50%的氯化石蜡叫“氯烃-50”,是应用广泛的品种。

氯化脂肪酸酯主要有五氯硬脂酸甲酯和二氯硬脂酸甲酯。它们有较好的电绝缘性能和耐油性,常用于电线电缆方面。

8. 其他增塑剂

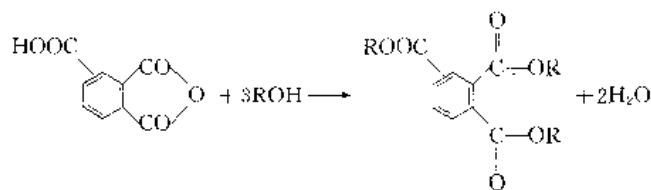
(1) 柠檬酸酯 常用的柠檬酸酯增塑剂,主要有两个品种:



柠檬酸三丁酯是由柠檬酸与丁醇直接酯化而成的。将柠檬酸三丁酯与醋酸作用,可得乙酰基柠檬酸三丁酯,两者都是无色透明油状液体、无毒、防霉。可用于食品包装材料。常在聚氯乙烯和各种纤维树脂中使用。

(2) 苯多酸酯 由于石油化工的发展,提供了多甲苯原料,将它们氧化,可得苯多酸,再脱

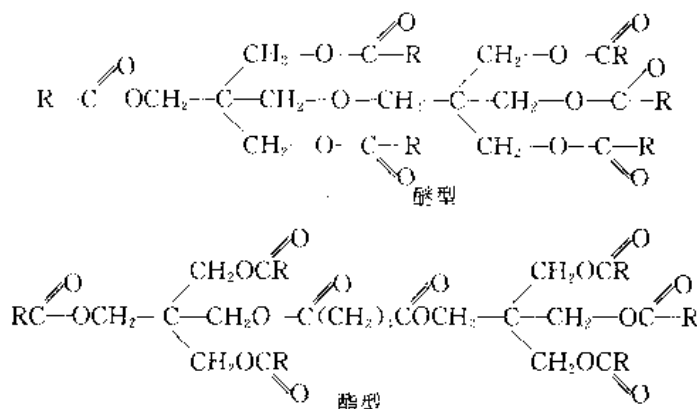
水得到酸酐。苯多酸及其酸酐与醇进行酯化,就可得到苯多酯。如,



如 $\text{R}=\text{C}_8\text{H}_{17}$, 则为偏苯三酸三正辛酯(TOTM), $\text{R}=\text{C}_{10}\text{H}_{21}$, 则为偏苯三酸三正癸酯。

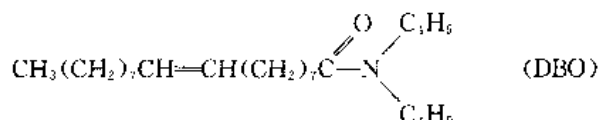
它们都是无色至淡黄色的粘稠油状液体,有优良的耐热性和耐久性,相溶性和低温性也相当好,电绝缘性能突出。近年来很引人注目。

(3) 季戊四醇酯 一般有以下两种类型:



醚型是以双季戊四醇与 $\text{C}_5\sim\text{C}_7$ 脂肪酸在硫酸的催化作用下酯化而成。酯型是以季戊四醇、己二酸、脂肪酸在硫酸的催化作用下酯化而成的。两者均为淡黄色粘稠油状液体,常用于聚氯乙烯,是耐热、耐老化、耐抽出的增塑剂。它的挥发性低、电性能良好,但耐低温性能较差。

(4) 酰胺类增塑剂 这类增塑剂的代表品种如二丁基油酰胺(DBO),结构如下:



关于各类增塑剂的性质与用途见表 5-1。

5.1.6. 增塑剂的生产

1. 增塑剂的生产概况

由于增塑剂的用量很大,品种繁多,目前增塑剂的生产技术趋于两个方面发展:一方面是主增塑剂的连续化大生产,如邻苯二甲酸酯类增塑剂的消费量约占整个增塑剂的 80%,生产量很大,因而出现了以邻苯二甲酸二辛酯为中心的连续化大生产。目前一般达到单线生产能力 2~5 万 t/a 的水平。BASF 公司的一套 DOP 连续化生产装置的生产能力已达到 10 万 t/a。大型连续化生产的最大优点是经济。

另一方面由于增塑剂的品种很多,而往往一个品种的生产量又较小,因而为了适应其他增塑剂的多品种小批量生产,多采用通用设备进行间歇生产。即所谓“万能”生产装置。美国 Reichold Chemical Inc. 一套生产装置就是这种“万能”生产装置的典型例子。该装置平时能处理 60 种以上的原料,具有单独配管的原料贮槽 13 个,成品受槽 24 个,反应器的容积 18m³,生产能力为 1.3~1.6 万 t/a。同时具有中和器(10m³)、静置器(2×380m³)、洗涤器、过滤器和汽提塔等与反应器容积相应的辅助设备。能生产邻苯二甲酸酯、己二酸酯、壬二酸酯、癸二酸酯、

马来酸酯、富马酸酯、偏苯三甲酸酯、环氧化合物、聚酯及其他一些增塑剂共约 30~40 种,相当于美国常用增塑剂品种的 95%。

表 5-1 常用增塑剂的性质与用途

增塑剂名称	缩写	分子量	沸点/°C	凝固点/°C	25°C 粘度 $10^{-3}\text{Pa}\cdot\text{s}$	优点*	缺点*	主要用途
邻苯二甲酸酯类								
二甲酯	DMP	194	282	5.5	13.14	①	②	醋酸纤维素
二乙酯	DEP	222	296	-4	10.1	①	②	醋酸丁酸纤维素
二异丁酯	DIBP	278	327	50	—	①	②③⑤	软管, 杂品
二丁酯	DBP	278	339	-35	16.11	①③④	①	通用型, 油漆, 溶剂
二庚酯	DHP	363	212(5)	-16	44.7(20)	①④	②	通用型
二(2-乙基)己酯, 或二辛酯	DOP	391	231(5)	-55	77.4(20)	全面性能	—	通用型
二异辛酯	DIOP	391	229(5)	-45	85	③④	③⑤	电线, 板材
二(3,5,5-三甲基)己酯	DNP	419	246(5)	—	78.1	②③	③④	电线, 板材
二正辛酯	DnOP	391	220~248 (4)	-25	40(20)	①③④	—	农用薄膜, 电线, 增塑糊
二(十三烷基)酯	DTDOP	530	235(3.5)	-37	320(20)	②⑥	①④	耐热电线
二异癸酯	DIDP	447	248(5)	-37	110(20)	②③	—	高级人造革, 电线
二环己酯	DCHP	330	212~218 (5)	58~65	223(60)	⑥⑦	④⑦	包装材料
丁苯酯	BBP	312	370	-40	50	⑥⑦⑧	④	板材, 人造革, 电线
C ₇ ~C ₁₀ 醇酯(直链率 60%)	T-710	约 390			52.7(20)	②④	—	通用型
丁基月桂基酯	BLP	390	210~220 (5)	<-35		④	—	通用型
二烯丙酯	DAP	246	158(4)	-70	8.4(30)		—	涂料, 唱片, 增塑糊
丁基邻苯二甲酰基甘醇酸 丁酯	BPBG	336	215(5)	-35	51	①⑧无臭	⑫	口香糖, 食品包装
对苯二甲酸二(2-乙基)己酯	DOTP	391			6.4	②④④	原料来源有限	汽车内制品, 家具
间苯二甲酸二(2-乙基)己酯	DOIP	391	241		6.3	②⑥	耐水耐油抽出	日用品, 家具
脂肪族二元酸酯								
己二酸二(2-乙基)己酯	DOA	370	214(5)	<-60	12	④	②③	耐寒性辅助增塑剂
己二酸二异癸酯	DIDA	426	242(5)	<-60	21	②④④	①④	同上
癸二酸二丁酯	DBS	314	200(5)	-11	7.9	④⑧	①④④	同上
癸二酸二(2-乙基)己酯	DOS	426	242(5)	<-60	18	②④	①②③	耐寒性辅助增塑剂
壬二酸二(2-乙基)己酯	DOZ	413	238(5)	-65	16	②④	①④	同上
马来酸二(2-乙基)己酯	DOM	340	203(5)	-50		能与乙 烯基	—	与氯乙烯共聚, 内增塑剂
富马酸二丁酯	DBF	228	285	12.5		单体共聚	—	同上
磷酸酯								
磷酸三甲苯酯	TCP	368	265~285 (10)	-35	120(20)	①⑦⑩⑩	④⑧	电线, 油漆, 纤维素
磷酸三苯酯	TPP	326	220(5)	48.5	8.3(60)	①⑦	④⑧	电线, 合成橡胶, 纤维素

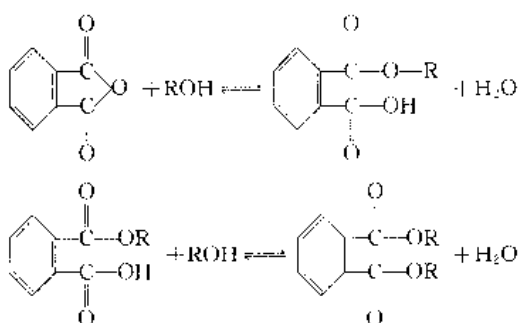
续表

增塑剂名称	缩写	分子量	沸点/°C	凝固点/°C	25°C粘度 10 ⁻³ Pa·s	优点*	缺点*	主要用途
环氧化合物								
环氧大豆油	ESO					②⑬	表面渗出	耐热性辅助增塑剂
环氧油酸丁酯	EBS _t					④⑬	①	耐候耐寒性辅助增塑剂
环氧硬脂酸辛酯	EOS _t					①⑬	①	同上
聚酯								
己二酸内二醇聚酯	Paraplex G-30					②⑥	①③	耐久性制品
癸二酸内二醇聚酯	Paraplex G-25					②⑥	③	同上
含氯增塑剂								
氯化石蜡 (含氯42%)		约530			2500	⑦⑫⑬	①⑤	辅助增塑剂, 电线, 板材
氯化石蜡 (含氯52%)		约400			900~1900	⑦⑫⑬	③⑤	同上
五氯硬脂酸甲酯	MPCS	471		-20	243(39)	⑦⑬⑭	⑤	同上, 软管
脂肪酸酯								
油酸丁酯	BO	339	190~230 (6.5)	-15	7.7	④⑬	①⑨⑭	耐寒性辅助增塑剂
硬脂酸丁酯		341	220~225 (25)	18~20	8.1	⑭	①	辅助增塑剂, 润滑剂
乙酰萘麻酸甲酯	MAR	355	185(1)	<-30	18.8	④⑧	①	辅助增塑剂, 丙烯酸树脂
柠檬酸三丁酯	TBC	360	225(2)	-85	31	④⑧⑩⑬	⑫	食品包装
乙酰柠檬酸三丁酯	ATBC	403	178(1)	-80	42.7	⑧⑨	⑫	食品包装
多元醇酯								
一缩二乙二醇二苯甲酸酯	DEDB	314	240(5)	16		⑥⑬	④	地板料, 床板
一缩二乙二醇 C ₇ ~C ₉ 酸酯						④		丁腈, 氯丁橡胶
甘油三醋酸酯		218	259~262	-37		⑧	②②①	纤维素
甘油三丁酸酯		302	315	<-75		⑧	②②①	纤维素
其 他								
偏苯三酸三(2-乙基)己酯	TOTM	546	260(1)		210	⑤⑥⑬	④	耐热电线
烷基磺酸苯酯	T-50 (M·50)		200~220		80~120		①④	通用型辅助增塑剂
N-乙基对甲苯磺酰胺		187	340	(58)	—	①	④	聚酰胺
樟脑		152	204	173(1)	—	①	②②①	硝酸纤维素

* ①相容性; ②挥发性; ③塑化效率; ④耐寒性; ⑤耐热性; ⑥耐久性; ⑦阻燃性; ⑧毒性; ⑨耐候性; ⑩耐菌性; ⑪加工性能; ⑫价格, 经济; ⑬电绝缘性; ⑭耐油性; ⑮耐光热稳定性; ⑯增塑剂粘度稳定; ⑰柔软性; ⑱耐污染; ⑲耐水性; ⑳润滑性; ㉑耐药品性, 可燃性。

2. 酯化过程和酯化催化剂

(1) 酯化过程 虽然增塑剂的种类很多, 但其中绝大多数都是酯类。对于酯类的合成在很多书籍中都有详细的叙述, 绝大多数酯类的合成都基于酸和醇的反应。

酸+醇 $\rightleftharpoons$ 酯+水

如果能把生成的酯或水两者中任何一个从反应系统中除去,就能使化学平衡向正反应方向移动。因此,为了除去酯化生成的水一般在反应混合物中加入一个能与水形成共沸混合物的溶剂。在有些情况下由过量的醇本身起共沸剂的作用;与此相反,酯化反应也可在过量的酸存在下进行,这时酸起共沸剂的作用。不管是外加的共沸剂还是过量的酸或过量的醇作共沸剂,在酯化过程中都可以循环使用。由于一般酸的沸点比醇高,为了便于循环使用和简化工艺过程,大都以醇过量。酯化的最佳工艺条件是根据醇、酸和产物酯的物理化学性质来选定的。

采用催化剂和提高反应温度可以大大提高酯化反应速度,缩短反应时间。如邻苯二甲酸与醇的酯化反应,在没有催化剂的情况下,单酯化反应能迅速进行,生成单酯。然而由单酯进一步反应变成双酯却非常缓慢。因此双酯反应需要较高的反应温度和催化剂。硫酸、对甲苯磺酸等都是工业上广泛使用的催化剂。

众所周知,由烯烃水合是生产醇类的一个重要方法,而醇与酸反应生成酯时又脱去一分子水,因此用烯烃与酸直接酯化是人们所希望的。但烯烃与酸直接酯化问题的关键仍在于寻找一种经济、有效而又使用安全的催化剂。

(2) 醇—酸酯化催化剂 在醇与酸的酯化过程中,氢离子对酯化反应有很好的催化作用。硫酸、对甲苯磺酸等是工业上常用的催化剂。磷酸、过氯酸、萘磺酸、甲基磺酸、硼和硅的氟化物(如三氟化硼络乙醚以及铵、铝、镁、钙的盐类等也是普通的催化剂),硫酸具有很强的催化活性,反应时间短,但极易使反应混合物着色,硫酸盐、酸式硫酸盐具有和硫酸相同的催化效果,但着色性低些。

为了解决酸性催化剂容易着色的问题,并力求使工艺过程更为简单,近年来研究了一系列的非酸性催化剂,并且已经用到工业生产上。其中最重要的是铝、钛和锡的化合物,它们可以单独使用。

3. 一般邻苯二甲酸酯的间歇生产

间歇式的通用装置如图 5-1 所示。除能生产一般邻苯二甲酸酯外,还能生产脂肪族二元酸酯等其他种类的增塑剂。邻苯二甲酸酯的间歇生产的工艺、条件总的说来大体相同,仅随原料醇和产物酯的性质不同而略有差异。

DOP、DBP、DIDP、DHP 等邻苯二甲酸酯在工业上都是用苯酐与相应的醇在酸性催化剂(如硫酸、对甲苯磺酸等)存在下酯化而得的。酸性催化剂的用量一般以苯酐计为 0.2%~0.5%。在反应过程中不断把酯化生成的水从反应系统中除去。酯化一般在 2~8h 内即可完成。反应温度视所用醇而定,一般以尽量防止发生由醇脱水生成醚和烯等副反应为度。为了降低反应温度和更有效的除去酯化生成的水,可适量加入一些水的共沸剂,如苯、甲苯、环己烷等,也可使反应在减压下进行。当使用水的共沸剂时,反应温度可降至 353~403K。以硫酸为催化剂时,在酯化过程中除上述的主反应,还可能发生的副反应如下:

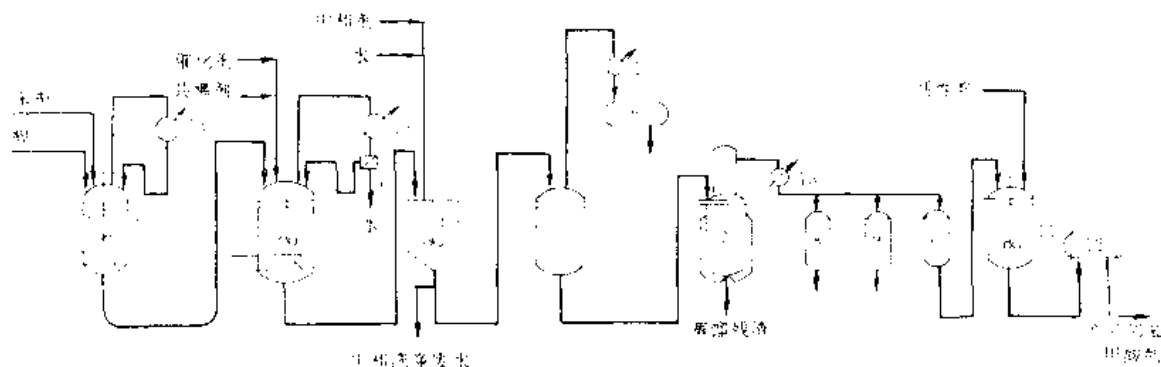
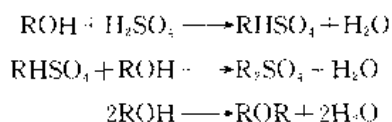
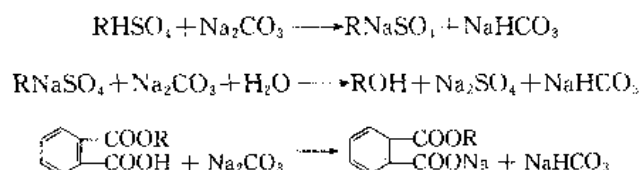


图 5-1 间歇法生产邻苯二甲酸酯流程

1—单酯化反应器(溶解器);2—酯化反应器;3—分选器;4—中和洗涤器;5—蒸馏器;6—共沸剂回收贮槽;
7—真空蒸馏器;8—回收醇贮槽;9—初馏分和后馏分贮槽;10—正馏分贮槽;11—活性炭脱色器;12—过滤器;13—冷凝器

此外,还有微量的醛及不饱和化合物(烯)生成。

酯化完全后的反应混合物用碳酸钠溶液中和,中和时将发生如下反应:



经中和后的反应混和物用水洗涤以除去硫酸钠、碳酸氢钠、硫酸单烷基酯钠盐和邻苯二甲酸单烷基酯钠盐。再常压蒸馏以除去水的共沸剂,最后减压蒸馏回收未反应的醇后,即蒸得产品邻苯二甲酸酯。如果所得产品酯的酸值太高或色泽较深,还需用活性炭进一步精制,得到高品质的产品。间歇生产的优点是设备简单,改变生产品种容易;其缺点是原料消耗定额高,能量消耗大,劳动生产率低,产品质量不稳定。

4. DOP 等产品的半连续化生产

所谓半连续化生产是指酯化反应采用间歇式,酯化以后的后处理采用连续方式。与完全连续化相比,半连续式生产稳定;与间歇式相比,生产规模更大,劳动生产率也更高。半连续化生产工艺适用于较大规模的多品种的邻苯二甲酸酯的生产。其生产规模一般为 1~2 万 t/a,目前国内 DOP 等邻苯二甲酸酯类主增塑剂的生产多采用半连续化生产。

典型的 DOP 半连续化生产工艺过程如图 5-2 所示。在 DOP 的半连续化生产工艺过程中,一般使用过量的 2-乙基己醇作为水的共沸剂,硫酸作为酯化催化剂。酯化反应器有 2~4 个。酯化完全后的反应混合物经连续中和、水洗、脱醇、脱臭、活性炭精制和过滤后,连续地得到 DOP。在精制部分,采用在减压下直接向系统中鼓入水蒸汽脱醇、脱臭工艺是有效的,它和活性炭脱色、降低酸值方法并用,可以省去真空蒸馏工序,从而避免了使用高温,得到色泽酸值都低、体积电阻大的高纯度的 DOP。回收的 2-乙基己醇循环使用,由于回收醇中含少量的二辛基醚及不饱和化合物,因此一般需要进行净化处理(如切除初馏份和催化加氢)。

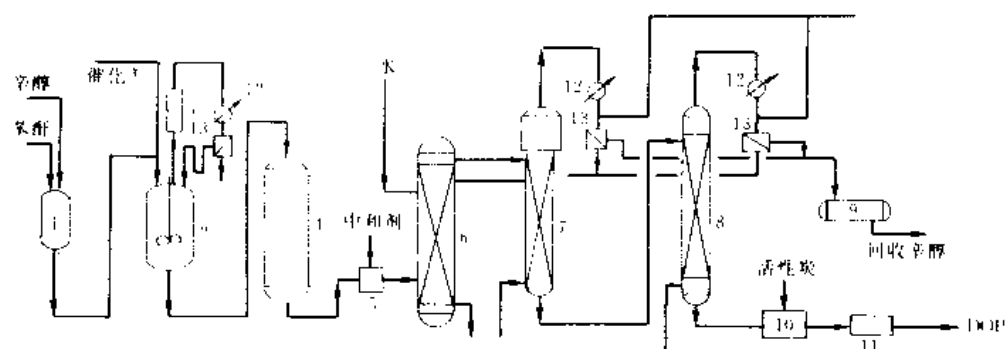


图 5-2 半连续化生产邻苯二甲酸酯流程

1—单酯化反应器(溶解器);2—酯化反应器;3—回流塔;4—酯化液贮槽;5—中和器;6—水洗塔;
7—脱醇塔;8—脱臭塔;9—回收辛醇贮槽;10—活性炭精制器;11—过滤器;12—冷凝器;13—分层器

5. DOP 等产品的连续化生产

由于 DOP 等主增塑剂的需要量很大,因此以 DOP 为中心的全连续化生产工艺已普遍采用,目前一般单线生产能力为 2~5 万 t/a。连续化生产的产品质量稳定,原料及能量消耗低,劳动生产率高,因此比较经济。

总的说来,在连续化生产工艺中,酯化反应器可分为塔式反应器和阶梯式反应器两大类。塔式反应器结构虽然复杂,但紧凑,总投资较阶梯式串联反应器低。采用酸性催化剂时选用塔式反应器较合理。阶梯式串联反应器结构简单,操作较方便,总投资较塔式反应器高,占地面积大,动力消耗也大。采用非酸性催化剂或不用催化剂时,因反应混合物停留时间长,选用阶梯式串联反应器较合适。

日本室素公司五井工场的 4.8 万 t/a DOP 连续化生产工艺过程如图 5-3。

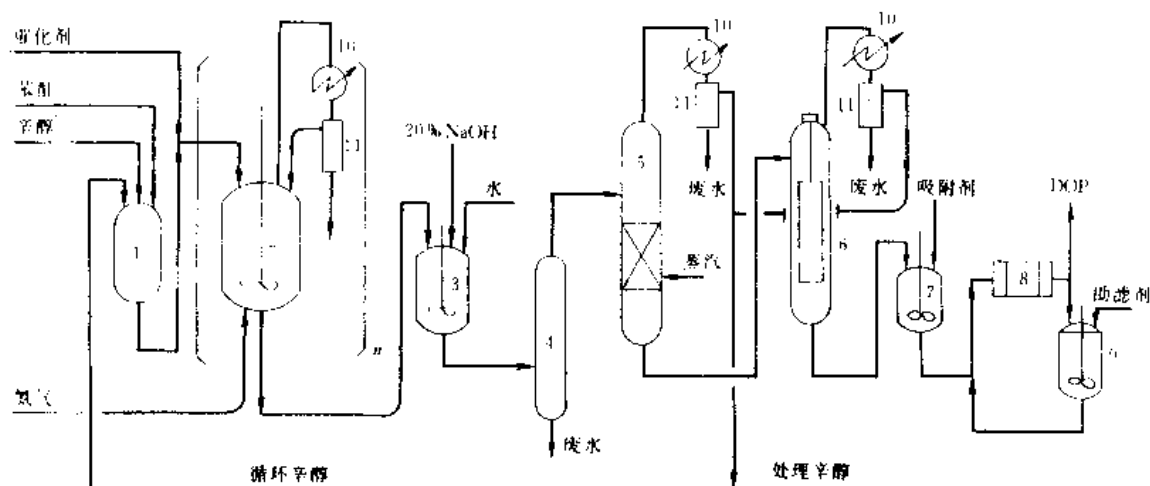


图 5-3 连续化生产邻苯二甲酸酯流程

1—单酯化反应器;2—阶梯式串联反应器;3—中和器;4—分离器;5—脱醇塔;6—干燥器;
7—吸附剂贮槽;8—叶片式过滤器;9—助滤剂贮槽;10—冷凝器;11—分离器

日本室素公司工艺路线是在德国 BASF 工艺基础上的改进,主要改进在于用了新的非酸性催化剂。它不仅提高了从邻苯二甲酸单酯到双酯的转化率,减少了副反应,简化了中和、水洗工序,而且产生的废水量也少。

其工艺过程大致如下。熔融苯酐和辛醇以一定摩尔比(1:2.2~2.5)在 130~150℃ 先生

成单酯,再经预热后进入四个串联的阶梯式酯化釜的第一级。非酸性催化剂也在此加入。第二酯化釜温度控制不低于 180°C ,最后一级酯化釜温度为 $220\sim 230^{\circ}\text{C}$,酯化部分用 3.9MPa 的蒸汽加热。邻苯二甲酸单酯到双酯的转化率为 $99.8\%\sim 99.9\%$ 。为了防止反应混合物在高温下长时间停留而着色,并强化酯化过程,在各级酯化釜的底部都通入高纯度的氮气。

中和、水洗是在一个带搅拌的容器中同时进行的。碱的用量为反应混合物酸值的 $3\sim 5$ 倍。使用 20% 的 NaOH 水溶液,当加入无离子水后碱液的浓度仅为 0.3% 左右。因此无需再进行一次单独的水洗。非酸性催化剂也在中和、水洗工序被除去。

然后物料经脱醇、干燥后送至过滤工序。过滤工序不用一般的活性炭,而用特殊的吸附剂和助滤剂。吸附剂成分为氧化硅、氧化铝、氧化铁、氧化镁等。该工序的目的是通过吸附剂和助滤剂的吸附、脱色作用,保证产品 DOP 的色泽和体积电阻率两项指标,同时除去 DOP 中残留的微量催化剂和其他机械杂质。最后得到高质量的 DOP。DOP 的收率以苯酐计或以辛醇计约为 99.3% 。

回收辛醇一部分直接循环至酯化部分使用,另一部分需进行分馏和催化加氢处理。生产废水用活性污泥进行生化处理后再排放。

我国邻苯二甲酸酯的工业化是从 1958 年开始的,几十年来,生产能力迅速扩大,为合成材料,特别是 PVC 的发展作出了贡献。

5.2. 抗氧剂

高分子材料在加工、使用和贮存过程中,性能往往会变差。如塑料变黄、脆化、裂开;橡胶发粘、变硬、龟裂、绝缘性能下降……。凡此种现象,称之为“高分子材料的劣化”,或称“老化”。对于高分子材料来说,防止或延缓老化,保持原来的优良性能,以稳定产品的质量,是很重要的。这叫做“高分子材料的稳定化”。为了使高分子材料稳定化,提高高分子材料的稳定性,必须了解老化的原因。

引起老化的原因很多,但不外乎内因和外因两个方面,内因来自高分子材料本身,如高聚物分子结构上以及其他组分中的某些“弱点”等。外因如大气环境中太阳光的照射、氧、臭氧和水的作用、气候变化的影响、微生物的侵蚀,以及加工时受热、使用时受机械应力的影响等,其中特别是氧、光和热的影响最为显著。

高分子化合物在受热、光照和氧化时,常常发生裂解和交联反应,从而破坏高分子原来的结构并引起老化。因此,必须设法使高分子材料在上述情况下,不会发生降解和交联反应。为此,在高分子材料中,加入适当的助剂。这种助剂能起到抑制或延缓老化过程的作用,大大提高高分子材料的使用寿命。主要用来防止高分子材料氧化老化的助剂,称为“抗氧剂”;主要用来防止热老化的助剂叫“热稳定剂”;主要用来防止光老化的助剂叫“光稳定剂”。我们统称之为“稳定化助剂”或“防老剂”。

5.2.1. 高分子材料的氧化与抗氧化主要机理

1. 高分子的氧化与抗氧化

高分子材料在加工贮存和使用过程中,不可避免地要和氧接触。因此,氧化反应是高分子材料老化的一个主要原因。

高分子化合物的氧化过程,一般认为是按自由基链式反应进行的。以下 RH 代表高分子化合物, $\text{R}\cdot$ 代表大分子自由基。

(1) 链的引发 高分子 RH 受到热和氧的作用后,在分子结构的“弱点”(如支链、双键

等)处断裂,产生自由基。



(2) 链的传递和增长 自由基在氧的存在下,自动氧化成过氧化自由基 $\text{ROO} \cdot$ 和大分子过氧化氢。



大分子过氧化氢又分解成链自由基



(3) 链的终止 大分子自由基相结合而终止链反应



后两种终止方式,由于生成过氧化物而不稳定,也很容易裂解生成大分子自由基,再引起链的引发和增长。

在链的增长阶段,由于产生烷氧基自由基,大分子主链容易断裂,这就是大分子的降解。降解的结果,使分子量大幅度下降,造成了高分子的物理机械性能下降。

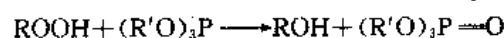
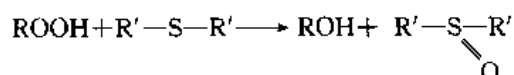
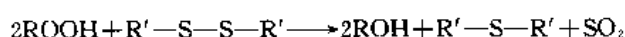
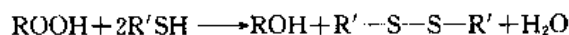
在链的终止阶段发生交联,往往形成无控制的网状结构。这样可能使分子量大大增加,并导致高分子材料的脆化、变硬、弹性下降等。

高分子受氧化难易的程度与高分子的结构有关,也与在氧化时产生的链自由基的相对稳定性有关,自由基比较稳定,意味着它比较容易形成,即具有这种结构的高分子,比较容易发生自由基氧化反应,一般说来,聚丙烯比聚乙烯容易氧化,支链聚乙烯比直链聚乙烯容易氧化,含不饱和链的高分子,如天然橡胶也更容易氧化,就是这个道理。

抗氧剂的作用,在于它能阻止自由基链式反应的进行,即截止(3)、(4)两步链增长反应的进行,这种抗氧剂称主抗氧剂,也叫链终止剂,以 AH 表示之,链终止剂能与活性自由基 $\text{R} \cdot$ 、 $\text{ROO} \cdot$ 等结合生成稳定的化合物或低活性自由基,从而阻止了链的传递与增长。



为了使链式反应被更好地截断下来,还要截断链增长阶段的(5)、(6)两步反应。故还要配合使用一种辅助抗氧剂,它的作用主要是分解大分子过氧化氢 ROOH ,使之生成稳定的化合物,从而阻止链式反应的发展。这类抗氧剂又叫过氧化氢分解剂。属于这类抗氧剂的有:硫醇、硫代酯、亚磷酸酯等,它们的反应如下:

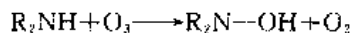


2. 高分子的臭氧化与抗臭氧化

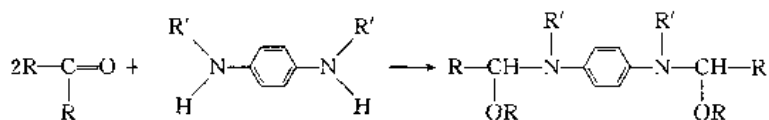
不饱和高分子(如天然橡胶),由于分子中含有碳碳双键,对于臭氧很敏感,虽然大气中所含臭氧浓度很低,但它能使橡胶的使用寿命大大缩短。所以臭氧化也是老化的重要原因。

不饱和高分子臭氧化反应比较复杂,其机理尚未完全明白,但多数人认为:臭氧化作用使高分子断链产生羰基化物,羰基化物可以进一步分解。

抗臭氧剂的作用,主要在于消灭臭氧和臭氧化物,达到防止老化的目的。一般胺类抗氧剂既有抗氧化作用,又有抗臭氧化的作用,因为它们能够吸收臭氧,以避免臭氧的侵蚀。反应如下:



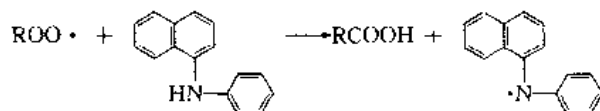
象对苯二胺衍生物一类抗氧剂,还可与不饱和高分子(由于臭氧化断链产生的羰基化合物)发生反应,从而阻止它们进一步降解而起到稳定的作用。



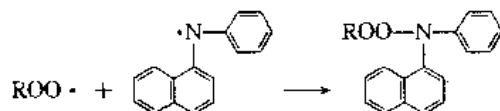
3. 主抗氧剂的结构与抗氧作用

胺类与酚类抗氧剂,在它们的分子中存在着活泼氢原子,这种 H 原子比高分子链的 H 原子活泼,能与被分解出来的大分子链自由基 $R\cdot$ 或 $ROO\cdot$ 结合,从而破坏了链的增长,起了抗氧剂的作用。

例如,防老剂 A 与 $ROO\cdot$ 作用后,消灭了 $ROO\cdot$ 。

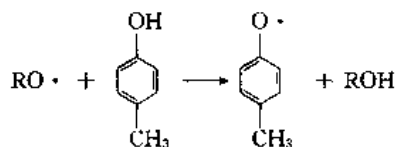


反应生成新的防老剂 A 自由基。这个新自由基,能否再起链式反应,是判断一个化合物是起促进氧化作用,还是起抗氧剂作用的关键。新自由基活泼性高,可引起新的链式反应的进行;活性低的自由基,则只能与另一个自由基相结合而终止链式反应并且生成比较稳定的化合物。如:



这样一个抗氧剂分子,终止了两个链自由基反应。

酚类抗氧剂也容易与链自由基作用,脱去氢原子而终止链自由基的链式反应,同时产生酚氧自由基。如:



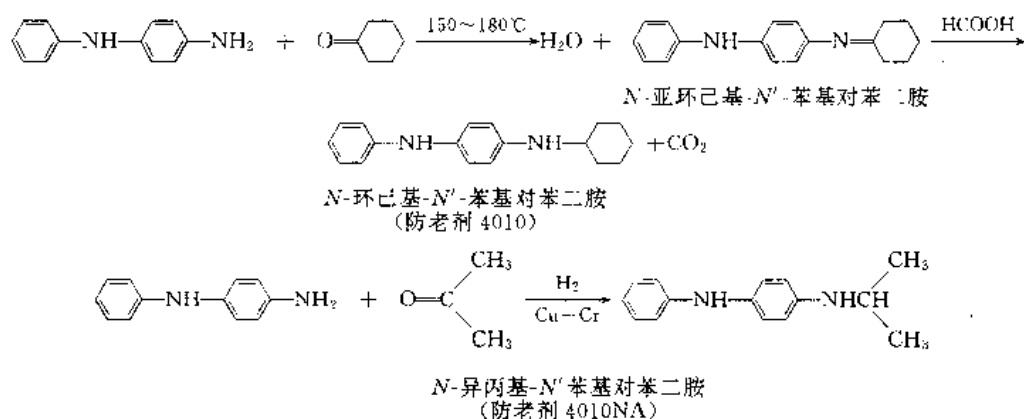
酚氧自由基也与苯环同处共轭体系中,而比较稳定,其活性也较低,不能引发链式反应,而可以再终止一个链自由基。

根据以上讨论,可以归纳为,有效的抗氧剂应该具有下列结构。

①具有活泼 H 原子,而且比高分子主链上的 H 原子要活泼,胺类、酚类含有这样的 H 原子。在苯环的邻、对位上引入一个给电子基团(如烷基、烷氧基等),则可使胺类、酚类抗氧剂 $N-H$ 、 $C-H$ 键的极性减弱,更易释放出 H 原子,从而提高链的终止反应的能力。

②抗氧剂自由基的活性要低,以减少对高分子链的引发的可能性,但又可能参加链终止反应。

③随着抗氧剂分子中共轭体系增大,抗氧剂的效果提高。因为共轭体系增大,自由基独电



此类抗氧剂见表 5-2。

表 5-2 对苯二胺衍生物

名 称	结 构 式	性 状
<i>N,N'</i> -二仲辛基对苯二胺(防老剂 288)	$ \begin{array}{c} \text{HN}-\text{CH}(\text{CH}_2)_7-\text{CH}_3 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \\ \text{HN}-\text{CH}(\text{CH}_2)_7-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} $	棕红色液体, b. p. 420°C
<i>N</i> -环己基- <i>N'</i> -苯基对苯二胺(防老剂 4010)	$ \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_{11} $	白色粉末, m. p. 115°C
<i>N</i> -异丙基- <i>N'</i> -苯基对苯二胺(防老剂 4010NA)	$ \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4\text{NHCH}(\text{CH}_3)_2 $	白色结晶, m. p. 80.5°C
<i>N,N'</i> -二苯基对苯二胺(防老剂 H)	$ \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_5 $	银白色结晶, m. p. 152°C
<i>N,N'</i> -二(β-萘基)对苯二胺(防老剂 DNP)	$ \text{C}_{10}\text{H}_7\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}-\text{C}_{10}\text{H}_7 $	浅色亮片状晶体, m. p. 152°C
<i>N</i> -(1,3-二甲基丁基)- <i>N'</i> -苯基对苯二胺(防老剂 4020)	$ \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2 $	灰黑色固体, m. p. 40~50°C

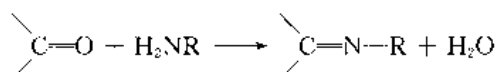
对苯二胺衍生物是最重要而又发展最快的一类抗氧剂。它们的应用范围广。在橡胶中,对氧、臭氧、热、机械疲劳、有害金属都有优良的防护作用。

作为屈挠龟裂抑制剂,不对称的烷基、芳基对苯二胺作用最大,其效果最好的是 *N*-异丙基-*N'*-苯基对苯二胺(防老剂 4010NA),其次是防老剂 4010。

作为抗氧剂,以上是最好的一类,其中 *N,N'*-二烷基衍生物具有最佳的抗臭氧作用,*N*-烷基-*N'*-芳基衍生物次之。但后者性能较全面,持久性也较前者为好,故应用最广。

这类抗氧剂的缺点是污染严重,着色范围从红色到黑褐色不等。因此只适用于深色制品。此外,这类抗氧剂一般还有促进硫化及降低抗焦烧性能的倾向。一般用量为 0.5%~3%。

(3) 醛胺和酮胺缩合物 醛和酮分子中的羰基可以和胺发生加成缩合反应,结果失去一分子水而生成醛胺或酮胺缩合物。



重要的醛胺缩合物有丁醇缩醛- α -萘胺,它有两个品种,一个是低分子量的防老剂 AP,另一个是分子量较高的防老剂 AH。防老剂 AP 为棕黄色粉末,遇光颜色变深,熔点 145°C 。防老剂 AH 为淡黄色至深红色脆性玻璃状树脂,遇光则颜色逐渐变深,熔点 $60\sim 80^\circ\text{C}$ 。醛胺缩合物主要用作橡胶抗氧化剂,其抗热抗氧化性能良好,喷霜现象较少。一般用量为 $0.5\%\sim 5\%$ 。

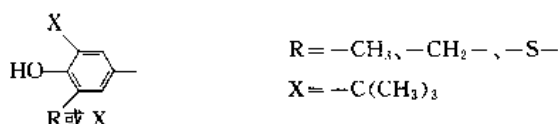
重要的酮胺缩合物有防老剂 RD(2,2,4-三甲基-1,3-二氧化喹啉)及防老剂 AW(6-乙氧基-2,2,4-三甲基-1,3-二氧化喹啉)。

酮胺缩合物也主要用于橡胶工业中,一般具有抗热、抗氧化、抗屈挠龟裂作用,喷霜现象较少,毒性也低。防老剂 AW 还有较好的抗臭氧作用。一般用量为 $1\%\sim 6\%$ 。

2. 酚类抗氧化剂

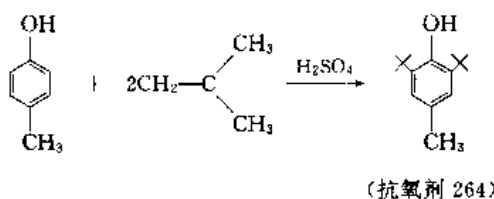
酚类抗氧化剂是所有抗氧化剂中不污染、不变色性最好的一种,主要用于塑料与合成纤维工业中。在橡胶加工工业中,由于防护作用较弱,通常只用于老化要求不太高的制品。但是近年来已大量采用酚类抗氧化剂作为合成橡胶不污染的生胶稳定剂,从这一意义上说,酚类抗氧化剂在橡胶工业中的用量也是比较大的。

作为抗氧化剂,主要是受阻酚类。它们的结构特征,是酚羟基的邻位有一个或两个较大的基团。如:



受阻酚还可以分为下列几类。

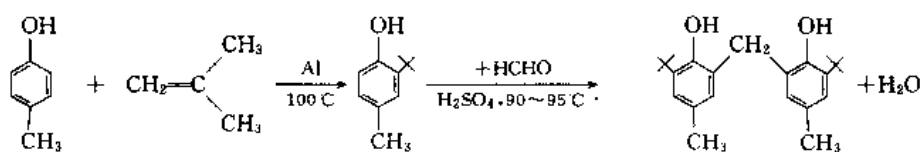
(1) 亚烷基单酚 这类抗氧化剂的合成主要是应用酚的烷基化反应。如:



2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚(264)是烷基单酚中最有代表性、也是用途最广的一种。是白至淡黄色粉末, m. p. $68\sim 70^\circ\text{C}$, 无毒, 可用于各种聚合物, 以及石油产品和食品加工工业中。缺点是分子量较低, 挥发性较大, 不适于高温加工塑料。一般用量在塑料中为 0.1% , 在橡胶中为 $0.5\%\sim 2\%$ 。

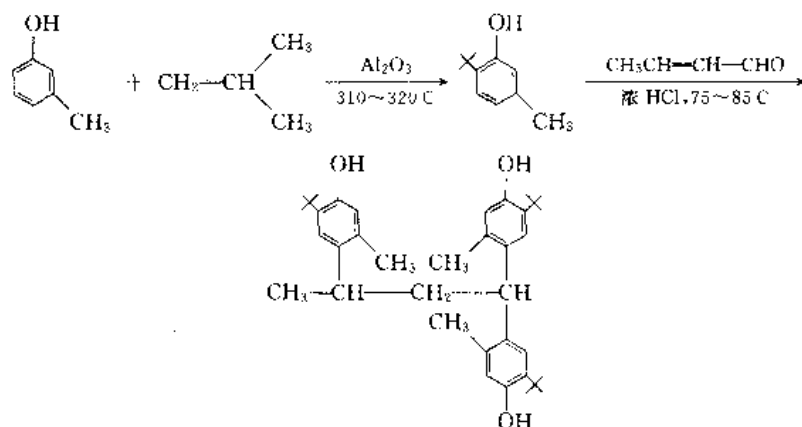
(2) 亚烷基双酚、多酚以及受阻酚取代的酯、三嗪受阻酚 这类抗氧化剂的合成, 一般是将酚类烷基化, 在酚羟基的邻位引入一个或两个较大的基团, 通常是 $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$, 制成受阻酚, 然后将此受阻酚与醛或其它化合物作用, 最后制得亚烷基双酚、多酚, 或受阻酚取代的酯、三嗪受阻酚等。下面是典型的例子。

①亚烷基双酚 如抗氧化剂 2264, 为白色粉末, m. p. $125\sim 133^\circ\text{C}$ 。



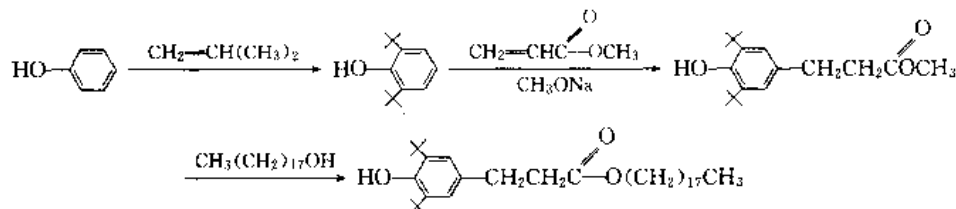
2,2'-亚甲基双(4-甲基-6-叔丁基)苯酚

②亚烷基多酚 如抗氧剂 CA, 为白色结晶粉末, m. p. 185~188℃。



1,1,3,3-四(2-甲基-4-羟基-5-叔丁基苯基)丁烷

③受阻酚取代的酯 如抗氧剂 1076, 为白色粉末, m. p. 119~123℃。



β -(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸十八醇酯

这类抗氧剂常用于聚烯烃中,也用于其他塑料、天然橡胶和合成橡胶中。由于它们的分子量较大,挥发性较低,具有优异的耐热性、抗氧性,又无毒、不污染,所以广泛应用。其中抗氧剂 1010 [β -(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸]季戊四醇酯(白色粉末, m. p. 119~123℃)、1076 还有优异的耐水抽出性,也适用于纤维制品。一般用量为 0.1%~0.5%。在橡胶中用量大一些,可达 2%。

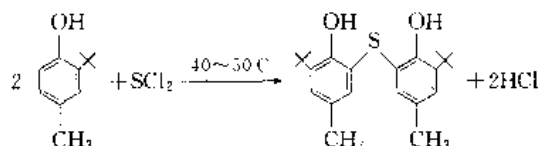
(3) 硫代双酚

硫代双酚也属于受阻酚,它们是用硫原子将受阻酚连接起来的化合物。其主要品种见表 5-3。

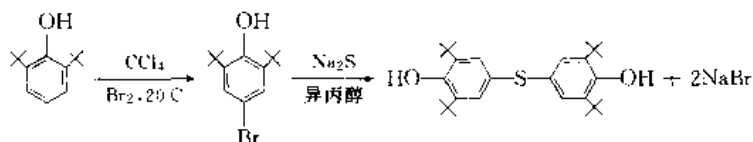
表 5-3 硫代双酚

名 称	结 构 式	性 状
2,2-硫代双(4-甲基-6-叔丁基苯酚)(抗氧剂 2246-S)		白色粉末, m. p. 82~84℃
4,4-硫代双(6-叔丁基-3-甲基苯酚)(抗氧剂 300)		白玉褐色粉末, m. p. 161~164℃
4,4-硫代双(2,6-二叔丁基苯酚)(抗氧剂 4426-S)		白色结晶, m. p. 136℃

硫代双酚一般是用受阻酚与二氯化硫作用来合成的,如:



也可以在受阻酚的苯环上引入卤原子,然后与硫化钠作用,如:

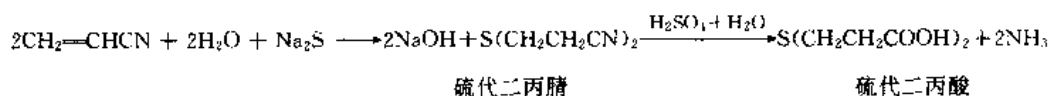
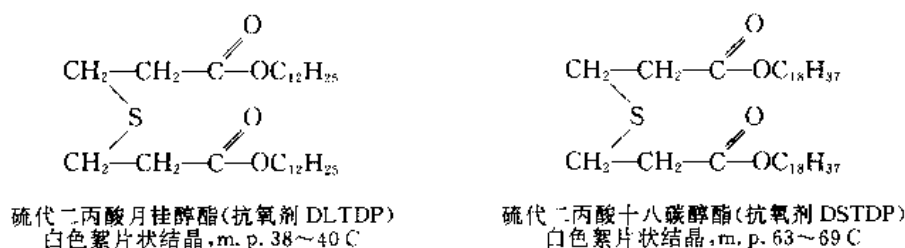


这类抗氧剂的抗氧性能较 2246 高,可用于塑料和橡胶。由于它们具有硫醚结构,所以兼有链终止剂和过氧化氢分解剂的作用。

3. 硫代酯和亚磷酸酯

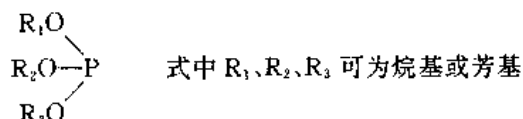
硫代酯和亚磷酸酯是主要的辅助抗氧剂。

(1) 硫代酯 常有下列两种硫代二丙酸酯。



硫代二丙酸再分别与月桂醇或硬脂醇(十八碳醇)酯化即得上述产品。它们与主抗氧剂并用,产生协同效应。由于毒性低,可制作包装用薄膜。用量为 0.1%~1%。

(2) 亚磷酸酯 通式为:



亚磷酸酯是一类常用的辅助抗氧剂,它与主抗氧剂并用,有良好的协同效应。在聚氯乙烯中,又是常用的辅助热稳定剂。

除了上面所述几类抗氧剂外,还有一些类型的抗氧剂,如反应型抗氧剂、高分子抗氧剂等。

反应型抗氧剂是为了解决有机溶剂和水对抗氧剂的抽出而设计的。这类抗氧剂大多数是在胺类或酚类抗氧剂中,接上反应活性基团。在分子材料加工过程中,此反应活性基团可与高分子以化学键的形式,结合在大分子链上。从而带来不挥发、不抽出、不污染和抗氧效果持续等特点。这类抗氧剂又叫永久性抗氧剂。属于这类抗氧剂的有:芳香族亚硝基化合物、马来酰亚胺衍生物、烯丙基取代酚衍生物以及丙烯酸酯衍生物等。

5.2.3. 抗氧剂的生产实例——防老剂 4010NA 的生产工艺

防老剂 4010NA 的化学名称为 *N*-异丙基-*N*-苯基对苯二胺,是天然橡胶、合成橡胶及胶乳的通用型的防老剂。具有优越的热、氧、光老化的防护能力,对屈挠尤其对臭氧龟裂的防护能力特别好;并能抑制铜、锰等有害金属的催化老化。4010NA 的全面性能优于 4010,是当前性能最

好的品种之一。在抗氧剂中 4010NA 的喷霜性为最小,但污染性较大。与两倍的防老剂 AW 并用,再加入 1%~2% 的微晶蜡对制品的臭氧老化有特别好的防护。但该产品在酸性水溶液中有较大的溶解性和挥发性,使用时必须考虑。

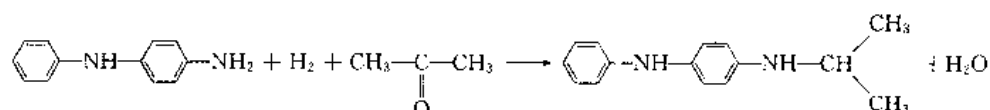
其制备方法有芳构化法、羟氨还原烃化法、烷基磺酸酯烃化法、加氢还原烃化法等几种。不同公司的几种制备方法比较见表 5-4。

表 5-4 (4010NA) 国外生产技术情况(还原烃化法)

公 司 及 国 别	催 化 剂	反应温度/℃	压力/kgf/cm ² ^①	熔点/℃	产率/%
日辉(日本)	铜铬	135~140	40	75.5~77.5	100
日辉(日本)	铜铬锰、氯化钡	140±5	40~60	77~78	100
拜耳(德国)	铜铬	190~200	180~200	78	100
Naugatuck(美)	硫化钼	180~190	35~50	70.5~77.5	100
Uniroyal(美)	硒化钴	180	50~65	73~78	100
捷克	钼/活性炭	140	100~200		97

① 1kgf/cm² = 0.0980665MPa。

最普遍的制备方法是还原烃化法:



拜耳公司连续化生产防老剂 4010NA 的工艺流程见图 5-4。其特点是工艺简便,产品收率高、质量好并减少了“三废”数量。

铜铬催化剂、对氨基二苯胺、丙酮按比例在配料槽中配制以后,被高压泵连续压往反应器 1、2、3。三个反应器温度控制在 200℃ 左右,压力为 15.2~20.3MPa。新鲜和循环的氢气从反应器 1 的底部进入。物料从反应器 3 出来,经冷却后于分离器 8 中分出氢气,然后去后处理。过量氢气用泵循环。过量丙酮循环使用。产品用蒸馏或结晶法提取。

该产品也可以作为丁苯、异戊、顺丁、丁基等合成橡胶的稳定剂,用量为 0.5%~1.5%,和防老剂丁以 1:1 并用有良好的效果。

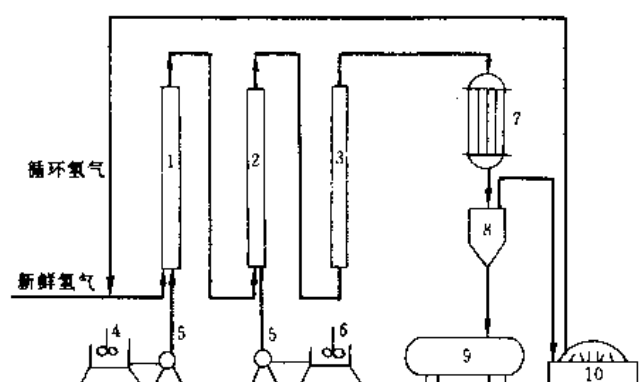


图 5-4 生产 4010NA 的工艺流程

1~3—反应器;4—配制槽;5—高压泵;6—丙酮贮槽;

7—冷却器;8—分离器;9—后处理中间贮槽;10—氢气循环泵

5.3. 热稳定剂

热稳定剂的主要职能是防止高分子材料在加工或使用过程中,因受热而发生降价或交链,

以延长其使用寿命。许多高分子材料,如聚氯乙烯、一些工程塑料和某些橡胶(如氯丁橡胶)的加工和使用,常需应用热稳定剂。其中以聚氯乙烯为最突出。因为聚氯乙烯是一种极性高分子,分子链间的吸引力很强,必须加热至 160℃ 以上才能塑化成型。但聚氯乙烯一般加热至 120~130℃,就要分解,产生氯化氢。加工温度比分解温度还要高。这是聚氯乙烯用作合成材料的一个难题。为此,就需应用热稳定剂。因此,一般所谓热稳定剂,就是专指聚氯乙烯以及氯乙烯共聚物加工时所添加的热稳定剂,或者可说是指狭义的热稳定剂。

5.3.1. 热稳定剂的品种简介

1. 盐基性铅盐

盐基性铅盐是指带有未成盐的一氧化铅(俗称盐基)的无机酸铅和有机酸铅。一氧化铅也有很强的结合氯的能力,它本身也可作为热稳定剂,但它带有黄色,会使制品着色。而盐基性铅盐大多数是白色的,常见的品种见表 5-5。

盐基性铅盐一般是用氧化铅与无机酸或有机酸,在醋酸或醋酐的存在下反应而成。如:

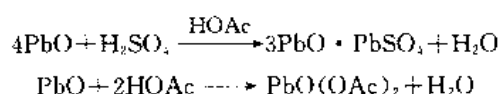
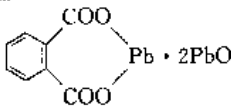
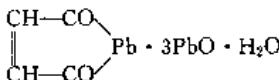


表 5-5 盐基性铅盐

名 称	分子式或结构式	性 状
三盐基硫酸铅	$3\text{Pb} \cdot \text{PbSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	白色粉末,有毒,味甜
二盐基亚磷酸铅	$2\text{PbO} \cdot \text{PbHPO}_3 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$	白色针状结晶,有毒,味甜
二盐基硬脂酸铅	$(\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COO})_2\text{Pb} \cdot 2\text{PbO}$	白色粉末,有毒,分解点大于 300℃
二盐基邻苯二甲酸铅		白色粉末,有毒
三盐基马来酸铅		微黄色粉末,有毒

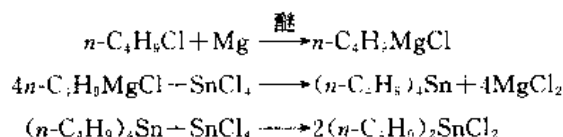
这类热稳定剂一般具有优良的耐热性与耐候性,电绝缘性好,成本低。缺点是透明性差,有毒,易受硫化氢污染,分散性差,比重大,所以用量也较大,常达 5% 以上。

2. 脂肪酸皂(金属皂)

脂肪酸皂也叫金属皂,主要为高级脂肪酸的钡、镉、铅、钙、锌、镁、锶等的金属盐。常用的脂肪酸有硬脂酸、月桂酸、棕榈酸等。工业上的硬脂酸皂实际上是以硬脂酸皂和棕榈酸皂为主的混合物。主要品种见表 5-6。

表 5-6 脂肪酸皂

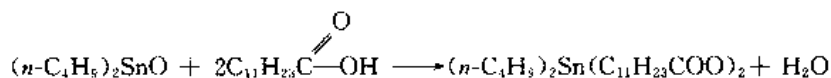
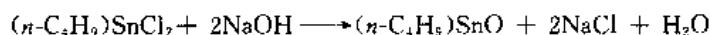
名 称	分 子 式	性 状
硬脂酸铅	$(\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COO})_2\text{Pb}$	白色粉末, m. p. 15.7℃
硬脂酸钡	$(\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COO})_2\text{Ba}$	白色粉末, m. p. 200℃
硬脂酸镉	$(\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COO})_2\text{Cd}$	白色粉末, m. p. 104℃
硬脂酸钙	$(\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COO})_2\text{Ca}$	白色粉末, m. p. 175℃
硬脂酸锌	$(\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COO})_2\text{Zn}$	白色粉末, m. p. 140℃



或



Grignard 法用氯代烷为原料,但反应步骤较多;直接法用碘代烷为原料,价格较高。



同理可制得其它有机锡稳定剂。

有机锡稳定剂除作热稳定剂外,还有光稳定作用。脂肪酸型有机锡耐热性稍差,但具有良好的加工性,耐候性也好,透明性尚好。马来酸盐型有机锡的初期色相好,长期耐热性和透明性也较好,耐候性是有机锡中最优秀的,故广为采用。但由于马来酸锡具有催泪性,所以用得最多的是马来酸单酯盐。硫醇型有机锡的初期色相好,长期耐热性和透明性优良,在有机锡中占首位,但耐候性较差,且有臭味。

有机锡稳定剂主要用于聚氯乙烯的透明制品,特别是硬质透明制品,它们大多有毒性,但二辛基锡化合物有不少品种被认为是无毒的。近年来国外还发展了一些新的有机锡稳定剂,如各种酯锡、月桂基锡等,据说它们是低毒、高效的。

4. 有机辅助稳定剂

这类稳定剂本身的稳定性很小,或者没有稳定性,但与金属皂或有机锡等主稳定剂并用时,则可发挥良好的协同作用。这类稳定剂称为辅助稳定剂,主要有下面几种。

(1) 环氧化物 主要有环氧大豆油、环氧脂肪酸酯等。详见增塑剂一节。

环氧化物与金属皂配合,能显著地提高其耐候性。在硬质和软质配方中普遍使用。

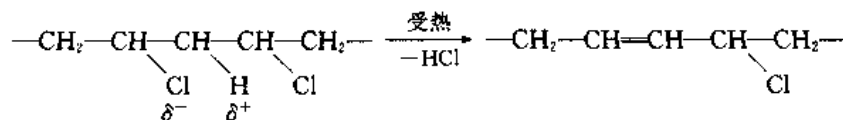
(2) 亚磷酸酯 亚磷酸酯除稳定作用外,还有抗氧作用。这在前面已介绍过。与金属皂并用时,可提高制品的耐候性和耐热性。它们还能结合金属离子,改善制品的透明性。因钙、钡等金属氧化物与聚氯乙烯的相容性差,会使制品变白浊。如这些金属离子被亚磷酸酯结合,就不会出现白浊。所以亚磷酸酯又称为螯合剂。

5. 复合稳定剂

复合稳定剂是以钡、镉、锌、钙等金属的皂类和盐类为主体,配以亚磷酸酯等有机辅助稳定剂和溶剂组成的液体复合稳定剂。如液体镉、钡复合稳定剂、液体镉、钡、锌复合稳定剂等,它们的组成不一,性质各异,一般都是浅黄色或黄色液体。它们与固体的金属皂比较则有以下特点:与树脂和增塑剂的混合性能好,不易析出,透明性也好,大多数稳定作用较强,用量可以减少,而且可以避免粉尘中毒。因此,这类稳定剂近年来发展较快,品种也较多。

5.3.2. 热稳定剂的作用机理

聚氯乙烯热老化过程比较复杂,往往可以同时有几个化学反应过程,其中最主要的是分解脱氯化氢反应,它是导致聚氯乙烯老化的主要原因。有人认为:在聚氯乙烯分子链中,由于氯原子的电负性,使邻位亚甲基上氢原子带有部分正电荷。这样的结构,一旦受热时,可以脱去一分子氯化氢,而形成“烯丙基氯”的结构。



就抑制了共轭体系的进一步发展。

通常认为,多烯发色基团是由 10 个左右的共轭双键排列在一起而形成的,因此把多烯链断成若干个短小的不到 10 个共轭双键的键节,大约是防止变色的最好方法。

环氧化物的作用,可能是环氧化物首先与氯化氢作用,生成氯醇,而氯醇可以再与 PVC 分子链上的双键作用。

亚磷酸酯与 PVC 及其分解产物,与金属皂类稳定剂之间的反应,也有大量的研究报告,但反应比较复杂,说法不一,这里就不再介绍了。

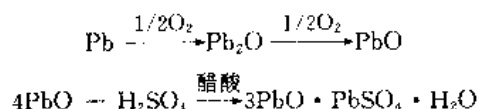
目前国外热稳定剂的研制正在向无毒、高效、多能、非金属型等方向发展。尤其是在公害日趋严重的今天,在使用金属稳定剂方面,看来将有所改变。

5.3.3. 热稳定剂的生产工艺实例——三盐基硫酸铅的生产工艺

1. 制备方法

铅稳定剂是 PVC 最早使用的稳定剂,现在仍大量使用。铅稳定剂的优点是:耐热性良好,特别是长期热稳定性良好;电气绝缘性优良;具有白色颜料的性能,覆盖力大,因此耐候性也良好;可用作发泡剂的活性剂;价格低廉。其缺点是:所得制品不透明;毒性大;有初期着色性;相容性和分散性差;没有润滑性,需与金属皂、硬脂酸等润滑剂并用。

盐基性铅盐的制法具有共同性,一般都是用氧化铅在醋酸存在下与相应的酸反应制得。在生产过程中表面处理工序是很重要的,经表面处理过的产品分散性和加工性都会得到改善。其反应原理:



2. 生产工艺过程

将金属铅通过巴尔顿锅,在 500℃ 空气作用下生成次氧化铅,再经预热电炉(400℃)到高温电炉(620℃),进一步氧化成含量≥99.5%的氧化铅(黄丹),装入盛有纯水的黄丹桶中。将温黄丹倒入预先放好 1/2 体积纯水的送浆缸中,用搅拌机将浆料搅拌均匀后,再用送浆泵输送到

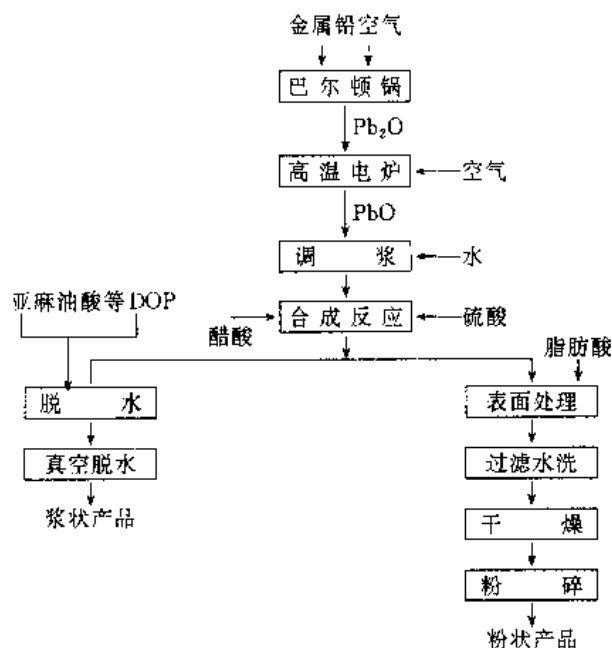


图 5-5 三盐基硫酸铅的生产工艺流程示意图

反应锅。补加纯水,使反应锅中固液比例为 1:2。用蒸汽加热到 40℃ 时加醋酸作触媒,再升温至 50℃ 停止加热。接着开始加浓度为 93% 的硫酸,加入量为黄丹的 11% 左右,反应半小时至浆料完全转白为终点。制成的半成品经 120 目过筛、干燥、粉碎后即得三盐基硫酸铅。参见图 5-5。

3. 性能与用途

三盐基硫酸铅是使用最普通的一种稳定剂,有优良的耐热性和电绝缘性,耐候性较好,特别适用于高温加工,广泛用于各种不透明硬、软制品以及电缆料中,用量一般为 5 份。

配方 1:工业用不透明板

PVC	100	硬脂酸钡	1.5
三盐基硫酸铅	5	硬脂酸铅	0.5
变压器油	1.5		

配方 2:通用电器绝缘材料

PVC	100	二盐基硬脂酸铅	1
DOP	45	粘土	7
三盐基铅盐	5	高熔点石蜡	0.5

5.4. 光稳定剂

5.4.1. 高分子材料的光氧老化

高分子材料在户外使用过程中,常常受到大气环境的影响,而发生老化,通常称之为“大气老化”。在大气老化中,“光氧老化”是主要原因,而光线又主要是指紫外线。

阳光经过地球大气层的过滤(主要是臭氧层的吸收)达到地面时,其波长小于 290nm 的波段所剩无几。但波长在 290~400nm 范围内的紫外线辐射仍很强烈。除了直接辐射外,间接辐射的紫外光也不能忽视。

由于紫外光波长短、能量高(约 77~82 kcal/mol 光亮子),它足以使高分子成为激发态,或破裂其化学键,引起自由基链式反应。同时大气中有大量的氧存在,所以高分子材料的光老化,通常是与氧化老化相伴发生的。即通常说的“光氧老化”。其机理基本与氧化机理相同,一般认为是按自由基链式反应进行的。

高分子材料的许多优良性能,主要在于它们具有一定长度的大分子链。在光氧老化过程中,大分子逐渐被切断,或产生一定的交联,这些优良性能也就消失了,出现了一系列的老化现象,如颜色变深、发脆、变硬、表面龟裂、机械性能和电性能下降等,而逐渐失去其使用价值。

不同结构的高分子化合物对光氧老化的抵抗能力也不同,即它们的“光稳定性”有所不同,含有双键的高分子,能吸收紫外光,容易被激发而引起光氧老化反应。仅含单键的纯粹高分子化合物,则不易吸收或很少吸收紫外光,因而不易被氧化,对光稳定。但实际上只含单键的“纯粹”的高分子是不存在的。任何高分子化合物都不可避免地含有一些杂质,如催化剂残渣、添加剂,以及由于聚合和加工过程中的热氧化而产生的过氧化氢化合物、羰基化合物等等,这些杂质吸收紫外线后,就引发高分子的光氧老化反应。所以,实际上除极少数高分子,如含氟烯烃类高分子(聚四氟乙烯、聚偏三氟乙烯、聚三氟氯乙烯等)、聚甲基丙烯酸酯外,大多数高分子化合物对光的稳定性是不好的或是很不好的。当然程度也是有所不同的。

此外,不同的结构的高分子化合物对紫外光的各种不同波长的波段敏感性也不一样。

5.4.2. 光稳定剂品种简介

为防止高分子材料老化,通常使用光稳定剂,目前使用的光稳定剂主要有:光屏蔽剂、紫外

光吸收剂、能量转移剂等。

1. 光屏蔽剂

光屏蔽剂主要是用颜料使高分子材料着色后,能反射紫外光,使之不能进入聚合物内部,好像在光和高分子材料之间建立了一层屏障一样,这样,就可避免光氧老化。炭黑、氧化锌和其它无机颜料,如镉黄、镉红、钛白以及有机颜料,如钛菁蓝、钛菁绿都可作为光屏蔽剂。其中效果最好的是炭黑。在聚乙烯中加入1%的炭黑,寿命可达30年以上;在橡胶中由于大量使用了炭黑(作补强剂),所以光稳定性比较好,没有必要再使用其它光稳定剂。

由于紫外光的光氧老化作用,主要产生于物质表面,因此也可用加上述颜料的涂料作为涂层来达到保护的目。此外,还可用耐候性塑料,如聚四氟乙烯作为保护层。

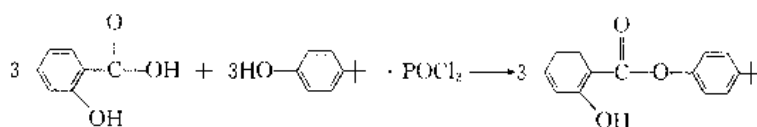
2. 紫外光吸收剂

紫外光吸收剂是光稳定剂中最重要的一类,按照它们的化学结构,又可分为水杨酸苯酯、邻羟基二苯甲酮、邻羟基苯并三唑以及三嗪等几类。

(1) 水杨酸苯酯类 结构式如下:

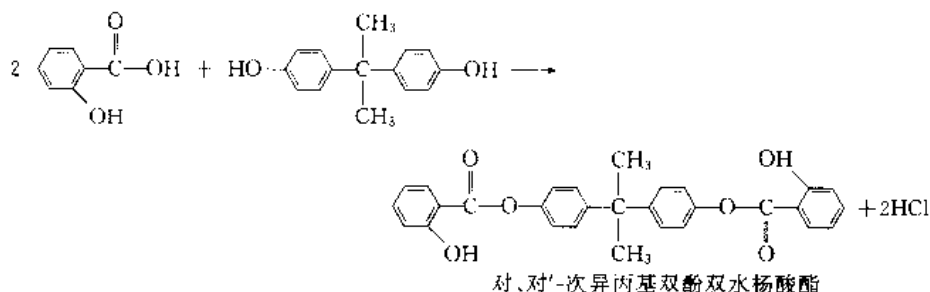
$$\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{R}$$

例如,

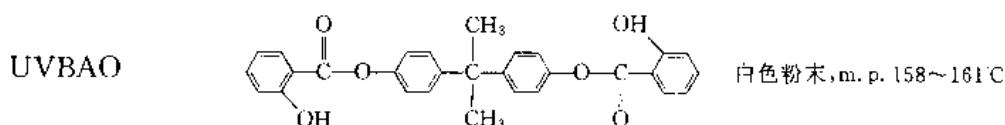
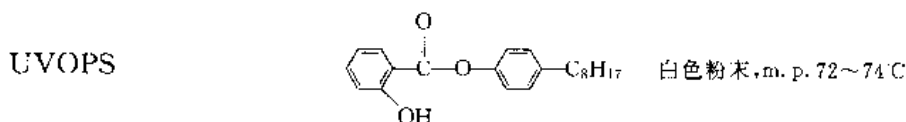
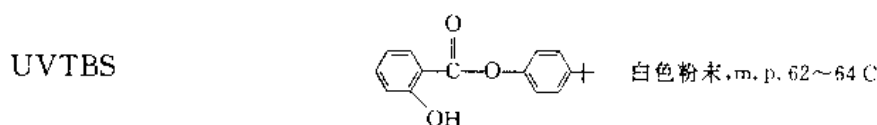


水杨酸苯酯(4-叔丁基苯酯)

又如,



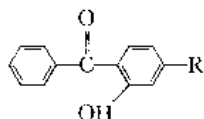
这类紫外线吸收剂的主要品种有:



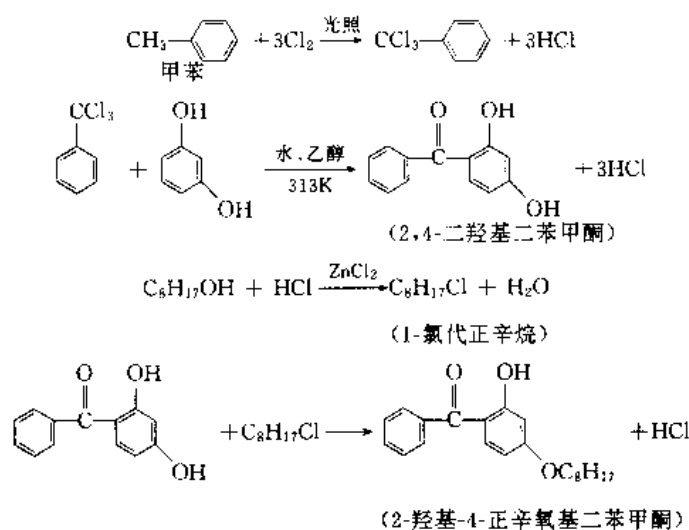
这是一类最老的紫外线吸收剂,优点是价廉、与树脂的相容性较好。缺点是紫外线吸收率

低、吸收波长段较窄(340nm 以下),本身对紫外光不稳定,光照以后发生重排,明显地吸收可见光使制品带色。可用于聚乙烯、PVC、聚偏氯乙烯、聚苯乙烯、聚酯、纤维素酯等。一般用量为 0.2%~0.5%,个别的可达 4%。

(2) 二苯甲酮类 二苯甲酮是一类最重要的紫外线吸收剂,它们都具有邻羟基二苯甲酮的结构。



这类化合物的合成是首先制得适当的酚,然后在酚的苯环上用三氯甲苯进行酰基化。如 2-羟基-4-正辛氧基二苯甲酮(UV-531)的生产。



其生产流程见图 5-6。

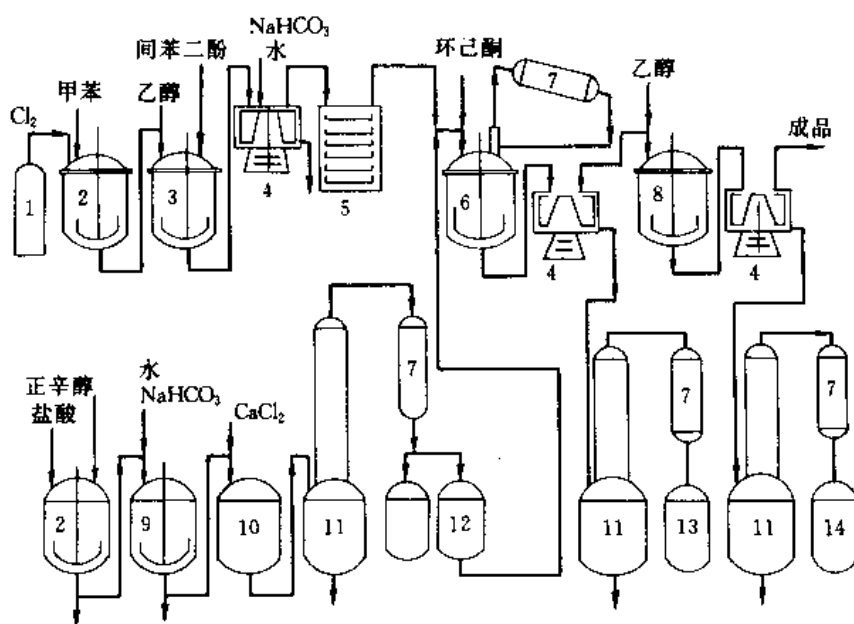


图 5-6 UV-531 的生产

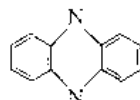
1—液氯钢瓶;2—氯化釜;3—合成反应釜;4—离心机;5—干燥箱;6—合成反应釜;7—冷凝器;
8—重结晶釜;9—氯化水洗釜;10—干燥釜;11—蒸馏釜;12—氯代正辛烷贮槽;13—环己酮贮槽;14—乙醇贮槽

甲苯在氯化釜(2)中用氯气氯化后,生成三氯甲苯,于合成反应釜(3)中与间苯二酚溶液在乙醇中反应,反应温度为 40°C ,即生成 2,4-二羟基二苯甲酮。过滤、水洗、干燥后备用。正辛醇在氯化釜(2)中以氯化锌为脱水催化剂和浓盐酸反应生成 1-氯代正辛烷粗品。在氯化水洗釜(9)中水洗后在干燥釜(10)中用无水氯化钙干燥,在蒸馏釜(11)中蒸馏后得 1-氯代正辛烷。

在合成反应釜(6)中与干燥后的 2,4-二羟基二苯甲酮在溶剂环己酮中反应,由纯碱和碘化钾作催化剂。搅拌、回流,反应后经过过滤提出粗品。再用乙醇在重结晶釜(8)中精制。过滤后即得紫外光吸收剂(UV-531)成品。成品为浅黄色针状结晶,初熔点为 $47\sim 49^{\circ}\text{C}$,低毒,能强烈吸收 $300\sim 375\text{nm}$ 的紫外线。消耗定额为 0.424t 甲苯(以 1t UV-531 计),同时消耗间苯二酚 0.501t、正辛醇 0.620t、氯气 0.982t、环己酮 0.527t。

二苯甲酮紫外线吸收剂在塑料工业中应用于聚烯烃、聚苯乙烯、聚氯乙烯、氯化聚醚、聚酯等及其它材料,一般用量为 $0.5\%\sim 1.5\%$ 。也可用于化学纤维。

(3) 苯并三唑类 苯并三唑类紫外线吸收剂的基本结构为:



它们是由邻硝基苯胺或其衍生物经重氮化、与酚的衍生物进行偶合,再经还原而成。几乎所有的产品均为淡黄色结晶粉末。紫外线吸收剂 UV-327 的生产过程如图 5-7。

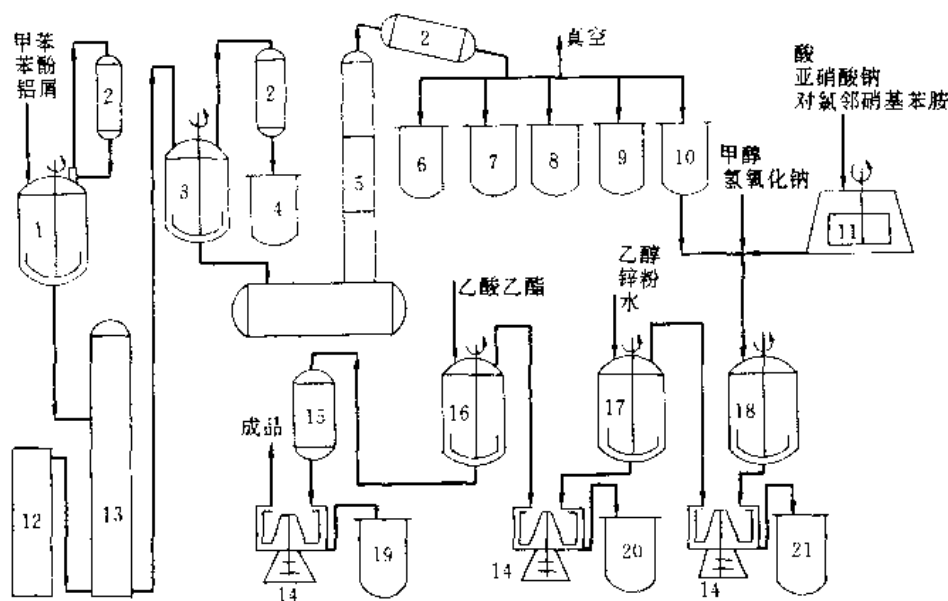


图 5-7 UV-327 的生产

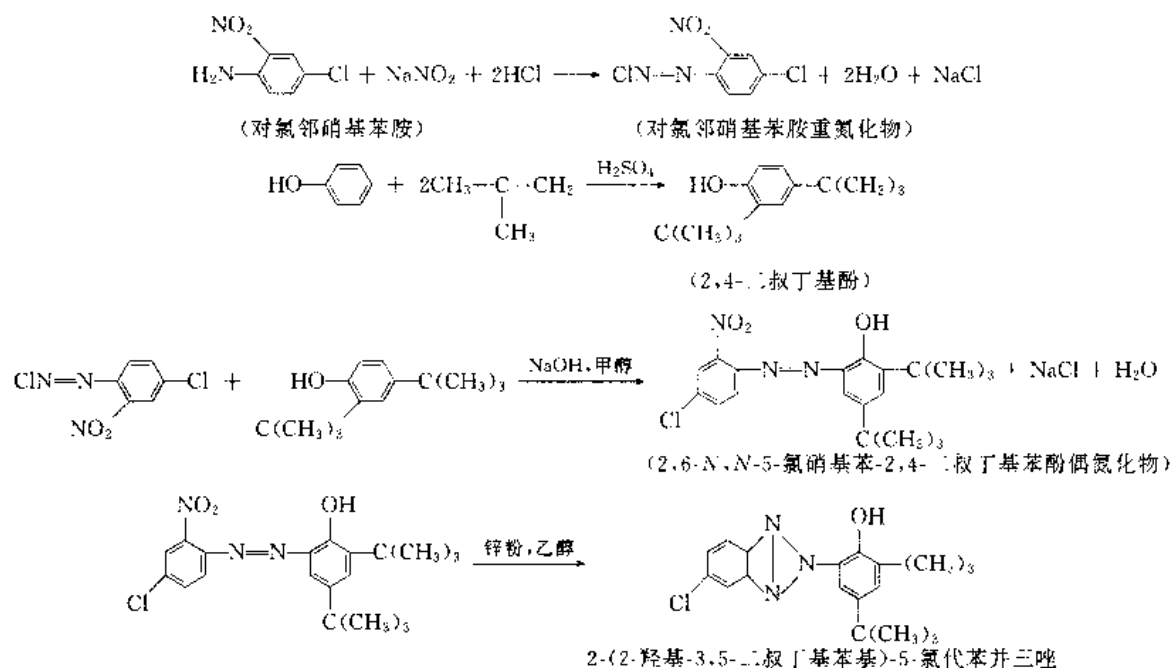
1—催化反应釜;2—冷凝器;3—烷化水洗釜;4—甲苯贮槽;5—精馏釜;6—苯酚贮槽;7—前馏分贮槽;

8—邻位体贮槽;9—二、六体贮槽;10—二、四体贮槽;11—重氮化槽;12—异丁烯气化柜;13—烷化釜;

14—离心机;15—过滤器;16—重结晶釜;17—还原釜;18—偶合反应釜;19—乙酯贮槽;20—乙醇罐;21—甲醇贮槽

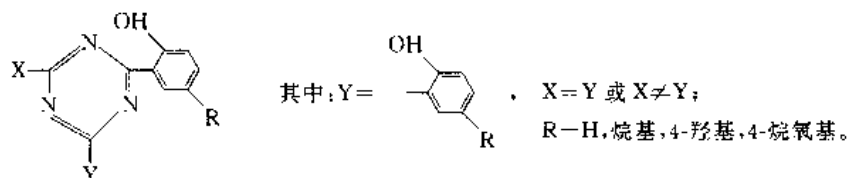
在催化反应釜中,苯酚和铝屑在甲苯中于 $145\pm 5^{\circ}\text{C}$ 时反应,生成苯酚铝,投入烷化釜(13)。当温度升至 $132\pm 5^{\circ}\text{C}$ 时,通入热的气态异丁烯,压力一般为 $0.981\sim 1.4\text{MPa}$ 。产品在烷化水洗釜(3)中用水洗去氢氧化铝,蒸去大部分甲苯后再在精馏釜(5)中减压蒸馏,收集 2,4-二叔丁基酚(简称 2,4 体),在重氮化槽(11)中,对氯邻硝基苯胺于低温(5°C 以下)重氮化后和 2,4 体在偶合反应釜(18)中 $0\sim 5^{\circ}\text{C}$ 下以甲醇为溶剂偶合,过滤后在还原釜(17)中以乙醇为溶剂用锌粉还原,即得粗品。再于重结晶釜(16)中用乙酯净化提纯,趁热过滤,弃去残渣,冷却、过

滤、烘干即得淡黄色粉末(熔点 151℃ 以上)。反应方程式如下:

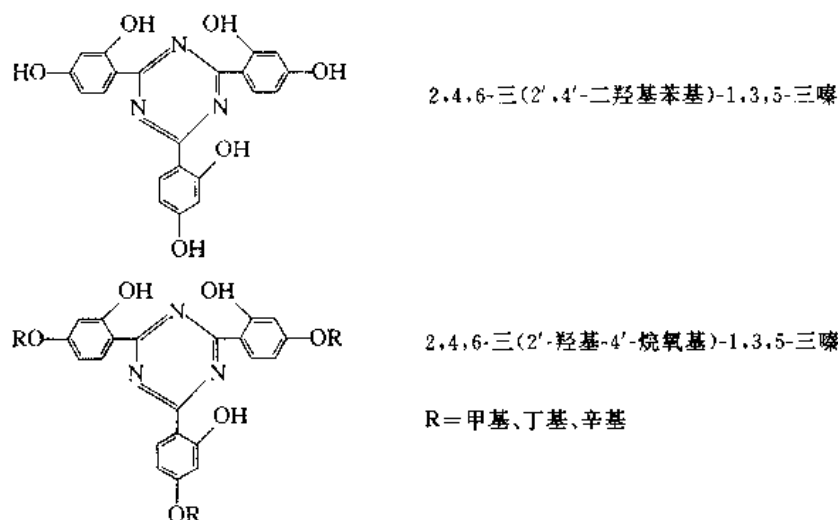


此类吸收剂能强烈吸收 280~380nm 波段的紫外线,几乎不吸收可见光,热稳定性高,挥发性小。可用于聚烯烃、聚氯乙烯、聚苯乙烯、丙烯酸树脂、聚酯、聚酰胺、纤维素酯等原料中。一般用量为 0.1%~1%。

(4) 三嗪类 三嗪类是近年来新出现的一类紫外光吸收剂,即 2-羟基苯基三嗪衍生物,其特点是含有邻位羟基,通式为:



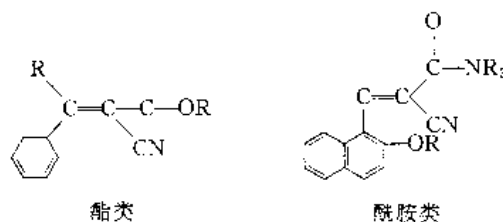
三嗪类紫外光吸收剂的吸收紫外线范围宽,能强烈吸收 300~400nm 的紫外线,其吸收能力较苯并三唑类更强。下面是几个典型的化合物。



这类化合物一般由三嗪氯氧与酚反应制得。

(5) 其他紫外线吸收剂

①取代丙烯酸腈吸收剂 这类吸收剂分为两类：



取代丙烯酸腈吸收剂最大吸收波长为 310~320nm, 吸收范围比较窄, 由于结构中不含有酚羟基, 因此在任何 pH 值下均有良好的稳定性。

②反应型吸收剂 一般在二苯甲酮、苯并三唑或三嗪类吸收剂分子中, 接上反应性基团, 由于分子中存在这些基团, 可与单体共聚或高分子接枝。这样吸收剂就不会因挥发、迁移、溶剂抽出等而丧失作用。常用的反应性基团, 多系“丙烯酸型”的 $C=C$ 。

作为紫外光吸收剂, 首先要在对高分子化合物最有害的波长范围内 (一般为 290~400nm) 具有较强的吸收能力, 而且还要明显透过可见光。这样, 用量可以少而不致使制品着色。其次是吸收剂本身要对紫外光稳定, 在吸收能量后要迅速将其转化为无害的热能。此外, 还应有一定的热稳定性和较低的挥发性, 以及与树脂有良好的相溶性等。

3. 能量转移剂(淬灭剂)

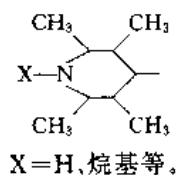
能量转移剂又叫淬灭剂, 它本身并没有很强的吸收紫外线的的能力。它的作用是将吸收的光能变为激发态的分子能量, 迅速转移掉, 使分子回到稳定的基态, 从而失去发生光化学反应的可能。能量转移剂分子获得能量后, 也可转变为激发态, 但它们是反应性的, 很快将吸收的能量转变为无害的热能放出去, 自身又转变为基态分子。能量转移剂与紫外光吸收剂不同之处在于: 紫外线吸收剂是通过分子内部结构变化来消散能量, 而能量转移剂则是能过分子间能量的转移来消散能量。

能量转移剂主要是一些二价镍的有机螯合物。主要品种有硫代双酚型、磷酸单酯镍型、二硫代氨基甲酸镍型等。

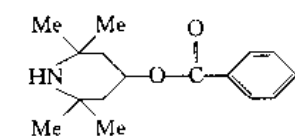
4. 其他光稳定剂

除上述讨论的几种外, 近年来还出现了其它类型的光稳定剂, 最突出的是受阻胺, 它是一种多功能的光稳定剂, 具有自由基捕获、过氧化氢分解、激发态分子能量的转移, 以及单线态氧能量的捕获等作用。因此, 自从 1973 年问世以来, 立即引起了各国科技人员的注意, 竞相研制。在短短的几年中, 品种已达 1000 种以上, 目前还在发展。

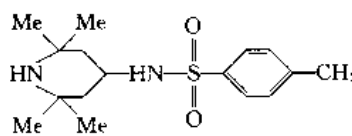
受阻胺是具有空间阻碍的胺类化合物, 其特征结构如下:



以下用 Me 代表甲基, Bt 代表丁基。它们可以看作是哌啶的衍生物, 所以也可以叫受阻哌啶, 如单哌啶衍生物。

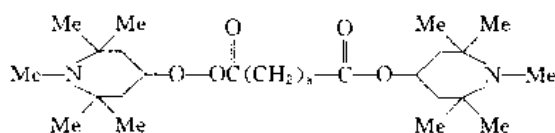


苯甲酸-2,2,6,6-四甲基哌啶酯
(Sanol LS744)



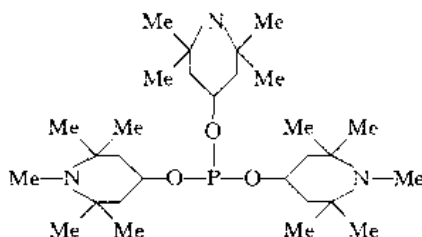
4-(对甲苯磺酰胺基)-2,2,6,6-四
甲基哌啶(GW-310)

双哌啶衍生物:

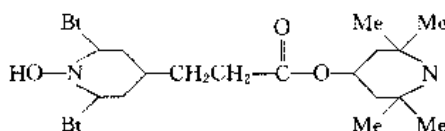


葵二酸(1,2,2,6,6-五甲基哌啶)酯(GW-308)

多哌啶衍生物:



含有受阻酚的哌啶衍生物:



3,5-二叔丁基-4-羟基哌啶丙酸(2,2,6,6-四甲基哌啶)酯

光稳定剂用于塑料工业,其中光屏蔽剂主要用于不透明制品,碳黑只用于黑色制品中;紫外光吸收剂用于透明的塑料薄膜和薄板,在农用薄膜中,添加适当紫外线吸收剂或其它光稳定剂,可以成倍地延长其使用寿命。能量转移剂在薄膜和纤维表面积大的制品中有突出的光稳定效果。能量转移剂与紫外光吸收剂配合使用效果更好,在聚丙烯纤维中常用到它们。

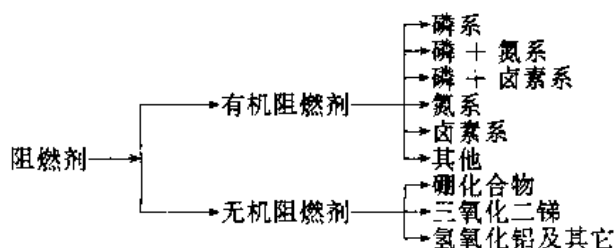
受阻胺类化合物是一类高效的光稳定剂,广泛用于聚烯烃纤维薄膜和注射成型件。注射成型的聚乙烯、聚氨基甲酸酯薄膜、结晶苯乙烯、ABS、抗冲击聚苯乙烯和阻燃的抗冲击聚苯乙烯等制品中。受阻胺与普通的紫外线吸收剂或普通的抗氧化剂并用,可以获得最佳的光稳定性和保护作用。

5.5. 阻燃剂

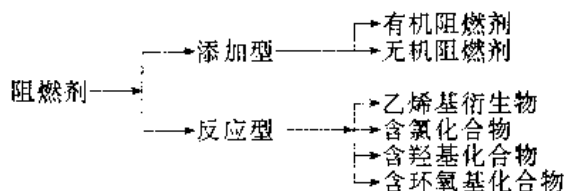
5.5.1. 概述

随着合成材料工业的发展,大量的合成树脂用于建筑、交通、电器、航空、日用生活品等领域以后,由于有机树脂类化合物是可燃的,因而人们逐渐对材料的阻燃问题提出了越来越迫切的要求。采用阻燃剂的目的是使可燃性材料成为难燃性材料,即在接触火源时燃烧速度很慢,当离开火源时能很快停止燃烧而熄灭。应该说,在降低聚合物可燃性方面还可以考虑合成具有高热氧稳定性的耐热材料,但这样的聚合物材料往往成本很高,并难以满足其他方面的要求。因此,添加阻燃剂的方法是比较有实用价值和经济可行的。阻燃剂的分类方法有如下两种。

按组成分类如下:



按加工和使用方法分类如下:



添加型阻燃剂主要有磷酸酯、卤代烃和氧化锑等,与聚合物简单地掺合,不起化学反应;反应型阻燃剂则在聚合物制备中视作原料之一,通过化学反应成为聚合物分子的一部分,所以对塑料的使用性能影响小,阻燃性持久,主要有卤代酸酐和含磷多元醇等。

对阻燃剂的基本要求有如下几个方面:

(1) 阻燃剂不降低聚合物的物理机械性能,即塑料经阻燃加工后,其原来的物理机械性能不变坏,特别是不降低变形温度、机械强度和电气特性;

(2) 阻燃剂的分解温度必须与聚合物的热分解温度相适应,以发挥阻燃效果,而不能在塑料加工成型时分解,以免分解产生的气体,污染操作环境和使成品变色;

(3) 具有持久性,其阻燃效果不能在材料使用期间消失;

(4) 具有耐候性;

(5) 价格低廉,随着阻燃剂在制品中的添加量有增多的趋向,因而价廉就显得十分重要了。

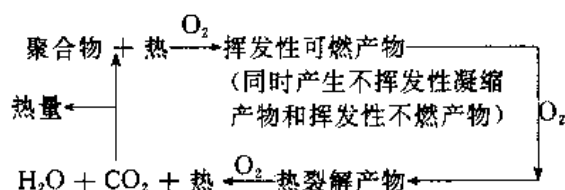
70年代以来,随着塑料在各个部门中的广泛应用,以及许多国家对塑料材料的燃烧性要求越来越严格,因而阻燃剂的发展很快,是塑料助剂中发展最快的一类助剂。目前阻燃剂的生产 and 消费已经达到相当大的规模,研究工作也十分活跃。美国是阻燃剂生产和消费的大国,其消费量仅次于增塑剂,在塑料助剂中居第二位。目前阻燃剂的主要消费对象是聚氯乙烯、聚氨基甲酸酯、不饱和聚酯和聚苯乙烯。阻燃塑料所占比例最大,且增长最快的是聚氨酯泡沫塑料。

5.5.2. 聚合物的燃烧和阻燃剂的作用机理

1. 聚合物燃烧的基本原理

燃料、氧和温度是维持燃烧的三大要素。燃烧过程是一个非常复杂的急剧氧化过程,包含各种因素,除去其中任一个要素都将减慢燃烧速度。从化学反应来看,燃烧过程是属于自由基反应机理,因此,当链终止速度超过链增长速度时,火焰即熄灭。如果干扰上述三个要素中的一个或几个,就能实际上达到阻燃的目的。

聚合物的典型燃烧过程如下图所示:



聚合物材料在空气中被外界热源加热时,使聚合物降解产生挥发性可燃产物。这些裂解气体根据其燃烧性能和产生的速度,在外界热源和氧的存在下,达到某一温度就会着火燃烧。燃烧放出一部分热量返回供给正在降解的聚合物,从而产生更多的挥发性可燃物,如果燃烧热能充分返供给聚合物,即使除去初始热源,燃烧循环也能自己继续下去。在实际燃烧中,聚合物燃烧所放出的一部分热量通过传导、辐射和对流等途径又被正在降解的聚合物吸收,于是发挥出更多的可燃性产物。它将大量燃烧热返供给聚合物,同时,火焰周围气流的扰动更增加了可燃挥发物与空气的混合速度,以致在很短的时间内,使火焰迅速扩大而变成一场大火。

由此可见,聚合物燃烧时包含着一系列的复杂的过程,如热裂解气体的产生速度、热裂解

气体与氧的混合速度、热裂解气体与氧的反应速度以及燃烧热返供给聚合物的速度等。从另外一方面看,这里面包含着自由基反应、热返供、热对流和热扩散等一系列复杂过程。

在实际应用中,聚合物的燃烧性可以用燃烧速度和氧指数来表示。氧指数的定义是使试样像蜡烛状持续燃烧时,在氮-氧混合气流中所必须的最低氧含量。氧指数可按下式求出:

$$\text{氧指数} = [\text{O}_2]/[\text{O}_2 + \text{N}_2], \text{或氧指数}(\%) = [\text{O}_2]/[\text{O}_2 + \text{N}_2] \times 100\%$$

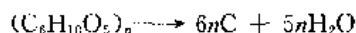
氧指数 0.21 可作为可燃性聚合物与不燃性聚合物在空气中燃烧的标准,但考虑到实际燃烧中总有一部分对流加热存在,故以氧指数 0.27 为自熄性材料标准。聚苯乙烯、聚烯烃及丙烯酸树脂等是易燃的;而含卤树脂、尼龙、聚砜、聚碳酸酯、酚醛树脂、硅酮树脂、脲醛树脂和三聚氰胺树脂等是较难燃的。

总之,聚合物的燃烧是一个激烈的热氧化过程,聚合物在燃烧过程中不断降解放出挥发性可燃气体及熔融态的凝相降解产物,这两种可燃性物质是研究燃烧和阻燃的重要对象。

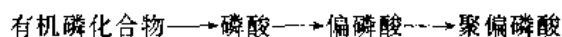
2. 阻燃剂的作用机理

阻燃剂的作用机理是比较复杂的,包含有各种因素,但阻燃剂的作用不外乎通过物理途径和化学途径来达到切断燃烧循环的目的。关于阻燃剂的作用机理,现在还有很多地方不清楚,但就目前已发表的观点,可以归纳为以下几个方面。

(1) 阻燃剂分解产物的脱水作用使有机物碳化 塑料的燃烧是分解燃烧,而通常单质碳不进行产生火焰的蒸发燃烧和分解燃烧。因此,如能使塑料的热分解迅速进行,不停留在可燃性物质阶段而一直分解到碳为止,就能防止燃烧。例如,用磷酸盐或重金属盐的水溶液浸渍过的纤维素,干燥后在加热时只碳化变焦,难以引起产生火焰的燃烧。这是由于磷酸盐引起了纤维素的脱水反应,从而促进了单质碳的生成。



当有机磷化合物暴露于火焰中时,会发生如下的分解反应:



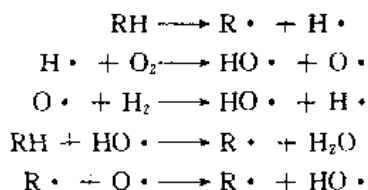
最终生成的聚偏磷酸是非常强的脱水剂,能促进有机化合物碳化,所产生的炭黑膜起了阻燃的作用。

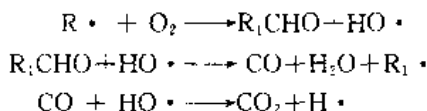
(2) 阻燃剂分解形成不挥发性的保护膜 阻燃剂在树脂燃烧的温度下分解,其分解产物形成不挥发性的保护膜覆盖在树脂的表面上,从而把空气隔绝达到阻燃的目的。在使用硼砂-硼酸混合物和卤化磷作为阻燃剂时就是这种情况。

卤化磷(R_3PX)受热分解生成磷(R_3P)和烷基卤化物(RX)。磷很容易被氧化生成磷氧化物(R_3PO),再进一步分解生成聚磷酸盐玻璃体。此连续的玻璃体形成一层保护膜,覆盖在聚合物表面把氧隔绝,而发挥其阻燃效果。

(3) 阻燃剂分解产物将 $\text{HO}\cdot$ 自由基链反应切断 塑料燃烧时分解为烃,烃在高温下进一步氧化分解产生 $\text{HO}\cdot$ 自由基, $\text{HO}\cdot$ 自由基的链反应使烃的火焰燃烧持续进行下去。在聚合物的燃烧过程中,烃的火焰燃烧是最重要的,因此如能将 $\text{HO}\cdot$ 自由基的链反应切断就能有效地防止火焰燃烧。

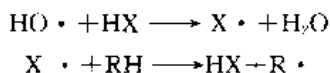
烃的燃烧过程是很复杂的,根据有关研究现将其反应历程简化如下:





HO·自由基具有很高的能量,反应速度非常快,所以,燃烧的程度由HO·自由基的增殖程度而定。

当有含卤阻燃剂存在时,则含卤阻燃剂在高温下会分解产生卤化氢,而卤化氢能把燃烧过程中生成的高能量的HO·自由基捕获,转变成低能量的X·自由基和水。同时X·自由基与烃反应再生成为HX。如此循环下去,于是将HO·自由基的链反应切断。

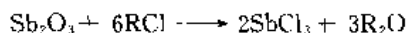


象这样,聚合物热分解产生的氢通过上述途径变成了水,仅留下炭黑变成了黑烟,结果使烃的火焰燃烧熄灭。

(4) 自由基引发、氧化锑与含卤阻燃剂的协同作用 把脂肪族含溴阻燃剂与过氧化二异丙苯等自由基引发剂并用,可以产生非常强的阻燃效果,这是由于在热的作用下过氧化物等自由基引发剂促进了Br·自由基的产生,从而使燃烧过程中产生的HO·自由基迅速消失的缘故。

聚苯乙烯单用含卤阻燃剂时,需要10%~15%的Cl或4%~5%的Br才能达到难燃的目的;如果和自由基引发剂并用,则仅需4%~8%的Cl或0.5%~3%的Br就可以了。

氧化锑(Sb₂O₃)作为阻燃剂单独使用时效果很差,但与卤化物并用时却有优良的效果,其主要原因是在高温下生成了卤化锑:



SbCl₃(沸点 223℃)和SbBr₃(沸点 288℃)都是沸点较高的挥发性物质,因而能较长时间地留在燃烧区域中。卤化锑在液、固相中能促进聚合物-阻燃剂体系脱卤化氢和聚合物表面碳化,同时在气相中又能捕获HO·自由基。所以,氧化锑与含卤阻燃剂并用是最广泛使用的阻燃配方。

(5) 燃烧热的分散和可燃性物质的稀释 氢氧化铝就是具备这种功能的阻燃剂之一。它的阻燃性不强,因此添加的份量高达40~60份,兼作填充剂。在塑料燃烧时,氢氧化铝会发生分解,同时吸收大量的热。



由于燃烧热被大量吸收,降低了聚合物的温度,从而减缓了分解蒸发和燃烧。氢氧化铝是不燃的,当以40~60份的量填充到聚合物中时,等于将可燃性聚合物“稀释”,从而提高了难燃性。

另一方面在聚合物热分解产生可燃性气体的同时,如果聚合物-阻燃剂体系能分解产生H₂O、HCl、HBr、CO₂、NH₃、N₂等不燃性气体,就能在一定程度上将可燃性气体稀释,达到阻燃效果。阻燃剂的作用实际上是上述各种因素综合在一起的一个很复杂的过程。

5.5.3. 添加型阻燃剂

添加型阻燃剂使用方便,应用范围广,对多种塑料都有效,但主要用在热塑性树脂中。消耗阻燃剂最多的塑料品种为聚氨酯泡沫塑料、聚氯乙烯、聚苯乙烯、聚酯和聚烯烃。对纤维来说,重点是化学纤维阻燃,特别是易燃烧的合成纤维。添加型的纤维阻燃剂在湿法纺丝中是在纺丝前加入原液中;在熔融纺丝时是纺丝前与聚合物共混,此时要求阻燃剂磨得很细,在纺丝过程中无堵孔现象。添加型阻燃剂与聚合物仅仅是单纯的物理混合,所以添加阻燃剂后,虽然改善了聚合物的燃烧性,但也往往影响到聚合物的物理机械性能,因此使用时需要细致地进行配方的工作。添加型阻燃剂主要包括:①磷酸酯及其它磷化物;②有机卤化物和;③无机化合物等三类。

为了便于掌握和比较,现将常见的添加型阻燃剂的性质列于表5-8。

表 5-8 常用添加型阻燃剂的性质

顺 序	名 称	缩写或商品名	分子式或结构式	外 观	分子量	熔点/℃	阻燃元素含量 %	溶 解 性
1	磷酸甲苯二苯酯	CDP	$C_9H_7O_4P$	易流动液体	340	沸点 390	P9.1	醚、苯、氯仿、丙酮等
2	磷酸三苯酯	TPP	$(C_6H_5O)_3P=O$	白色针状结晶	326.3	48.4~49	P9.5	苯、醚、醇
3	磷酸三甲苯酯	TCP	$(CH_3C_6H_4O)_3P=O$	无色液体	368.4	420 分解	P8.3	多种溶剂
4	磷酸三(β-氯乙基)酯	TCEP	$(ClCH_2CH_2O)_3P=O$	黄色油状液	285.5	沸点 194/10mmHg ^① (真空度 99.99kPa)	P10.9, Cl37.4	氯烃类溶剂
5	磷酸三(二氯丙基)酯		$C_9H_{13}O_4Cl_6P$	黄色粘液	143	沸点 >200/4mmHg (真空度 100.79kPa)	P7.2, Cl49.5	氯烃类, 醇, 芳烃
6	磷酸三(二溴丙基)酯		$(BrCH_2CH_2CH_2O)_3P=O$	黄色粘液	597	沸点 110~130/1mmHg (真空度 101.19kPa)	P4.45, Br68.9	多种有机溶剂, 不溶于水
7	卤化有机多磷酸酯	Phosgard C-22R(美)	$C_{14}H_{28}Cl_5O_4P_3$	无色粘液	611	296	P15, Cl27	多种有机溶剂, 不溶于水
8	十溴二苯醚	2R-10	$C_{12}Br_{10}O$	结晶粉末	960	沸点 234.5	Br83.4	多种有机溶剂, 不溶于水
9	四溴乙烷		$C_2H_2Br_4$	黄色油状液	346	95~120	Cl70	氯烃、芳烃、酮
10	氯化石蜡		$C_{20}H_{24}Cl_{18} \sim C_{24}H_{28}Cl_{21}$	白色粉末	900~1000	315	Br86.9	不溶于有机溶剂
11	六溴苯		C_6Br_6	白色粉末	551.5	655		浓盐酸、硫酸
12	三水合氧化铝	C-30, C-31, C-330 等	$Al(OH)_3$	白色微晶粉末	78			NaOH 溶液, 不溶于水
13	氧化锑	锑白	Sb_2O_3	白色粉末	291.5			
14	硼酸锌	ZB-112, 325, 237	$3ZnO \cdot 2B_2O_3$	白色结晶粉末	383.4			
		Firebrake 2B	$2ZnO \cdot 3B_2O_3 \cdot 3\frac{1}{2}H_2O$	白色结晶粉末				
15	偏硼酸钡		$Ba(BO_2)_2$	无色结晶或白色粉末	223	1060		

①1mmHg=133.322Pa。

5.5.4. 反应型阻燃剂

在反应型阻燃剂分子中,除含有溴、氯、磷等阻燃性元素外,同时还具有反应性官能团。反应型阻燃剂作为高聚物合成中的一个组分参与反应,通过化学反应使其成为塑料分子链的一部分,从而使塑料得到难燃性。反应型阻燃剂的优点在于:它对塑料的物理机械性能和电性能等影响较小,且阻燃性持久。但一般其价格较高。和添加型阻燃剂相比,反应型阻燃剂的种类较少,应用面也较窄,多用于热固性塑料,所适用的塑料仅限于聚氨基甲酸酯、环氧树脂、聚酯和聚碳酸酯等几类。反应型阻燃剂主要包括卤代酸酐、含磷多元醇以及其它阻燃单体等。一些反应型阻燃剂也能作为添加型阻燃剂使用,常见的反应型阻燃剂性质见表 5-9。

5.5.5. 阻燃新技术

(1) 结碳技术 高聚物燃烧时,在凝聚相产生结碳就能达到阻燃目的。在材料表面结碳的厚度达 1 毫米时,就能承受 743℃ 的高温而不着火。在涂料中,季戊四醇、聚磷酸铵和三聚氰胺可以分别作为良好的碳化剂、碳化催化剂和发泡剂。如将三者按一定比例添加于涂料中,就能制成性能优良的阻燃涂料。

此外,采用易碳化的高聚物与不能碳化的高聚物共混,也有良好的阻燃效果,如将易结碳的聚苯醚与高抗冲聚苯乙烯共混,就因能结碳而大大提高阻燃性;如再添加少量的气相灭火的含卤阻燃剂,就具有很高的阻燃性能。这种结碳技术将广泛应用。

(2) 消烟技术 由于聚合物中加入阻燃剂后,可使发烟量增加,因此消烟成为重要的研究课题。消烟剂是能有效地减少发烟量和烟密度的添加剂,消烟剂的应用重点是 PVC。

含钼化合物的消烟阻燃剂是最有效的消烟剂。除了三氧化钼和八钼酸铵之外,国外新开发的消烟剂钼酸锌是中毒率低和阻燃性优良的消烟剂。由于钼化物价昂,故常采用硼酸锌、氢氧化铝、锌、硅和磷等化合物与少量的钼化物进行复配之后再添加,这是解决当前消烟问题较现实的途径。

(3) 微胶囊化技术:微胶囊化能阻止阻燃剂的迁移,提高阻燃效果、改善稳定性、改变剂型等。微胶囊化技术的研究已成为阻燃技术研究的前沿。近年来,国外已有微胶囊化产品,如杜邦公司的氟利昂氟碳化合物用聚合物使其微胶囊化,并用于 PVC、PP、以及 PVR(聚氨酯),效果甚佳。

(4) 微粒化:氢氧化铝、氢氧化镁、氧化锑等阻燃剂,要求采用新技术、新装置使其微粒化,以改善其流动性、加工性、提高阻燃效果等。氢氧化铝的平均粒度要求达到 $1\mu\text{m}$,对于氧化锑则要求更细的粒度。用粒度 $0.015\sim 0.02\mu\text{m}$ 的 Sb_2O_3 胶体作阻燃剂处理过的纤维,阻燃效果提高了 8 倍,其他性能也有提高。

近年来,国外研究、开发出“阻燃-交联剂”,如美国 FMC 公司开发的四溴邻苯二甲酸二烯丙酯(DATBP)产品,就是一种含有多功能双键的溴阻燃剂,具有阻燃与交联的双重功能。我国研究的二烯丙基溴丙基异氰酸酯(DABC),也是一种多功能的双键阻燃-交联剂。

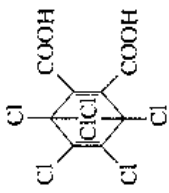
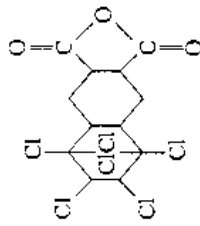
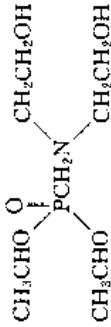
添加增效剂可以大幅度降低阻燃剂的用量、提高阻燃性能、降低产品成本。已经公认的两类增效剂为卤-锑和磷-氮增效剂。近年来,发现某些有机过氧化物、许多抗氧剂、酸性填料等,对阻燃剂都有明显的增效作用。

因此,阻燃剂配方应充分发挥增效作用,避免相抗作用,同时应采取几种阻燃剂复合增效,以实现用最低的用量而取得最大的阻燃效果。

5.5.6. 阻燃剂的应用

阻燃剂在合成材料中的主要应用对象是塑料,其次是纤维。在国外,西欧用于织物的阻燃剂仅占总消费量的 18% 左右。美国是纤维用化学品需要量最多的国家,对阻燃标准要求较高,

表 5-9 常用反应型阻燃剂的性质

序号	名称	缩写或商品名	分子式或结构式	外观	分子量	熔点/℃	阻燃元素含量, %	溶解性
1	四溴双酚 A	TBA	$(\text{HOBr}_2\text{C}_6\text{H}_2)_2\text{C}(\text{CH}_3)_2$	白色粉末	544	179~181	Br 58.8	甲醇, 丙酮, NaOH 水溶液, 不溶于水
2	四氯双酚 A	TCBA	$\text{C}_{16}\text{H}_2\text{O}_2\text{Cl}_4$	白色粉末	366	136~137	Cl 38.8	
3	二溴新戊二醇	FR-1138(美)	$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{Br}_2\text{O}_2$	白色粉末	262	109~110	Br 61.1	
4	四溴邻苯二甲酸酐	TBPA	$\text{C}_8\text{H}_3\text{Br}_4$	淡黄白色粉末	463	279~280	Br 68.9	硝基苯, 二甲基甲酰胺, 不溶于水、醇、苯
5	溴乙烯		$\text{C}_2\text{H}_3\text{Br}$		107	沸点 15.8	Br 74.7	醇, 醚, 苯, 丙酮
6	氯桥酸酐	HET 酸酐		白色粉末	371	239~240	Cl 57.4	苯, 丙酮, 乙烷, 四氯化碳
7	桥二氯亚甲基四氯代八氢化萘二甲酸酐			白色粉末	425	275~276	Cl 50.2	
8	O,O'-二乙基-N,N'-二(2-羟乙基)氨基甲基磷酸酯	(含磷多元醇) Fyrol-6			253		P 12.6	

但阻燃剂主要还是用于塑料方面,其中用量最大的品种是氧化铝三水合物和磷系阻燃剂。合成橡胶和合成树脂涂料也需要使用阻燃剂,而合成树脂粘合剂则用得较少,特别是近年来迅速开发的热熔胶和水性涂料系列产品,基本上可以消除火灾事故。

1. 阻燃剂在塑料中的应用

(1) 聚烯烃 聚烯烃很容易燃烧,火焰上端呈黄色,下端呈蓝色,燃烧时熔融滴落,因而它需要的阻燃剂量较大,用的较多的是卤代烃类与氧化锑并用,单独使用氧化锑效果较差,并会影响塑料的透明度。卤代烃最有代表性的是氯化石蜡,此外还有氯化聚乙烯、四溴乙烷、四溴双酚 A 等。氯化石蜡在 200℃ 下会分解引起着色,不能用于高温成型的树脂(如聚丙烯)。芳香族溴化物和全氯戊环癸烷等含卤量高的阻燃剂耐热性能好。另外,含卤磷酸酯也适用于聚烯烃。

(2) 聚苯乙烯与 ABS 树脂 聚苯乙烯易燃烧,离火后继续燃烧,火焰呈黄色、冒黑烟,燃烧时软化,一般采用含卤磷酸酯和有机溴化物作阻燃剂。含卤磷酸酯相溶性好,而四溴双酚 A 等芳香族溴化物的用量稍大些,且能制得透明和耐候性好的制品,阻燃效果较高的是脂肪族和脂环族溴化物,六溴化环十二烷广泛用于作聚苯乙烯的阻燃剂。例如:

配方:

PS 制品	份	PS 制品	份
PS	790	(辛基硫代乙醇酸)二丁基锡	15
PVC	150	三(2,3-二氯丙基)磷酸酯	155
Sb ₂ O ₃	200		

ABS 树脂是丙烯腈、丁二烯和苯乙烯的三元共聚物,由于比例不同,可以制成各种不同性质的树脂,其燃烧性也不同,但阻燃方法与聚乙烯相仿。考虑到 ABS 树脂成型温度一般在 200~260℃,所以必须采用耐高温的阻燃剂,如全氯戊环癸烷、六溴苯等。

(3) 聚酯 聚酯树脂易燃烧,火焰呈黄色冒黑烟,一般采用反应型阻燃剂,如四溴邻苯二甲酸酐。氯桥酸酐也常用,但其耐光性差,在日光下易变黄,常与紫外光吸收剂并用。氢氧化铝是不饱和聚酯最重要的添加型阻燃剂。而一些添加型阻燃剂如含卤磷酸酯等有使树脂软化的作用,因而限制了它们的应用。

(4) 聚氯乙烯 聚氯乙烯分子中带有卤原子,具有难燃的特性,离开火源即灭,火焰呈黄色,下端呈绿色,白烟,燃烧时塑料变软,发出刺激性气味。在实际应用中,由于在 PVC 中配合大量有机酯类(如 DOP)可燃性增塑剂,所以必须考虑阻燃问题。

在 PVC 树脂中单独使用三氧化二锑就有阻燃性,添加量为 1%~3%。如果与氯化石蜡并用则阻燃性更好,透明的 PVC 制品则应使用磷酸酯类阻燃剂,常用磷酸三甲苯酯(TCP),但 TCP 低温性能差。含卤磷酸酯阻燃效果好,也不影响塑料的物理性能,用量也较少,但价格稍贵。例如:

配方:

PVC 制品	份	PVC 制品	份
PVC 树脂	100	稳定剂	3
DOP	38	试样的可燃性	自熄
磷酸三甲苯酯	14		

2. 阻燃剂在纤维中应用

纤维的阻燃包括服装、公共场所设施和交通工具用的装饰布和织物等,都越来越需要考虑

阻燃问题。国外已经陆续制定出各种法令来控制纤维织物的防火标准。

使纤维阻燃可以用阻燃剂,也可以通过织物后整理阻燃。纤维用添加型阻燃剂的品种很多,主要采用含溴和含磷有机物、聚合物和齐聚物。而反应型阻燃剂一般为含有阻燃元素的二元酸、二元酸酯或二元醇。

纤维的后整理阻燃(即防火整理)最好的办法是控制热解,使之不产生可燃性气体而只生成不燃性分解产物和固体残渣,特别是使纤维发生脱水碳化。含磷化合物可以满足此要求。人们发现,当磷原子和氮原子相连时,P—N键的P原子具有更显著的亲电子性,因此,具有P—N键的磷化物与纤维的—OH基作用生成酯而使纤维脱水的反应能力更大,即P—N协同效应。因此,大部分纤维后整理的防火整理剂都采用含磷和氮的化合物,它们又可分为三种类型。

(1) 暂时性防火整理剂 将纤维在防火整理剂水溶液中浸渍后干燥,能保持织物的良好防火性能,但一经水洗即全部失效。这类防火剂有磷酸氢铵、烷基磷酸铵、三聚氰胺磷酸盐、无机溴化物、硼砂、硼酸等,可用于剧院、办公大楼和地下商场等不常清洗的帷幕、窗帘等。

(2) 半耐久性防火整理剂 一般可耐3~5次洗涤或干洗,如商品阻燃剂462-5为一种卤磷化物,适用于聚酯,TY-1086为一种有机聚磷酸铵,适用于纤维素纤维和羊毛等,还有其他品种。

(3) 耐久性防火整理剂 利用化学方法在纤维内部或表面层进行聚合或缩聚,形成一种不溶于水与溶剂的聚合物,或用乳胶、树脂等不溶性物质粘附在纤维上。织物经处理后经50次洗涤,仍基本上保持较好的防火效果。

5.5.7. 阻燃剂生产工艺实例

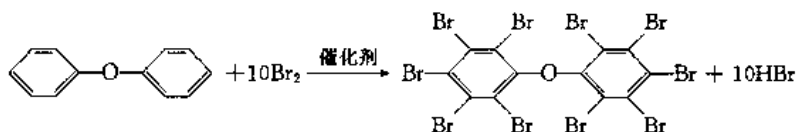
十溴二苯醚

1. 阻燃剂(DBOPO)的物化性质

十溴二苯醚 $C_{12}Br_{10}O$ 又称FR-10,其分子量为959,为白色或浅黄色粉末,熔点范围304~309℃,溴含量83.3%,几乎不溶于所有溶剂,热稳定性好,无毒、无污染。

2. 反应原理

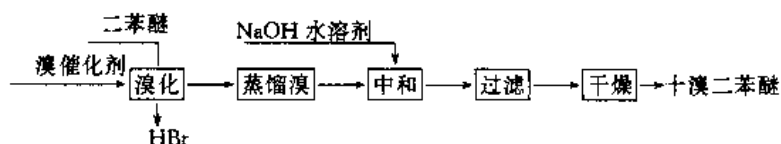
十溴二苯醚是二苯醚在卤代催化剂存在下(如铁粉等)和溴进行反应而制得的,反应式如下:



3. 生产工艺路线

(1) 溶剂法 将二苯醚溶于溶剂中加入催化剂,然后向溶剂中加入溴进行反应,反应结束后过滤、洗涤干燥,即可得到十溴二苯醚。常用的溶剂有二溴乙烷、二氯乙烷、二溴甲烷、四氯化碳、四氯乙烷等。

(2) 过量溴化法 即用过量的溴作溶剂的溴化方法。将催化剂溶解在溴中,向溴中滴加二苯醚进行反应。反应结束后,将过量的溴蒸出,中和、过滤、干燥,即可得十溴二苯醚。其工艺过程如下:



4. 主要原料规格及用量

原料名称	规格	用量(t/t 产品)
二苯醚	凝固点:26~27℃	0.18
溴(工业品)	99.5%	1.40

思 考 题

1. 什么叫高分子材料助剂? 其主要作用是什么? 试举出几个常用的品种。
2. 什么叫增塑剂? 其主要作用是什么? 应具有哪些性能?
3. 增塑剂的增塑机理是什么?
4. 增塑剂的主要品种有哪些? 各有哪些主要特点?
5. 酯类增塑剂的生产过程中, 怎样促进酯化反应的进行?
6. 简述 DOP 的工业生产过程, 由哪几步组成? 各个步骤的作用是什么?
7. 什么叫高分子材料的老化? 引起老化的原因有哪些?
8. 塑料氧化老化的机理是什么? 抗氧化剂怎样防止或延缓塑料的老化过程? 抗氧化剂应该具有什么样的结构? 有哪些主要品种?
9. 热稳定剂的作用机理是什么?
10. 光稳定剂有哪些主要品种? 各有什么特点?
11. 简述阻燃剂的作用机理以及实际应用对阻燃剂的要求。

6. 农用化学品

6.1. 概 述

农用化学品可以分成两类：一类是农药，另一类是植物营养剂和生长调节剂。

农药是指能够防治危害农、林、牧业及其产品和环境卫生等方面的昆虫、螨、病菌、杂草、鼠和鸟兽等有害生物的药剂。其分类方法通常有三种，即按防治对象分类，按原料来源分类和按加工剂型分类。本章将按照第一种分类方法进行讨论。

根据防治对象的不同，可以将农药大体划分如下。

(1) 杀虫剂 其功能是杀死害虫，如甲虫、苍蝇、蛱蝶、鼻虫、跳虫以及总数一万种以上的其他害虫。

(2) 除草剂 其功能是杀死水草、狗尾草、蓟属植物以及 1800 种其他野草。

(3) 杀菌剂 其功能是保护植物免受病原物的危害，或是能够直接杀死已侵入植物的病原物。也有时是能够抑制病原物孢子萌发，可以防治植物腐烂。

另一类农用化学品属于植物营养剂和生长调节剂，也可以将它们与农药合在一起讨论，作为农药的一个分支。植物营养剂主要是指肥料。植物生长调节剂或植物激素是指在植物生长期能影响其生理变化的物质。

据估计由于虫害的破坏，将使得全世界农产品的年产量减少 14%，甚至将近一半收成损失于害虫也是常事。将农药用于植物保护始于 1865 年，最早的农药属于砷化物，主要用来控制棉花害虫。随着科技的进步，新的农药品种日益增多。

世界上有一些地区杀虫剂还有助于控制由昆虫传播的疾病，如疟疾、黄热病、脑炎和斑疹伤寒等。

从世界各地消费农药的情况来看，农药的应用水平与经济发达的程度密切相关。当前 70% 以上的农药集中使用于北美、欧洲国家以及日本等发达国家地区。

杀虫剂、杀菌剂和除草剂是农药的三大产品。大多数农药属于合成有机化学品；无机化合物如磷酸钙、磷酸铝和波尔多液（硫酸铜/氢氧化钙）也仍有少量使用；还有少数天然化合物，如除虫菊、硫酸化烟碱和鱼藤酮。

目前全世界工业规模生产的农药品种计有 420 余种（杀虫剂、杀螨剂 160 多种，除草剂 160 多种，杀菌剂约 50 种，植物生长调节剂、驱避剂等约 40 种）。实践表明，品种不断更新、价格更高但用量低的药剂不断出现，是当代农药工业的特征。

近年来我国农药的生产、科研和使用方面发展很快，但是从单位耕地面积的使用量来看，比先进国家要少得多，而且 85% 以上是杀虫剂，应用杀菌剂和除草剂还不普遍。我国也有部分农药出口，品种以杀虫剂为主。近年来国际市场上广泛推销高效菊酯类农药，为了避免植物抗药性增强，越来越多的地区宁愿采用有机磷与菊酯的复配农药，故我国传统出口的有机氯品种，如林丹及有机磷类的大部分杀虫剂，如甲胺磷、乐果、甲基一六〇五，仍有较大的市场。

农药有通用名和商品名，在以下的讨论中，将主要采用通用名。

6.2. 杀虫剂

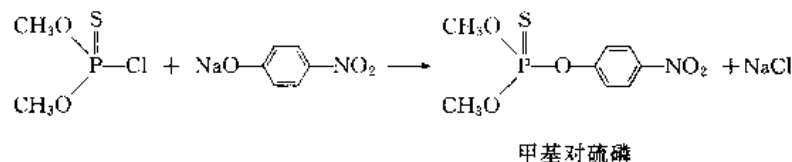
本世纪 40~60 年代,杀虫剂曾在农药生产中处于领先地位,其中主要有有机磷类、氯代烃类、氨基甲酸酯类和拟除虫菊酯类。近年来拟除虫菊酯类品种发展迅猛,居第二位的氨基甲酸酯类增长速度已经放慢,氯代烃类的市场占有率也越来越小。

6.2.1. 有机磷类杀虫剂

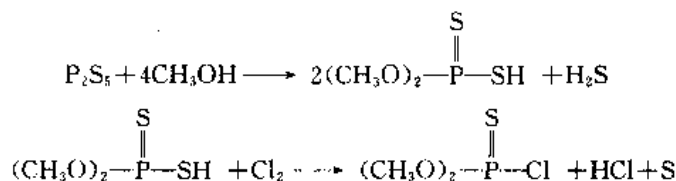
在有机磷农药当中,大多数是由磷酸、硫代磷酸或二硫代磷酸所构成的各种有机磷酸酯。由于磷有机化合物的结构可以进行很多变化,从而可以设计出许多结构不同的化合物,再从中进行广泛的生物筛选。

1. 硫代磷酸酯型杀虫剂

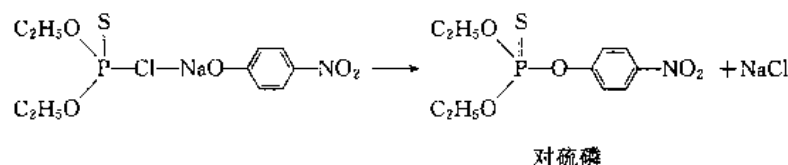
(1) 甲基对硫磷(甲基一六〇五)和对硫磷(一六〇五) 在硫代磷酸酯型杀虫剂中,这两个农药品种在世界上产量较大,我国也早已研制成功并投入生产。甲基对硫磷是由对硝基酚钠与 *O,O*-二甲基硫代磷酰氯反应制成的。



O,O-二甲基硫代磷酰氯则是由五硫化磷按下式制得。

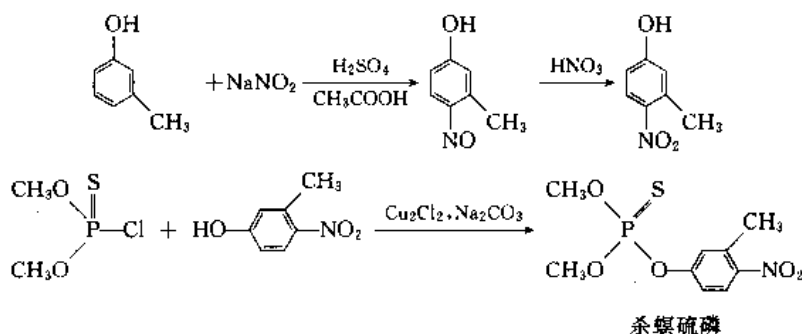


对硫磷则是由对硝基酚钠与 *O,O*-二乙基硫代磷酰氯反应制成。



甲基对硫磷和对硫磷都是广谱有机磷酸酯杀虫剂,能防治水稻、棉花、果树、茶叶、蔬菜等作物的多种害虫,据不完全统计,至少有 100 多种害虫可以用这两种农药来防治。

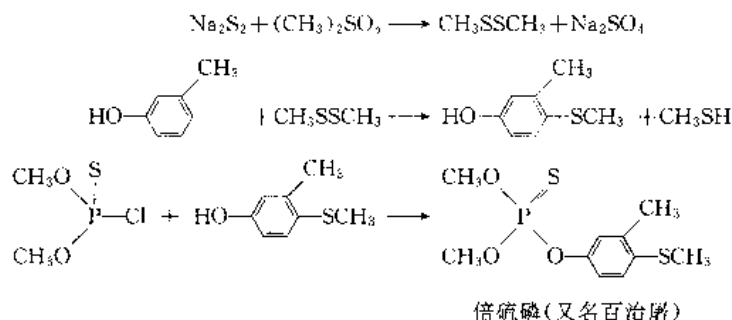
(2) 杀螟硫磷、倍硫磷和内吸磷(一〇五九) 这三种农药在我国也已研制成功,并先后投产。杀螟松是以间甲酚为原料,经亚硝化-氧化法制得 3-甲基-4-硝基苯酚,而后与 *O,O*-二甲基硫代磷酰氯反应制得。



杀螟松是一个高效、广谱、使用安全的杀虫剂,可广泛用于防治稻、棉、大豆、果树、蔬菜等

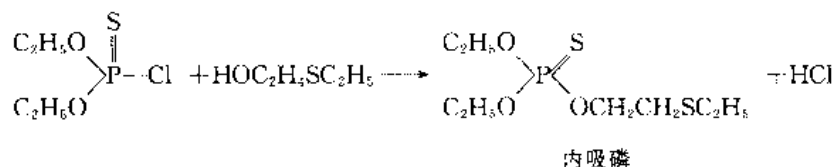
多种作物的害虫,尤以防治稻螟有特效。

百治屠的合成路线如下:



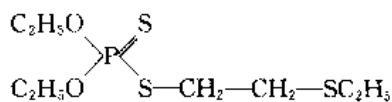
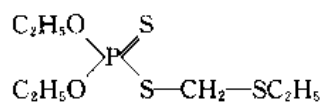
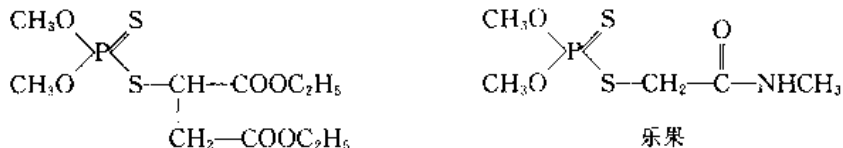
百治屠也是一种高效、低毒、广谱的有机磷杀虫剂,用于防治水稻、大豆、棉花等多种作物的害虫,效果优良,尤其对大豆食心虫具有特效。此外,它也可用作卫生药剂,可以消灭蚊蝇和大牲畜寄生害虫。

内吸磷则主要用来防治棉花和果树和蚜虫和红蜘蛛等害虫,或用涂茎法防治高粱蚜虫。其合成路线如下:

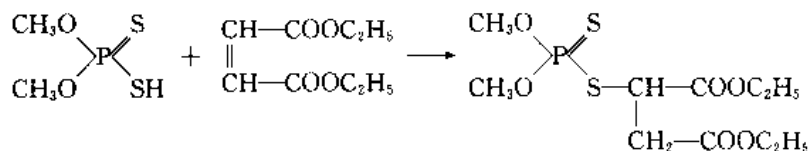


2. 二硫代磷酸酯型杀虫剂

在二硫代磷酸酯型杀虫剂中,较重要的产品有马拉硫磷、乐果、甲拌磷和乙拌磷。



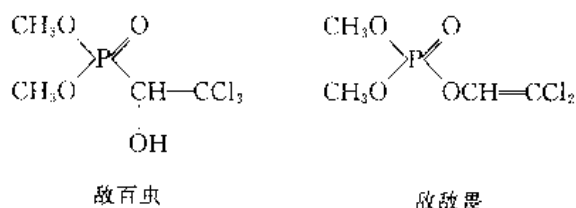
这类农药都是用二硫代磷酸酯与非磷中间体作用而得,非磷中间体可以是卤烷衍生物,也可以是烯烃衍生物。例如,生产吨位仅次于甲基对硫磷的马拉硫磷就是由顺丁烯二酸二酯与O,O-二甲基二硫代磷酸缩合得到的。



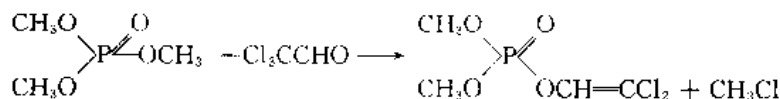
它们也属于广谱杀虫剂,可用于防治谷物、棉花、烟草、茶叶、柑桔、苜蓿、蔬菜等多种农作物害虫。

3. 烷基磷酸酯型杀虫剂

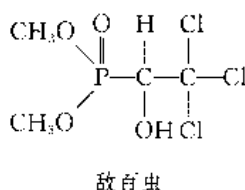
烷基磷酸酯型的代表性品种是敌百虫和敌敌畏。敌敌畏具有胃毒、触杀和熏蒸杀虫作用,它的特点是杀虫范围广,药效迅速,击倒力极强,不留残毒。



敌敌畏的合成路线是：



敌百虫(Dipterex), 它的化学名称是 *O,O*-二甲基(1-羟基-2,2,2-三氯乙基)磷酸酯, 分子式是 $\text{C}_4\text{H}_9\text{O}_4\text{PCl}_3$ 。有关敌百虫的性能和合成工艺将在后面详细介绍。

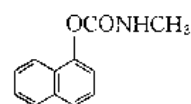


敌百虫广泛应用于防治除大豆、玉米、高粱以外的粮食、棉花、果树、桑茶、蔬菜等方面的害虫。另外还可用于杀灭苍蝇、蟑螂、臭虫以及牲畜体内(如马、骡驴等)寄生虫(螺虫、蛲虫、圆形线虫等), 可防治牛体表面的牛皮蛆等。

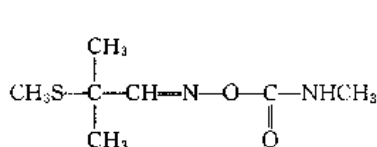
70年代以前, 人们设计并合成了许多 *O,O*-二烷基磷酸酯类化合物, 从中筛选出许多优良的杀虫剂。70年代以后, 转向于不对称磷酸酯及环状磷酸酯的研究, 并已取得一些可喜的成果。

6.2.2. 氨基甲酸酯类杀虫剂

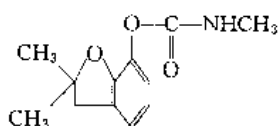
在各类杀虫剂结构中, 氨基甲酸酯类化合物同样占有重要位置。这类杀虫剂的商品化, 大体可划分成三个阶段。1953年美国碳化物联合公司最先合成了 *N*-甲氨基甲酸-1-萘酯, 通过测定药效, 证明这是一种性能优良的杀虫剂, 1958年正式推广使用, 商品名为西维因。由于原料易得, 合成简便, 在短短几年内就发展成为年产数万吨的重要品种。西维因的出现, 有力的促进了对这类化合物的研究工作, 并开发出许多优良品种, 属于发展最快的一个时期。不过这批杀虫剂的结构类似, 其杀虫谱比较相近, 也比较窄。到了60年代末期, 出现了氨基甲酸杂环酯和氨基甲酸肟酯(如涕灭威、克百威、灭多威等), 这是发展的第二阶段。这类结构的化合物属于高效杀虫剂, 其杀虫谱也较广, 缺点是毒性太高, 应用受到一定限制。如何使这些高效高毒的品种低毒化, 而又不降低其杀虫活性, 是近十几年来研究氨基甲酸酯类杀虫剂的重点, 可算作发展的第三阶段, 并已出现若干商品化或试验性新品种。



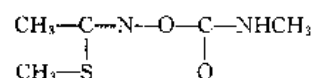
百慕威(又名西维因)



涕灭威

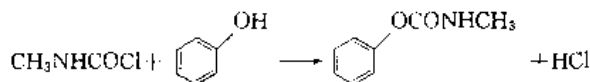
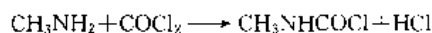


克百威

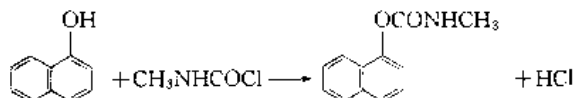


灭多威

大多数氨基甲酸酯是由异氰酸酯与酚类的羟基、杂环化合物的羟基或肟相互作用得到。另一条线路是由光气与甲胺反应制得甲氨基甲酰氯, 再与酚反应。

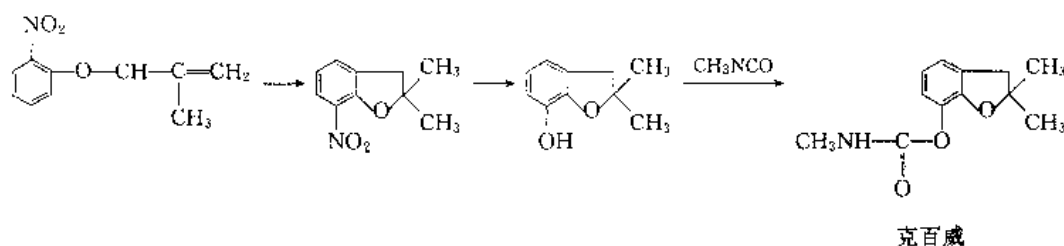


以西维因为例,它是由 1-萘酚与甲氨基甲酰氯反应得到。



1. 克百威(又名呋喃丹,2,3-二氢-2,2-二甲基-7-苯并呋喃基-甲氨基甲酸酯)

呋喃丹是一个重要的氨基甲酸酯杀虫剂,它是由 2-甲基丙氧基-1-硝基苯经加热重排和环构化制成 2,3-二氢-2,2-二甲基-7-硝基苯并呋喃,而后把硝基还原成氨基,再重氮化使转化成 2,3-二氢-2,2-二甲基-7-羟基苯并呋喃,最后与甲基异氰酸酯反应得到产品。

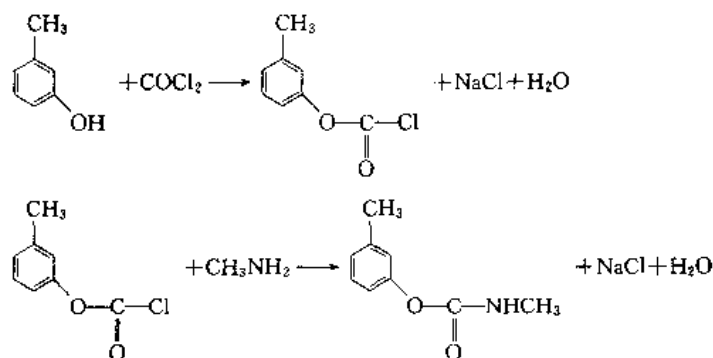


它是内吸性杀虫、杀螨和杀线虫剂,是防治棉花害虫的优良药剂,对烟草、苜蓿、甘蔗、马铃薯、花生、玉米等作物的害虫亦有效。

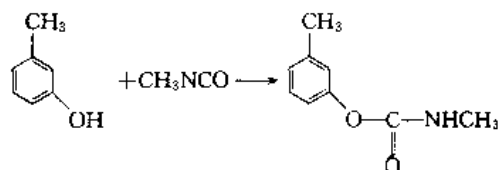
2. 速灭威

速灭威是速效性农药,兼有熏蒸、触杀和内吸作用,它对人和温血动物低毒。它有四条合成路线,即氯甲酸酯法、异氰酸酯法、氨基甲酰氯法和碳酸酯法。我国主要选用前二条路线生产,都是以间甲酚为原料。具体化学反应式如下。

(1) 氯甲酸酯法



(2) 异氰酸酯法

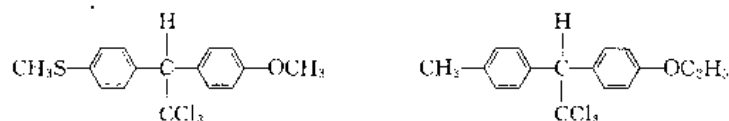


6.2.3. 氯代烃类杀虫剂

有机氯制剂在害虫的防治上曾经起过很重要的作用,但是逐渐发现这类制剂在作物上、土壤里长期残留不易分解,从而使环境受到严重污染,自然界的生态平衡遭到破坏,并通过生物

链在人畜体内不断积累,威胁人类的健康。同时,由于长期使用,许多害虫已对其产生抗性而影响药效。因此,大多数国家主张禁用。

目前已经研制出一些杀虫剂效果与滴滴涕相仿,但是不像滴滴涕那样会在物体内存积的代用品种,其中很有希望的是以下两个化合物。

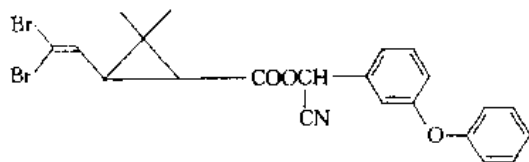


这些代用品种虽然不像滴滴涕那样广谱,但是对蚊蝇的效果则与滴滴涕相同,而且用于对滴滴涕已产生抗性的昆虫也有效。这些化合物对温血动物的毒性比滴滴涕低,利用现有的滴滴涕设备可以不作大的变动,便能进行生产。

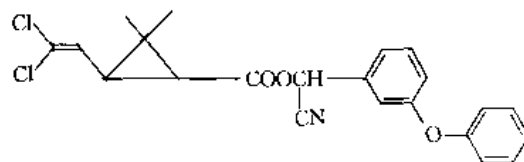
氯代烃类对于昆虫的作用机理还不完全清楚,取得的实际效果是使昆虫麻痹,这与使用氨基甲酸酯和有机磷酸酯时所观察到的现象是一致的。

6.2.4. 拟除虫菊酯类

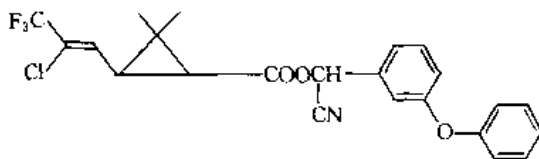
人们普遍认为天然除虫菊素具有理想杀虫剂的某些特征,这是因为它们有很强的杀虫活性,在正常情况下对哺乳动物无害。遗憾的是它们在室外不稳定,因而不能经济有效地防治农业和林业害虫。拟除虫菊酯是70年代兴起的新类型,国外各大公司竞相开发,我国于70年代中期也已在这一领域开展工作,其目标都是通过结构改进,提高其在空气中和光照下的稳定性,而仍保留其杀虫活性和对哺乳动物低毒的基本特征。通过不断的开发研究,现已出现一批性能优良的商品化光稳定性拟除虫菊酯,其中活性最高的化合物,如溴氰菊酯、氯氰菊酯或氟氰菊酯的用量在 $(1\sim 2.5)\times 10^{-3}\text{g}/\text{m}^2$,甚至 5×10^{-4} (特殊用途)即可。相反,有机氯、有机磷和氨基甲酸酯类杀虫剂的一般剂量则需高达 $0.1\text{g}/\text{m}^2$,如果产生抗性则剂量更高。



溴氰菊酯



氯氰菊酯



氟氰菊酯(又名氟氯菊酯或功夫菊酯)

我国自70年代初开始研制拟除虫菊以来,迄今已有胺菊酯、甲醚菊酯、戊菊酯、氰戊菊酯、氯菊酯、氯氰菊酯、高效氯氰菊酯、氟氰菊酯、二氯炔戊菊酯等品种相继投产。此外,还正在建设生产溴氰菊酯原粉的装置。因此,在菊酯类农药的科研、生产和应用方面,我国已具备一定的基础,与国外水平的差距不大。

6.2.5. 敌百虫的工业生产

1. 敌百虫的物理性质

25℃时100mL水中可溶解敌百虫15.4g,温度升高溶解度增大。

工业品敌百虫是一种含量为90%左右的白色或淡黄色结晶固体,熔点78~80℃,如果含

量稍低,常不能形成结晶而为膏状物。

由于熔融状态的敌百虫在凝固过程中会放出热量,当工业品敌百虫的含量不同时,则其放出的热量也是不一样的。因此在工业生产中,常在绝热的情况下测定放出的热使其自身所达到的最高温度,来确定敌百虫的含量,这一温度,在工业生产中通常称为敌百虫的“凝固点”。敌百虫凝固点与含量间的关系,可见表 6-1。

表 6-1 不同含量敌百虫的凝固点

含量/%	73	75	80	85	86	87	88	89	90	91	92	93	94	95
凝固点/℃	44.2	47	54.9	63.4	64.4	65.4	66.4	67.6	68.8	69.8	70.8	71.8	72.8	73.8

2. 敌百虫的生物活性

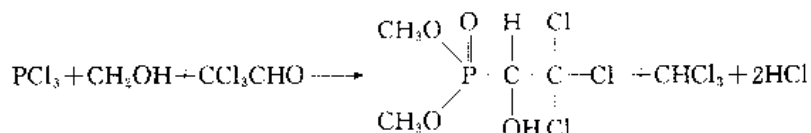
敌百虫是一种高效低毒的有机磷杀虫剂,它对昆虫有强胃毒作用,而对温血动物则低毒、安全。

敌百虫对昆虫的作用方式是胃毒杀灭,其次是接触和熏蒸杀灭,尤其是对双翅目、鳞翅目及其他咀嚼式和舐吸式口器害虫最有效。

敌百虫对温血动物则低毒、安全。这是由于在温血动物体内的磷酸酯酶、羧基酯酶及酰胺基酯酶等都很活跃,能使敌百虫迅速分解为无毒的、水溶性的化合物,随着新陈代谢排出体外。有人曾对狗做注射试验,剂量为 150mg/kg,即每次注射剂量为 3g 左右,经 10min 后检查狗的血液中敌百虫含量,已分解掉 2/3,6h 后剩下的 0.4% 没有水解,6d 后在狗的尿中几乎已不含有敌百虫的分解产物。可见敌百虫在温血动物体内分解代谢的速度是很快的,这是敌百虫及其他多种有机磷农药的一个共同优点。在当前人们正瞩目于化学农药(特别是有机氯农药)的残留问题,则有很大意义。

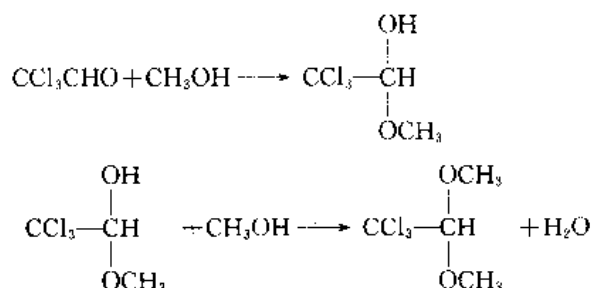
3. 连续法合成敌百虫生产工艺

(1) 合成原理 以三氯化磷、甲醇、三氯乙醛为原料合成敌百虫的总化学反应式为:

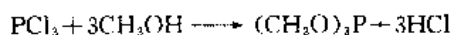


在实际生产中,依加料次序和各阶段控制条件的不同,反应分三步进行。

第一步,三氯乙醛和甲醇发生加成反应,生成甲半缩醛和甲缩醛。它们的沸点分别为 106℃ 和 180℃,此步反应在过程中实际存在,但对产品的合成并无实际意义。其反应式为:



第二步:在较低的温度下,三氯化磷和甲醇反应,首先生成亚磷酸三甲酯,

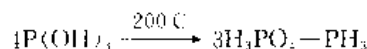
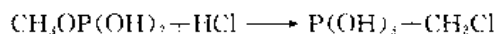


亚磷酸三甲酯很快与氯化氢生成亚磷酸二甲酯。

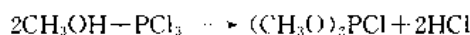


在上述反应的同时,可能进行的副反应有:

①在过量氯化氢存在和较高温度下;

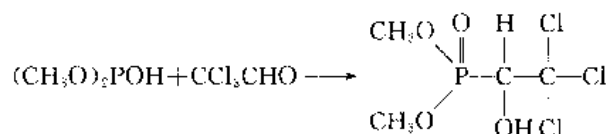


②在三氯化磷过量的条件下,与甲醇因发生剧烈放热反应而生成甲基亚磷酸二氯和甲基亚磷酸氯。

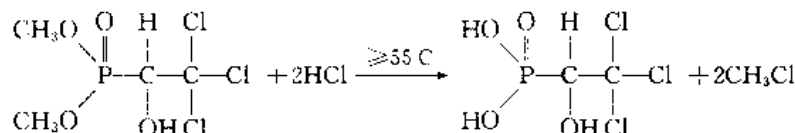


以上两个副反应消耗原料,并使过程复杂化。

第三步,在较高温度下,三氯乙醛和亚磷酸二甲酯发生缩合反应,生成敌百虫。



副反应是在氯化氢存在下,使敌百虫脱去甲基而生成去甲基敌百虫。



(2) 生产工艺流程 敌百虫连续合成工艺流程,见图 6-1。

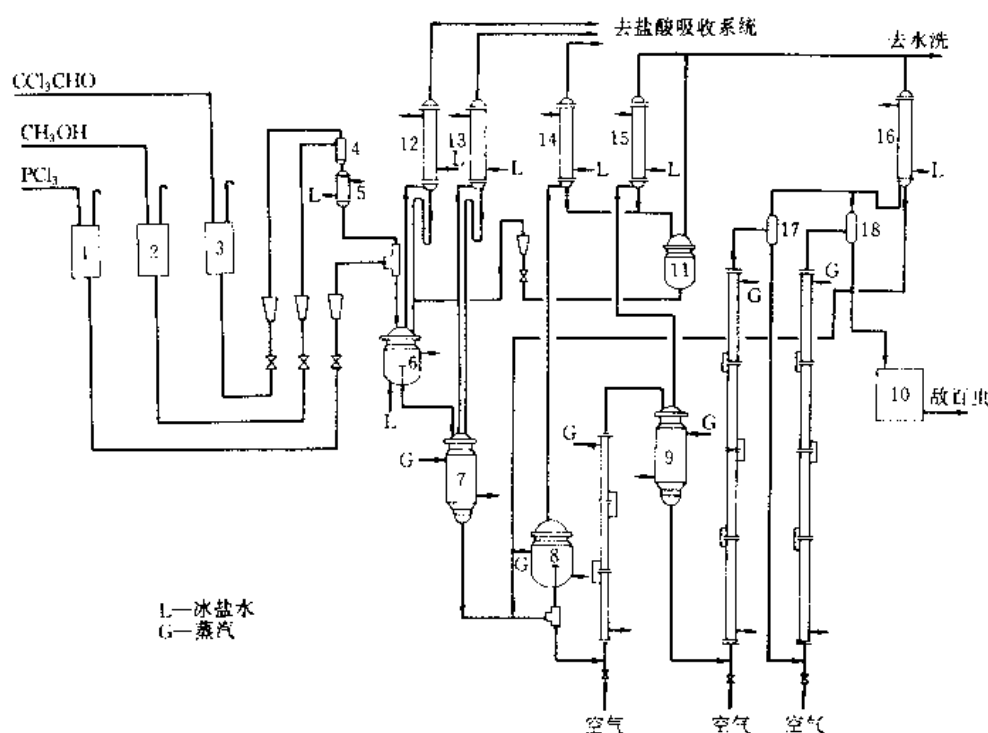


图 6-1 连续法生产敌百虫工艺流程图

1, 2, 3—高位计量槽; 4—混合器; 5—冷却器; 6—酯化反应锅; 7—脱酸器; 8—缩合锅; 9—脱液器; 10—成品贮槽;
11—中间计量槽; 12, 13, 14, 15, 16—回流冷凝器; 17, 18—气液分离器

甲醇和三氯乙醛分别由各自的高位计量槽(2)和(3)流出,经流量剂控制一定的流量,连续

加入混合器(4)。混合液经冷却器(5)降温后,流入酯化反应锅(6)内。

三氯化磷和回流液分别由各自的高位计量槽(1)和(11)流出,经流量剂控制一定的流量,连续加入酯化反应锅(6)内。

经酯化反应后的酯化液,由从酯化锅的底部伸入锅内一定高度的溢流管,溢流至脱酸器(7),脱去其中溶解的氯化氢。

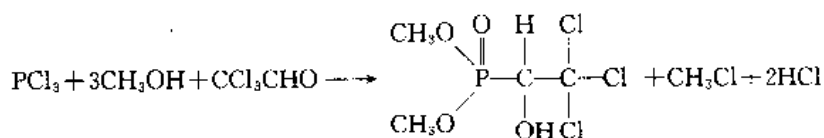
脱酸后的物料由缩合锅的底部进入缩合锅(8),缩合生成敌百虫,再由从缩合锅底部伸入锅内一定高度的溢流管,溢流至升膜管进入脱回流液器,即脱液器(9)中。

脱液后的物料,从脱液器的底部流出进入升膜管组,进一步脱净剩余的回流液。产品由最后一支升膜管的气液分离器流入成品贮槽(10)中,再经质量检验后分批送往原药包装工序。

在反应过程中,根据各个阶段尾气的大小和对真空度的要求,分成三个真空系统:一是酯化真空系统,酯化反应锅(6)的尾气经回流冷凝器(12),将冷凝的液体物料回流至酯化反应锅内,未冷凝的气体则进入盐酸真空吸收系统;二是脱酸和缩合真空系统,脱酸器(7)的尾气经回流冷凝器(13),将冷凝的液体物料回流至脱酸器内,缩合锅(8)的尾气经回流冷凝器(14),将冷凝的液体物料收集于回流液中间计量槽(11)内,冷凝器(13)和(14)中未冷凝的气体,一起进入盐酸真空吸收系统;三是脱液器真空系统,脱液器(9)的尾气经回流冷凝器(15),将冷凝的液体物料收集于回流液中间计量槽(11)内,升膜管的尾气分别经气液分离器(17)、(18),气相部分合并在一起经回流冷凝器(16),将冷凝的液体物料回流至缩合锅内,以补充缩合过程的醛基和回收尾气中所挟带的敌百虫,冷凝器(15)和(16)中未冷凝的气体,一起去水洗真空系统。

(3) 技术条件的选择 为在敌百虫生产中达到提高产品质量、收率和降低原料消耗的目的,在生产过程中应力求做到:减少酯化反应过程中的副反应,以提高产品的质量和收率;降低中间物料的酸度(HCl),以减少敌百虫的分解破坏;提高缩合反应速度,增加缩合率,以缩短反应周期;脱净产品中的低沸点物——回流液,以提高产品纯度;减少回流液的损失,以降低原料的消耗。为达到上述目的,必须对各种生产技术条件加以选择。

①原料配比 由敌百虫合成过程的总化学反应式已知三种原料的理论配比是:

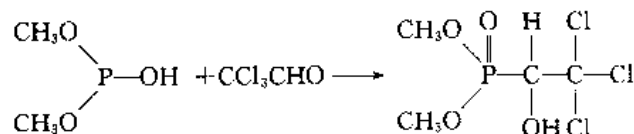


在实际生产中,采用 CH_3OH 与 CCl_3CHO 不同程度的过量。这是由于采用此两种原料不同程度的过量有如下优点:

a. 使三氯化磷转化完全;

b. 过量的原料,在酯化反应阶段既可以作为稀释剂使激烈的反应缓和一些;又可以作为传热介质,使反应热迅速传递,从而避免局部高温而增加副反应,造成破坏作用;

c. 过量的三氯乙醛有利于三氯乙醛和亚磷酸二甲酯的缩合反应:



达到反应的加速,从而缩短反应周期和提高缩合率。

在缩合反应完成后,过量的原料再从产品中分离出来循环使用,这就是通常所说的回流

液。回流液的主要成分是三氯乙醛和一些沸点比敌百虫的沸点低的杂质,其中三氯乙醛和酸的含量,是衡量回流液质量的两项主要指标。含三氯乙醛量越高,含酸量越低表明回流液的质量越好。

实际上原料的最佳配比应根据实际生产的工艺条件加以选择,图 6-2 和图 6-3 分别说明,在特定条件下,原料配比对产品含量影响的情况。

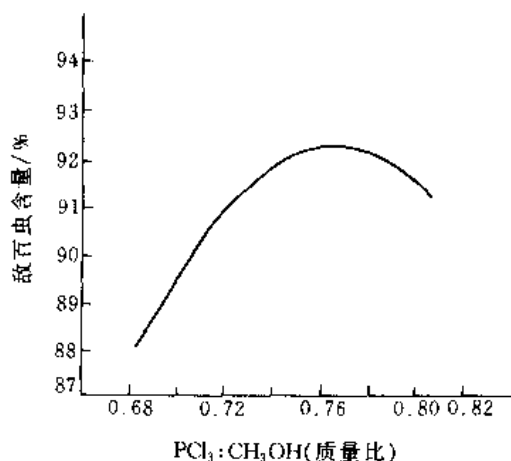


图 6-2 三氯化磷与甲醇配比
对敌百虫含量的影响

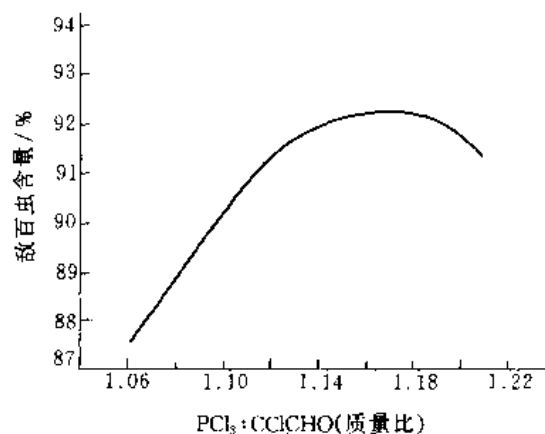
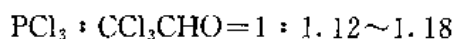
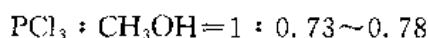


图 6-3 三氯化磷与三氯乙醛配比
对敌百虫含量的影响

从图中的曲线可以看出,各种原料的最佳配比是:



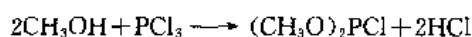
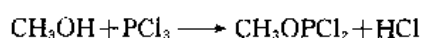
上述配比说明:甲醇和三氯乙醛的比例不能失调。甲醇不足,三氯乙醛反应不充分,造成低沸点的三氯乙醛逃逸而损失醛基,不利于亚磷酸二甲酯的缩合反应;反之,若甲醇太多,则增大了 HCl 在溶液中的溶解度,造成酸度过高而使产品敌百虫遭致破坏。

②操作条件的选择 操作条件主要是指敌百虫合成反应所需的温度、真空度和停留时间等。

为了研究方便,可依敌百虫生产情况分为四个阶段来进行分析:即酯化反应阶段,脱酸阶段,缩合阶段和脱回流液阶段。

A. 酯化反应阶段 酯化反应是指三氯化磷和甲醇反应生成亚磷酸二甲酯的过程。这是一个放热激烈、增溶和容易发生副反应的过程,酯化反应产生的酸度,特别是非盐酸酸度(一般是指亚磷酸酸度),是衡量酯化反应中副反应多少的标志。实践证明,在其他条件影响不大的情况下,酯化反应产物中的非盐酸酸度越低,产品中敌百虫的含量就越高,而酸度的高低,又受到原料配比,反应温度,停留时间和系统真空度等条件的影响。

a. 原料配比 当 PCl_3 过量时,则除了生成亚磷酸二甲酯外,过量的 PCl_3 还会与 CH_3OH 生成甲基亚磷酸氯。



由于上述反应是激烈的放热反应,故温度急骤上升,从而又加快了副反应的速度,使酯化产物的非盐酸酸度也增高。

b. 反应温度和停留时间 实践证明,随着温度升高和时间的增长,氯化氢的浓度逐渐降低,这是由于氯化氢和亚磷酸二甲酯发生了反应,生成亚磷酸和氯甲烷。即随着氯化氢浓度的降低,非盐酸酸度则逐渐增高。因此,为了减少酯化过程中的副反应,当提高反应温度时,则必须缩短停留时间,反之,当必须适当延长反应时间时,则应当降低反应温度。

c. 真空度 真空度的高低,标志着副产物氯化氢及氯甲烷的排出程度。在相同的条件下,真空度越高,氯化氢排出的速度就越快,氯化氢在酯化液中的溶解度也就越低。因此,副反应也就越少。

上述这些因素,是既互相联系又互相影响。例如,当原料配比中 PCl_3 过量或回流液不足时,则反应速度加剧,温度升高;如降温条件不好,则温度升高时,又会造成真空度降低,副反应增加等。因此,在实际生产中,必须根据各个条件的变化情况,全面进行权衡,及时做出准确的判断,加以严格控制。

B. 脱酸阶段 由于酯化阶段的温度较低,酯化液中不可避免地还会溶解一部分 HCl ,若不排除就会在升温缩合中继续与亚磷酸二甲酯发生反应,并使生成的敌百虫产品,因脱去甲基而失去杀虫能力。图 6-4 的曲线表明,脱酸液酸度对敌百虫含量的影响。

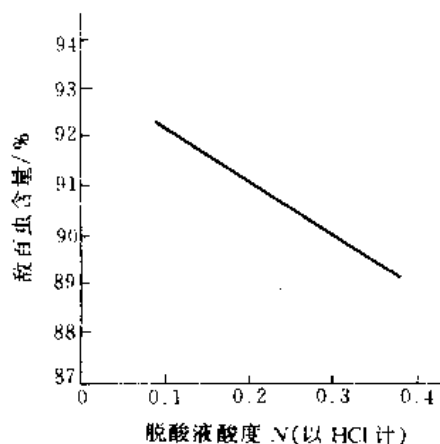


图 6-4 脱酸液酸度对敌百虫含量的影响

当在其他条件稳定时,敌百虫的含量和脱酸后的中间体(以下简称脱酸液)的酸度有关,即敌百虫的含量随着脱酸液酸度的降低而提高。

而脱酸液的酸度高低,取决于酯化液酸度,脱酸温度和系统真空度,其关系如下:

a. 脱酸液的酸度 其随着酯化液酸度的增加而增加。

b. 脱酸温度 当采用的脱酸器是锥形脱酸器时,酯化液由甩盘均匀地洒在上端内壁,物料沿器壁呈膜状下流通过器壁夹套加温和器内抽真空的方法,使物料中溶解的氯化氢和一部分低沸点物同时被蒸出,蒸出的物料经冷凝器冷凝后再流回脱酸器,未冷凝的气体即氯化氢,

由真空泵抽吸排出。回流液在冷凝过程中,还会再溶解一部分氯化氢,脱酸器的蒸发量越大,回流液的量就越大,溶解的氯化氢亦越多。因此,要减少氯化氢被回流液二次溶解,只能用控制脱酸器温度的方法来控制回流液的蒸发量,以达到既脱去氯化氢又不造成大量的低沸点物作相间循环。在一般的情况下脱酸液的液相温度以 80°C 左右为宜。

脱酸液的温度,除受到脱酸器的加热面积和加热蒸汽压力等固定因素的影响外,还受到原料情况的影响,即当回流液不足时,脱酸液温度升高,当回流液过量时,脱酸液温度降低。生产中必须注意控制。

c. 真空度 一般来说,脱酸器的真空度越高,氯化氢越容易排出。但是为了保持整个系统的真空平衡,脱酸阶段的真空度,要求应略高于酯化阶段,而略低于缩合阶段,以防止因真空度不平衡造成酯化反应锅或脱酸器存料产生副反应。

C. 缩合阶段 经脱酸后的物料,随着温度的升高,亚磷酸二甲酯和三氯乙醛会逐步缩合生成敌百虫。反应温度、回流液量、停留时间和系统真空度是影响此过程的主要因素。

a. 反应温度的影响 缩合反应是一个微放热过程。在一般温度条件下,缩合反应速度较慢。因此,在醛基充足的情况下,提高温度是使反应速度加快和进行完全的重要条件,但是温度

过高也会分解已经缩合生成的敌百虫。从而影响产品的质量和收率。比较理想的做法是使缩合反应在回流液的沸点温度条件下进行,即在负压条件下,保持温度 $90\sim 95^{\circ}\text{C}$ 。

b. 回流液量的影响 三氯乙醛对缩合反应有重要的影响。它的量不足时,不仅会降低缩合反应的速度,而且还会破坏亚磷酸二甲酯,影响产品的质量和收率,因此在此阶段回流液则是起到提供充足的三氯乙醛的作用。但是缩合反应是在回流液的沸点温度下进行的,不可避免地会有大量回流液蒸出而造成醛基减少,因此必须补充。解决这一矛盾只有用加大回流量补充醛基来解决,但过大的回流量又给下一段的分液增加负荷量,造成分液不彻底而降低产品纯度。因此,回流量应适当大些,以补充醛基的损失,但应以不过多加大下段分液负荷为宜。

c. 停留时间的影响 物料在缩合反应器中的停留时间,是以流量和反应器中溢流管的高度来控制的。一定的停留时间是为了使缩合反应进行完全,停留时间短了,产率低,而时间长了则会使缩合生成的敌百虫遭到破坏,且设备生产强度也相应降低。缩合反应实验证明,在 25°C 加温 4h 的敌百虫样品含量,比加温 3h 的含量低。

当采用缩合锅来进行缩合反应时,由于存在着物料返混现象,致使一部分物料先进后出,一部分物料又后进先出。它们的数量大约各占物料总量的 $1/3$ 。这就是说,只有 $1/3$ 的物料能按照理想的停留时间进出缩合锅。其余 $2/3$ 的物料中,则可能有一部分物料因停留时间过长遭到破坏,或者因停留时间短而反应不完全,这必然给产品的质量和收率带来一定的影响。可见缩合反应器的型式有待进一步改变。

图 6-5 表示,停留时间与敌百虫含量的关系。由图中曲线可以看出,缩合反应物料在缩合反应中的停留时间以 $40\sim 50\text{min}$ 为宜。

d. 系统真空度 按照缩合阶段本身的特点。虽然对真空度的要求并不十分严格,但是缩合反应锅作为敌百虫连续化生产过程中的一个环节,必须与整个系统保持真空平衡,即其真空度应不低于脱酸阶段,也不高于脱回流液阶段。

D. 脱回流液阶段 缩合反应完成后,应该迅速把产品中的回流液脱掉,否则在非盐酸度影响下,敌百虫产品会发生脱甲基等副反应。为此使物料在脱液器中降膜蒸发,当物料温度达到 $95\sim 105^{\circ}\text{C}$ 时就可以达到较高的蒸发效率,使大部分回流液脱出。这时,物料会变得比较粘稠,在温度低于 120°C 时,要把剩余的回流液脱净是比较困难的。但再提高温度,敌百虫又容易分解,尤其是当搅拌不均匀时,甚至会造成热量积聚现象使局部物料过热,引起敌百虫分解碳化的连锁反应。

为了把残余的回流液脱净而又使敌百虫不致分解,可采用升膜管蒸发的方法,使经过脱液后的物料和少量空气混合在一起。通过升膜管瞬时从 105°C 升高到 145°C ,这时回流液迅速气化并与空气一起沿升膜管中心上升,未被气化的高沸点物料则沿升膜管内壁呈膜状上升。在升膜管顶端出口经气液分离器,气、液两相分离,气相部分带出大量的热,使液相部分的温度则迅速下降。这样经过几次升膜之后,就可以把回流液脱除干净,最后得到比较纯净的敌百虫产品。当然,为使回流液脱净而不致造成敌百虫分解,须采用负压蒸发。

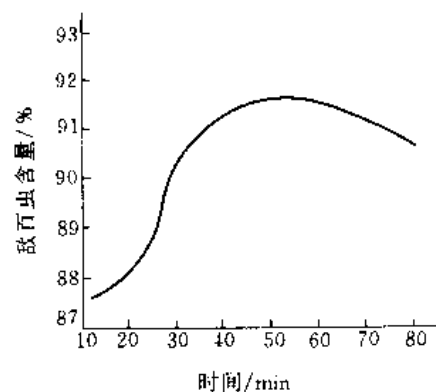


图 6-5 物料在缩合器中停留时间对敌百虫含量的影响

6.3. 杀 菌 剂

杀菌剂是指对病原菌起抑菌或杀菌作用的化学物质。一个杀菌剂究竟是起抑菌或杀菌作用,往往依赖于其施用浓度比大小,两者的界线有时不易分清。

可以将杀菌剂进一步分为非内吸性杀菌剂、内吸性杀菌剂和生物来源杀菌剂。早期的非内吸性杀菌剂都是无机物,如各种形式的硫、铜、汞化合物,真正的非内吸性有机杀菌剂始于1934年。

在杀菌剂的使用中有两个值得十分重视的问题,即残毒问题和抗药性问题。

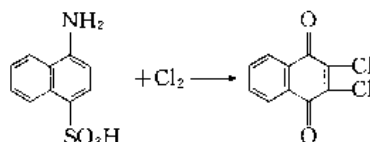
残毒问题一直是世界各国发展农药必须解决的一项重要指标。过去曾使用的农用有机汞制剂,和某些有机氯制剂如稻瘟醇,都由于残毒问题而被禁用,因而推广无残毒或残毒小的品种是当前普遍的呼声。

抗药性问题也是一个不容忽视的实际问题,尤其对于内吸性杀菌剂,产生抗药性的可能性更大。据文献报道已有不少内吸性杀菌剂,在使用不到几年的时间里,就出现对它们产生抗菌性的菌种。对此,我们应有充分的认识和后继措施。作为一个理想的杀菌剂,应具备以下的性能指标:①高效而且具有相当的残效;②内吸并能在植物体内运转;③比较广谱;④对植物无药害并能提高植物的抗病力;⑤无残毒和公害。

6.3.1. 非内吸性杀菌剂

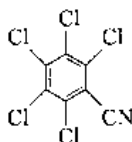
非内吸性杀菌剂是指在植物染病以前施药,通过抑制病原孢子萌发,或杀死萌发的病原孢子,以保护植物免受病原物侵染为害。一般说来,非内吸性杀菌剂只能防治植物表面的病害,对于深入植物内部和种子胚内的病害便无能为力,而且它的用量较多,药效受风雨的影响较大,这是它不如内吸性杀菌剂的地方。但它也有自己的特点,如制备较易,费用较廉,大多数非内吸性杀菌剂都是非“专一性”的,因而较少发生抗性,产生残毒的危险性也较小。

(1) 2,3-二氯-1,4-萘醌 它是由1,4-氨基萘磺酸在50% H_2SO_4 中氯化制得。



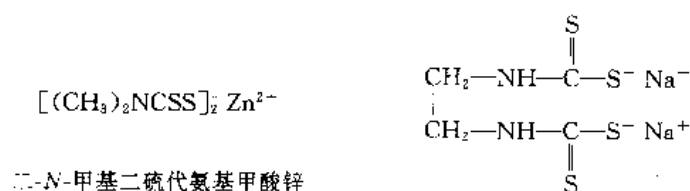
可用于防治苹果疮痂病、褐腐病、白粉病、锈病,也可用作种子消毒剂,防治水稻、小麦、玉米、甜菜等的苗立枯病、小麦坚黑穗病的甘薯黑斑病等。

(2) 百菌清(2,4,5,6-四氯-1,3-苯二腈) 它是由间苯二腈氯化制得,对用于花生特别重要,它对抗锈病有效。



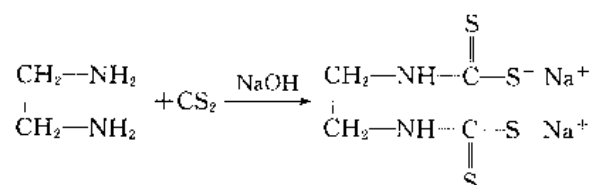
百菌清

(3) 二硫代氨基甲酸酯 二硫代氨基甲酸酯杀菌剂大量应用于苹果、土豆和蔬菜,其中最重要的是用于土豆。在这类产品中可以举出二-N-甲基二硫代氨基甲酸的锌盐和代森钠,即双二硫代氨基甲酸酯乙烷双钠盐。



代森钠

代森钠是由乙二胺在 NaOH 存在下与二硫化碳反应制得的。

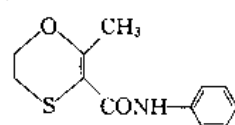


代森钠与硫酸锌的混合物称为代森锌,这种盐要比代森钠的用途更广,特别是用于叶子的保护。

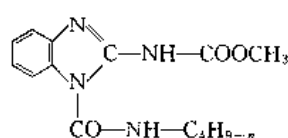
6.3.2. 内吸性杀菌剂

内吸性杀菌剂的含义与内吸性杀虫剂的含义一样,都是表示“内吸杀死”的意思,不过前者对真菌(或细菌)而言,后者对昆虫而言。一个内吸性杀菌剂可以在寄生菌进入寄主时将它杀死,甚至在侵染已发生后尚可医治寄主,但是它不能起提高寄主抗病能力的作用。

60 年代中期先后发现了萎锈灵和苯菌灵,这是在农业领域中应用内吸性杀菌剂来防治植物病害的一个重要突破。在此以后,这方面的研究工作进展加速,到目前为止,已涌现出一批优良的内吸性杀菌剂品种。

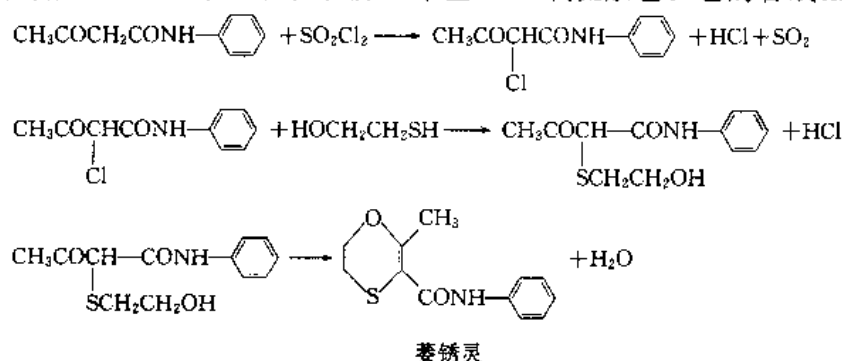


萎锈灵



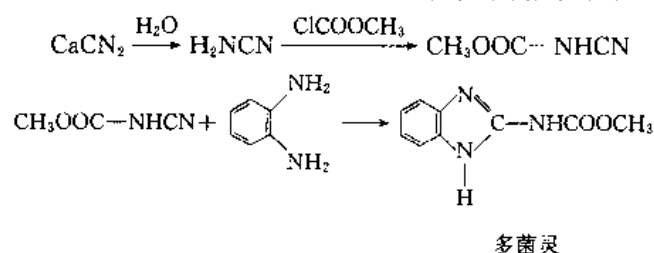
苯菌灵

萎锈灵的学名是 5,6-二氢-2-甲酰苯胺-3-甲基-1,4-氧硫杂茚。它的合成工艺路线如下:



萎锈灵主要作为种子处理剂,适用于浸种、焖种或拌种。

多菌灵属于氨基甲酸酯类杀菌剂,它是由氰胺基甲酸甲酯与邻苯二胺反应得到的。

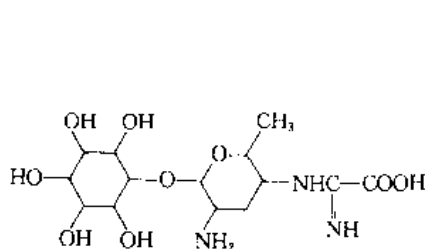


多菌灵的特点是使用浓度低、防治效果好、残效长,增产效果显著,使用中对人畜安全,可用来防治麦类赤霉病、水稻稻瘟病、棉花苗期病及花生倒秧病等,并对麦类赤霉病有特效。自从1975年多菌灵在我国投产以来,产量日益增加,它是一个有发展前途的杀菌剂。

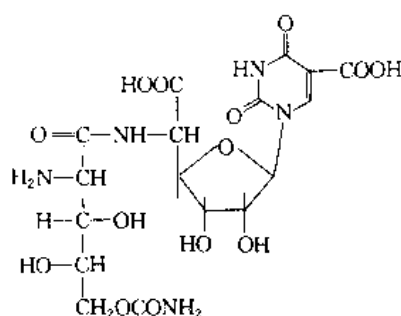
6.3.3. 生物来源杀菌剂

医用抗生素的应用较为普遍,而农用抗生素相对来说要少得多,这可能与成本有关。

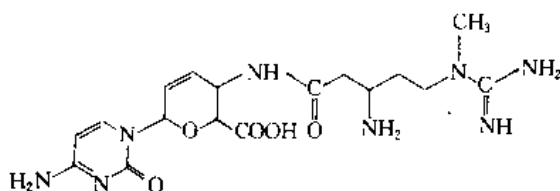
抗生素是由微生物——真菌、细菌,特别是放线菌所产生的物质,它在非常低的浓度下就能抑制或杀死其他作物的微生物,因而可用来防治农作物的细菌和真菌病害。目前已有十几个品种在农业上得到不同程度的应用。如春雷霉素、多氧霉素D、稻瘟散等。可是有的抗生素由于其毒性较大,如稻瘟散,影响它在农业上的大量使用。此外,有人担心在农业上广泛使用抗生素后,会造成人体对医用抗生素的抗性,显然,这也是值得引起重视的问题。



春雷霉素



多氧霉素 D

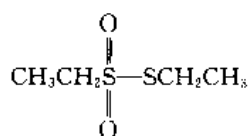


稻瘟散

春雷霉素是选择性较强的抗生素,它对稻瘟病具有特效,而对其他真菌的活性小或者无效,它对哺乳动物、人和鱼的毒性较小。

多氧霉素D是内吸性杀菌剂,它能在水稻根部被吸收并向上运行,可以渗进叶内,但不能在叶内运行。主要被用来防治稻纹枯病和其他由真菌引起的蔬菜病害。

天然产物杀菌剂是指来源于植物体内的有机化合物。在我国利用植物资源作为农药的应用方面,已进行大量的工作,如通过研究得知大蒜对一些主要农作物的病菌具有较强的制菌作用,因而化学合成了大蒜素及其一系列同系产物,经过制菌活力的比较和选择,制成抗菌剂401和抗菌剂402。它们的化学结构都是乙基硫代磺酸乙酯,只是剂型不同,前者是制成醋酸溶液,含有效成分10%;后者是制成乳油,含有效成分80%。



乙基硫代磺酸乙酯

经过药效测定,证明 1~100mL/kL 乙基硫代磺酸乙酯可以抑制棉炭疽菌、立枯菌、水稻白叶枯菌、稻瘟菌等许多种病菌,可以用来防治甘薯黑斑病、水稻烂秧、苹果树腐烂等多种作物的病菌。必须指出,乙基硫代磺酸乙酯应避免与铁、锌、铝等金属或碱性物质如草木灰等直接接触,以防破坏其制菌效用。

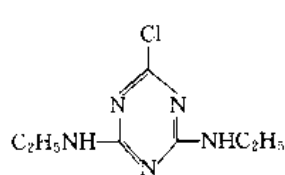
目前,在制菌剂发展过程中,有三个比较重要的问题已经引起人们的关注:即致病菌对杀菌剂的抗性;杀菌剂的慢性毒性;和杀菌剂对微生物生态平衡的影响。这些问题有的已得到一定程度的解决,有的还正在研究解决中。例如,采取混合使用作用方式不同的杀菌剂,便是一种延缓或避免抗性发生的非常有效的方法。

6.4. 除 草 剂

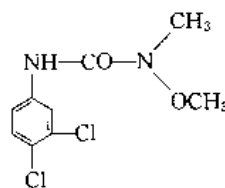
使用除草剂可以节省大量人力,其增产与节能效果显著。由于喷洒除草剂的时间通常距离作物收获期较远,在这段时间中可以分解而使残留减少,其残留污染问题相对要小些,因而继续得到发展。例如,1989 年的世界农药销售总额中,除草剂的比率为 44.2%。随着农业机械化程度的提高,对除草剂的需求量将越来越多,近年来国外除草剂的发展速度,远较杀虫剂、杀菌剂为快,跃升为化学农药的第一大类产品。

目前已获实际应用的除草剂按照化学结构可以分为多种类型,如羧酸衍生物、二芳醚类、杂环类、有机磷类、取代脲类以及酰胺类等。在除草剂品种当中,混合制剂越来越多,这是值得注意的发展动向。例如,将某两种或两种以上的除草剂混合使用时,常常既可收到广谱性除草效果,又可降低剂量、提高药效和减少残毒。向除草剂中添加各种助剂(如各种表面活性剂和矿物油等),可大大提高药效,如有的除草剂在添加适宜的助剂后,其用药量可以节省 3/4。

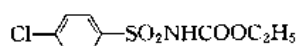
需要指出,近年来由于除草剂的品种迅速增多,以及使用量急剧上升,对于除草剂在土壤及作物中的残毒问题,已经引起有关方面重视。不过对于除草剂的作用原理,以及关于化学结构与生物活性关系的基础研究,则还开展较少。因此,有必要迅速开展这方面的研究,以便将化学除草研究工作推向更新的阶段。当前一种行之有效的方法是添加除草剂的解毒剂(又名安全剂),例如,向土壤中加入四氯邻苯二甲酸酐($0.1\text{g}/\text{m}^2$),可以完全消除利谷隆对向日葵的药害;在种植棉花的土壤中加入 *N*-(对氯苯磺酰)氨基甲酸乙酯($1.12 \times 10^{-4}\text{g}/\text{m}^2$)可使阿特拉津的药害降低为原来的 1/10 等。



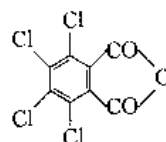
阿特拉津



利谷隆



N-(对氯苯磺酰)氨基甲酸乙酯

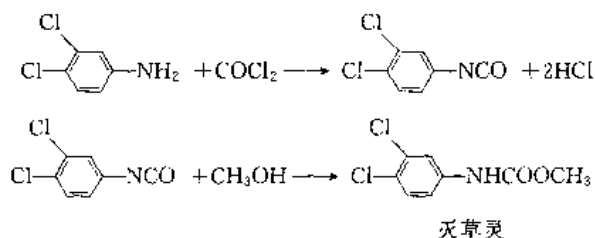


四氯邻苯二甲酸酐

除草剂的功能有许多方面,如接触性除草剂只杀死所接触植物部分;落叶剂可使叶子不到成熟期便脱落,从而根除植物的生长;选择性除草剂能够杀死或抑制野草的发芽或生长,而对于作物则无害,换句话说,它们对所破坏的对象具有选择性;全身除草剂的特点是它可被植物

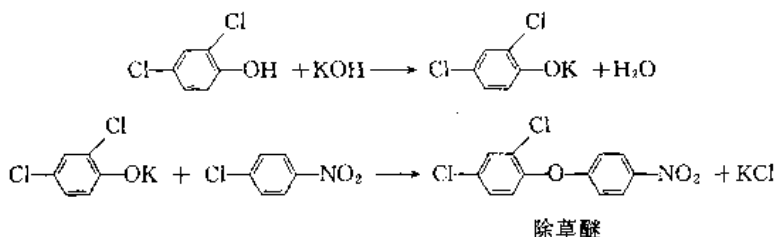
的根部或其他部位吸收,而后在植物内部传送到其他位置,不需在靠近用药的部位施药。此外,采取综合防除杂草的办法是今后的发展方向之一,即除使用除草剂外,可使用多种方法配合,其中包括合理耕作,作物的轮作,以及使用昆虫和菌类杀杂草等。

(1) 灭草灵 是氨基甲酸酯类的除草剂,它的学名是 3,4-二氯苯基甲酸甲酯,它是由 3,4-二氯苯胺以光气化,再与甲醇反应制得的。



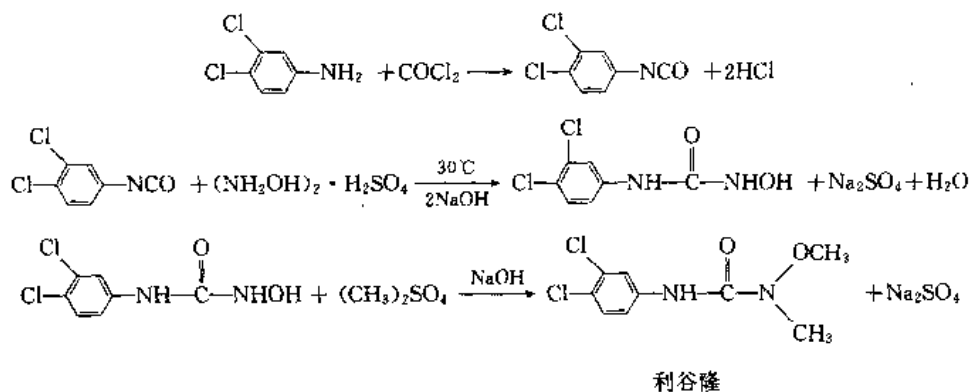
灭草灵对稗草、莎草、雨久草和牛毛草等一年生杂草有强烈的杀伤力,可以用于水稻直播田除草,通过我国三年全国性试验示范证实,灭草灵是稻田除草的高效、安全、低毒、低残留的优秀药剂之一。

(2) 除草醚 其学名是 2,4-二氯苯基-4-硝基苯基醚,它是以 2,4-二氯苯酚为原料制得的。



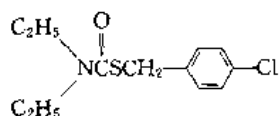
除草醚对大多数一年生杂草的防除效果达 90% 以上,可用于水田、旱地、菜地,以及茶园和苗圃的除草。

(3) 利谷隆 属于取代脲类的除草剂,它的学名是 *N*-(3,4-二氯苯基)-*N'*-甲氧基-*N'*-甲基脲。其合成路线如下:



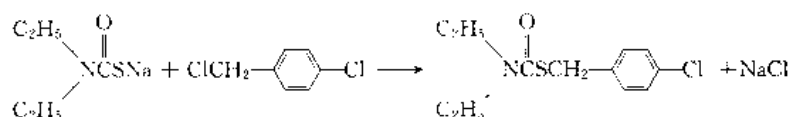
利谷隆可用于玉米、小麦、棉花、大豆等多种作物的田中,可以防治各种单、双子叶杂草以及某些多年生杂草,一般防除效果可达 90% 以上。

(4) 杀草丹 又称 *S*-(4-氯苄基)-*N,N*-二乙基硫赶氨基甲酸酯,结构式为:



沸点 126~127℃。

杀草丹可作为水稻的除草剂,用作土壤、杂草处理剂,持续效果优良。杀草丹由杂草的根部尤其是幼芽部吸收,分布到杂草体内,具有强烈的抑制杂草生长的作用。即抑制开始发芽的杂草的种子和发芽初期的生长发育,使杂草枯死。通过稻田的灌水对土壤进行处理,对一年生的稗子等多年生杂草牛毛毡有显著的效果。对水稻无害。其制法为:

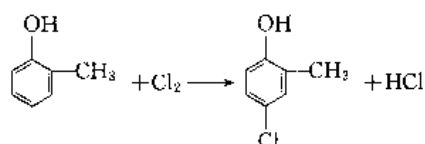


(5) 2 甲 4 氯(2M-4X) 学名 2-甲基-4-氯苯氧乙酸钠,它是以前邻甲基苯酚为原料,经氯化后再与氯乙酸缩合而制得的。

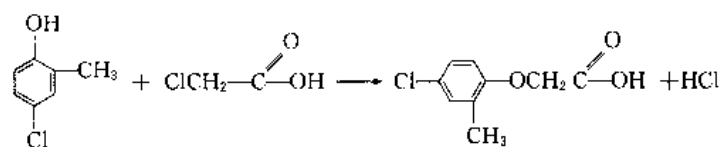
2 甲 4 氯具有内吸传导选择性除草作用,对水田、麦田、玉米等禾本科作物一年生或多年生杂草防除有效。它可防除水田中的鸭舌草、野苳菇、泽泻、水芹,还可防除旱田中的灰草、野油菜、苦菜、荠菜等多种双子叶杂草。

本品也可用作植物生长刺激剂,刺激生长、抑止无效分蘖,防止落花、落果,促其早熟而又粒籽饱满,使其增产增收。2 甲 4 氯的生产工艺简介如下。

①邻甲酚的氯化 将邻甲酚用蒸气加热至 40~60℃熔化,并用真空将其吸入氯化锅内,通入氯气,在 48~52℃内进行氯化,制得 2 甲 4 氯酚。将制得的 2 甲 4 氯酚在氯化锅内保温(40~60℃)以供缩合用。

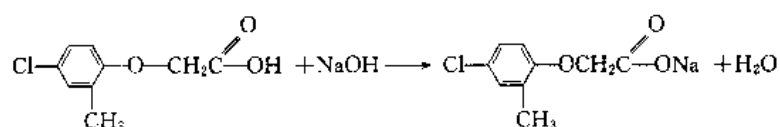


②缩合 将 2 甲 4 氯酚投入缩合锅内用氯乙酸进行缩合,同时加入液碱控制 pH 值在 11~12 之间。缩合过程经保温、冷却后用盐酸进行酸化,pH 终值在 1~2 之间。酸化后经水洗使其 pH 值在 4~5 之间。



2-甲基-4-氯苯氧乙酸

③成盐 制得的 2-甲基-4-氯苯氧乙酸在 60~70℃与液碱反应,控制 pH 值 9±0.5,制得成品 2 甲 4 氯。



其生产工艺流程见图 6-6。

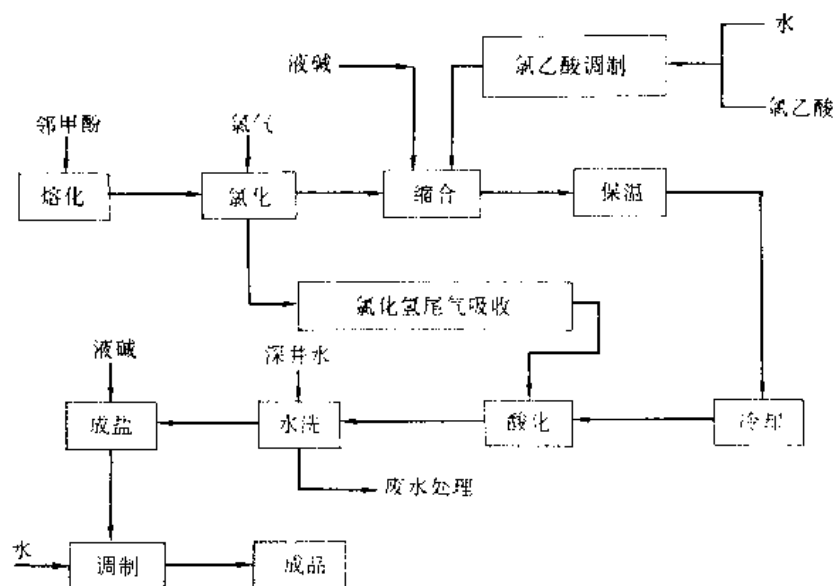


图 6-6 2-甲 4 氯生产工艺流程图简图

6.5. 植物激素和生长调节剂

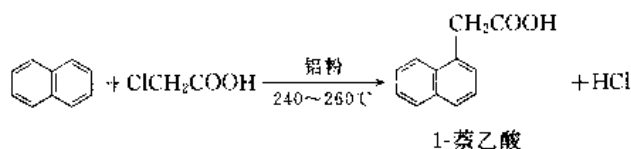
凡在低浓度能促进或抑制植物生长,或影响植物形态的物质称为植物激素。一般在植物体内含有微量,但能在代谢过程中起重要作用的物质称为生长素,它与构成细胞和供给能量的物质如碳水化合物、脂肪和蛋白质的不同之处是生长素在植物体内的含量虽少,而对植物的生长和发育过程却能发挥很大的生理效应。利用人工合成出与生长素有同等效应,甚至更为优越的化合物,通常称为植物生长调节剂。

总的来讲,植物激素有以下几种效能:

①插条生根,以加速植物的繁殖;②防止收获前落果;③提高结实率和诱致无子番茄的形成;④防止马铃薯和洋葱贮存时发芽;⑤防止果树发芽过早,延长其休眠期以避免遭受春冻;⑥防止果树枝条徒长,从而增加单位面积产量;⑦调节菠萝的开花期;⑧脱叶和疏花、疏果;⑨使小麦抗倒伏,提高植物抗旱、抗寒和抗盐碱能力;⑩促进果实的生长和成熟。

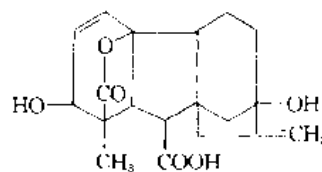
根据生理活性的不同,可以将植物激素划分成六大类:即生长素、赤霉素、细胞分裂素、脱落酸、乙烯利生长阻滞剂。

(1) 1-萘乙酸 1-萘乙酸是一种优良的植物生长刺激剂,它具有刺激植物生长,促进植物生根开花,和促使农作物早熟增产的作用,还能防止落花、落果、落铃、落蕾,并有抑制抽芽的作用。其合成路线如下:



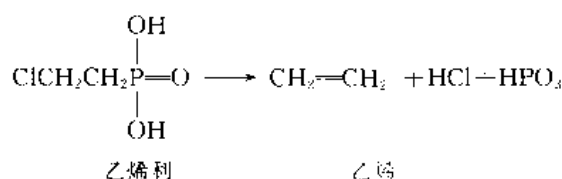
(2) 赤霉素 赤霉素又名九二〇,是一种高效植物生长刺激剂,我国于1955年研制成功并投产。赤霉素迄今还不曾由合成方法制得,而是采用生物合成方法制取,即利用赤霉菌在麸皮、蔗糖和无机盐等培养基中进行发酵,通过赤霉菌代谢而产生。已经知道结构的赤霉素至少有14种相关的化合物,它们的主要区别是在左侧环上连接的取代基不同,下面的结构式是其中结构之一。

赤霉素可被用于禾本科作物、豆科作物、薯类作物等多种作物,但是它在实际应用时,如使用不当会造成不利影响,因而受到限制。还须指出,当使用赤霉素时,一定要细心观察用药后所引起的作物变化,尤其要注意田间水肥管理。



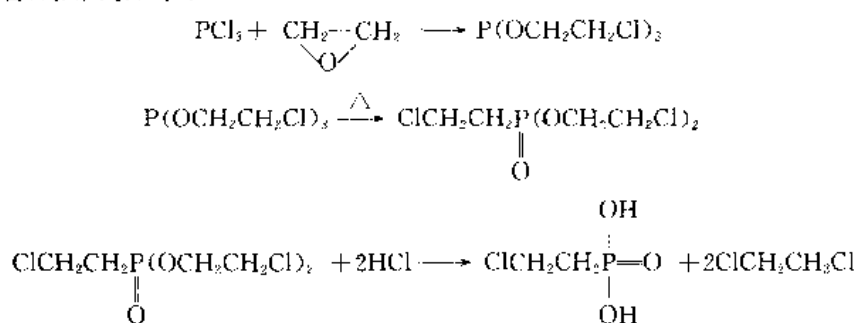
赤霉素

(3) 乙烯利 调节植物生长的最简单的分子是乙烯,它能够加速水果的成熟和使之疏松,亦可以刺激橡胶树的胶乳流出。然而由于乙烯气体能被迅速吹走,给实际应用带来困难,因而被制成不稳定化合物的形式,称作乙烯利,它的学名是2-氯乙基膦酸。乙烯利有一般植物激素所具备的增进乳汁分泌、加速成熟、脱落、衰老以及促进开花和控制生长的生理效应,生理作用的研究表明,乙烯利可按下式在植物内部分解放出乙烯。

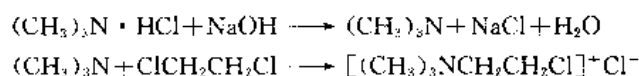


将乙烯利应用在天然橡胶、安息香、生漆生产中,有显著增产作用;它能促进棉花早熟,增收花絮,提高品级;它还可用于香蕉和番茄的催熟,以及早稻催熟等。然而由于对它的慢性毒性和残留量问题尚不十分清楚,因而对将它用于食用作物时应持慎重态度。

乙烯利的合成路线如下:

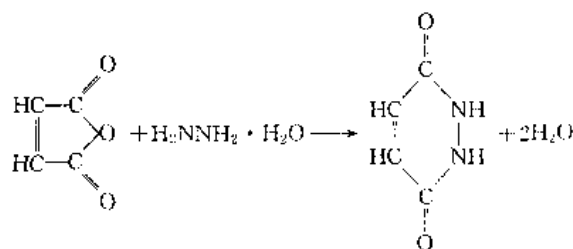


(4) 矮壮素 即(2-氯乙基)三甲基氯化铵,是一种植物生长调节剂。它的作用是能使作物的茎变矮,防止当谷物成熟时,由于谷物的重力使作物弯曲产生倒伏,从而提高植物的稳定性。其合成路线如下:



矮壮素可用于小麦、稻、棉花、烟草、玉米和番茄等作物,它能抑制作物细胞伸长,但不抑制细胞分裂,因而能使植株变矮,杆茎变粗,叶色变绿,可使作物耐旱耐涝,防止作物徒长倒伏,抗盐碱,还能防止棉花落铃,增加马铃薯和甘薯等作物的产量。

(5) 马来酰肼 它能够抑制路边的野草生长,烟草种植者可以利用它来减少寄生野草,从而省去人工除草的繁重劳动。马来酰肼是由顺丁烯二酸酐与水合肼在酒精介质中作用制得的。



要求植物按照特殊的方式生长,要比单纯的杀死野草和害虫更加困难。当然,在利用农药来杀死野草和害虫时,要做到使环境不受污染,也会带来一系列问题。植物生长调节剂是一个相当复杂的研究领域,但它又是有可能在将来取得重大进展的一个分支。

6.6. 农药的发展前景

当前,农药的趋向是开发高效低剂量、滞留期短、生物降解迅速、有选择作用、对人类和环境安全的新化合物,因而全世界不少大的农药工业研究开发实验室都专心致志开发新化合物和新技术,归纳起来大体有以下一些方面。

(1) 开发新化合物和新方法 例如,国外新合成了一类具有光敏活性的卟啉杀虫剂,当昆虫暴露在阳光下时,此物质可促使昆虫细胞内的生物质积累,造成细胞膜破坏,最终导致死亡;又如,新开发的磺酰脲类除草剂具有低剂量的特点等。仿生合成也是一条很有发展前景的途径,即从天然活性物质的结构出发,衍生合成得到药效高于原物质的新化合物,如拟除虫菊酯类化合物的合成即是一例。

(2) 新的制剂加工技术 研究能延长释放药剂有效成分时间的制剂,以达到对作物的长期防治。例如,使农药与大分子或高分子化合物键合,从而得到具有控制释放性能的新型农药。

(3) 采取化学与生物技术相结合的合成途径 如利用发酵工程生产结构复杂的农用抗生素和活体微生物农药,使它由原来的杀菌,扩大到杀虫、杀螨、除草、调节植物生长和抗球虫等多种用途;又如利用酶催化技术和生物反应器制取某些难合成的化合物等。

还应指出,随着科学技术的迅速发展,农药正在超越传统的应用范围,越来越多地渗透到人类经济和社会生活的许多领域,因而对农药提出各种新的性能要求。例如,各种防霉剂已被用于塑料、橡胶、皮革、纸张等产品中;杀菌灭藻剂被用于工业水处理;防蛀剂被用于纺织品;杀菌防腐剂被用于化妆品和油田钻井泥浆等。

思 考 题

1. 农用化学品分成几类?
2. 农药通常有哪几种分类方法?
3. 根据防治对象的不同,农药大体可划分为哪几种?
4. 本章介绍了哪几种类型的杀虫剂? 请各举一例。
5. 一个理想的杀菌剂,具备有哪些性能指标?
6. 杀菌剂可分为几种类型,各有什么特征?
7. 除草剂有哪些功能?
8. 除草剂 2 甲 4 氯的生产分哪几个步骤? 请写出每步的反应式。
9. 植物激素和生长调节剂的区别是什么?
10. 农药研究在开发新化合物和新的技术方面大体指哪些?

7. 染料

7.1. 概述

7.1.1. 染料的定义、用途及发展简况

1. 染料的定义

自然界的有些有色的有机化合物用适当的方法能使纤维材料或纸张,皮革等物质染成各种美丽和坚牢的颜色。而有些颜色相当鲜艳的有机化合物由于对纤维材料的亲和力较差,不能用适当方法进行染色或者染色牢度不好,就不能作为染料使用。可溶于水或溶剂,或可转变成溶液,或经处理成为分散状态,且对被染的基质有亲和力,能被吸附或溶解于基质中,最终能使染色物具有均匀颜色的有色物质称为染料。所以染料是能使被染物获得鲜明而坚牢色泽的有机化合物。

与此不同,不溶于水的有色物质经调配处理后,能涂在物料表面着色的称为颜料。颜料是不溶性有色物质的小颗粒。颜料不像染料那样被基质所吸附,它常常是分散悬浮于具有粘合力的高分子材料中,这种有色混合物就能被基质所吸附。若着色过程严格要求色料必须不溶,就应使用颜料,例如印刷油墨,若是用染料就会在印刷画面的边界上形成渗圈。颜料还应具有较大的不透明度、遮盖力和对热的抵抗性,这样就可用于涂料和塑料的着色。本章将着重讨论染料而不具体介绍颜料。

2. 染料的用途

染料主要应用于各种纤维(如棉、麻、毛、丝、皮革以及合成纤维等)的染色,并广泛应用于橡胶、塑料、墨水、造纸、食品以及照相材料等工业。

(1) 医用染料 主要作为细胞染色物质。

(2) 生物染料 用于阐明蛋白质结构,探索酶的活性方面。

(3) 感光染料 1978年世界各国感光材料的耗银量约为1.2万t,尤其X光胶片的含银量更高。采用了菁染料,发展彩色照相大大提高了感光度并降低了银耗量。

(4) 激光染料 由于染料的光谱范围广,自近紫外至近红外有广阔的谱带,从而使染料应用到激光技术。

(5) 光盘记录材料,经激光作用在光盘材料上记录光、声信息,再于激光的作用下将信号显示在电视屏上,比现行磁带录象性能更优异。光盘材料所用染料还可用于太阳能电池。

(6) 液晶染料 发展电子显色技术,尤其是液晶彩色显像,可将电视技术引向低能耗、微型化或超大屏幕的方向,这就需要液晶染料。

(7) 半导体染料 用于光敏电阻和光谱敏感探测器,作为电子照相记录材料的组分。

仅以上所述可见,染料不仅在染色方面为满足人民物质和文化需要服务,而且也在相互渗透的近代科学技术发展中发挥作用。

3. 染料的现状和发展方向

染料工业是化学工业的主要行业之一。人类应用染料的历史悠久。我国是使用植物染料的古老国家,据《周礼·地官》记载,周朝就专门设有官员“掌染草”,供浸染奴隶主衣物之用。据

对 1972 年长沙马王堆一号汉墓出土的各种染料织物的分析表明,早在二千年前我国的丝织物就有 20 余种色泽。四千多年前我们的祖先就已养蚕缫丝并能染色,靛蓝、茜素、五倍子、胭脂红等是我国古代最早应用的天然染料。天然的染料虽然历史悠久,但品种少,色谱不全,牢度较差,很难满足纺织工业需要,近代逐步被合成染料取代。

合成染料的工业化生产仅有一百多年历史。19 世纪中叶,在煤焦油中发现有机芳香族化合物,促进了合成染料的纺织。当时纺织工业的发展,对染料的数量和质量也提出了更高的要求。纺织印染工业的需要及冶金、化学工业也有可能提供生产染料所需的各种有机原料,这两者构成了新的合成染料工业的基础。

第一个合成染料苯胺是 1856 年英国化学家伯琴(W·H·Perkin)发现的。它是一种碱性染料,适用于染毛和丝。随后,各种染料相继出现。20 世纪初出现的第一个稠环还原染料是 1901 年德国化学家朋恩(R·Bohn)发明的还原蓝,即阴丹士林,它是耐晒、耐洗牢度较强的棉用染料,它的应用对染料工业发展起了很大的推动作用。1956 年出现了活性染料。随着合成纤维的发展使分散染料和阳离子染料相应地得到发展。

染料的生产有很多特点,如工序多、吨位小、品种多等等,要发展新的品种,开发及科研投资很大。据拜耳(Bayer)公司的专家估算,80 年代初,开发一个染料新品种,约需花费 80 万美元。

一个多世纪以来,染料工业发展的历史证明,高水平的科学研究和试验设计工作,是染料工业顺利发展的主要条件。70 年代至 80 年代,世界染料行业经历了改造。各国都在进行设备现代化,更新品种,节约能源,减少“三废”,净化设施的建设,以适应各国为保护环境而制定的严格的法律。环境投资约占总投资的 10%~15%。由于环保方面严格的要求,美国的杜邦公司 1977 年退出了还原染料的竞争,而联苯胺则几乎世界各国都停止了生产。

据联合国统计,近几年世界染料产量约为 80~90 万 t/年,实际统计约 70 万 t/年,还有一部分在统计之外,约为 10~20 万 t/a。每年在国际市场,染料商品贸易量大体为 24~25 万 t/a,约占总产量的 30%。

世界染料生产,无论是产量还是品种和质量,德国、英国和瑞士等西欧三国均占优势,尤其是高档染料更是如此。近年这三个国家染料产量为 23~25 万 t,约占世界染料产量的 30%,而且大都用于出口,三国占世界染料出口量近 70%,此外据 1987 年统计产量,美国为 11.6 万 t,日本为 6.3 万 t,前苏联 8.9 万 t。

我国染料计划内厂家 100 家,包括乡镇企业约 1000 家左右,1993 年产量 17.3 万 t。目前能生产 11 大类、600 多个品种,不仅基本能满足国内的需要,且有部分出口。目前可生产苯系、萘系、蒽系、杂环系四大类近 200 种中间体,600 多个品种,不少品种除自用外还能出口,在国际市场上有良好的竞争能力。为染料配套的助剂(如染料后处理助剂及纺织印染助剂)约 400 余种。

今后,我国染料工业应进一步调整产品结构,提高产品质量,增加花色品种(品种至少应达到 700 个,其中高档染料应占 60%以上),特别应重视禁用偶氮染料及中间体代用品的工作。1994 年 7 月 15 日德国政府颁布禁止生产和使用那些偶氮键在特殊条件下能对人体产生有害影响的 20 种芳香胺类偶氮染料,此后,欧共体又增加了两种禁用的芳香胺,德国、欧共体、瑞士、美国、东欧及亚洲一些国家都明确指出:“从 1995 年起,进口的产品必须书面保证不使用禁用的偶氮染料”,后延期到 1996 年 4 月 1 日。上述禁用染料中,我国目前仍在生产的品种有 30 多种,其中直接染料占 2/3,禁用染料的产品约 8000~9000t/a,而以联苯胺、联甲苯胺、联大茴

香胺合成的染料又接近整个产品的一半,这是今后代用的重点。另外还有些分散染料也属禁用品。

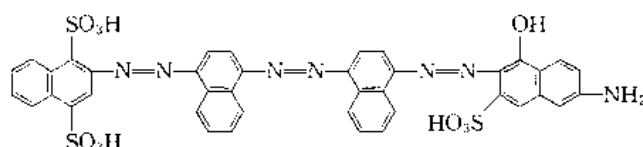
综上所述,要进一步发展我国的染料工业,无论是在新产品开发,助剂及配套,剂型的改进,还是先进仪器的应用和“三废”处理方面都有大量的科研工作需作。

7.1.2. 染料的分类和命名

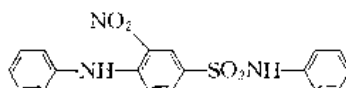
1. 染料的化学分类

根据染料分子中有类似的基本结构,或共同的化学基团进行分类,染料可分为:

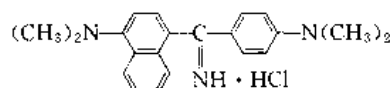
(1) 偶氮染料 分子结构中含有偶氮基($-\text{N}=\text{N}-$)的染料,例如直接耐晒蓝 BRRL:



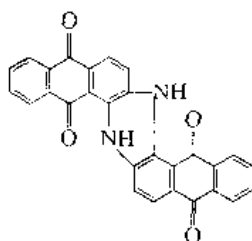
(2) 硝基和亚硝基染料 含有硝基($-\text{NO}_2$)的染料为硝基染料,含有亚硝基($-\text{NO}$)的染料为亚硝基染料,例如分散黄 GWL:



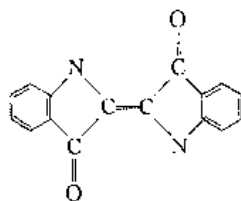
(3) 芳甲烷染料 含有三芳基甲烷或三芳基甲烷结构的染料,例如碱性嫩黄:



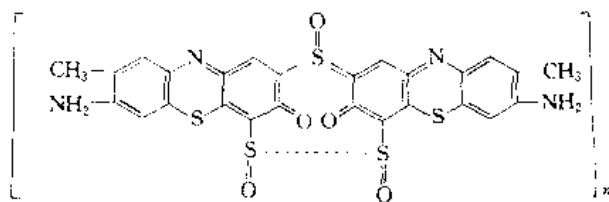
(4) 蒽醌染料 含有蒽醌结构的染料,例如还原蓝 RSN:



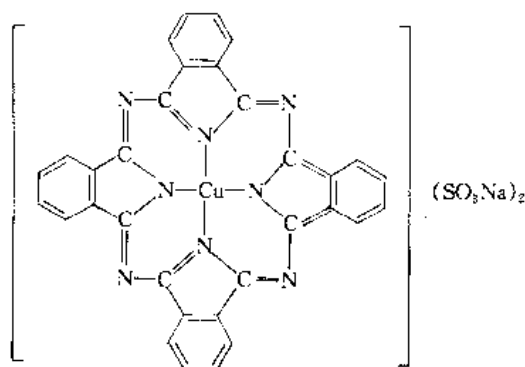
(5) 靛族染料 含有靛蓝或类似结构的染料,例如靛蓝:



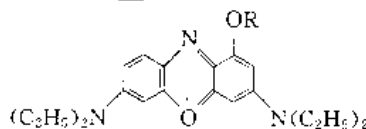
(6) 硫化染料 借硫或多硫化钠作用制得的染料,例如硫化蓝 BRN:



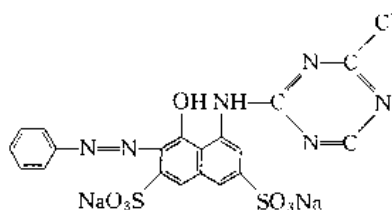
(7) 酞菁染料 含有酞菁金属络合物的染料,例如直接耐晒翠蓝 GL:



(8) 醌亚胺染料 分子中含有醌亚胺结构的染料。醌亚胺是指苯醌的 1 个或 2 个氧换成亚胺基的结构,如 $\text{O}=\text{C}_6\text{H}_4=\text{N}-\text{Ar}$ 或 $\text{HN}=\text{C}_6\text{H}_4=\text{N}-\text{Ar}$ 。例如阳离子翠蓝 GB:



(9) 反应染料 含有能与纤维发生反应生成共价键的反应性基团的染料。例如活性艳红 X-3B:



其他还有含氮蒽、氧氮蒽和硫氮蒽等类型结构的染料及含次甲基和多次甲基,二苯乙烯,稠环酮类等结构的染料等。

2. 染料的应用分类

根据染料的应用对象,染料的染色方法,应用性能及与被染物质的结合形式等进行分类。

(1) 酸性染料及酸性结合染料 酸性染料分子中含磺酸基、羧基等酸性基团,或有机酸的盐。染色过程必须在酸性或中性染浴中才能完成,主要用于蛋白质纤维和聚酰胺纤维的染色。染色时,染料的酸性基团与纤维结构中的氨基或酰胺基相结合而使纤维染色。有些染料用金属媒染剂处理后,能在纤维中形成金属结合物而固着在纤维上。

(2) 碱性染料 染料分子中含碱性基团,如氨基或取代的氨基,可与蛋白质纤维上的羧基成盐而直接染色。

(3) 直接染料 分子中含酸性水溶性基团,主要用于纤维素纤维染色。染色时染料分子与纤维素分子之间形成氢键结合。

(4) 硫化染料 硫化染料不溶于水,由于它需在硫化碱溶液中染色,所以称为硫化染料。主要用于棉纤维的染色。

(5) 中性染料 中性染料是金属络合物染料,因为在近于中性的染浴中进行染色,所以称为中性染料。用于维纶、丝绸、蚕丝、羊毛等的染色。

(6) 冰染染料 冰染染料由重氮组分和偶合组分构成,两者在纤维上反应形成不溶性偶氮染料。由于染色时需要用冰在冷却条件下进行,所以称冰染染料,主要用于棉纤维染色。

(7) 还原染料 这类染料不溶于水,用还原剂(保险粉)在碱性溶液中还原成可溶性的隐色体而染色,经过氧化,使隐色体在纤维内转变成不溶于水的染料。主要用于纤维素的染色。

(8) 溶靛素和溶蒽素 溶靛素和溶蒽素是可溶性的还原染料,主要用于棉布印花,少量用于丝、毛的染色。

(9) 活性染料 染料分子结构中带有反应性基团,染色时与纤维分子上的羟基或氨基发生化学结合,所以称为反应性染料或活性染料。主要用于棉、麻、丝等纤维的印染,亦用于羊毛和合成纤维的染色。

(10) 分散染料 染料分子中不含水溶性基团,需在分散剂存在下,经研磨使染料成极细颗粒分散在水中而进行染色,所以称为分散染料。主要用于憎水性合成纤维(如涤纶、锦纶、醋酸纤维等)的染色。

(11) 阳离子染料 染色时,这类染料溶于水,以阳离子形式与被染纤维相结合,所以称为阳离子染料。主要用于腈纶的染色。

(12) 其他染料 如食用染料、皮革染料以及正在发展中的丙纶染料、荧光染料等。

3. 染料的命名

我国染料的命名原则和方案在化学工业部染料产品名词命名试用标准中已有规定,其主要内容介绍如下。

染料的名词由三段组成。第一段为冠称,表示染料根据应用方法或性质而分类的名称。如酸性、中性、直接、还原、活性、分散等等。共有 30 余类。第二段为色称,即表示染料色泽的名称。色称采用 30 个色泽名称:嫩黄、黄、深黄、金黄、橙、大红、红、桃红、玫瑰红、品红、红紫、枣红、紫、翠蓝、湖蓝、艳蓝、蓝、深蓝、艳绿、绿、深绿、黄棕、棕、红棕、深棕、橄榄、橄榄绿、草绿、灰、黑。色泽的形容词采用“嫩”、“艳”、“深”三个字。第三段为词尾,以拉丁字母表示染料的色光、形态、特殊性能和用途等。词尾采用 B、G、R 三个字母标志色泽,B 为蓝,G 为黄,R 为红。词尾中表示色光及性能的字母为:B—蓝光,C—耐氯,D—稍暗,F—亮,G—黄光或绿光,I—还原染料坚牢度,K—冷染,L—耐光度较好,M—混合,N—新型,P—适用于印花,R—红光,S—标准浓度,T—深,X—高浓度。例如还原蓝 RSN,还原为冠称,表示染料的应用类别;蓝为色称,表示染料的颜色;RSN 为词尾,R 表示染料的色光为红光,S 表示标准浓度,N 表示新型。

4. 染料索引

《染料索引》(《Colour Index》,缩写为 C. I.)是由英国的染料及染色化学家协会和美国纺织和染色化学家协会(UK society of Dyers and Colourist, American Association of Textile, Chemists and Colourists)出版的,题目是按英文排列的。它收集了各种染料品种,按应用类别和化学结构类别编成两种编号,有助于读者了解染料品种的概况和某一种的基本情况。该书 1971 年出版了第三版共 5 卷,收集了近 8000 种染料,对每一种染料,都列出了它的应用分类类属、色调应用性能、各项牢度等级、在纺织及其他方面的用途、化学结构、制备途径、发明表、有关资料来源以及不同商品名称等。

《染料索引》的前三卷按染料的应用特性分类。每种染料有一个通名,例如碱性绿 4,指明这是一个绿色碱性染料,大致适用于聚丙烯腈纤维、纸张,可能还适用于羊皮,还提供了应用方法的技术数据、牢度数据等。第四卷按染料的化学结构分类,并提供了制备方法的要点,染料的化学结构用一个五位数字来表示,但并不是十分精确,例如:C. I. 结构数在 11000~19999 之间的染料为单偶氮化合物;在 73000~73999 之间的染料为靛族化合物。最后,第五卷提供了染料的商品名称、生成厂家以及索引编号。所以碱性绿 4 的全称是“C. I. 碱性绿 4, 42000, 孔雀

绿”，数字指明了它是三苯甲烷染料，孔雀绿是通俗的或商品的名称。

7.1.3. 染料发色理论

1. 光和染料发色的基本概念

(1) 光的本质 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。肉眼所感到的自然界中各种色泽，是外界光源照射在各种物体上，各种物体对光的吸收与反射的结果。因此要正确了解光与染料结构之间的关系，必须先了解光的物理性质。

可见光、 γ 射线、紫外线、红外线、X射线、无线电波都是波长不同的电磁波，一般可见光波长400~760nm的电磁波；红外线的波长760~6000nm的电磁波；无线电的波长更长，通常用cm或km表示，紫外线波长较可见光短，波长在40nm以下，波长更短的是X射线及 γ 射线。

电磁波的波长(λ)和频率(ν)的关系可用下式表示：

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

$$\lambda = c/\nu$$

光具有波动性与粒子性两重性质。各种波长不同的光线，实际上是各种不同能量的光子流，光子的能量和波长的关系为：

$$E = h\nu = hc/\lambda$$

h 是普朗克常数，其数值为 $6.63 \times 10^{-34} \text{ Jsmol}^{-1}$

从上式可计算出不同频率光波的能量来。光子的能量和波长成反比。所有紫外线的能量较可见光的能量高，红外线的能量比可见光的能量低。同理，在可见光中，波长短的光线能量高，波长长的光线能量低。

(2) 物质对光的吸收 若可见光全部通过透明的物体，则该物体是白色的；若照射在物体上的光线全部被吸收，则该物体是黑色的；若物体能把组成白光中的各种不同有色光同等程度的吸收，则该物体是灰色。只有当物体选择吸收可见光的光线中某些波段的光线，反射其余波段的光线，物体才是有色的。因此所谓物体的染色，就是对可见光选择吸收的结果。不过感觉到的颜色不是吸收光波长的光谱色，而是反射光的光谱色，也就是被吸收光的补色。若有一物体选择吸收波长为500~550nm(光谱色为绿)的光线，感觉到的颜色就是紫红色。紫红色是绿光谱色的补色，而黄色是蓝光光谱色的补色，黄绿色是紫光光谱色的补色。

颜色的纯度和染料吸收可见光的范围有关，若吸收接近于一种波长，颜色的纯度较高。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的量度，反射光越多，亮度越大。

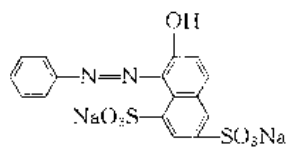
(3) 三原色 通过实验可以发现，将红、黄、蓝三种色光按一定比例进行混合，可以得到其他各种颜色的光，这种混色法称为色的加成混合。这三种色光是相互独立的，即这三种色光中任何一种都不能用另外二种光混合产生。所以称红、黄、蓝三种色为三原色。由国际照明委员会选定700nm的红光，546.1nm的黄光和435.8nm的蓝光为三原色。有了三原色就可以拼出各种色谱。

2. 染料发色理论

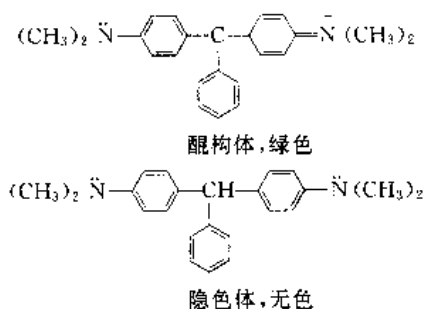
历史上很重要的染料发色理论有发色团理论和醌构理论。

(1) 发色团与助色团理论 早在1868年就有人认为一切有色的有机物，是因为分子中有某种程度的不饱和性所造成。1876年维持(Witt)进一步提出：有机物至少需要有些不饱和基团存在时才能有色，这些基团称为发色团，或称色原体。增加共轭双键，颜色加深；增加羰基，颜色也加深。

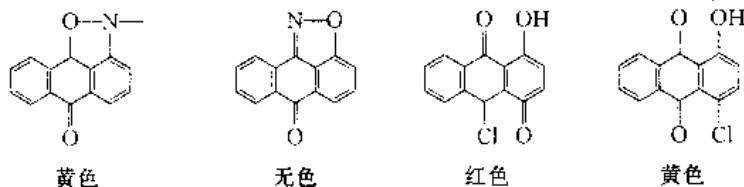
具有发色团并且能产生颜色的化合物,叫做发色体。发色体的颜色并不一定是很深的,对各种纤维也不一定具有亲和力。但是当发色体分子引入基团后,会使整个分子颜色加深,并对纤维具有亲和力,这些基团称为助色团,例如,氨基—NH₂,羟基—OH,取代氨基、取代羟基等。此外,磺酸基、羧基则是特殊的助色团,并对纤维发生亲和力。例如,酸性耐光橙染料

中,发色团为—N=N—,发色体为 ,助色团为—OH、—SO₃Na。发色团、助色团的理论,在历史上曾对染料化学及染料工业的发展,起过重要作用。

(2) 醌构理论 1888年阿姆斯特郎(Armstrong)提出,有机物的发色与分子中的醌型结构有关。醌构理论在解释三芳甲烷及醌亚胺等染料的发色时,甚为成功。例如,孔雀绿由于分子内存在醌构体,所以是绿色的,而其隐色体因不具备醌构体,故无色。



具有醌构型结构的染料分子中,又可区分为对苯醌与邻苯醌。因为对苯醌为黄色,邻苯醌为红色,所以在稠环系统中具有对苯醌结构的常较具有邻苯醌结构的色浅,例如



有很多染料有醌型结构,但也有不少的有色化合物(例如偶氮染料,多甲川染料等)并不具有醌型结构。所以,醌型结构并不是染料发色必须具备的一个条件。

(3) 近代发色理论 该理论是用分子所吸收的光子能量和分子内能变化的关系来解释染料分子对光线的选择吸收。大家知道,有机化合物的分子都具有一定的内能,当它从光子流中吸引一定量的光子后就可从一个能阶转到另一能阶。这种内能的改变是突跃的。它只能从光子流中吸引具有一定能量的光子,恰好相当于该分子二个能阶差,至于其他能量的光子,都不能与它相互作用。这就是分子对光线吸收具有选择性的原因。

各种物质的分子都具有一定的能量,在正常情况下处于最稳定的状态,称为基态。在光的照射下,根据各种物质的分子的结构与性质,可以吸收某一段波长的光的能量,因而使它的能量增加受到激发,从而使电子更加活跃,这种状态称为激发状态。由于分子本身的旋转和原子的振动自基态变到激发状态所需的能量都是很小的,属于红外线或无线电波的能量范围,而使电子激发所需的能量就比较大,属于紫外线或可见光的能量范围。所以,各种物质的分子,对于选择吸收而显现颜色的关系,取决于各分子的电子结构。

分子中各原子间的键,是依靠两个原子间的共有电子而形成的,电子构成了电子云,如果电子云的最大密度集中在两原子的中间,这些电子称为 δ 电子。 δ 电子在原子间牢固地相互结

合,自基态激发到激发态所需的能量较大,属紫外线的能量范围。还有一种电子称为 π 电子,这种电子比较活泼,它的活动可以越过自己的原子的界限,自基态激发到激发态所需的能量较小,属于可见光的能量范围。原子与原子间的单键结合,称为 σ 键。原子与原子间的双键较多,而且是共轭双键, π 电子的活动范围就更大,自基态到激发态所需的能量就更小,就能根据其结构情况,吸收不同波长的可见光的能量,使之激发,从而产生了颜色。

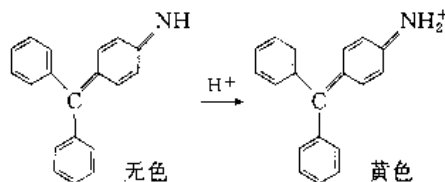
以上仅一般性介绍了几种染料发色的理论。读者若需要进一步了解,可从有关专著中去查阅。

(4) 染料化学结构对颜色的影响

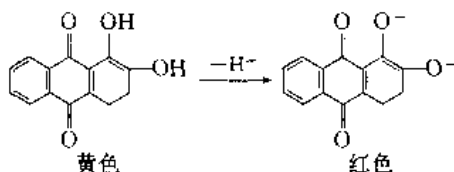
①共轭双键的数目与颜色的关系 有机化合物分子中共轭双键越多,有机化合物的颜色越深。这是因为,共轭双键增加,其选择吸收向波长较长的方向移动,即导致深色效应。

②极性基团在共轭系统对颜色的影响 硝基、亚硝基、羰基、偶氮基等发色团都是极性基团,它们在共轭双键系统中有吸电子的作用,称为吸电子基团。羟基、胺基等助色团亦是极性基团,常称为给电子基团。芳香族有机化合物有发色团存在时,该发色体具有颜色。当发色体中含有助色团时,极化现象增强,可使分子中共轭双键的 π 电子的流动性增加,从而降低了它的激化能,使分子对光谱的选择吸收转向波长较长的方向,即发生深色效应,同时存在着吸电子取代基和给电子取代基,这种效应更加显著。

③离子化作用对颜色的影响 含有吸电子基团和给电子基团的有机化合物的分子可发生离子化作用,由于介质及取代基的性质和取代基的位置不同,离子化后,可使颜色的深浅和吸收强度发生变化。例如,在酸性介质中,原来中性的含有吸电子基 $\text{C}=\text{CNH}$ 的有机化合物分子变为阳离子,大大增加了这些基团的吸电子的能力,从而使颜色的深度和强度增加。

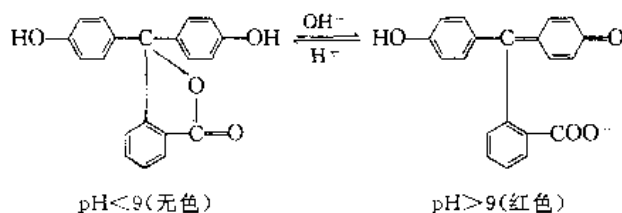


在碱性介质中,中性的含有给电子基—OH基的有机化合物分子变为阴离子,给电子性质显著增强,也使色泽的深度和强度增加。



在酸性介质中,含有给电子基— NH_2 基的有机化合物分子成为阳离子,给电子性质显著降低,使颜色变浅,吸收强度亦有所降低。

又如,酚酞试剂在 $\text{pH}9$ 以下的溶液中是无色的,在碱性溶液中显红色,这是因为酚酞分子在这二种介质中,离子化的情况不同,分子中电子所需的激化能不同,因而有不同的色泽。



另外,分子的平面结构及空间障碍,有机化合物分子生成内络合物,光源不同,被染物质不

同和湿度不同等等,都可影响颜色的深浅。

7.1.4. 重氮化和偶合

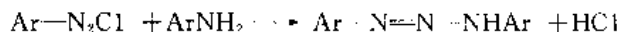
偶氮染料是最大和最重要的一类,它有酸性、冰染、直接、分散、活性、阳离子等染料类型,因此,它包括了适用于各种用途的几乎全部色谱。偶氮染料的特征是含有 $—N=N—$ 发色团,在某些情况下可以以它的互变异构体 $—NH—N=$ 存在。含有一个偶氮基的化合物是单偶氮染料;含有两个偶氮基是双偶氮染料;含有三个偶氮基是三偶氮染料,依此类推。在偶氮染料的生产中,重氮化与偶合是两个主要反应。

1. 重氮化反应

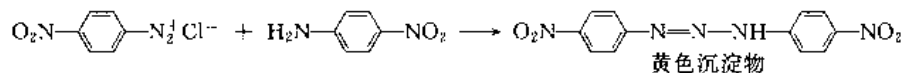
(1) 重氮化反应的定义和特点 重氮化反应主要应用于芳香族伯胺和某些杂环的氨基衍生物。重氮化的确切含义是指:芳香族伯胺与亚硝酸作用生成重氮盐的反应。芳伯胺称为重氮组分,亚硝酸称为重氮化剂。由于亚硝酸易分解,所以反应过程中通常用亚硝酸钠与无机酸作用生成亚硝酸,立即与芳伯胺发生重氮化反应,生成重氮盐,反应如下:



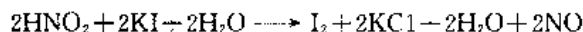
式中X可以是Cl、Br、 NO_3 、 HSO_4 等,工业上常用的是盐酸。盐酸的作用是溶解芳伯胺和生成亚硝酸。所以重氮化反应时实际用酸量过量,一般盐酸与芳伯胺的分子比为2.25~4。在重氮化过程中和反应完毕时,要始终保持反应介质对刚果红试纸呈强酸性,pH值为3,刚果红试纸呈蓝色。如果酸量不足,可能导致生成的重氮盐与未反应的芳胺生成重氮胺基化合物:



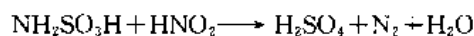
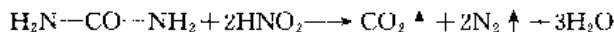
在重氮化反应中,如果亚硝酸不能自始至终保持过量,或是加入亚硝酸钠溶液的速度过慢,也会生成重氮胺基化合物。例如苯胺、对硝基苯胺重氮化所生成的重氮胺基化合物为黄色沉淀物:



反应中保持亚硝酸微过量,可用碘化钾淀粉试纸检验。微过量的亚硝酸可以将试纸中的碘化钾氧化,游离出碘而使试纸变为蓝色。



亚硝酸过量对下一步反应不利,所以常加入尿素或氨基酸以将过量的亚硝酸分解掉:



亚硝酸过量时,也可以加入少量原料芳伯胺,使之与过量的亚硝酸作用而除去。

重氮化反应是典型的放热反应,要及时移去反应热。一般在 $0\sim 10^\circ\text{C}$ 进行,这是因为大部分重氮盐在低温下较稳定,在较高温度下重氮盐分解速度增加,并且亚硝酸在较高温度下也容易分解。重氮化反应温度常取决于重氮盐的稳定性。对氨基苯磺酸重氮盐稳定性高,重氮化温度可在 $10\sim 15^\circ\text{C}$;1-氨基-4-萘磺酸重氮盐稳定性更高,重氮化温度可在 35°C 下进行。

(2) 重氮化方法 从上述分析可知,影响芳胺重氮化的因素主要是芳胺本身的结构和由此而引起的芳胺的不同性质,如碱性高低,无机酸成盐的难易,铵盐在水中的溶解度和稳定性等。根据芳胺这些不同性质,可以在大致范围内确定它们的重氮化条件和重氮化方法。芳胺的重氮化方法主要有六种类型。

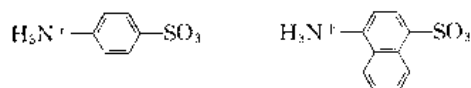
①碱性较强的一元胺重氮化 一元胺如苯胺、甲苯胺、甲氧基苯胺、二甲苯胺及 α -萘胺等。它们与无机酸生成易溶于水而难以水解的稳定铵盐。重氮化时通常先将芳胺溶于稀的无

机酸水溶液,冷却并于搅拌下慢慢加入亚硝酸钠的水溶液,称为正法重氮化法,亦称为顺重氮化法。

②碱性较弱的芳胺 硝基苯胺、硝基甲苯胺、多氯苯胺等芳胺分子中含有吸电子取代基,碱性较弱。这些芳胺难以与稀酸成盐,即使生成铵盐也难溶于水,但容易水解释放出游离胺,形成的重氮盐极易与未重氮化的游离胺生成重氮氨基化合物。因此,重氮化时把芳胺溶于浓度高的热无机酸中,然后加入冰,使之冷却析出极细的芳胺沉淀,迅速一次加入亚硝酸钠溶液并保持亚硝酸在反应中过量。

③弱碱性芳胺的重氮化 这是一类碱性很弱的芳胺如:2,4-二硝基苯胺,2-氨基-4-硝基苯胺,1-氨基蒽醌及1,5-二氨基蒽醌,或某些杂环化合物(如苯并噻唑衍生物)等。它们不溶于稀酸而溶于浓酸(硫酸,硝酸和磷酸)或有机溶剂(乙酸和吡啶)中。重氮化时常用浓硫酸或醋酸为介质,用亚硝基硫酸(NOHSO_4)为重氮化剂。

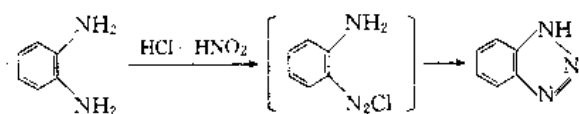
④氨基磺酸和氨基羧酸的重氮化 这类芳胺有,氨基苯磺酸,氨基苯甲酸,1-氨基萘-4-磺酸等。它们本身在酸性溶液中生成两性离子的内盐沉淀,故不溶于酸,因而很难重氮化。这类芳胺的重氮化一般是先用碳酸钠或氢氧化钠制成钠盐溶液,然后加入无机酸,重氮化合物以内盐析出,这时析出的沉淀颗粒很细,再加入亚硝酸钠溶液,进行重氮化。对于溶解度更小的1-氨基萘-4-磺酸,可把等分子比的芳胺和亚硝酸钠混合物在良好搅拌下,加到冷的稀盐酸中进行反法重氮化。



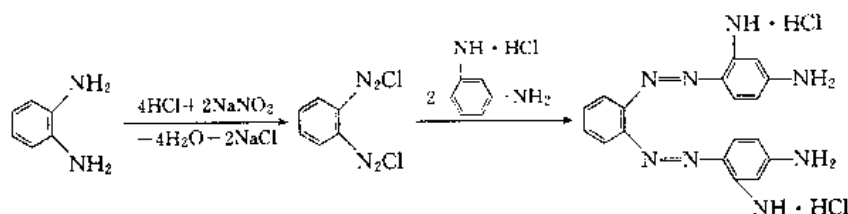
⑤氨基酚类的重氮化 这类芳胺有邻位、对位氨基苯酚及其硝基、氯基衍生物。它们可以采用通常的重氮化方法。但有些芳胺在无机酸中易被亚硝酸氧化成醌亚胺型化合物。例如,2-氨基-4,6-二硝基苯酚,重氮化时先将其溶于苛性钠水溶液中,然后加盐以细颗粒形式析出,再加亚硝酸钠进行重氮化。

⑥氨基偶氮化合物的重氮化 这类化合物重氮化方法各不相同,主要根据它们的性质来决定。如二胺类化合物的重氮化可分为三种情况。

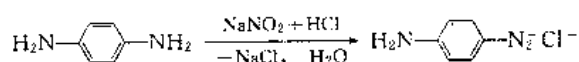
a. 邻二胺类 它和亚硝酸作用时一个氨基先被重氮化,然后该重氮基又与未重氮化的氨基作用,生成不具有偶合能力的三氮化合物。



b. 间二胺类 这类胺的特点是极易重氮化及与重氮化合物偶合。例如,一个分子中的两个氨基同时被氮化,接着与未起作用的二胺发生自身偶合,如俾士麦棕 G 偶氮染料的制备。



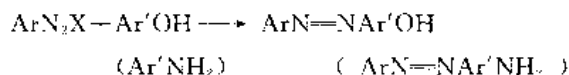
c. 对二胺类 该类化合物用正法重氮化可顺利地将其中的一个氨基重氮化,得到对氨基重氮苯。



重氮基为强吸电子基,它与氨基共处于共轭体系中时,将使未被重氮化的氨基的碱性减弱,从而使进一步重氮化产生困难。如果将二个氨基都重氮化则需在浓硫酸中进行。

2. 偶合反应

以芳胺的重氮盐作为亲电试剂,将酚类或胺类的芳环进行亲电取代制得偶氮化合物的反应称为偶合反应。



参与反应的重氮盐称为重氮组分,与重氮盐相互作用的酚类和胺类称为偶合组分,重要的偶合组分有:酚类,如苯酚、萘酚及其衍生物;芳胺类,如苯胺、萘胺及其衍生物;氨基萘酚磺酸类,如 H-酸、J-酸、Y-酸等;活泼的亚甲基化合物,如乙酰苯、乙酰苯胺、吡唑啉酮等。

7.2. 酸性染料

酸性染料常常是芳香族化合物的磺酸钠盐(有的带有羧基—COOH)。由于这类染料在染色时通常在酸性溶液中进行,所以称为酸性染料。酸性染料主要用于羊毛的染色,有可用于丝、锦纶和皮革的染色,也可用于墨水、纸张、肥皂的制造和作色淀用。

按照化学结构、染色条件等方面的不同,酸性染料可分为强酸性染料、弱酸性染料、酸性媒染染料、酸性金属络合染料。

1. 强酸性染料

这是最早发展起来的酸性染料,在酸性介质中可染羊毛及皮革,也称酸性匀染染料。

强酸性染料分子结构简单,分子量低,含有磺酸基或羧酸基,对羊毛亲和力不大,在羊毛上能匀移,故可染得均匀色泽。

强酸性染料染色时,虽色泽鲜艳,匀染性好,但染色不深,耐湿处理牢度不好,不耐缩,在强酸性介质中染羊毛时对羊毛强度有损伤,染色后羊毛手感不好,耐酸牢度也较前者减弱。为了克服强酸性染料对染色纤维带来的不利影响,工业上将其进行改进,制成了弱酸性染料和金属媒染与络合物染料。

2. 弱酸性染料

是在强酸性染料基础上,加大分子量,即生成弱酸性染料,亦称为酸性耐缩呢染料。这类染料分子结构稍复杂。分子量增大,对羊毛亲和力较大,故在弱酸性介质中就能对羊毛进行染色。染色时染料分子与羊毛分子除有盐键结合之外,还有两分子间非极性范德华吸引力而相互结合。因此染料分子和羊毛分子之间亲和力增加,染料的耐洗牢度有所提高,染色也染得很深。染色时对羊毛强度无影响,但染料在染浴中溶解度较低。

3. 金属媒染与络合物染料

金属媒染是指在染色过程中用金属媒染剂处理,或在染料的制造过程中引进金属原子,从而达到改进染料性能的目的。凡经金属媒染剂处理后能增加坚牢度的酸性染料,称为酸性媒染染料。

媒染是将染色物加入金属盐(如铬盐或铜盐)处理来提高原来酸性染料的耐晒牢度的一种方法。该法也可分为前媒、后媒、同媒三种。羊毛纤维先用媒染剂处理,然后再用酸性媒染染料处理称为前媒;羊毛先和酸性染料进行染色后,再加入重铬酸盐的称为后媒;羊毛同时和酸性媒染染料染色及重铬酸盐处理的称为同媒。

酸性媒染染料的优点是耐晒、耐洗和耐缩,染牢度较高,缺点是色光暗。媒染剂处理后的染

色物要发生色变,故不易配色。

酸性金属络合染料是指,在制备染料时,已将金属原子引入到偶氮染料分子中形成金属络合物。这类染料的分子中金属原子与染料分子比为 1:1,所以又称为 1:1 金属络合染料。1:1 金属络合染料染羊毛时仍需在强酸性介质中进行,所以对羊毛纤维的强度及手感仍有影响,但由于金属络合染料分子能与羊毛纤维分子生成络合物,故染色物的耐晒牢度有所提高。

7.2.1. 酸性染料的分类及合成

根据应用时所用的介质 pH 值的不同,酸性染料可分为强酸性染料和弱酸性染料两种。

1. 强酸性染料

根据其分子结构不同,强酸性染料有偶氮型、蒽醌型、三芳甲烷型等类型。

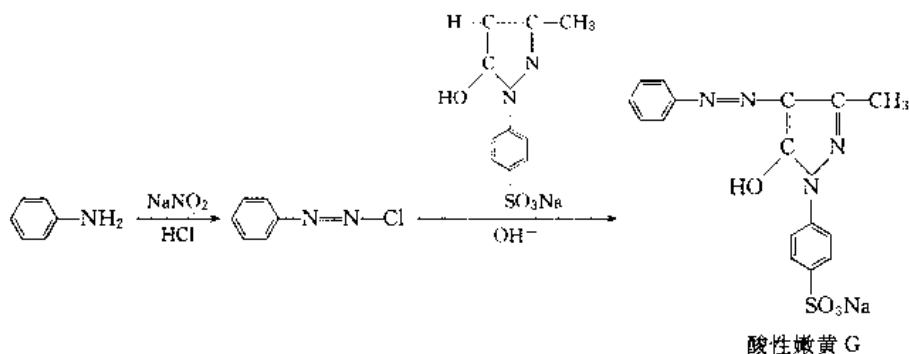
(1) 偶氮型酸性染料 该类染料占酸性染料总数的 50% 以上,且多属于单偶氮或双偶氮结构的染料。合成过程中主要采用重氮化和偶合反应。合成所用的中间体,有苯系的氨基或羟基衍生物,如 H-酸、苯胺、间氨基苯磺酸、 β -萘酚等;二苯胺类、吡唑酮类也是比较重要的中间体。

① 单偶氮染料 一般为浅色,色谱主要为黄、橙、红。通式为 $A \longrightarrow E$, A 表示重氮组分, E 为尾端,箭头表示重氮后偶合。

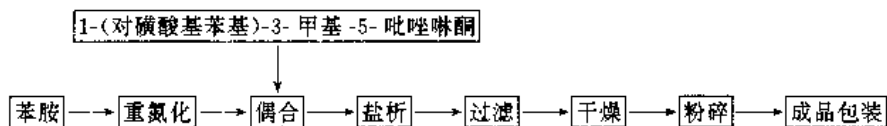
例:酸性嫩黄 G,它是由苯胺重氮化后与吡唑啉酮偶合而成的。简单表示式:

苯胺 $\longrightarrow$ 吡唑啉酮

其合成过程:



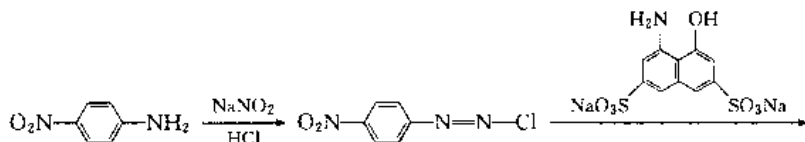
工艺流程:

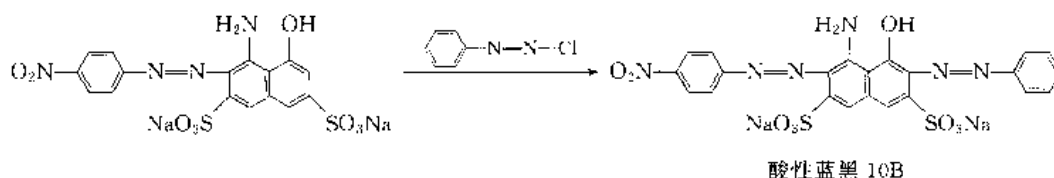


② 双偶氮染料 一般为深色,色谱主要为蓝色和黑色。根据合成顺序不同又可分为一次双偶氮染料和二次双偶氮染料。

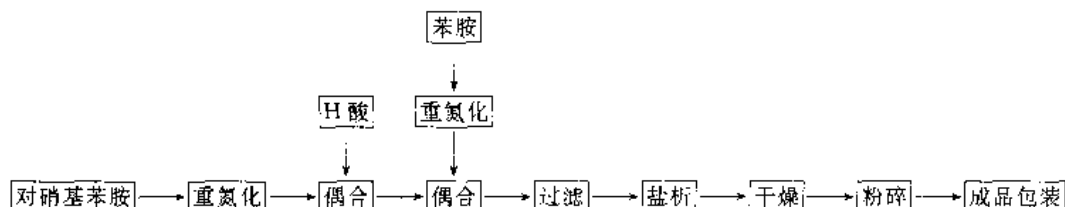
a. 一次双偶氮染料 有些偶合组分(Z)可同时或先后两次同两个相同或不同的重氮组分 A 或 A' 偶合而生成双偶氮染料。其通式为 $A \longrightarrow Z \longrightarrow A'$, 其中, Z 为具有二个偶合位置的氨基苯酚磺酸。

例:酸性蓝黑 10B,它的合成过程:



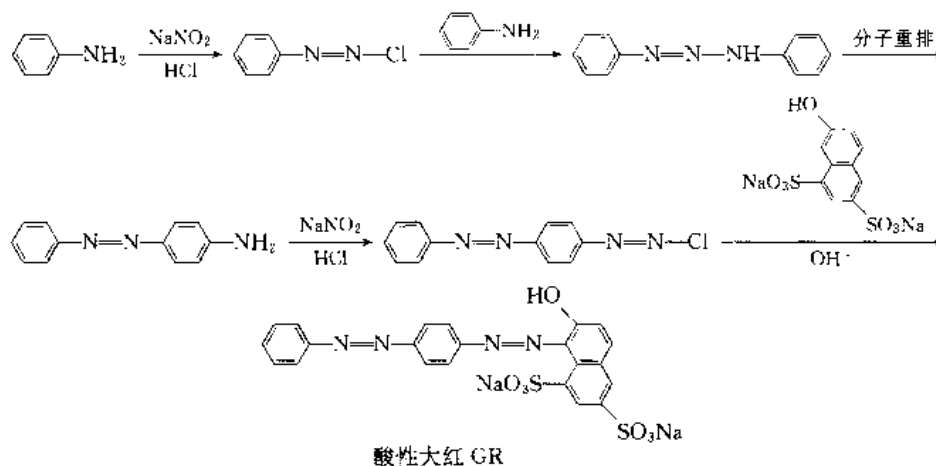


工艺流程:

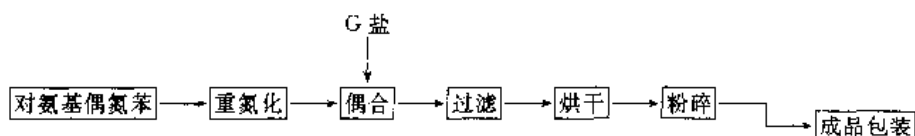


b. 二次双偶氮染料 这类染料是以重氮组分 A 与对位未被取代的芳伯胺(中间组分)M 进行偶合。然后在进行重氮化后与终端偶合组分 E 偶合而成。合成通式为 $A \rightarrow M \rightarrow E$

例:酸性大红 GR, 它的合成过程:

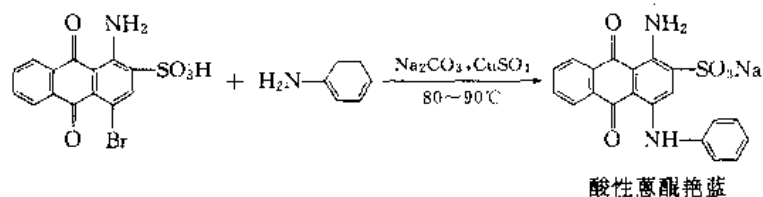


工艺流程:



(2) 蒽醌型强酸性染料 蒽醌型强酸性染料多为深色的品种。生产该染料所用的基本中间体主要有 1,4-二羟基蒽醌、溴氨酸、1-氨基-2,4-二溴蒽醌和 1,4,5,8-四羟基蒽醌等。将基本中间体与苯系氨基物缩合,再经磺化可得蒽醌型的强酸性染料。常用的苯系氨基物有苯胺、对甲苯胺、对十二烷基苯胺等。

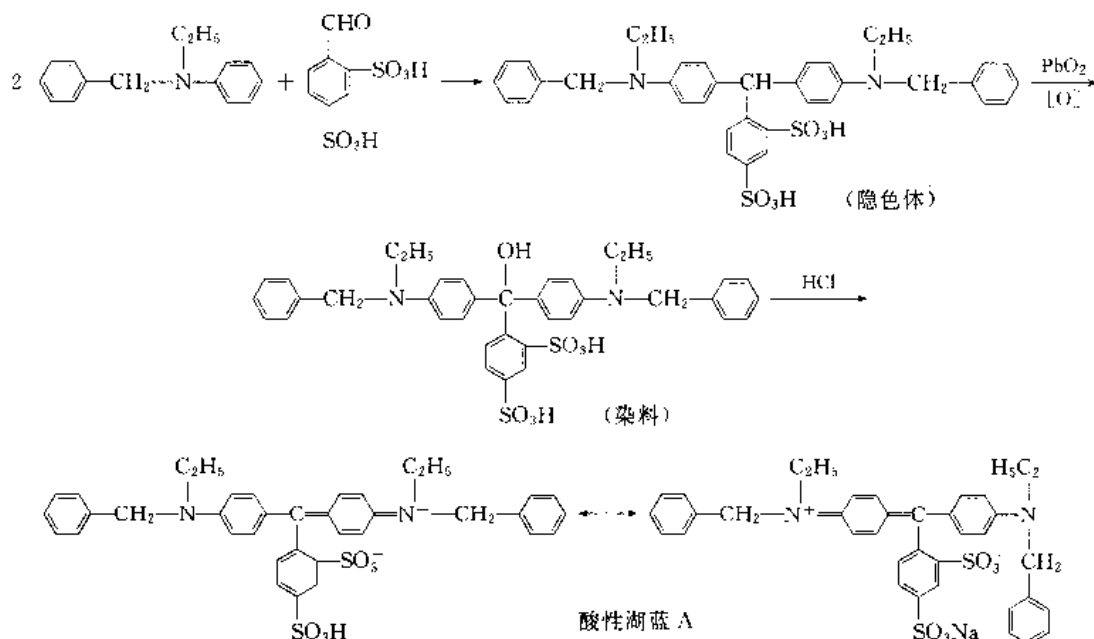
例:酸性蒽醌艳蓝,它的合成过程:



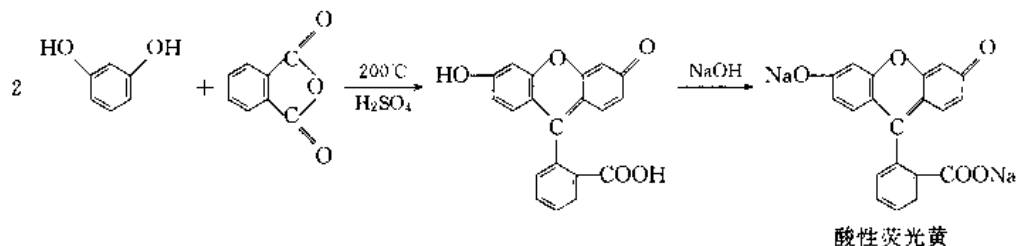
(3) 三芳甲烷结构的强酸性染料 具有三芳甲烷结构的染料常为阳离子染料,若在分子中引入磺酸基,则为酸性染料。但第一个磺酸基与氨基结合成内盐,故三芳甲烷酸性染料分子中至少含有二个磺酸基。该染料占酸性染料总数的 20%。其色光鲜艳,包括蓝,绿,紫三色,但

耐晒牢度差。

例：酸性湖蓝 A，即酸性二氨基三芳甲烷染料，其合成过程：



(4) 具有其他结构的强酸性染料 如羟基氧蒽酸性染料，也是一种强酸性染料。它是由苯酐和间苯二酚于高温下在有硫酸作为缩合剂情况下反应而成的。其中最简单的一个品种为酸性荧光黄，其合成过程：



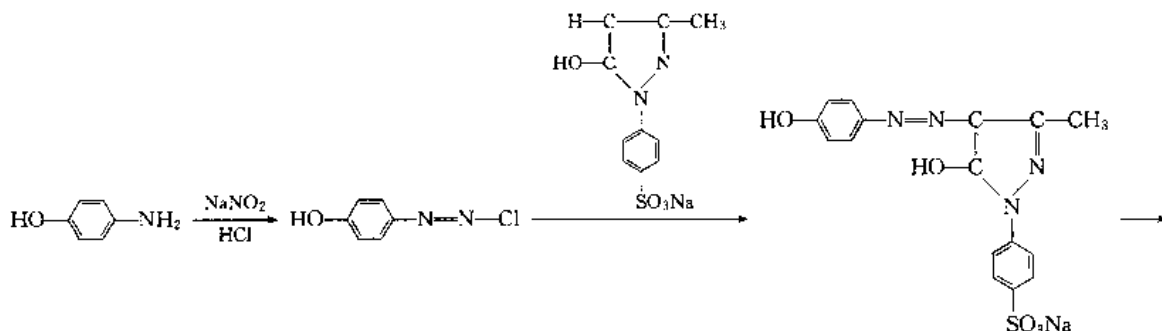
该染料的水溶液呈黄红色，有强烈的荧光。染丝后也呈荧光，但耐晒牢度差。溴化后生成的四溴荧光黄分子量增大，可作弱酸性染料应用。

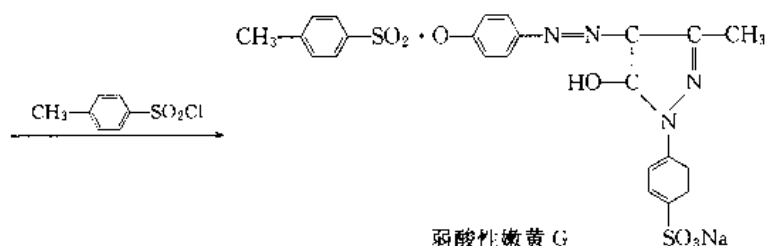
2. 弱酸性染料

该染料不但可染羊毛纤维等蛋白质纤维，还可作为聚酰胺纤维的染色剂，效果比强酸性染料好，按其结构可以分为偶氮型和蒽醌型两大类。

(1) 偶氮型弱酸性染料 一般可分为单偶氮型和双偶氮型两类，前者的颜色都为黄色和红色，后者则为红色、蓝色、蓝黑色等。

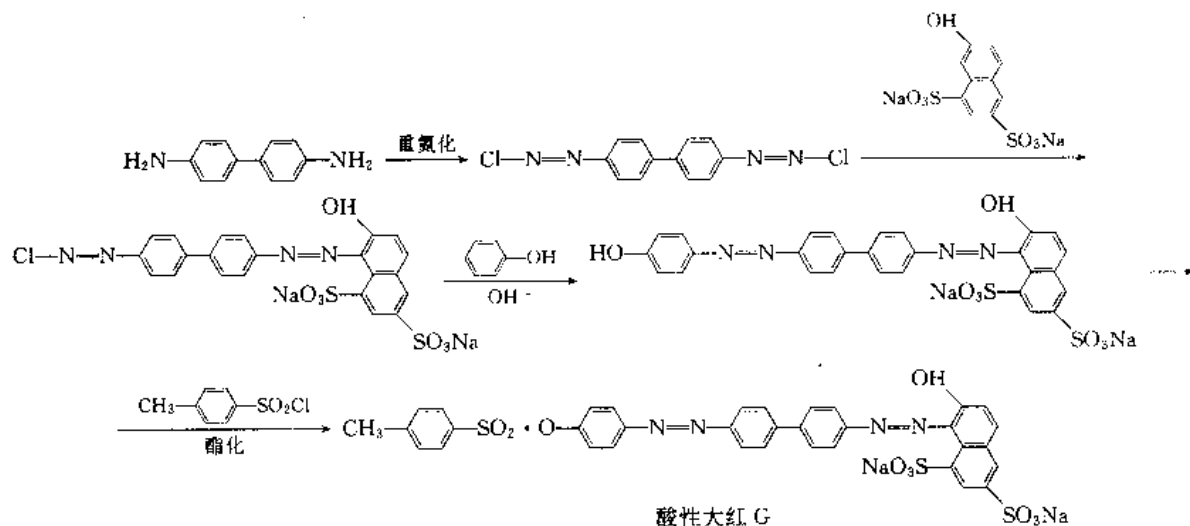
①单偶氮弱酸性染料 例：弱酸性嫩黄 G，其合成过程：



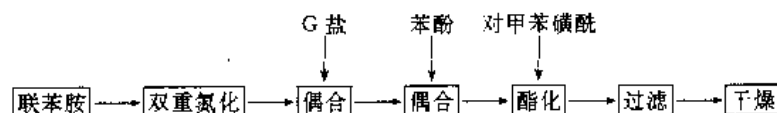


可见该反应采用对氨基苯酚经重氮、偶合,用对甲苯磺酰氯酯化,将羟基封闭,同时达到了增加分子量的目的,使其成为弱酸性染料。

②双偶氮染料 例:酸性大红 G,其合成过程:



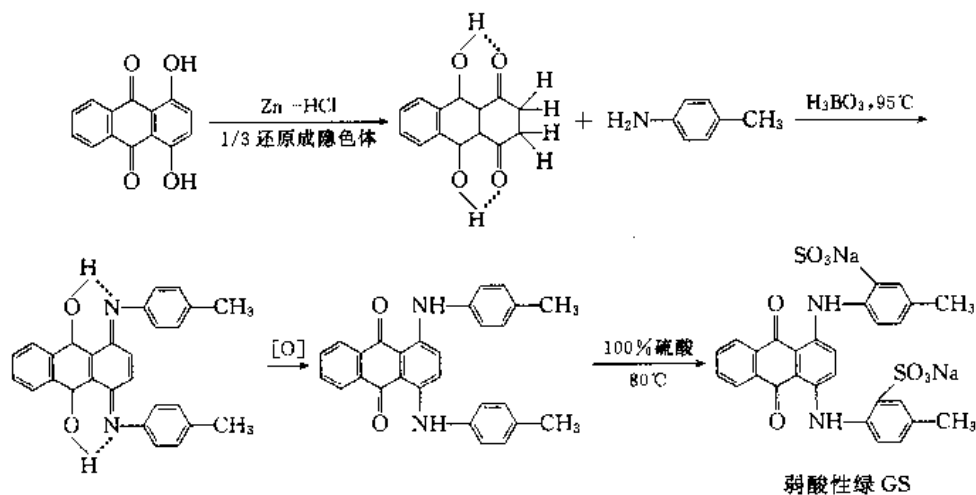
工艺流程:



这种染料在合成时利用分子中的羟基,通过酯化反应引入对甲苯磺酰氯,使染料分子量增加,酸性减弱。

(2) 蒽醌型弱酸性染料 该染料主要为蓝绿色。经常用的中间体主要有:溴氨酸,1,4-二羟基蒽醌,1-氨基-2,4-二溴蒽醌等。

例:弱酸性绿 GS,其合成过程:



3. 酸性媒介染料

酸性染料在染色过程中经金属媒染剂处理,在纤维上生成金属络合物,即称为酸性媒介染料。该染料的耐晒、耐湿牢度比酸性染料高,但染色手续较复杂。

该染料可以分别在染色以前,染色以后或在染色的同时进行媒染处理。根据媒染剂处理的时间不同,可以有预媒、后媒和同媒三种染色方法。

(1) 预媒法染色 是在染色以前,羊毛先经重铬酸盐处理,然后再按一般酸性染色方法进行染色。因该法过程复杂,耗时、耗工、成本高,染品耐摩擦牢度差等。目前已不多采用。

(2) 后媒法染色 羊毛纤维先按一般酸性染料染色方法染色,然后在染浴中加入重铬酸盐、甲酸等物,再进行沸处理,最后水洗即成。这种方法多用于较为深暗颜色的染色,如棕色,蓝黑色等。

(3) 同媒法染色 先将染料置热水中溶解,加水至一定的浴比,再加需要量的重铬酸盐和硫酸铵,即首先将染料与重铬酸盐和硫酸铵按比例混合好后,然后将羊毛纤维进行投染。投染时染浴的温度随羊毛的形态不同而不同。投染后再逐渐升温至沸并维持沸煮,直至染料被吸收为止。

此法将染色和媒处理同时也在同一浴中完成,省时,省料,成本低,产量高,染色过程中也易于控制色光。特别适用于较浅或中浅色的染色。

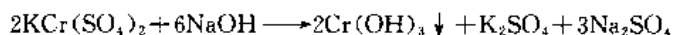
酸性媒介染料的合成方法与一般的酸性染料相同,故不再举例。

4. 酸性金属络合染料

在化学结构上与酸性媒介染料基本相似,不同的是,酸性金属络合染料在生产过程中已经引入金属离子,制成了 1:1 的金属络合物,应用时可直接在强酸性染浴中进行染色,不需经媒染剂处理,应用方便。但其品种色光较暗,并且仍需在强酸性染浴中染色,容易损伤被染色的纤维。

酸性络合染料所用的络合剂,一般为甲酸铬、硫酸铬和三氯化铬。应用最多的是甲酸铬。

甲酸铬的制备原理为:



以铬明矾($\text{KCr}(\text{SO}_4)_2$)溶液为原料,并将其加热至 90°C ,然后加入氢氧化钠溶液至对酚酞呈碱性,生成氢氧化铬沉淀,将沉淀物取出,并加水搅拌生成 8%~10% 浆状物,再加入甲酸,其量为氢氧化铬分子数的 12~14 倍,缓慢加热至 90°C ,即得甲酸铬的透明溶液。降温至 60°C 即可作为络合剂使用。

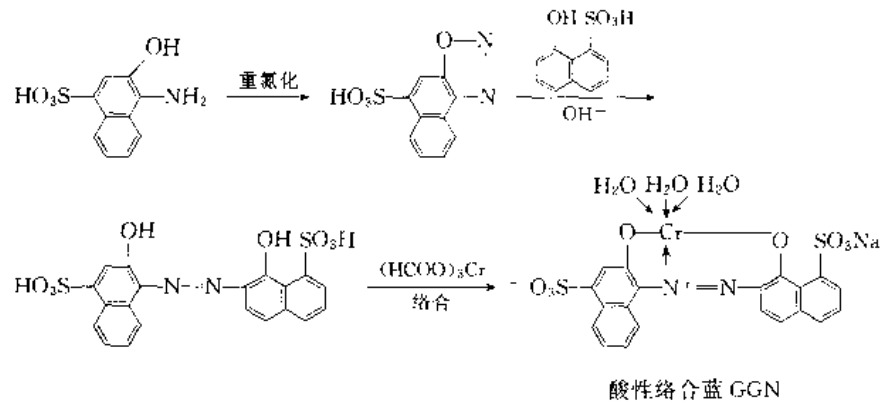
根据反应压力不同,络合反应可分为常压络合和加压络合两种。

(1) 常压络合 甲酸铬与偶氮染料在沸腾温度下于酸性介质中进行反应。由于甲酸的沸点低,络合反应在常压回流温度下进行。温度较低,所需反应时间较长,一般需 12~24h 完成反应。

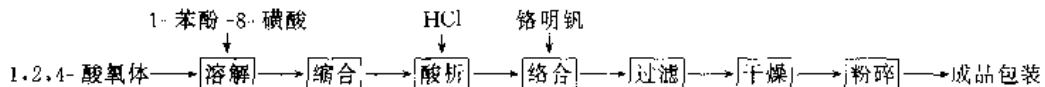
(2) 加压络合 络合时反应温度为 $115\sim 135^\circ\text{C}$,压力为 $0.147\sim 0.392\text{MPa}$,反应时间缩短至 8~10h。

为了避免生成铁的络合物,络合必须在搪瓷反应釜中进行。

例:酸性络合蓝 GGN,其合成过程:



工艺流程:



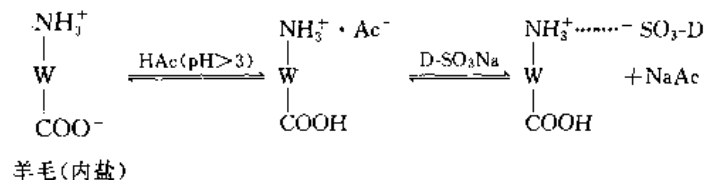
7.2.2. 酸性染料的染色

酸性染料主要应用于羊毛和蚕丝之类的蛋白质纤维的染色。染色过程中,酸性染料在染浴中以阴离子状态存在,与被染纤维末端的氨基或羧基相结合成盐键。形成的盐键虽易遭到破坏,但也很容易形成,所以染料在纤维上容易迁移,这样对匀染有利,但也造成了染色物处理牢度的降低。

1. 强酸性染料的染色

(1) 染色机理

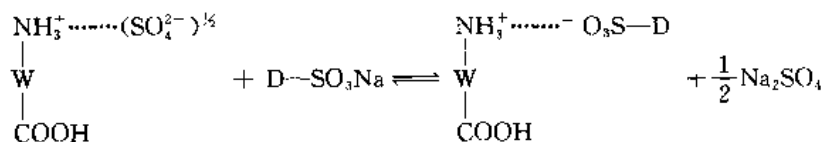
① 酸的作用



式中 D 代表染料(dyestuff)母体, W 代表羊毛(sheep wool)。

酸性染料和羊毛通过盐键结合。酸性越强,形成的 $\text{NH}_3^+ \cdots \text{W} \cdots \text{COOH}$ 也愈多,上染也愈快,上染时酸起促染作用。

② 电解质(光明粉)的作用 染浴中加入无机盐,影响下列染色平衡。



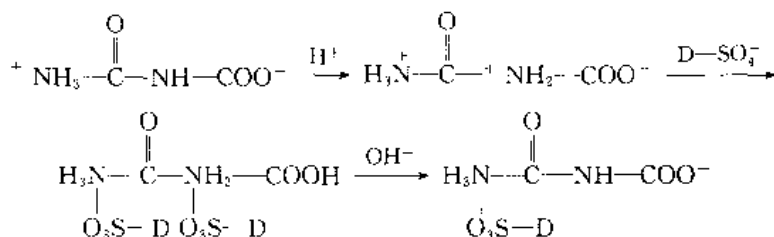
电介质的作用是促进平衡向左方移动,延缓染料上染,提高匀染效果。

(2) 染色过程 首先将染料,元明粉(10%)及 66°Bé 硫酸(2.5%~4%)配成染浴,在 40~50℃ 将织物投入染浴进行染色。在 30min 升温至沸,沸染 45min,然后降温,取出被染物,洗涤,烘干即成。

2. 弱酸性染料的染色

(1) 染色机理 弱酸性染料染色时,除生成盐键外,主要通过范德华吸引力而上染。由于节能锦纶 66 纤维中氨基含量仅为羊毛中氨基含量的 1/20,所以用强酸性染料染色时,染色饱

和值低,染色效果差。倘若锦纶 66 纤维用弱酸性染料来染色,由于弱酸性染料分子量大,与纤维的非极性范德华力大大增加,因而达到上染目的。



(2) 染色过程 首先将染料、元明粉(10%)及冰醋酸(3%~4%)配成染浴。在 40℃时将织物投入染浴进行染色。在 30min 升温至沸,再沸 45~60min,然后取出被染物,洗涤、烘干即成。

7.3. 活性染料

活性染料是一类新型的染料。这类染料分子中含有可以与纤维发生反应的活性基团,在染色时它能和纤维生成共价键而形成“染料—纤维”整体。

由于活性染料的分子中含有一个或一个以上的活性基团,在适当的条件下,这些活性基团能与纤维素纤维上的羟基、蛋白质纤维及聚酰胺纤维上的氨基等发生化学反应,生成共价键,所以其染色牢度很好。活性染料的分子结构大多数比较简单,故制造方便。由于在活性染料分子中含有磺酸基等水溶性基团,所以其水溶性及匀染性良好。又由于活性染料的母体大多数是酸性染料,所以其色泽很鲜艳,价格也较便宜。虽然活性染料问世时间不长,但是它已成为染色和印花中相当重要的染料。

因为活性染料分子中的活性基团容易水解,在贮存及使用的过程中,都有一定量的活性染料因其活性基团水解而失掉活性,留在染液中造成浪费。

7.3.1. 活性染料的染色机理

染色时,活性基和纤维上的伯醇羟基化合物生成共价键,因而获得优良的湿处理牢度。而活性染料在染色时,纤维首先与染浴中的碱作用,生成纤维素负离子。



然后纤维素负离子再与活性染料作用,生成“染料—纤维”化合物。

实验证明,不同的 pH 值,纤维素负离子的浓度不同,见表 7-1。

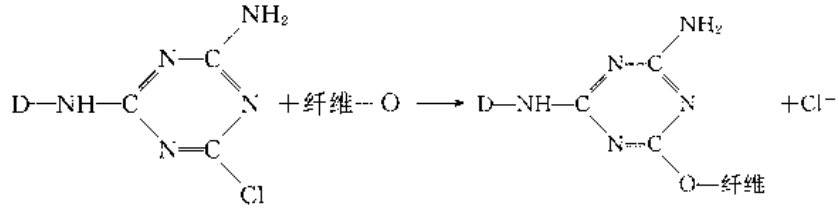
表 7-1 在不同的 pH 值下纤维素的电离

溶液 pH 值	溶液中[OH ⁻] 浓度/mol	纤维中[纤维—O ⁻] 的浓度/(mol/L)	$\frac{[\text{纤维}-\text{O}^-]}{[\text{OH}^-]}$
7	10 ⁻⁷	3×10 ⁻⁶	30
8	10 ⁻⁶	3×10 ⁻⁵	30
9	10 ⁻⁵	3×10 ⁻⁴	30
10	10 ⁻⁴	3×10 ⁻³	30
11	10 ⁻³	2.8×10 ⁻²	28
12	10 ⁻²	2.2×10 ⁻¹	22
13	10 ⁻¹	1.1	11

另外,不同的活性基团在染色过程中与纤维素负离子键合的情况也不同。按反应类别分类,可分为亲核取代和亲核加成两种类型。

1. 亲核取代反应

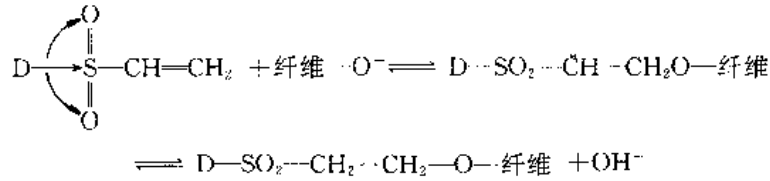
三氯苯型、二氯苯型的活性染料与纤维素负离子发生亲核取代反应,生成酯。



活性染料分子中与氯原子相联的核上碳原子正电荷密度较高,对纤维素负离子来说,是亲核反应中心,生成的“染料—纤维”化合物可以当作是三聚氰酸的酯看待,该反应是不可逆的。

2. 亲核加成反应

乙烯砜型活性染料与纤维素负离子作用后,发生亲核加成反应,生成醚键。



活性染料分子因砜基而引起的共轭效应,使 β 碳原子上正电荷密度增加,引起与纤维素负离子发生加成反应。当“染料—纤维”化合物生成后,在碱的作用下,在 α 碳原子上先脱去一个氢离子,随即 β 碳原子失去纤维素负离子,于是又生成了乙烯砜基,所以生成醚键的亲核加成反应是可逆的。

动力学研究表明,活性染料的染色是一个二级反应。

$$r_c = k_c [D_c] [\text{纤维}-\text{O}^-]$$

式中 r_c ——染色反应的速度;
 k_c ——染色反应速度常数;
 D_c ——染料浓度;
 $[\text{纤维}-\text{O}^-]$ ——纤维素负离子浓度。

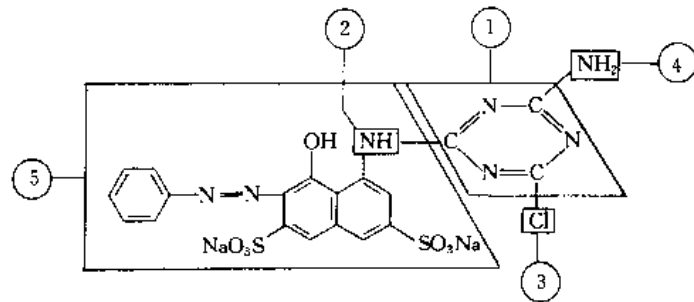
3. 活性染料的应用范围

活性染料可以染多种纤维,除可用于棉、麻、粘胶等纤维素纤维的染色及印花外,还可以用于羊毛、丝以及锦纶等合成纤维的染色。

7.3.2. 活性染料的结构及分类

1. 活性染料的结构

活性染料主要是由活性基团和染料母体两部分组成,而两部分的连接可以直接连接,也可以通过桥基连接。以下列染料为例:



其中:①为活性染料基团主体部分;②为活性染料母体与活性基团的连接基;③为活性原

子 Cl(可变部分);①为尾基;⑤为活性染料母体。

活性染料的分子结构是一个整体,每个部分结构的变化都将反映在染料性能的各个方面。但就主要因素来说,染料反应性能及“染料—纤维”键的稳定性一般取决于活性基的结构,而染料母体常对染料的直接性、扩散性、色泽、日晒牢度等有一定的影响。

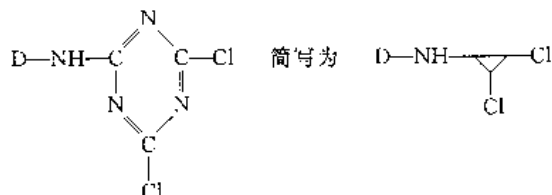
2. 活性染料的分类

可以按活性基团或母体结构两种方法进行分类。

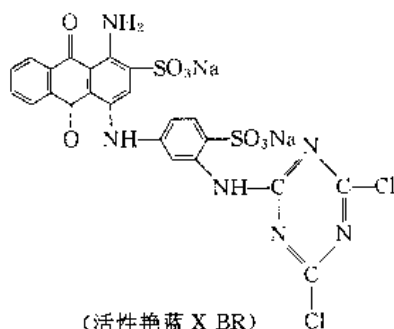
(1) 按活性基团分类 因活性基团是活性染料中的重要组成部分,其结构性能对本类染料的稳定性、反应速度、结合键的稳定性以及有关性能有着极其密切的关系,所以活性基的选择很重要,而且应选择哪些不易水解、稳定性好、与纤维易结合并且结合后稳定性好的基团来作为活性染料中的活性基。常用的活性基团活性染料可分为如下几类。

①三聚氯氰型活性染料 以三聚氯氰为原料,在适当的条件下使其中的一个氯原子与染料母体进行反应而制得的一种活性染料。由氯原子取代数目的不同,又可分为二氯三氮苯型及一氯三氮苯型两种。

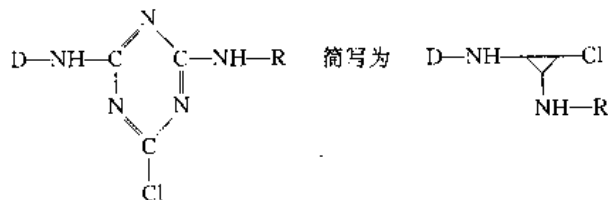
a. 二氯三氮苯型 国外的普施安 MX 等牌号,国内的 X 型牌号的活性染料属于这一类。又称为普通型或冷染型活性染料。其结构通式为:



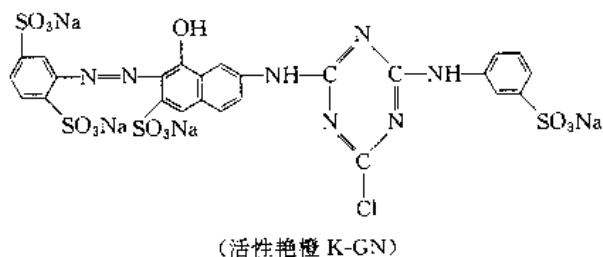
例如



b. 一氯三氮苯型 国外的普施安 H. 汽巴克隆牌号,国产的 K 型的活性染料均属于这一类,又称为热固型活性染料,其结构通式为:



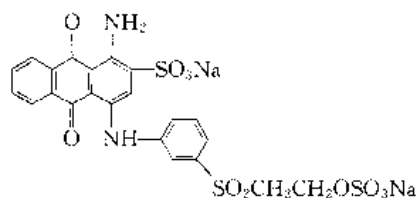
例如



这种染料反应性较低,但稳定性较好,溶解时可加热至沸而无显著分解,需要在较高温度下固色。

②乙烯砜型活性染料 国外的雷玛索等牌号,国产的KN形的活性染料属于这一类。

例如



(活性艳蓝 KN-R)

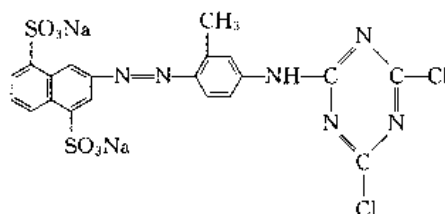
乙烯砜基是这类染料的活性基团,该染料反应性介于二氯三氮苯及二氯二氮苯型活性染料之间。其主要特点是:在中性溶液中非常稳定,即使煮沸也不发生水解;对酸稳定性好,溶解性较好,但“染料—纤维”耐碱性水解的能力较差。

③其他活性基团活性染料 如,双活性基团型活性染料;二氮苯(嘧啶)型活性染料;2,3-二氯喹啉型活性染料;2-氯苯并硫氮茂型活性染料等。这些活性染料,由于其中活性基团结构不同,而具有不同的特性,从而可适用于不同的被染物体的染色。

(2)按染料母体分类 染料母体不仅赋予活性染料不同的色泽、鲜明度,而且对染色性能和染色牢度有很大的影响,因此所选择的染料母体必须有一个或几个磺酸基,使染料有较好的水溶性。但染料分子不宜太大,否则水解时染料不易洗除,也影响染料分子在纤维内部的扩散。主要有下列类型的染料母体:

①偶氮型

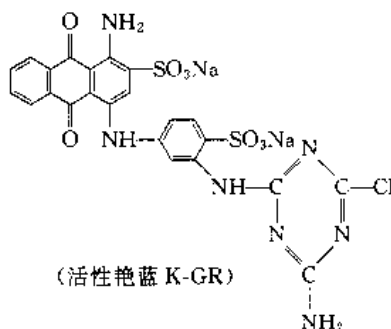
例如



(活性黄 X-RN)

②蒽醌型

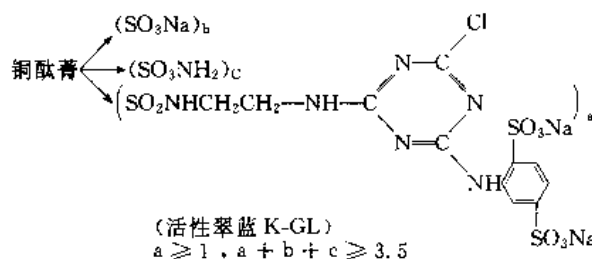
例如



(活性艳蓝 K-GR)

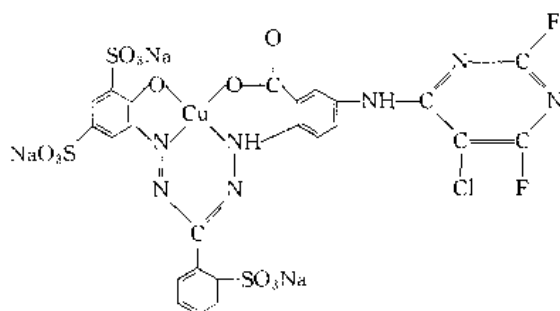
③酞菁型

例如



④甲脞型

例如



(活性深蓝 F 4G)

7.3.3. 活性染料的合成

1. X 型和 K 型活性染料的合成

这两种类型的染料都是由三氯氰衍生的活性染料。X 型活性染料反应性能较高,固色率约 60%,不耐酸性水解,较耐碱性水解,染料稳定性较差,用于低温浸染。分子结构中含有一个活泼氯原子的 K 型活性染料又称为热固型活性染料,具有中等反应性能,固色率约 60%~70%,耐碱性水解,染料稳定性好,用于轧染与印花。

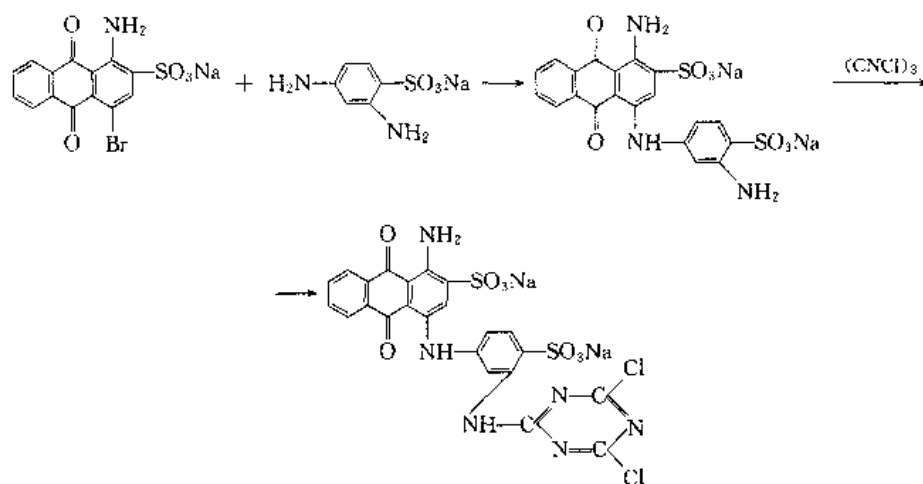
X 型和 K 型活性染料的一般合成方法为:

(1) 选择染料母体 染料母体的选择主要取决于欲染纤维对活性染料的要求。因为欲染纤维要求活性染料有一定的亲和力,较高的向纤维内部扩散的能力,适当的反应活性,方能获得较高的固着与较低的水解率。

活性染料在染色过程中的水解是不可避免的,水解后的活性染料失去活性,必须用水将其洗净,否则将影响染色物的湿处理牢度。所以染料母体应具有较小的分子量和良好的水溶性,为此一般不选用亲和力较大的化合物作为活性染料的母体。当染料母体和三氮苯核连接后,染料的亲和力有一定程度的上升,所以一般尾基中常含有磺酸基以增加染料的水溶性。

(2) 染料母体与活性基连接的方法 合成二氯三氮苯型活性染料时,染料母体和活性基团的连接方法有两种。

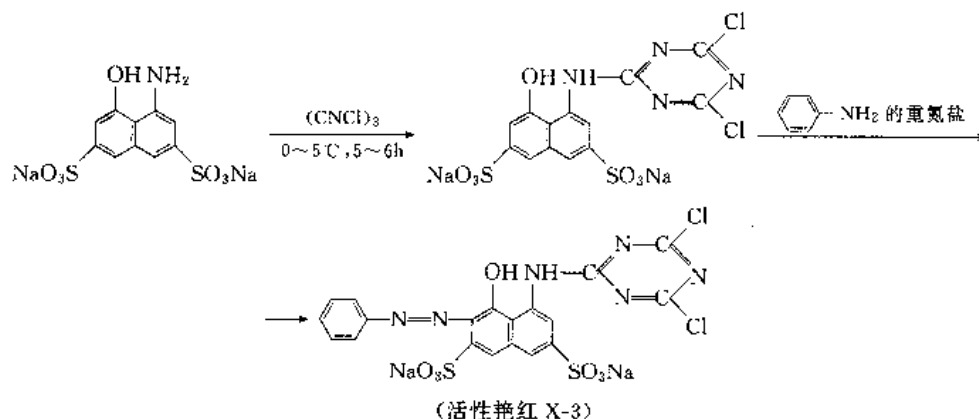
第一种方法是先合成染料母体,然后再与三聚氯氰缩合,例如活性艳蓝 X-BR 的合成。



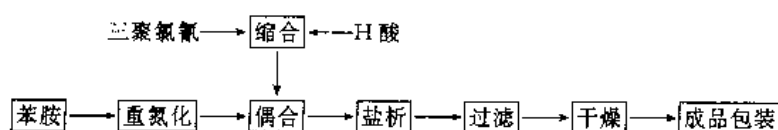
(活性艳蓝 X-BR)

若以氨基萘酚磺酸作为偶合组分,在氨基及羟基的两侧都有与重氮盐发生偶合的可能性。虽然可以控制偶合时的 pH 值以使反应主要在羟基或氨基的一侧进行,在这种情况下生成的染料为一混合物,从而造成了色光不纯。若采用第二种连接方法,可以避免这一副反应的发生。

即先将氨基萘酚磺酸和活性基三聚氯氰进行缩合,然后再与重氮盐进行偶合反应,这样偶合反应就完全发生在羟基一侧了。例如,活性艳红 X-3 的合成。

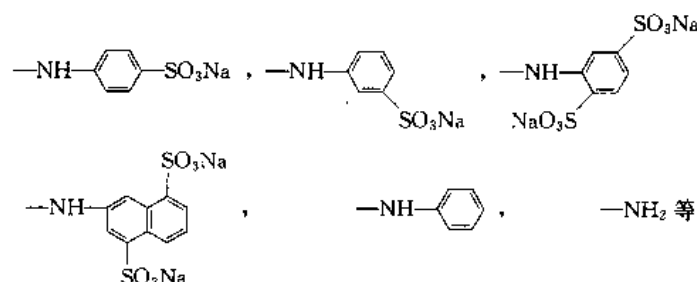


工艺流程:

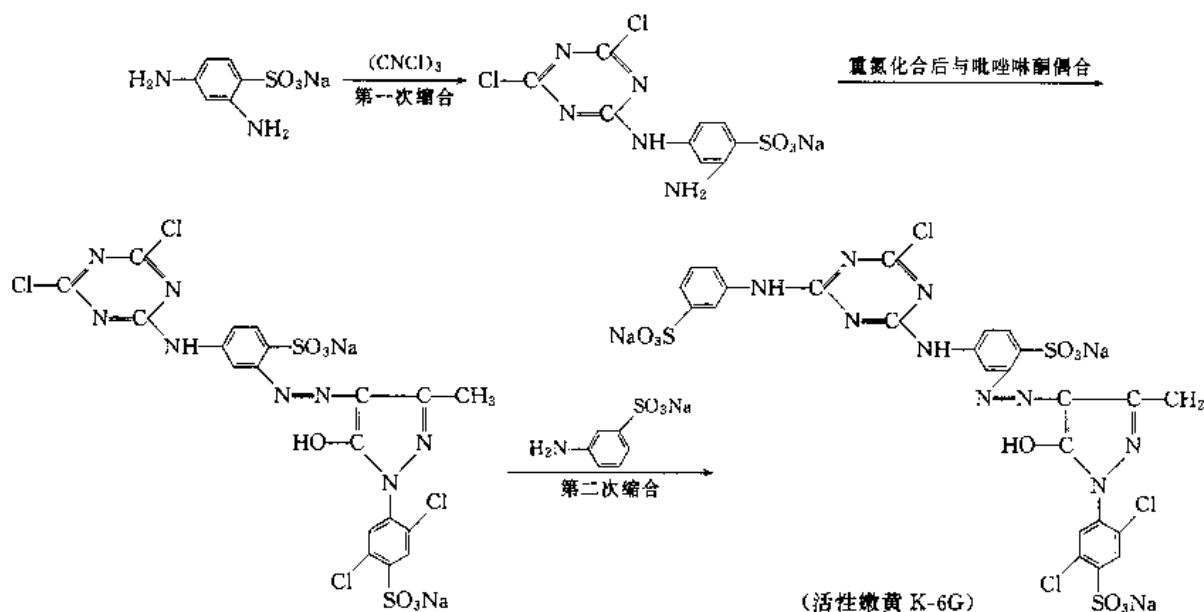


合成一氯三氮苯型活性染料时,引入活性基的方法也有两种。

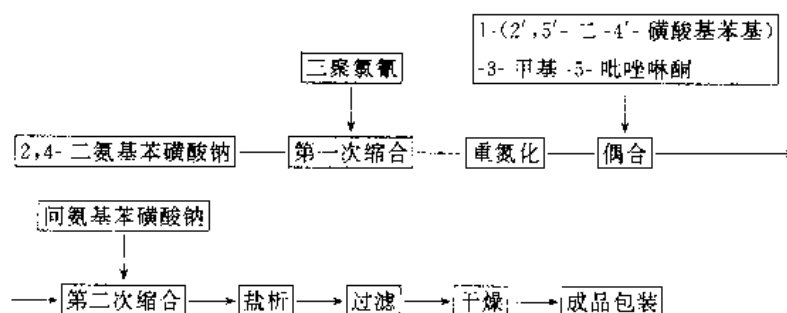
第一种方法是先将二氯三氮苯型活性染料在 40~50°C 时与氨基化合物缩合,使第二个氯原子被氨基或取代基等尾基取代。常用的尾基有:



第二种方法是用芳二胺作为重氮组分,先使芳二胺与三聚氯氰缩合,再将另一氨基重氮化后与其进行偶合,最后用氨基化合物把第二个氯原子封闭起来。例如活性嫩黄 K-6G 的合成。



工艺流程:



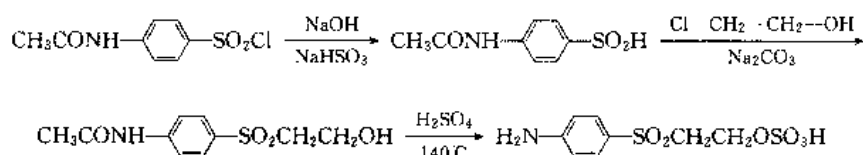
2. KN 型活性染料的合成

这类活性染料的分子中都含有乙烯砒基或 β -羟乙砒基硫酸酯。色谱齐全,固色率达 70%,“染料—纤维”化合物在碱性介质中于高温下长时间作用会发生水解,使“染料—纤维”键断裂。总的来说,乙烯砒型活性染料的牢度尚好,得色深,适用于染色及二相法印花,还可与冰染染料同浆印花。

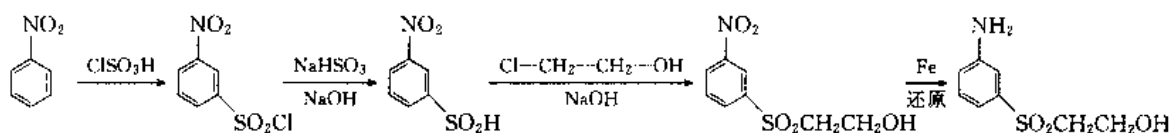
该染料中的乙烯砒基是以 β -羟乙砒基苯胺为中间体,直接引入到染料分子中去的。

(1) 具有乙烯砒结构的中间体的合成

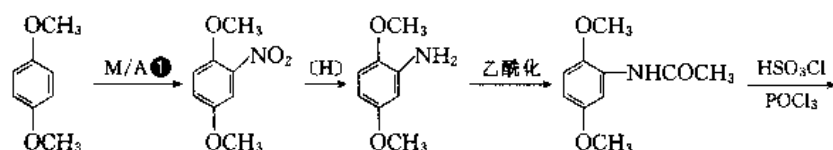
①对 β -羟乙砒基苯胺及其硫酸酯的合成 首先将原料乙酰苯胺与氯磺酸在 12~15℃ 下进行氯磺化,其生成物在碱液中于 25~30℃ 被亚硫酸氢钠还原制得乙酰氨基苯亚磺酸,然后将还原液酸析即得亚磺酸成品。亚磺酸加碱中和后与氯乙醇共热至 100℃ 缩合即生成 β -羟乙砒基乙酰苯胺。再将其在硫酸中加热回流脱酰水解并酯化,生成对羟乙砒基苯胺的硫酸酯成品。反应方程式如下:



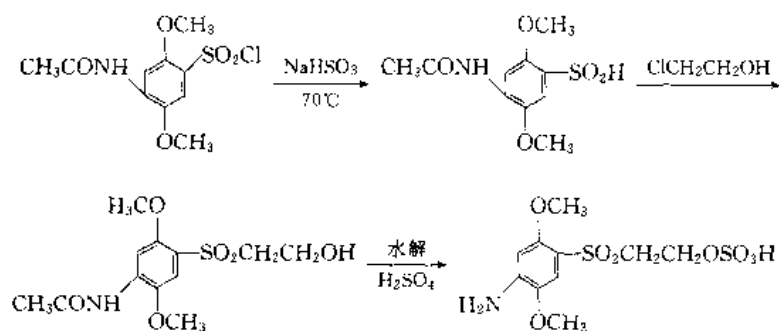
②间 β -羟乙砒基苯胺及其硫酸酯的合成 原料硝基苯在 25~30℃ 进行氯磺化,然后在碱液中于 10~15℃ 下与亚硫酸氢钠反应,即还原得间硝基苯亚磺酸。还原物与氯乙醇在 95℃ 时缩合可得间硝基- β -羟乙砒基苯,在沸腾下加入铁粉还原,即得间羟乙砒基苯胺成品。



③2,5-二甲氧基-4-羟乙砒基苯胺及其硫酸酯的合成

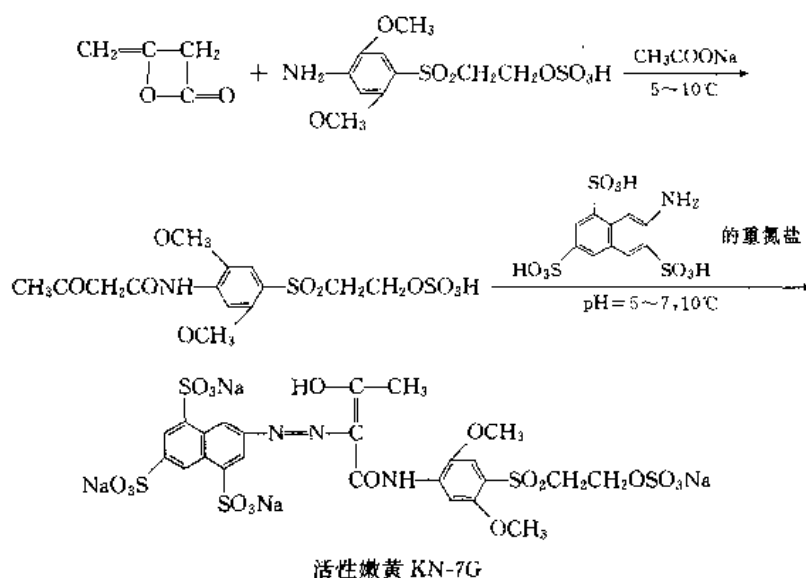


① M/A 为混酸 ($\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$)。



(2) 乙烯砜型活性染料的合成 该类染料常制成它的硫酸酯, 合成方法简单, 溶解性较好。

例 活性嫩黄 KN-7G, 其合成方法:



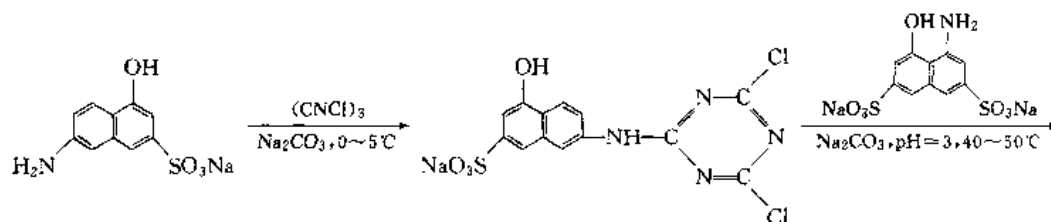
工艺流程:

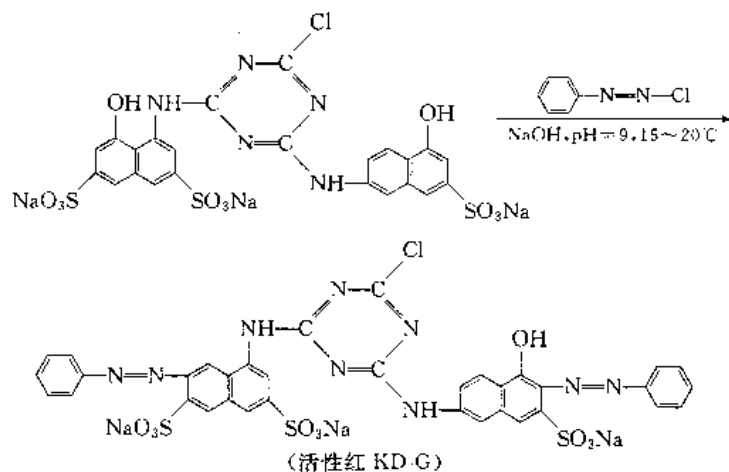


3. KD 型活性染料的合成

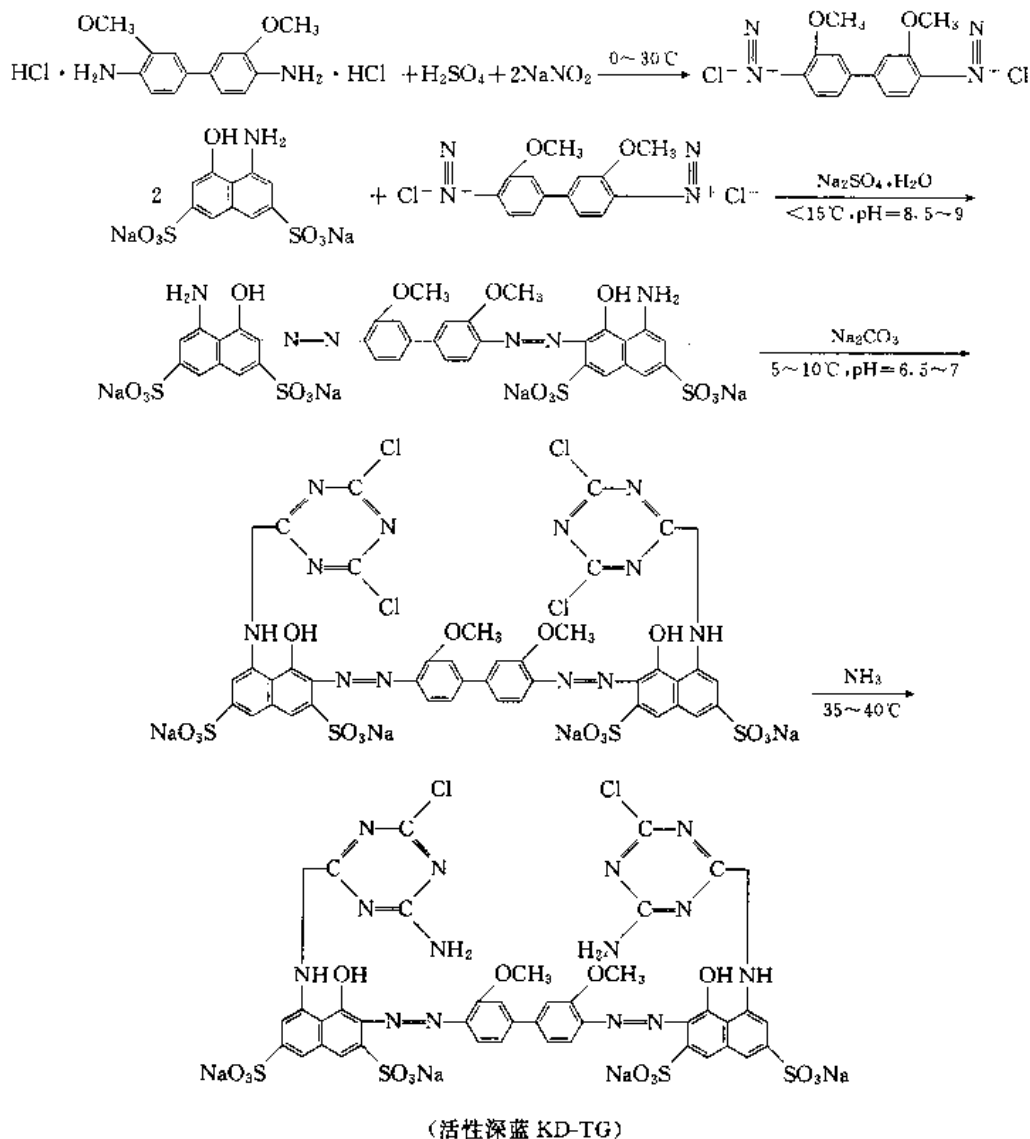
这类染料的母体是直接染料, 当接上活性基团后就成为 KD 型活性染料。它的合成方法有两种。

其一, 是将 2 个单偶氮染料通过一个活性基团连接而成的。例如, 活性红 KD-G 的合成:





其二,是先合成直接染料,再引进两个活性基团,最后用尾基取代氯原子而合成。例如,活性深蓝 KD-TG 的合成:

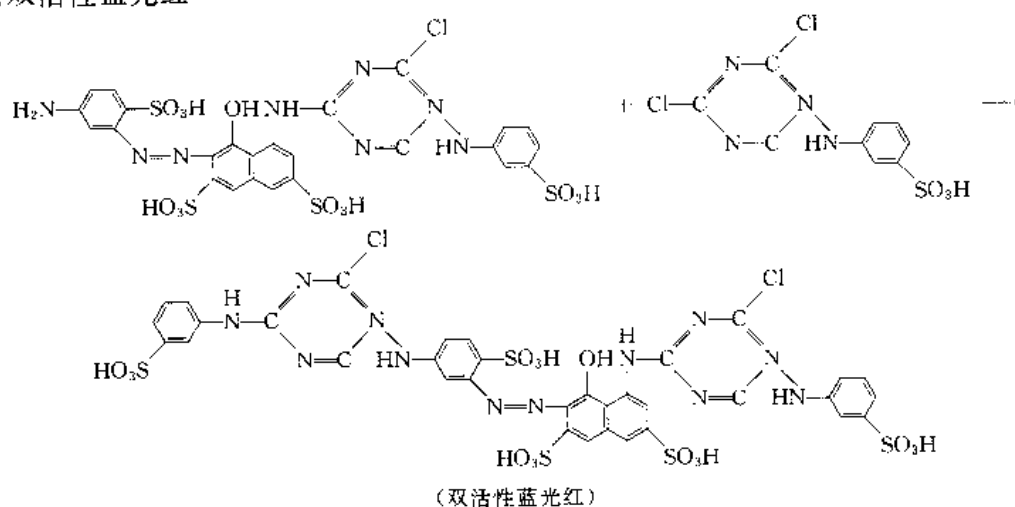


4. M 型活性染料的合成

它是一种高固色率的活性染料,在活性染料分子中引入两个活性基团。有三种合成方法。

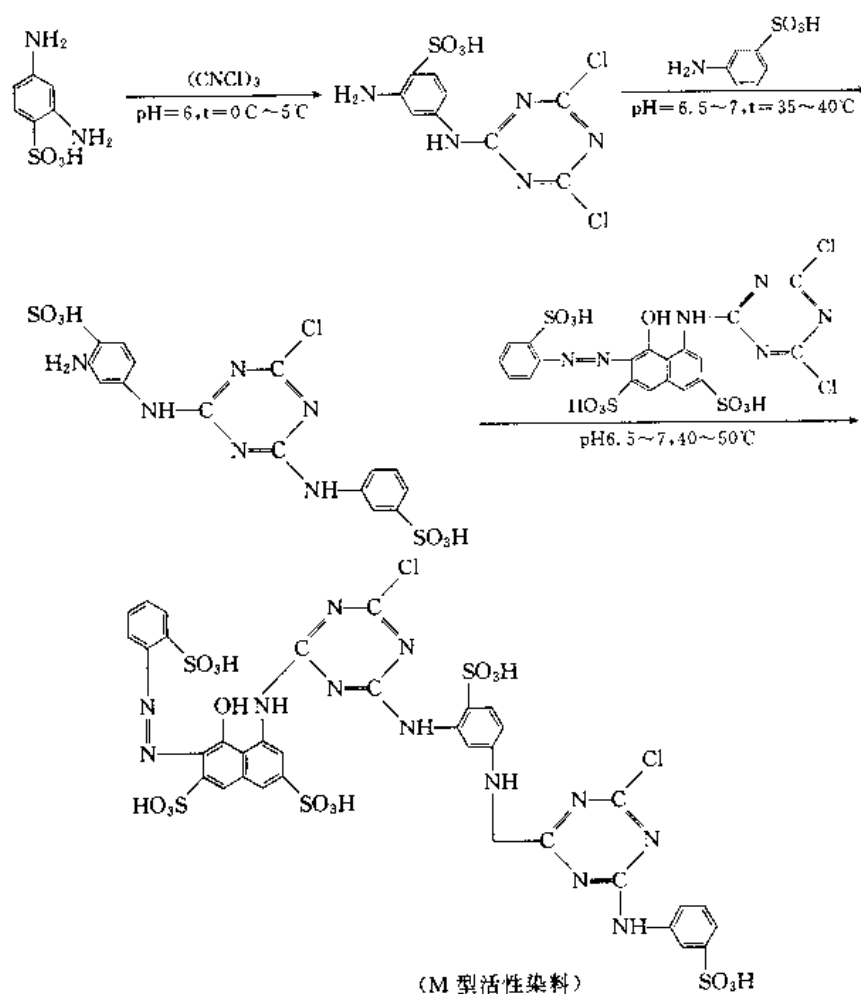
(1) 方法一 在一氯三氮苯型活性染料分子中首先引入一个氨基,然后再与第二个 2,4-二氯三氮苯衍生物缩合,生成在分子两侧各有一个一氯三氮苯核的 M 型活性染料。

例:双活性蓝光红

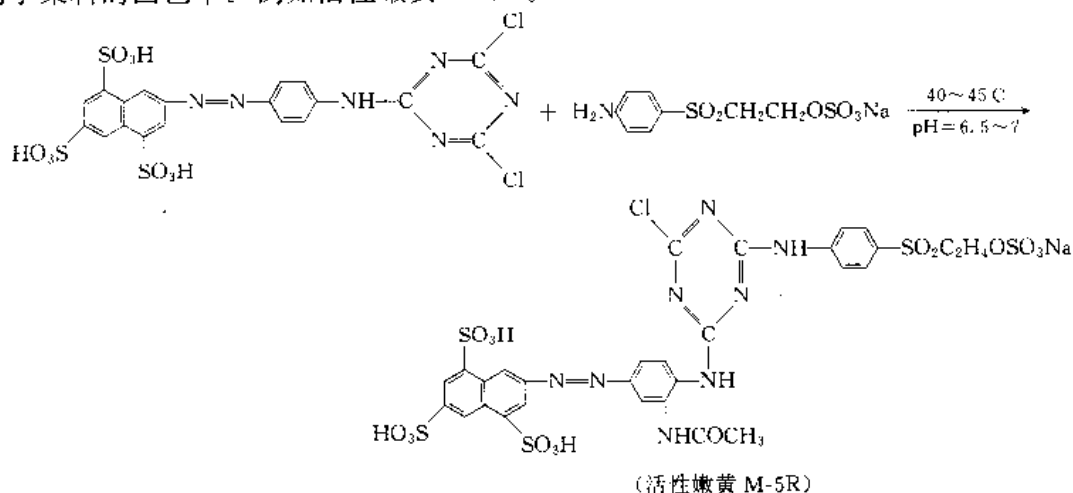


产品的固色率超过 90%。

(2) 方法二 将两个三氮苯核通过一个二元胺分子连接起来。例如,以间苯二胺-4-磺酸为连接基连接 2 个活性基,生成物再和二氯三氮苯型活性染料缩合,即生成具有双活性基团的 M 型活性染料。



(3) 方法三 将乙烯砷基通过氨基苯核相连接。例如,将二氯三氮苯型活性染料与 β 羟乙砷基苯胺硫酸酯在 $40\sim 50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时缩合,即生成分子中具有乙烯砷基及一氯三氮苯基两个活性中心,提高了染料的固色率。例如活性嫩黄 M-5R。



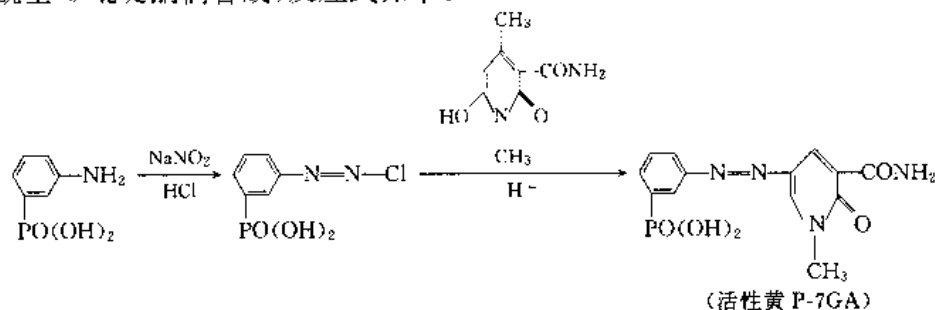
5. 新型活性染料的合成

简要介绍 F 型和 P 型两类新型活性染料的合成。

(1) F 型活性染料 它是含有三氟一氯嘧啶基的活性染料,是由染料母体与三氟一氯嘧啶缩合而成。例如活性深蓝 F-4G。

(2) P 型活性染料的合成 它是含有磷酸基的活性染料,活性基是苯磷酸,如间氨基苯磷酸。目前已有的品种有活性黄 P-7GA,活性红 P-2B 和活性蓝 P-BR 等。

以活性黄 P-7GA 的合成为例:首先由间氨基苯磷酸重氮化,然后与 *N*-甲基-2-羟基-4-甲基-5-氨甲酰基-6 吡啶酮偶合成,反应式如下:



7.3.4. 活性染料的染色

活性染料在纤维上染色,有吸附、扩散、固着及洗涤等四个过程:

- ①染料从染料液中被吸附到纤维表面;
- ②染料从纤维表面扩散渗透到纤维内部中去;
- ③染料分子在碱的作用下与纤维发生化学反应;
- ④水解染料溶于水,对纤维亲和力较低,皂洗除去。

其染色方法随活性染料的性质而不同。二氯三氮苯型活性染料染色时,主要在室温浸染,其染色过程为:将染料溶于水,在室温下于 30min 内分次加入食盐使染浴浓度达到 $15\sim 30\text{ g/L}$,然后加入纯碱 $5\sim 10\text{ g/L}$ 。此时吸附在纤维上的染料与纤维发生键合,破坏了原来的吸附平衡。从而使纤维又吸附染料,吸附染料又与纤维发生键合。最后与纤维作用的染料占染浴中全部染料的 $60\%\sim 70\%$ 。在反应发生的同时,活性染料也开始水解。所以要求活性染料有较高的扩散速率,减少其水解。

一氯三氮苯型活性染料染色时所需温度较高,它们与纤维作用较慢。在染缸中染色时,有上色率不高、染料损失较多的缺点。一般可采用轧染汽蒸法染色。用碳酸氢钠或磷酸钠为碱剂。乙烯砒型活性染料染色与一氯三氮苯型活性染料染色方法基本一样。

7.4. 分散染料

分散染料是染聚酯纤维(即涤纶)的专用染料。近年来,随着石油化工的迅速发展,促进了合成纤维的发展,在合成纤维中增加率最高的是聚酯纤维。聚酯纤维是对苯二甲酸甲酯与乙二醇经酯交换及缩聚反应后生成的高聚物。聚酯纤维与其他合成纤维一样是疏水性纤维。聚酯纤维分子的长链中除两端有羟基外不含有其他强极性基团,吸湿性很低,在标准状况下吸湿率仅 0.4%,约为棉纤维的 1/18。聚酯纤维内部结构紧密,微晶孔道狭小,用亲水性高的染料(如活性染料等)均不能使其达到染色的目的。

由于聚酯纤维具有强度高,弹性好,抗湿性强,手感柔软等优点,用途十分广泛,其产量迅速增长,分散染料也相应有很大的发展,在染料工业中占据很重要的位置。

一般分散染料是分子量较低的偶氮及蒽醌衍生物,它不含有磺酸基、羧酸基等水溶性基团。在水中仅有微溶性,染色时需依赖助剂。助剂的作用是使染料均匀地分散在染液中,这样才能对聚酯纤维进行染色。

为满足市场需要,工业上常将聚酯纤维与天然纤维混纺而制成各种纺织品(如棉混纺称为棉纶,毛混纺称毛涤,丝混纺称丝涤),将这些混纺织物染色时,除用分散染料(纶)外,常需用其他类型染料将另一种纤维染色,传统的染色工艺一般用二浴法或一浴二步法。该法是采用二种或二种以上的染料按所需色度调配成染液,织物经轧染或浸染后再分别依各自的固色工艺条件进行处理,从而得到所需的单一色泽。这样的染色方法,工艺复杂,常产生色差,也不易找到较好的染料组合。工业上希望能得到单一的染料用一浴一步法使二种纤维同时染色。目前所采用的非离子型分散染料等已满足了涤棉混纺同时印染的要求,即达到了单一结构的染料同时染两种纤维的目的。

7.4.1. 分散染料的分类

分散染料的分子结构类型很多,但以偶氮和蒽醌为主,前者约占 60%,后者约占 25%左右。其余有苯并咪唑型、硝基二苯胺型、苯乙烯型等。根据其匀染性和耐升华牢度等性能的不同,可将分散染料分为 E, S 及 SE 三种类型。

E 型——适用于低温法染色,匀染性好,但耐热性能差,特别适用于经高温定型处理后的织物的染色。

S 型——适用于高温热熔染色,耐升华牢度高。

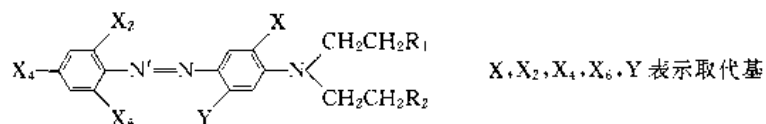
SE 型——性能介于 E 型和 S 型之间。

7.4.2. 分散染料的合成

1. 偶氮型分散染料的合成

该染料主要有黄,橙,红,黄棕等品种,也包括少量的紫色和蓝色。偶氮型分散染料多数属于单偶氮染料,双偶氮型分散染料中即有浅色品种也有少量深色品种。

单偶氮染料的基本结构可用通式表示为:



单偶氮染料的发色与重氮组分及偶合组分的结构有密切关系, 可因重氮组分及偶合组分中的取代基不同而使其染料的颜色由黄到蓝发生变化。

(1) 重氮组分及偶合组分的影响 如果重氮组分氨基的邻位上有吸电子取代基存在时, 染料的颜色加深。以下列染料的发色为例, 参见表 7-2。

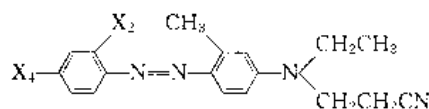
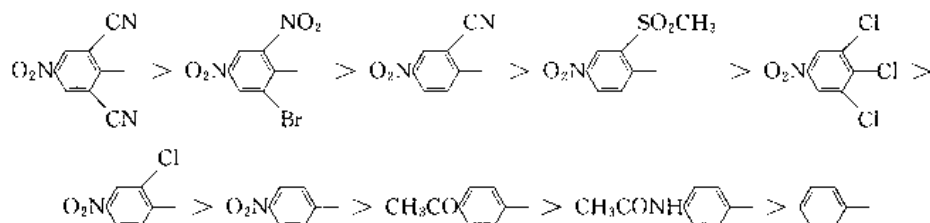


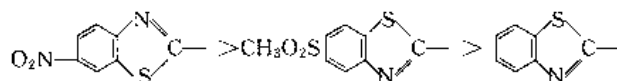
表 7-2 取代基对重氮组分发色的影响

X_2	X_1	$\lambda_{\max}/\text{nm}$	X_2	X_1	$\lambda_{\max}/\text{nm}$
H	-H	410	H	$-\text{SO}_2\text{CH}_3$	438
H	$-\text{OCH}_3$	410	H	$-\text{NO}_2$	438
H	$-\text{COCH}_3$	438	Cl	$-\text{NO}_2$	496

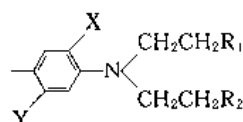
由表可知, 在重氮组分氨基的邻位上有吸电子取代基时染料最大吸收波长向长波方向转移。根据取代基的数目, 位置及吸电子性的强弱, 深色效应的次序为:



对于重氮组分为杂环时, 根据杂环吸电子性能的强弱其深色效应次序为:



偶合组分中取代基不同对分散染料的性能是有影响的。偶合组分的通式为:



以 $\text{O}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{R}_1)(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{R}_2)$ 为例, 偶合组分取代氨基的给电子性对其发色的影响见表 7-3。

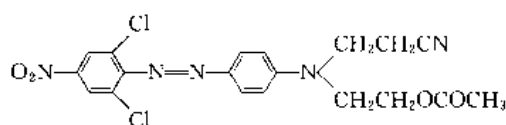
表 7-3 取代氨基的给电子性对偶合组分发色的影响

R_1	R_2	$\lambda_{\max}/\text{nm}$
OH	OH	475
OH	CN	451
CN	CN	432

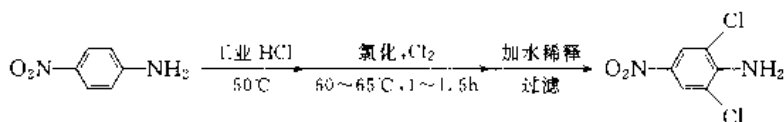
由表可知, 在重氮组分相同的单偶氮分散染料中, 偶合组分取代氨基的给电子性能增加, 染料的最大吸收波长就向长波方向转移; 若取代氨基的吸电子性能增加, 染料的最大吸收波长向短波方向转移。

(2) 单偶氮染料的合成

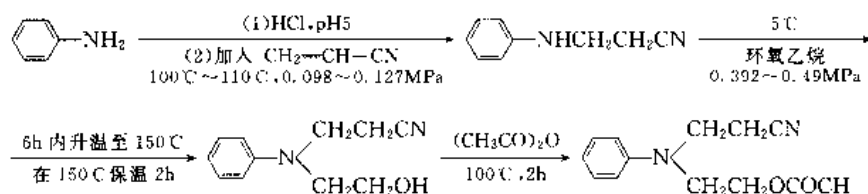
①黄色单偶氮分散染料——分散黄棕 S—2RFL 的合成 该染料分三步合成：



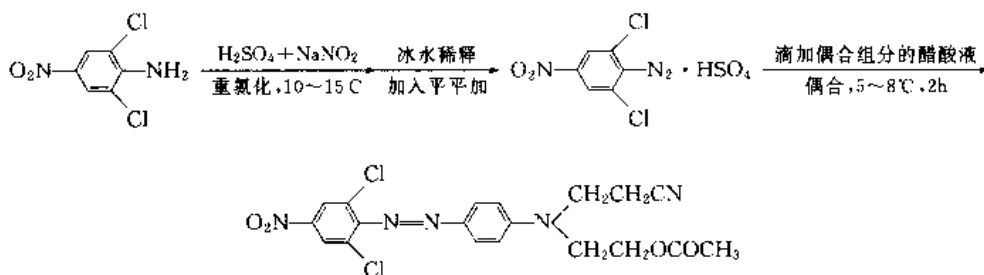
a. 首先将苯胺通过氯化合成重氮组分 2,6-二氯-4-硝基苯胺：



b. 以苯胺为原料,在酸性介质中与丙烯腈加成反应制得 *N*-(β-氰乙基)苯胺,然后经系列化学反应制成偶合组分 *N*-(β-氰乙基)-*N*-(β-乙酰氧基)苯胺。合成化学反应式如下：

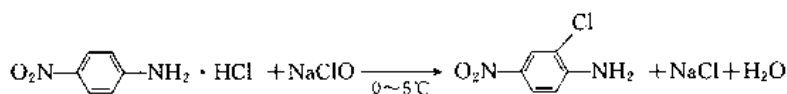


c. 由重氮组分 4-硝基-2,6-二氯苯胺与亚硝基酰硫酸进行重氮化,然后再慢慢加入偶合组分的醋酸溶液进行偶合。偶合前加入少量平平加,使偶合反应顺利进行。

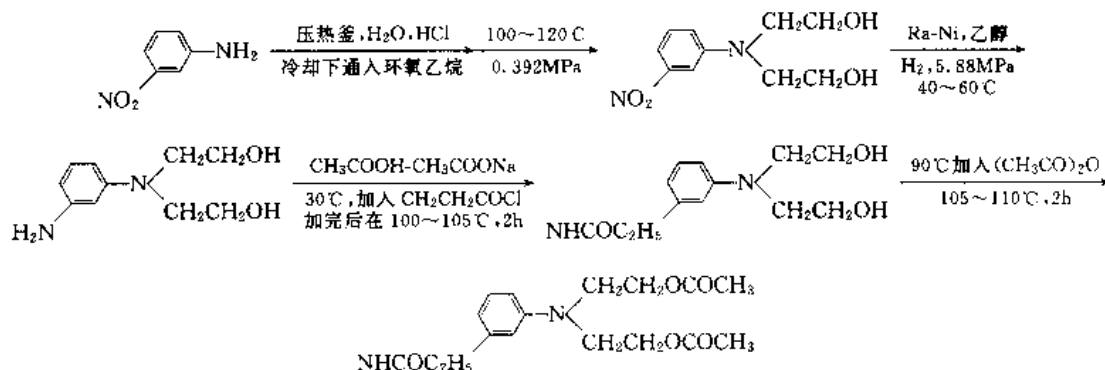


②红色单偶氮分散染料——分散红玉 S—2GFL 的合成该染料的合成步骤也分为三步。

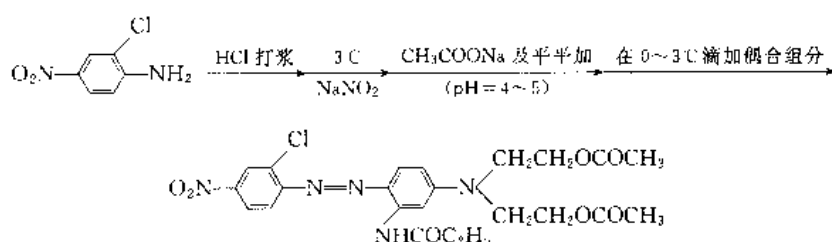
a. 2-氯-4-硝基苯胺重氮组分的制备：



b. 3-丙酰氨基-*N,N*-二(β-乙酰氧乙基)苯胺偶合组分的制备：



c. 成品染料合成:



③蓝色单偶氮染料的合成 这类染料的重氮组分上引入强吸电子基,可获得蓝色染料。重氮组分上的吸电子基越多,则吸电子能力越强,染料的颜色愈深。所以在深色单偶氮染料重氮组分苯核上的2,4,6位上常有硝基,氰基,烷砜基等强吸电子基。在偶合组分中给电子取代基愈强,取代基愈多,则染料的颜色愈深,因此蓝色单重氮分散染料中的偶合组分的2,5位上常有给电子取代基。这些取代基不仅加深了颜色,而且对提高染料耐光,耐升华度等有影响。

例:

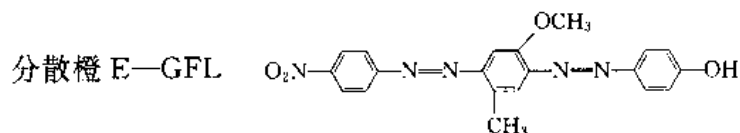
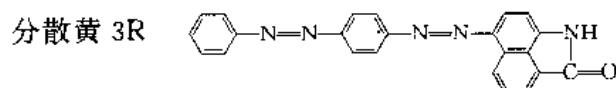
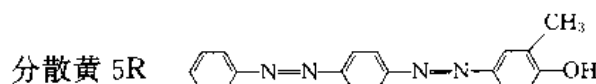
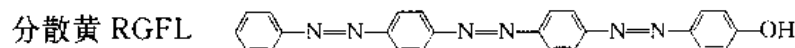


这种染料与分散红玉 S-2GFL 及分散黄棕 S-2RFL 能拼出较好的棕、蓝、灰等色谱,是拼色的主要品种之一。也可以作为单色作用,具有优良的升华牢度,湿处理牢度、匀染性也较好。

(3) 双偶氮分散染料

这类染料比较少,常见的双偶氮分散染料是以对氨基偶氮苯为重氮组分合成的。

例:



2. 蒽醌型分散染料

该类染料色谱包括红、紫、蓝等色,在深色品种中占重要的地位。其日晒、皂洗等牢度比一般偶氮型分散染料要好,而且色泽比较鲜艳,但制造方法复杂,价格较贵。

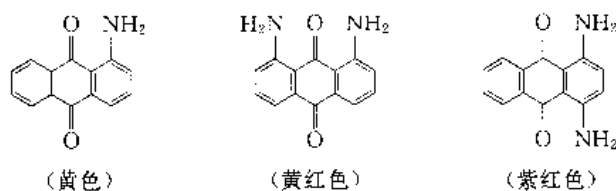
(1) 蒽醌型分散染料中取代基的性质、数目及位置与发色的关系

①从蒽醌分子 α 位上引入基团对发色的影响 当引入硝基、氰基等吸电子取代基时,发生深色效应不显著;若引入羟基、氨基等给电子取代基时,则发生了较强的深色效应。这些取代基对分子发色的影响顺序为:



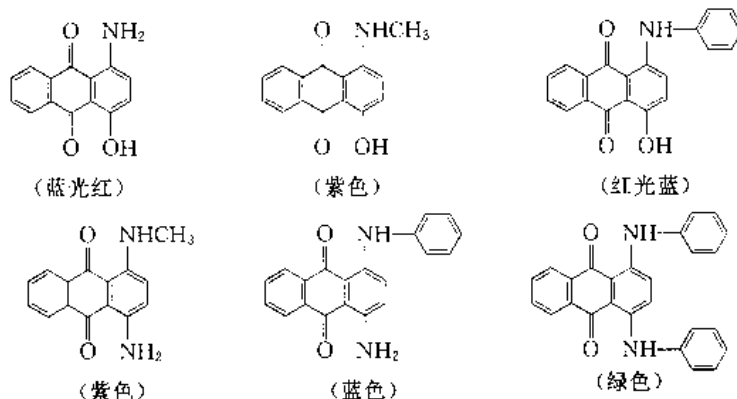
取代基的数目与位置对发色影响也较为显著。

如



可见,当两个取代基在同一苯环的1,4位时,其深色效应尤为显著。

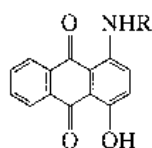
②在 α -氨基上引入烷基或苯基对发色的影响 例如:



说明在 α -氨基上引入烷基或苯基后使深色效应更为显著。

(2) 蒽醌型分散染料的合成

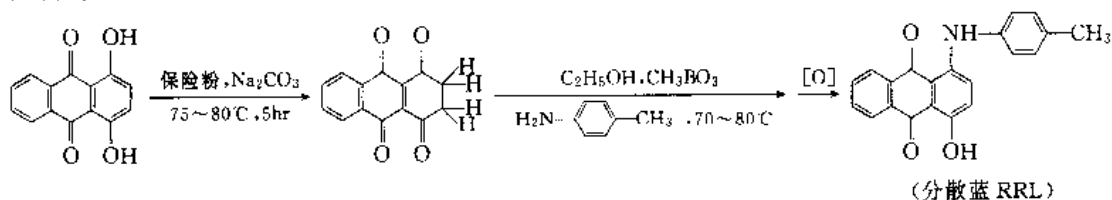
①1-氨基-4-羟基蒽醌型分散染料的合成 该类染料的通式:



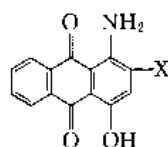
α -氨基上取代基不同发色不同,当R是H时染料为蓝光红色,R是 CH_3 染料为紫色,当R是 C_6H_5 红光蓝色,R是 $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHC(O)CH}_3$ 时染料为蓝色。

制备这类染料时常用1,4-二羟基蒽醌的部分隐色体为原料,以醇为介质,在硼酸存在下加入各种胺类化合物,在加热下进行反应而成。

如分散蓝 RRL 的合成:

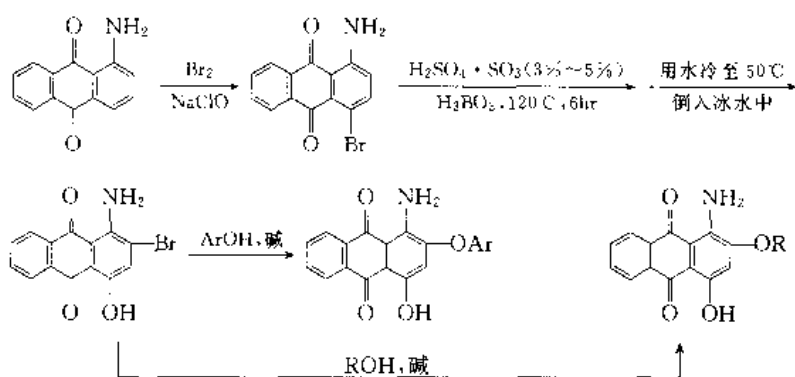


②1-氨基-4-羟基蒽醌型的 β 位取代物的合成 这类染料的通式为:

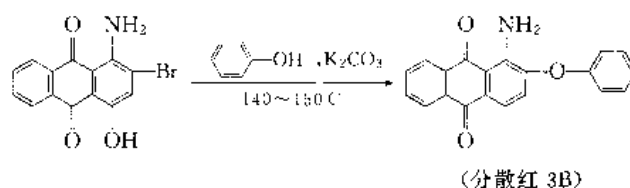


当 β 位X为 $-\text{CH}_3$, $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, $-\text{OC}_2\text{H}_5$ 时染料均为红色。

这类染料的制备,常用1-氨基-2,4-二溴蒽醌为原料与醇或酚缩合而成。

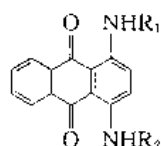


例如,分散红 3B 的合成:



该染料色光鲜艳,可与分散黄 RGFL,分散蓝 2BLN 拼成藏青及灰色。

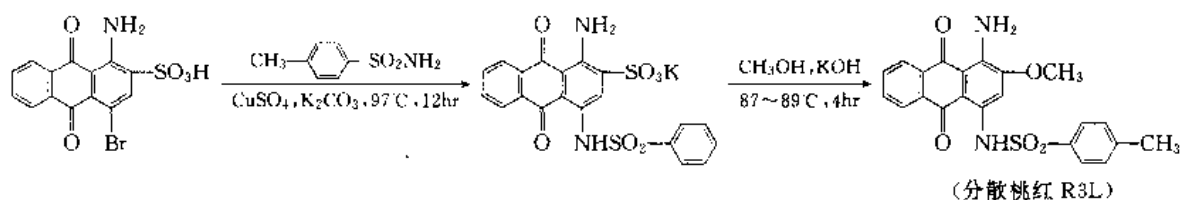
③1,4-二氨基蒽醌衍生物分散染料的合成 该类染料的通式为:



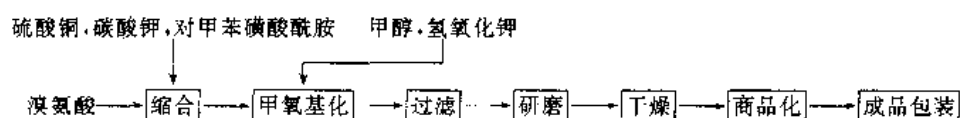
R_1 和 R_2 均为 H 时染料为紫红色, R_1 为 H, R_2 为苯基时染料为蓝色, R_1 和 R_2 均为苯基时染料为绿色。

在 β 位上引入取代基对染料的发色影响不大。若引入给电子取代基(如甲氧基)时发生浅色效应,引入吸电子取代基(如溴基)时发生深色效应。

例如,分散桃红 R3L 的合成:



工艺流程:



该染料各项牢度均较好。分子中 4 位上氨基被甲苯磺酰基取代而减弱了氨基的给电子能力, β 位上又有给电子取代基甲氧基存在,故使分子显红色。

7.4.3. 分散染料的应用

主要应用于聚酯纤维的印花和染色。聚酯纤维的分子结构中有大量酯基,链端的羟基和羧基极少。在聚酯纤维内部有分子排列整齐的结晶区和比较松驰的无定形区,仅无定形区能染

色。由于聚酯纤维的疏水性,染色时必须增加染料在纤维内的扩散速度,并且使染料进入纤维内部以后不易扩散出来。因此在染色时采用膨化剂以增加染料对纤维的渗透力,或采用高温染色。

分散染料染色的方法常有载体法、高温高压法和热熔法三种。

(1) 载体法 载体对染料起溶剂作用,对纤维起膨化作用并有亲和力,因而染色时载体促使分散染料分子向纤维表面扩散。载体分子较小,很快能渗入到纤维内部而进一步使纤维膨化,增加吸收染料的速度而染色。聚酯纤维染色常用的载体(如邻苯基苯酚等)都是毒性较大的化合物。目前已不采用。

(2) 高温高压法 该法通常在 $120\sim 140\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 0.294MP 压力的条件下于密闭容器中进行。此法只能间歇操作,生产效率不高。但比较适合染深浓色,特别是用于色织用纱的染色。

(3) 热熔法 该法是先在分散液中轧染,经短时间的红外线下干燥后进入热熔机,再在 $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右的条件下进行染色,而染料在热熔温度下进入纤维。热熔法是利用热能将纤维膨润使其分子结构发生松弛,微隙增大,分子大小及颗粒形态适宜的染料升华而使纤维染色的。染色时扩散率高,一般只需一分钟左右。热熔法已广泛应用于聚酯纤维、酯棉混纺织物的染色和印花。在生产上也可以连续进行染色,并可以同时热定型,生产效率高。因此分散染料的染色以用热熔法居多。

7.5. 其他染料

除上述介绍的几种染料外,工业上应用的染料还有:中性染料、直接染料、冰染染料、还原染料、阳离子染料及硫化染料等,它们中的多数染料在织物的印染方面也发挥着很重要的作用。

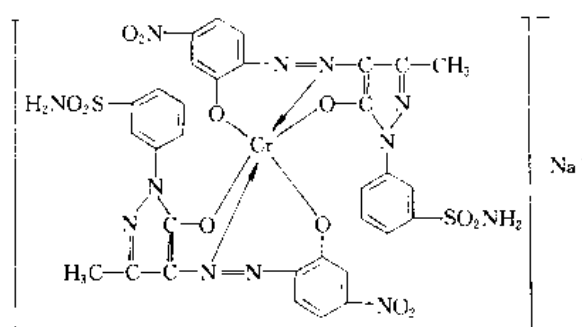
7.5.1. 中性染料

这是一种由双分子可用金属络合的单偶氮染料与一个金属原子络合而成的,即 $1:2$ 型金属络合染料。由于它能在中性或微酸性、微碱性浴中浸染聚乙烯醇、缩醛纤维、羊毛、丝绸、聚酰胺等,因此命名为中性染料。其分子结构常以磺酰氨基($-\text{SO}_2\text{NH}_2$)或磺基($-\text{SO}_2\text{R}$)代替那些含有金属的酸性染料分子中的磺基。

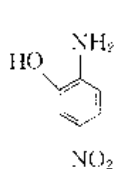
中性染料具有手感柔软、耐光牢度高、染色简便、时间短、不需后处理、节省工费等优点,适用于维尼纶、聚酰胺、羊毛、丝绸、柞蚕丝等的染色。但除染维尼纶后为中色外,其他染后均为浅色。中性染料主要用于维尼纶的染色。

中性染料及其中间体举例如下。

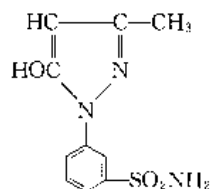
① 中性桃红 BL:



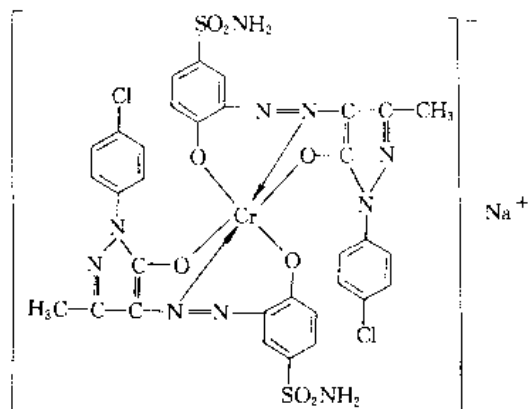
该染料分子中的重氮组分为：



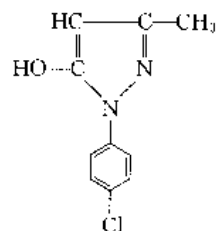
偶合组分为：



②中性橙 RL:



该染料分子中的重氮组分为： $\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{NH}_2)-\text{SO}_2\text{NH}_2$ ，偶合组分为：

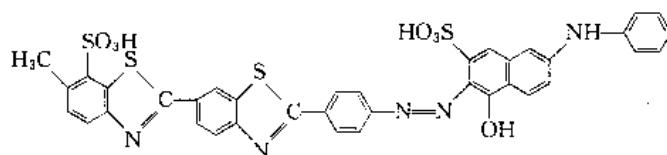


7.5.2. 直接染料

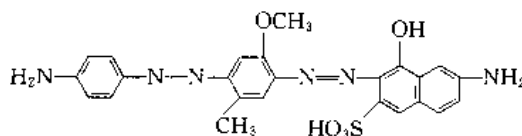
它是各类染料中应用广、染法方便的一种染料。因其对纤维素纤维具有较强的亲和力，不需要经过媒染就能充分的直接染着于纤维或织物上，故称直接染料。其主要优点是合成简单、应用广泛。主要缺点是水洗、皂洗、耐晒等牢度比较差，但可以根据其化学结构不同，用不同的方法来提高染色牢度。如直接耐晒染料和直接铜盐染料的染色牢度都比较好。

直接染料主要应用于棉、针织品、灯心绒、棉纱及丝等染色与印花。

①单偶氮型直接染料 如直接深棕 G:



②双偶氮型直接染料 如直接灰 D:



7.5.3. 冰染料

它是不溶性偶氮染料，其染色过程不同于其它染料，因为它对织物的染色并不是利用成品染料去进行的。而是先用偶合组分(商品称为色酚)在纤维上显色(偶合)，即在纤维上生成染料。由于偶合显色是用色基的重氮盐在冰冷条件下进行的，所以该染料称为冰染料。

该染料的主要优点：用于棉织品的印花与染色时，色泽鲜艳，色谱齐全，耐晒，耐洗，牢度良好，染色工艺简单，价格低廉。缺点是：耐摩擦牢度差，尤其是耐湿摩擦牢度差。

冰染染料主要适用于保险粉(连二亚硫酸钠 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)还原后染色的染料,故又称为还原染料。这种染料色泽鲜艳,色谱齐全,有较好的全面坚牢度,可以对各种纤维(如棉、麻、维纶等)进行染色与印花。

7.5.4. 阳离子染料

在染色过程中,以阳离子形式与合成纤维阴离子相结合的染色染料,称为阳离子染料。该染料是聚丙烯腈(即腈纶)的专用染料。用阳离子染料对腈纶进行染色,不仅色泽很鲜艳,而且各项牢度也较好。

7.5.5. 硫化染料

它是有机化合物(主要是芳香族化合物)和硫或多硫化钠共热发生硫化作用的产物。这类染料是不溶性的。应用时需用硫化碱还原为可溶性的隐色体才能染上织物,然后经空气或其他氧化剂显色恢复到原来不溶性状态而固着于纤维上。

硫化染料制造技术比较简单,生产成本低,耐光耐洗等牢度都尚好,缺点是色泽不很鲜明,耐氯漂牢度差,缺乏鲜明的红色,所以其应用受到限制。

思 考 题

1. 什么叫染料? 染料与颜料如何区别?
2. 简述近代发色理论?
3. 重氮化反应的定义是什么? 有何重要特点?
4. 简述偶合反应机理?
5. 何谓活性染料? 有何特点?
6. 什么是分散染料? 有何特点?

8. 其他精细化工产品

8.1. 粘 合 剂

粘合剂是能把各种材料紧密地胶接在一起的物质,粘合剂又称胶粘剂、粘接剂及粘着剂,简称胶。

粘合剂与粘合技术是随着人类文明而产生并发展的。它不仅广泛应用于胶合板、纸品加工、制鞋、纤维加工等轻纺工业中,而且促进了建筑、机械、航空及造船等工业的发展,在生物医学、电子仪表、国防军工及空间技术等尖端技术部门也起着重要的作用。随着粘合剂新品种的不断增加,应用范围的日益扩大以及相关理论探讨的逐步深入,粘合技术将有更广阔的发展前景。本章将介绍各类粘合剂,尤其是新型粘合剂的品种和发展动向。

8.1.1. 概 述

1. 粘合剂的组成

人们早期使用的天然粘合剂,如动物的鱼胶、骨胶、植物的淀粉、糊精等,用水做溶剂,组分很简单。但当人们大量采用合成高分子化合物以后,为了满足多种要求,粘合剂大都由多种组分配合而成。这些组分介绍如下:

(1) 粘料 又称基料,是粘合剂的基本组分,它对粘合剂的胶接性能(如胶接强度、接头的耐热、耐老化等)起着决定性的影响。

(2) 固化剂 又称硬化剂、熟化剂或变定剂。固化剂是一种能使线型结构的聚合物交联成体型结构的添加剂,对于某些类型粘合剂(如常用的环氧树脂粘合剂和室温固化酚醛树脂粘合剂等)是一种必不可少的组分。固化剂的用量和性能会直接影响粘合剂的工艺性能(如涂胶方式、固化条件等),同时也会影响胶接接头的使用性能(如胶接强度、耐热性、耐溶剂性等)。

(3) 增韧剂 增韧剂能改善粘合剂的性能,增加韧性,降低脆性,提高胶接接头结构的抗剥离、抗冲击力。根据不同类型的粘料,采用不同的增韧剂。增韧剂与粘料必须具有良好的相容性。

(4) 稀释剂 稀释剂是一类能降低粘剂粘度的组分,它能增加粘合剂对被粘物表面的实际浸润能力,并有利于施工。凡能与粘合剂混溶的溶剂或能参加粘合剂固化反应的各种低粘度化合物都可做为稀释剂。

(5) 填料 填料具有使胶接接头提高胶接强度、增加表面硬度、提高耐热性、降低热膨胀系数和收缩率,增大粘度和降低成本等效果。采用特殊填料,还能获得特殊性能,如导电性、导磁性等。

2. 粘合剂的分类

粘合剂种类繁多,涉及面广,因而分类方法亦很多,目前常用的有下列几种。

(1) 按粘合剂基本组分(粘料)的类型分类 可分为有机物和无机物两大类。有机物又可分为:合成树脂型和天然型两种;而无机物则可分为:硅酸盐类,磷酸盐类,硫酸盐,金属氧化物凝胶,玻璃陶瓷粘合剂及其他低熔点物。

①合成树脂型 有如下4种。

热固性树脂型 酚醛树脂,间苯二酚甲醛树脂,脲醛树脂,环氧树脂,不饱和聚酯,聚异氰酸酯,丙烯酸双酯,有机硅,聚酰亚胺,聚苯并咪唑。

热塑性树脂型 聚醋酸乙酯,氯乙烯—醋酸乙烯酯,丙烯酸酯,聚苯乙烯,聚酰胺,醇酸树脂,纤维素,氨基丙烯酸酯,饱和聚酯,聚氨酯。

橡胶型 再生橡胶,丁苯橡胶,丁基橡胶,氯丁橡胶,聚硫橡胶,硅橡胶,聚氨酯橡胶。

混合型 酚醛—聚乙烯醇缩醛,酚醛—氯丁橡胶,酚醛—氨基橡胶,环氧—酚醛,环氧—聚酰胺,环氧—氨基橡胶,环氧—尼龙。

②天然类 也分为4种。

葡萄糖衍生物 淀粉,可溶性淀粉,糊精,阿拉伯胶,海藻酸钠。

氨基酸衍生物 植物蛋白,酪朊,血蛋白,骨胶,鱼胶。

天然树脂 木质素,单宁,松香,虫胶,生漆。

沥青 沥青酯,沥青质。

(2)按粘合剂的固化工艺特点分类 可分为四种。

①化学反应固化粘合剂 如环氧树脂胶、酚醛—丁腈胶等。

②热熔粘合剂 如聚乙烯热熔胶、聚酰胺热熔胶等。

③热塑性树脂溶液粘合剂 如聚氯乙烯溶液胶、聚碳酸酯溶液胶等。

④压敏粘合剂 如聚异丁烯压敏胶等。

采用这种分类法,明确固化工艺特性,以利于实际应用。在现代工业应用中,尤其是对金属构件的胶接,化学反应固化粘合剂占主要地位。

(3)按粘合剂的主要用途分类 可分为五种。

①结构粘合剂 用于受力结构件的胶接,是航空工业中应用较多的一类粘合剂。常用的如酚醛—缩醛粘合剂、环氧—丁腈粘合剂等。

②通用粘合剂 a. 用于非受力金属部件的胶接;b. 用于本体强度不高的非金属材料如木材、陶瓷等材料的胶接;c. 用于机电设备、汽车、拖拉机零部件的修复。这类胶的强度要求一般,但要求使用工艺方便、价格便宜。常用的通用胶如环氧树脂粘合剂、 α -氨基丙烯酸酯粘合剂、聚氨酯粘合剂等。

③密封粘合剂 用于各种机械、车辆、管道、仪器等连接部位,代替固体垫圈又优于固体垫圈的液态密封材料。目前正在大力发展之中,如尼龙密封胶、硅橡胶密封胶等。

④软质材料用粘合剂 用于胶接橡胶、软塑料及纤维织物等。常用的有聚氨酯粘合剂、合成橡胶胶浆等。

⑤特种粘合剂 特种粘合剂不仅具有一定胶接强度,而且还有导电、导磁、耐高温、耐超低温等特性。常用的有酚醛导电粘合剂、环氧树脂点焊粘合剂、超低温聚氨酯粘合剂等。

8.1.2. 合成树脂粘合剂

合成树脂粘合剂是当今产量最大、品种最多、应用最广,也是对国民经济和科学技术发展影响最大的粘合剂。

1. 环氧树脂粘合剂

分子结构中含有两个以上的环氧基(---CH---CH---)的线性高分子化合物称为环氧树脂。

使用最广泛的环氧树脂为双酚A缩水甘油醚型——简称双酚A型环氧树脂。据反应所用原料比和反应条件不同,制得的树脂平均分子量由340~7000不等。外观由粘稠液体到固体树脂,

其中平均分子量小于700,软化点低于50℃的称为低分子量环氧树脂。通常环氧树脂粘合剂大多采用低分子量环氧树脂,而热熔胶采用高分子量环氧树脂。

(1) 环氧树脂的固化 环氧树脂通过三种固化反应变成热固性树脂。

①环氧基聚合反应 环氧树脂的活性由于有醚键存在而增加,环氧基很容易为多元酸、多元酸酐、多元胺以及多元酚等所打开,产生环氧—环氧聚合反应,形成体型结构。

②羟基聚合反应 环氧基与由固化剂或改性剂引入的羟基、高分子树脂链上的羟基、固化过程中由活泼氢打开环氧基所生成的羟基和各种酚的羟基反应,从而产生环氧—环氧反应形成体型结构。

③用交联剂进行固化 常用的交联剂有伯胺、仲胺、有机酸和酸酐。

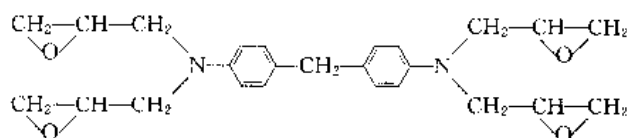
为了得到充分交联的环氧树脂,不仅需要正确选用适当的固化剂,还需要掌握使之充分交联的固化时间和固化温度。

(2) 固化剂 环氧树脂粘合剂的性能很大程度上取决于固化剂。工业实际采用的固化剂有:脂肪族胺类、芳香族胺类、胺类的改性物、咪唑类、有机酸及酸酐类。如乙二胺:室温固化,使用方便,但毒性较大,适用期短。六氢吡啶:中温固化,适用期较长,固化层性能好。2-乙基-4-甲基咪唑:中温固化,毒性较小,固化后胶层耐热性、耐溶剂性好,使用方便。均苯四甲酸二酐:高温固化,毒性小,固化过程放热少,耐燃性高。

(3) 增韧剂、填料及偶联剂 单纯的环氧树脂固化后性能较脆,为提高胶层的抗冲击性能和抗剥离强度,常常加入增韧剂。

活性增韧剂是参与环氧树脂低聚物固化反应,且分子链柔性较好的一类物质。如低聚合度的聚酰胺树脂、橡胶类中的聚硫橡胶和端羧基丁腈橡胶等。它们既是增韧剂又兼有固化剂的作用,所以这类增韧剂加入后,应当调整固化剂的用量。非活性增韧剂不参加固化反应,但能与环氧树脂很好地混溶。常用的有高沸点液体酯类,如苯二甲酸二丁酯、苯二甲酸二辛酯等。

(4) 新型环氧树脂粘合剂 研制新型环氧树脂,是扩大环氧树脂粘合剂应用的一个重要方面,现仅介绍多官能环氧树脂——AG—80粘合剂,4,4'-二氨基二苯基甲烷缩水甘油胺。其结构式为:



此类树脂呈液态,粘度低,固化温度低,操作方便。由于分子中活性基团多,与固化剂反应后,交联密度大,耐热性好,耐溶剂性及耐碱性也好,但耐酸性稍差。

以该树脂为主,制得的结构粘合剂有国产E-7胶。此胶可胶接铝、铜、钢等多种金属及非金属材料,且可在较高温度下(170~180℃)保持尺寸稳定,亦可用作耐溶剂密封胶。

以该树脂为主,配制成用于胶接与修补铸铁件的粘合剂,配方如下(质量分数):

AG—80 环氧树脂	100	704 固化剂	10
液体丁腈橡胶	10	铁粉(300~400)目	20

固化条件:常温/24h 或 70℃/4h。

2. 丙烯酸酯粘合剂

此类粘合剂的品种很多,其中重要的有丙烯酸羟基丙酯;瞬干胶,厌氧胶,第二代丙烯酸酯粘合剂。现介绍如下。

(1) 丙烯酸羟基丙酯 本品可用丙烯酸与环氧丙烷在催化剂作用下合成,其合成反应式

该粘合剂可用于螺母封固、管道螺钉密封、法兰面及机械箱体结合面的密封、轴承套与座、齿轮与轴、插件、嵌件的固定密封,玻璃粘合,磁铁粘合以及端面密封等。

对于某些活性金属的粘合,因为金属表面释放过渡金属离子起催化剂的作用,所以采用单组分厌氧胶即可。用于粘合其他材料时,则需添加少量的催化剂,以加速固化速度。

(4) 第二代丙烯酸酯粘合剂 该类粘合剂系由丙烯酸单体或低聚物、引发剂、弹性体、促进剂组成。在固化过程中,由于引发剂的引发,单体与弹性体之间发生反应,形成化学结合。第二代丙烯酸酯粘合剂具有如下特点:

- ① 有较高的粘合强度,此类粘合剂具有优异的综合性能,尤其是它的耐久性好;
- ② 可进行油面粘合,对附有防锈油、机油等的金属,用干布擦拭后,可立即涂胶粘合;
- ③ 使用方便,只要将两个组分分别涂在两个被粘的表面,事先不需精密的计算与计量;
- ④ 粘合范围广,它对许多材料都能在几分钟之内产生强烈的粘合作用。

第二代丙烯酸酯的一系列特点,使它具备了作为结构粘合剂的功能。它主要用在汽车、铁路车辆、电机、建筑、土木工程、船舶及家具制造等行业。

近些年来,国外还开发了所谓第三代丙烯酸酯粘合剂,即厌氧胶组分中加入光敏剂(如安息香醚、二苯甲酮等),在紫外线照射下生光敏交联而固化,这类粘合剂称为光固化粘合剂,主要用于粘接玻璃、有机玻璃之类的透明材料。

3. 聚氨酯粘合剂

(1) 性能和应用 主链上含有许多重复 $\text{—NH—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C—O—}$ 活性基团的树脂称为聚氨基甲酸酯,简称聚氨酯。聚氨酯与聚酰胺的结构很相似,只是前者的活性基团比后者的活性基团

$\text{—NH—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C—}$ 多一个氧原子,因此两者的性能有很多相似之处。

聚氨酯粘合剂是由异氰酸酯与聚酯或聚醚等组成,有高度极性和活性,对各种金属与非金属材料都有较好的粘附性,使用时调节组分的种类及配比用量,可取得柔性以至硬性的胶层,它既能高温固化也能室温固化,应用广泛。

聚氨酯粘合剂具有耐水、耐油、耐溶剂、耐臭氧、耐菌等特性,尤其在低温下具有优良的胶接强度,所以它是很有前途的低温粘合剂。

聚氨酯粘合剂对金属、木材、橡胶、织物、大部分塑料(尤其是含有大量增塑剂的聚氯乙烯)都有很好的亲和性。广泛地应用在轻包装材料的粘合织物的层压、复合材料的制造、静电植绒、无纺布的制造、制鞋、橡胶制品及密封剂的制造等方面。预计今后会有更大的发展。

(2) 己内酯多醇类聚氨酯粘合剂 该类粘合剂系由 ϵ -己内酯与二元醇反应得到,它与普通聚酯相比有如下优点:①色泽好;②结构均一,分子量分布均匀;③仅有端基的活性羟基,官能团数明确;④耐水解,低温柔软性好;⑤因为粘度低,几乎可以 100% 固化,并可配合广范围的溶剂;⑥与聚醚类相比,室外的耐久性特别出色。

4. 烯酮胶

烯酮胶是一种新型的粘合剂。它的制备工艺简单,即将丙酮等有机溶剂按一定比例注入装有回流冷凝器的反应器中,在搅拌的情况下加入乙烯基树脂,在一定温度下进行反应,待物料呈淡黄色、半透明粘稠液体时(胶液内应无颗粒树脂)即可出料。烯酮胶可广泛用于 ABS 塑料、聚苯乙烯、聚氯乙烯、聚甲醛等各种塑料制品和塑料玩具的粘接和修理,但它不能用于聚乙烯类塑料的粘接。

烯酮胶有下述优点:①烯酮胶粘接 ABS 塑料,其剪切强度比用 ABS 胶的剪切强度约高 1.37MPa;②烯酮胶为单组分胶,可直接使用,操作方便;③价格便宜;④固化速度快,约为 3~5min,适用于快速流水作业,可提高劳动效率。

烯酮胶可用于电视机外壳的垫块、变压器塑料挡板与带窗框的机壳的粘接及塑料支柱断裂部分的修补、电视机电源变压器的 PBT(聚对苯二甲酸丁二醇酯)骨架与引线的粘接,还可用于塑料产品的加固、防止漏水、渗水。

由于烯酮胶性能优良,应用前景十分喜人。

8.1.3. 橡胶粘合剂

橡胶粘合剂是一类对各种物质都有良好粘合性能,而且初期粘附力大的粘合剂。同时橡胶所具有的弹性,对不同膨胀系数的材料的体积收缩,对冲击与振动,都有出色的缓冲作用。所以,可用来制取粘合剂。

1. 氯丁橡胶粘合剂

氯丁橡胶是 2-氯-1,3-丁二烯的加成聚合物,其结构为 $\left[\text{CH}_2 - \underset{\text{Cl}}{\text{C}} = \text{CH} - \text{CH}_2 \right]_n$ 。用氯丁橡

胶制成的粘合剂简称氯丁胶粘合剂,由于它的结晶性高、极性大,有优异的粘合力,因而是一种最广泛应用的橡胶粘合剂,其用量约占合成橡胶粘合剂总量 70% 以上。

(1) 氯丁橡胶粘合剂的品种

①接触粘合剂 一般以高结晶度 AC 型或 AD 型氯丁胶聚合体和烷基取代的酚醛树脂组成,并加入氧化锌、氧化镁及防老剂等助剂,采用脂肪烃和芳烃、酮或酯类溶剂制成溶液。

②AF 粘合剂 氯丁橡胶的 AF 型聚合物是含有羟基的。由于含有羟基,橡胶素炼的温度必须控制在 25℃ 以下,以防止和添加剂、氧化镁之间产生反应。另外,如果仅仅使用芳烃溶剂,溶液会产生拉丝现象,因此在配合上必须添加少量水份。

③HC 粘合剂 氯丁橡胶 HC 聚合物具有高度的结晶性。如将加温到 70℃ 的聚合物冷却并保持在室温时,它的硬度在数分钟内便会急速增加,而其他型的氯丁橡胶完全结晶至少要二小时以上。HC 聚合物在 50℃ 以下几乎不软化,但超过 50℃ 时急速软化,而且高温熔融时粘度低,这些特性表明它特别适宜于制作热封粘合剂。

(2) 氯丁橡胶粘合剂的优点及应用 氯丁橡胶粘合剂有如下优点:①具有特出的挠曲性;②耐油性和耐化学药品性能较好,无毒或低毒,不燃;③抗老化性能好;④因含有极性基,故粘合强度高,应用范围广;⑤一般可以不用硫化,且可做成单组分粘合剂,使用方便。

氯丁橡胶粘合剂具有优异的耐燃、耐臭氧、耐老化、耐油、耐水、耐溶剂和耐化学药品性,因此建筑、制鞋、电子、纺织、汽车、造船等方面有着广泛的应用。

氯丁橡胶粘合剂涂胶要求场地清洁,无灰尘,被粘物干燥,无油污,涂胶温度在 15~35℃ 之内,相对湿度小于 80%,适当加压。

2. 丁腈橡胶粘合剂

结构、组成及特点 丁腈橡胶是丁二烯和丙烯腈乳液聚合的共聚物,具有出色的耐油性。由于在大分子内含有极性的腈基,所以有很好的粘合性能、较高的抗拉强度、对极性高分子物质有良好的相容性,且腈基的含量对它的性质有明显的影响。现在作粘合剂用的,一般都是丙烯腈含量为 30%~40% 的共聚物。

丁腈橡胶粘合剂以丁腈橡胶为主体,为了提高粘合强度,可加入改性树脂如改性酚醛树

脂、醇酸树脂、聚氯乙烯树脂等。为了提高与金属的粘性,可加入氯化橡胶。为了改进粘附性,还可使用双酯类、松脂胶或香豆酮树脂等;为了增加柔软和耐寒性,可使用邻苯二甲酸二丁酯、磷酸三甲苯酯等;三甲基二氢喹啉等防老剂可保证溶液的稳定性,同时还可提高粘附性和耐热性;提高聚合物稳定性,则可用苯基- β -萘胺和苯基对苯二胺的混合物;作为填料的炭黑,可增加强度与粘合力;可采用橡胶最易溶解的丙酮、甲乙酮、二氯乙烷等作溶剂,亦可与醋酸乙酯、二甲苯等混合使用。

丁腈橡胶有以下特点:①由于出色的耐油性,所以可用于通常难以粘合的有大量增塑剂迁移的软聚氯乙烯塑料的粘合;②经过适当的改性,能广泛地粘合各种被粘物,而且具有较高的粘合强度;③有一定程度的耐热性。

但它也有以下弱点:①受热和光照容易变色;②价格比其它溶剂型的橡胶粘合剂高。

丁腈橡胶粘合剂适用于金属、塑料、合成橡胶、木材、织物及皮革等多种材料的粘合,尤其适用于粘合聚氯乙烯板材、聚氯乙烯泡沫塑料、聚氯乙烯织物等软质聚氯乙烯材料。例如聚氯乙烯地板的粘贴、聚氯乙烯与金属、木材、硬质纤维板等制造复合材料。

3. 热塑性橡胶

热塑性橡胶简称TR,是一种介于橡胶和塑料之间的材料,是一种在常温下具有橡胶弹性,而在高温下又能塑化成型的材料,这种材料的聚合物链中有一部分(或全部)是一种能显示橡胶弹性的组分,分子内部存在着常温下可形成相当于分子间交联的约束成分,而在高温下这些约束成分的聚集又会熔融或熔化而呈现塑性。这种材料的优点如下:①可用热塑性树脂所使用的成型机迅速成型,且不必硫化;②改变原料的化学结构,可制得性能类似于软质硫化橡胶至塑料的各种弹性体;③所制得的弹性体由于未交联,所以是热塑性的,废料可以回收再生。本品按聚合物的种类可分为以下几类。

(1) 聚苯乙烯类 主要是SBS(苯乙烯-丁二烯-苯乙烯)型的热塑性高聚物。由于这类高聚物的性能最接近于橡胶,因此是热塑性橡胶的主要品种。其分子是由起交联作用的硬链段(聚苯乙烯)和呈橡胶弹性的软链段(聚丁二烯)构成。这类橡胶的特点是强度高、弹性好、低温特性好、耐酸碱性好。此外,还有一种SIS(苯乙烯-异戊间二烯-苯乙烯)型的,除上述特点外,其耐候性及耐热性也很好。这类橡胶主要用作鞋底、粘合剂、塑料改性材料、沥青改性材料、涂料及玩具等。

(2) 聚氨基甲酸酯类 是分子结构中具有氨基甲酸基($-\text{NHCOO}-$)的橡胶状弹性高聚物的总称。以双官能性多元醇、二元醇(或二胺)、二异氰酸酯为原料所得到的由软链段(多元醇-二异氰酸酯)和硬链段(二元醇或二胺-二异氰酸酯)组成的共聚物。改变软、硬二种链段的比例可调节其硬度,性能也发生变化。这类橡胶的机械强度、硬度、耐磨性均很出色,耐臭氧性、防震性也相当好。主要用作要求耐热、耐寒及耐油,且卫生的管道、软管、填料、衬垫、传送带等。最引人注目的是用来制造汽车上的保险杠等零件。

(3) 聚烯烃类 以乙烯、 α -烯烃为原料,通过配位阴离子聚合及接枝反应制得,或在烯烃类热塑性树脂中混入某些烯烃类橡胶。这类橡胶的最大特点是相对密度小,使用温度范围广 $120\sim 50^{\circ}\text{C}$,耐候性、耐老化性好,耐药品性及电能也好,可任意着色,但粘接性及耐油性差。主要用于汽车零件、工业用品、电线电缆等。

(4) 聚酯类 这类聚合物中,硬链段为熔点高且结晶性也高的聚酯,而软链段为玻璃化温度低于 -70°C 的聚醚。改变聚酯和聚醚的比例,其物理、化学性能也发生变化,其特点为使用的温度范围广、耐负荷性大、蠕变小、耐弯曲疲劳性好、耐油性及耐药品性好、成型性好,具有工程

塑料的特点,可用作汽车零件、软管、轴承、齿轮、电线及树脂改性材料。

(5) 其他 主要有乙烯-醋酸乙烯共聚物、乙烯-丙烯酸酯共聚物、聚乙烯-丁基橡胶接枝共聚物等。这些聚合物可直接使用,但通常用有机过氧化物交联后使用。聚乙烯-丁基橡胶接枝共聚物是高密度聚乙烯、低密度聚乙烯与不饱和度为 1.4% 的丁基橡胶接枝而得,具有适当的弹性,由于电性能出色,通常用作电气绝缘材料。

热塑性橡胶是继天然橡胶、合成橡胶之后出现的第三代橡胶,这类橡胶在节省能源及人力方面具有明显优点,故近年来发展较快,国内也在研制中。但从技术角度来看,也还存在着不足之处。首先,都存在着一个耐热变形性差的问题。聚苯乙烯类的耐油性、耐溶剂性有待于提高,聚氨基甲酸酯类的耐热分解性、耐药品性、耐水解性均需改进,而聚烯烃类总的来讲特性较差,聚酯类虽然性能较全面,但由于约束相与橡胶相分离不完全,结果引起低伸长时的高应力。

8.1.4. 特殊粘合剂

前两节所述的粘合剂,是按其主要成分来分类的。还有一些粘合剂,习惯上不按主要成分分类,或者难以按主要成分分类,而按其性能、用途、剂型或应用方法等分类,将它们统称为特殊粘合剂。

1. 结构粘合剂

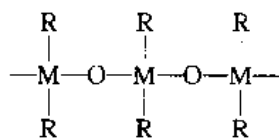
(1) 定义 所谓结构粘合剂,是指那些能承受较大应力,而且其粘合强度应该大于或至少接近被粘材料本身的强度,使粘合部位不致成为结构整体中薄弱环节的那些粘合剂。结构粘合剂并不一定限于金属粘合剂。木材、混凝土等建筑物的结构用胶;工程塑料、增强塑料及其它特种材料所组成的蜂窝结构;车辆、造船、飞机制造及宇宙飞行器结构件上的粘合剂都是结构粘合剂。

(2) 特点 ①重量轻,与焊接、螺丝连接和铆接相比,粘合剂的重量仅仅是它的几分之一;②应力分散,采用粘合剂由于不需要打孔,而且一般也不采用焊接那样的高温加热,应力比较分散,这样被粘物可靠安全;③设计简单,不论是点、面结合都较容易;④速度快、成本低,当在流水作业线上进行实际施工时,粘合操作要比焊接快得多;⑤可在超低温条件下使用;⑥一般粘合剂都是电和热的不良导体,具有绝缘、隔热、吸音、防震等效果,而且和涂料一样还可防锈。

(3) 耐热结构粘合剂 现在欧美各国的飞机制造都已从铆接向粘合转化,即使还有些铆接,也不过是作为粘合的增强措施。

①聚芳烃 主要是聚苯并咪唑、聚酰亚胺、聚酰胺-酰亚胺及其它主链上含有芳环并带有 N、S、O 等元素的聚合物。如聚苯并噻唑、聚苯三唑、聚醚等,但耐热性一般不超过 500℃。

②半无机聚合物 是一类金属氧化物,结构式为:



其中 M 是 Si、Sn、Pb、Ti、Ge、As、Al 等, R 为有机基团。据说具有代表性的硅氧烷前苏联在人造卫星、宇宙飞船、火箭上作为涂料及密封胶使用。

③螯合聚合物 是具有活性官能团的线型聚合物与螯合剂反应,成为耐热的聚合物。

④玻璃陶瓷粘合剂 这一类粘合剂具有最出色的耐热性能,因而得到最广泛的研究与开发。目前的耐热性能高达 2900℃,但是象所有无机粘合剂一样,它的最大弱点是耐冲击性很差。

(4) 超低温粘合剂 火箭发动机使用的液态氧燃料,其温度在 -200℃ 以下,一般结构粘合剂,在这种超低温下,由于耐冲击性差,根本不能应用。

通常在超低温下大多采用聚氨酯和硅氧烷粘合剂。在低温下的强度相当大,但是当升至常温附近,强度却会急剧下降。某些混合型的粘合剂,如环氧-酚醛、醋酸乙烯-酚醛、环氧-聚酰胺等,虽然相比之下它的超低温强度不太高,但随温度的升高其强度下降不明显,能在较宽的温度范围内应用。

2. 热熔粘合剂

热熔粘合剂是一种不含溶剂或水的以热塑性高分子聚合物为基材的固体粘合剂,其受热时熔融,与被粘物产生粘合,冷却后固化,而且具有一定的粘合强度。

热熔胶有很多优点:固化速度快(约只需1秒钟),因此可以连续作用;不用溶剂,包装及储运简便;熔融温度一般仅150~200℃,加工费用少;可以粘合难于粘接的聚烯烃材料等。

热熔胶广泛用于包装、书籍装订、制鞋、制服装、木家具、胶合板、制罐等的胶接、粘贴或密封。

大量使用的热熔胶是以热塑性乙烯-醋酸乙烯共聚树脂(EVA)和少量其它树脂为基料的粘合剂体系,其组分系由乙烯-醋酸乙烯共聚树脂及改性树脂、增粘剂、粘度调节剂、抗氧剂、无机填料和增塑剂等构成。

由于EVA的耐热与耐寒性差,热稳定性不好,限制了它的使用范围,因而出现了以其他合成树脂为基材的热熔粘合剂,现简介如下:

(1) 聚酰胺热熔粘合剂 主要成分为聚酰胺树脂。它包括两大类:一类俗称尼龙,另一类是由植物脂肪酸或酯的二聚体或三聚体与有机胺(如乙二胺、多乙烯多胺等)缩合而成的聚酰胺,分子量为500~900之间,通常称为低分子聚酰胺。

用尼龙12树脂作为热熔胶以环氧树脂为底胶,可作飞机结构粘合剂使用。

固态低分子聚酰胺,如国产M-固态低分子聚酰胺,它是由二聚桐油酯或亚油酸酯与多乙烯多胺缩聚而成。这类热熔胶的耐热性和胶接性都比EVA热熔胶为好,用于皮革或金属的胶接。

(2) 聚酯热熔粘合剂 使用的树脂主要是聚对苯二甲酸乙二醇酯及聚对苯二甲酸丁二醇酯。前者用于纤维、薄膜及波纹板等一般材料的粘合,后者用于汽车及电气行业。此类胶耐热、耐冲击性高,电绝缘性优异,尤其适用于电气及汽车部件的组装。

(3) 热熔密封型粘合剂 用EVA40份、交联丁基橡胶30份、丁基酚醛树脂20份、稳定剂5份、碳酸钙5份组成热熔密封粘合剂。

此类粘合剂是熔融后具有弹性的密封材料,主要用于住房与暖房中双层玻璃窗框的边缘密封,对节约能源有很大的作用。

(4) 离子键聚合物类粘合剂 以乙烯与甲基丙烯酸等不饱和羧酸共聚,并由金属离子交联而成的热塑性聚合物,称为离子键聚合物。将它与丁基橡胶及乙丙橡胶掺和,加入有机过氧化物进行反应,可生成与乙烯-醋酸乙烯共聚树脂相类似的、具有热熔流动性与弹性的材料。以它为基材可制成热熔粘合剂,并加工成薄膜状或片状以供使用,这类粘合剂也具有好的耐热性和抗热蠕变性,与金属及塑料有很好的粘合力。可在汽车制造、皮革加工及制鞋等轻工业中应用。

3. 微胶囊型粘合剂

现代工业界正为改进装配生产流水线使之更合理化、省能源、省资源、轻量化及多功能等而努力奋斗。为此,对粘合剂工业,提出要求无溶剂型的、在室温下也可短时间粘合的、以及对自动机械也可简易地进行自动粘接的粘合剂。

通过把微胶囊技术应用于粘合剂,可获得具有快速固化功能的粘合剂。

利用化学反应的方法,能迅速地获得性能优良的粘合剂,其典型例子是快干胶。另外,环氧型粘合剂(双组分)也属反应型胶,且必须按量混和两种液体,但如反应迅速,混和的两种液体在使用前就易固化。

微胶囊粘合剂解决了双组分型胶的这个缺点。涂布有微胶囊化粘合剂的被粘接物体,通过互相磨擦而使微胶囊破坏,然后仅需通过放置 5~10 分钟就可粘接,这种胶无论何时何地均能进行短时间的粘接。

微胶囊型粘合剂的主要系由甲基丙烯酸酯单体、树脂、固化促进剂及稳定剂等所组成。通过微胶囊化把上述主成分包覆在微米级(平均 $100\mu\text{m}$)的胶囊中,然后再把微胶囊化的胶粘合剂均匀地分散于过氧化物中。

微胶囊化粘合剂对金属、玻璃、水泥及木材等多种材料显示出优良的粘接性能。此外,这种胶也具有较好的耐剥离和耐冲击性能,可说是一种综合性能较好的胶种。采用微胶囊化粘合剂粘接喇叭中铁素体磁铁与磁轭(箍圈),可获优良的效果,即可大大提高生产流水线的装配速度和装配合理化程度。在将隔热材料及吸音材料安装于导管中时,需要把链钉粘接于导管中,通过使用微胶囊化胶,可缩短工程期限,而且具有优良的耐热性等效果。使用此胶的工艺是将此胶涂于被粘接物体上,然后通过互相磨擦,将胶囊破坏后,即对导管进行粘接。

此胶的缺点是如不破坏胶囊,就不能发挥该胶的功能。如通过热、光及高频等来破坏微胶囊,则可进一步扩大此胶的用途。

(1) 微胶囊的组成和制造方法 通过化学方法,将物质连续的封入胶体,制成颗粒直径 $5\sim 5000\mu\text{m}$,在常态下稳定的固体微粒,就是微胶囊。

①组成 构成微胶囊的主要材料是核材和壁材。核材主要使用固体、非水溶性的液体或分散的胶体。作壁材的是具有成膜性能的天然或合成的聚合物。如明胶、羧甲基纤维素、乙基纤维素、聚乙烯醇、苯乙烯-马来酸酐共聚物、聚偏氯乙烯、环氧树脂、聚酯、聚苯乙烯、聚酰胺、聚丁二烯及石蜡等。

②制造方法 第一阶段,以水或溶剂作为介质,加入核材(即被胶囊化的物质)与壁材(即胶囊物,通常是液态的树脂),在激烈搅拌下各自形成分散的悬浮微粒。第二阶段,作为壁材的液态树脂,在核材周围集合沉积。第三阶段,是使已在核材周围集结的聚合物固化。

(2) 几种不同类型的微胶囊粘合剂

①压敏型微胶囊粘合剂 其特点是粘合剂的全部组分都必须胶囊化,当涂敷在被粘物表面以后,通过加压使胶囊破裂,而形成很强的粘合作用。这种粘合剂由于通过胶囊形成非粘介面,具有保存容易和使用方便的优点,例如以这种粘合剂制成的胶带,就不需要另外隔离纸,而且在粘合时容易定位。为了制取较小粒径的胶囊,往往在树脂中添加一部分溶剂以降低体系的粘度。可作为压敏性微胶囊粘合剂的树脂有聚异丁烯、聚乙烯基醚、聚硅氧烷等。

②溶剂再活性微胶囊粘合剂 这种粘合剂是仅仅将组分中的溶剂成分胶囊化,使之分散在粘合剂中,在粘合时,通过加压使溶剂释出,而产生粘合作用,这是比较新颖的微胶囊粘合剂。可以作为这类粘合剂的基材有:氯丁橡胶、丁腈橡胶、天然橡胶、再生橡胶、醋酸乙烯的聚合物及共聚物、硝化纤维素等。该类粘合剂主要用于壁纸、瓷砖、吸音砖、地板及衬垫物等制品的粘合。

③热再活性微胶囊粘合剂 该类粘合剂与溶剂再活性微胶囊粘合剂相似,但胶囊的壁材是用容易熔融的聚合物,而内包物则是增塑剂,在受热后壁材熔融,增塑剂迅速扩散,而使干燥膜

起粘合作用。在这一方法中,由于熔融的壁材也成为粘合剂的组成部分,因而形成理想的均质膜。

一种粘附型粘合的做法是:将邻苯二甲酸二丁酯用低熔点聚合物使之胶囊化,再将这种胶囊分散于乳液粘合剂中,涂布在适当的被粘物上使之干燥。这种粘合剂如在 34.3kPa 的低压下,于 90~120℃ 加热时,内包物能在 0.5~1s 内放出,产生粘合作用,因而可作为包装材料热封用。

④反应型微胶囊粘合剂 该类粘合剂是将双组分粘合剂中的固化剂组分封入胶囊,然后将它与树脂组分混合,成为单组分粘合剂。在粘合时通过加压,使用固化剂释出,而产生固化作用。该类粘合剂的特征是:因为是单组分的,使用时不需要混合配制;不会由于计量失误而粘合不住;快速固化,可在室温或低温固化;价格低,可进行大面积粘合;低压粘合,适宜多种场合的现场施工;可在湿润的表面粘合。

作为胶囊壁材的树脂有环氧树脂、聚醚、聚酰胺、聚酯、有机硅树脂及聚硫橡胶等。

作为胶囊核材的催化剂、引发剂和固化剂,则由于壁膜的渗透性及内包物对壁膜的浸蚀性等原因而受到一定的限制。经过试验,可胶囊化的物质有:辛酸亚锡、三氟化硼醚配合物、偏苯三酸酐、有机过氧化物(除过氧化甲乙酮外)、氧化锌、二氧化锰、二乙烯三胺、三乙胺、二甲基对甲苯胺、2-乙基-4-甲基咪唑等。

作为反应型胶囊粘合剂有趣的应用,是一种被称为自溶胶囊的聚硫橡胶,它是将液态的聚硫橡胶封入胶囊,而在外边涂上固化剂过氧化铅,当胶囊破裂,橡胶与固化剂反应而引起固化。在美国就将这种胶囊覆盖在铝铆钉上,广泛地被应用在飞机机体的防蚀密封连接上。

8.2. 饲料添加剂

8.2.1. 概 述

饲料工业是 50 年代后迅速发展起来的新兴工业,它是直接为发展养殖事业,增加动物性食品数量,提高肉、卵、乳产品质量服务的工业。随着人们生活水平的提高,改善食品构成,特别是调整食品结构中植物性蛋白与动物性蛋白的合理比例,仍然是世界各国研究解决的一个重大课题。

1. 工业化生产的饲料

(1) 青饲料 一类是青贮发酵饲料,是反刍动物的主要饲料;另一类是将青贮饲料加工成粉料或粒料,供其它畜禽作饲料。

(2) 配合饲料 是将能量饲料(脂肪、脂肪酸和碳水化合物等)、蛋白质饲料(植物性的如豆饼、菜籽饼、棉籽饼等,动物性的如鱼粉、血粉、蚕蛹粉、肉粉等),糟糖类物质(如酒糟等)、特殊饲料(如尿素、酵母、钙盐等)和饲料添加剂(包括抗生素、维生素、氨基酸、矿物质、防霉抗氧化剂等),按不同畜禽及育龄所需要的营养成分加工而成的粉状饲料。有时还进一步将粉状配合饲料用蒸汽糊化,压制成颗粒。国外颗粒配合饲料占配合饲料产量的 70% 左右。颗粒配合饲料的优点是体积小,搬运方便,可提高畜、禽的消化率和生长速度。

(3) 预混饲料 只将饲料添加剂中的矿物质、抗生素、维生素等按常规需求加入一定量的载体,混和均匀而成的饲料。

(4) 浓缩饲料 在预混饲料中配入高蛋白质成分的饲料。

2. 饲料添加剂与动物用药

动物用药系指用于防治动物疾病的药物,包括疫苗和血清等生物制品、生长促进剂、繁殖

用药、杀外寄生虫、杀菌消毒剂以及以防治疾病为主要目的其他各种药物。饲料添加剂则是指具有防止饲料质量下降(防霉、抗氧化等),补充饲料的营养成分,以及促进动物有效地利用饲料营养成分的物质。

按照这个定义,饲料添加剂可以分为以下几类:①防止饲料质变的防霉剂和抗氧剂;②补充饲料营养成分的氨基酸、非蛋白质、单细胞蛋白、维生素、矿物质及微量元素;③促进畜禽健康生长的抗生素、抗球虫剂、激素、酶、调味剂、中和剂和缓冲剂等。

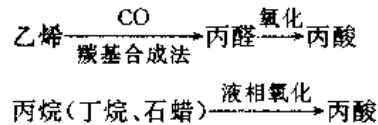
通常所谓的饲料添加剂,实际上可以说,其大部分可视为药物,所以从广义上说,动物用药基本包括了饲料添加剂。但是动物用药和饲料添加剂,在法律管理方面却又是完全不同的两类物质。前者必须遵守“兽药药典”或“药事法”等法规,后者则受“饲料添加剂法”等的约束。因此,严格地说,以防治动物疾病为主要目的,不允许经常混入饲料喂饲动物的物质称为动物用药;允许在一段较长的时间里混入饲料连续给予动物的物质称为饲料添加剂。

8.2.2. 主要的饲料添加剂

1. 防霉剂和抗氧化剂

(1) 防霉剂 饲料中产生霉菌致使饲料质变,主要是由于饲料的含湿量过高造成的。霉变饲料对畜、禽的危害很大,不仅减少畜、禽的采食量,降低增重率,更主要的是某些霉菌(主要为黄曲霉菌)所产生的黄曲霉素可以使畜、禽致癌。防霉剂最主要的品种为丙酸钠,为白色结晶或结晶性粉末,由丙酸与氢氧化钾(钠)溶液中和而成。有时也常用丙酸钙作防霉剂。

本品有几种制法:①作为轻质石脑油直接氧化制造醋酸时的副产品而得到;②由瓦克法制造丙酮时副产而得的丙醛氧化而成;③一般的制法如下:



本品除主要用作饲料添加剂外,还可用作食品添加剂、农药(除草剂、除敌稗用)等。

(2) 抗氧化剂 配合饲料均含有脂肪,在储存过程中,脂肪往往会自动氧化引起酸败。酸败的饲料通常是畜、禽拒食的一个重要因素。脂肪酸败后伴生游离的脂肪酸和少量醛类,脂肪酸可以与氨基酸中的氨基作用,从而降低蛋白质的蛋白价(酸败饲料中主要氨基酸的蛋白营养价值与酸败前的蛋白营养价值之比)和能量。

常用的抗氧化剂有卵磷脂,BHT(2,6-二叔丁基对甲苯酚)和BHA(2-叔丁基-4-羟基苯甲醚)等。目前,国外正在研究用维生素E(*dl*- α -生育酚)代替上述抗氧化剂。BHA又叫叔丁基羟基茴香醚,可由对甲氧基苯酚与特丁醇合成制得。

2. 氨基酸

氨基酸是组成蛋白质的基本单位。蛋白质水解后可生成二十多种氨基酸,其中13种是必需氨基酸,即甘氨酸、缬氨酸、亮氨酸、异亮氨酸、苏氨酸、酪氨酸、谷氨酸、精氨酸、赖氨酸、组氨酸、色氨酸和苯丙氨酸,其中以蛋氨酸和赖氨酸为最主要。这是由于在传统的饲料玉米、黄豆中蛋氨酸、赖氨酸含量低,营养价值有限之故。

3. 非蛋白氮(NPN)和单细胞蛋白(SCP)

(1) 非蛋白氮 一类既非蛋白质又非肽(含—CO—NH—结构的化合物)的含氮化合物称为非蛋白氮(NPN)。

鱼粉和豆饼是饲料粗蛋白质的天然补充物,但资源短缺,供不应求,人们不得不另觅代用品。实验证明非蛋白氮和蛋白质一样,都可为反刍类动物所吸收,而非蛋白氮取代蛋白质的量

可允许到 30% 左右。常用非蛋白氮化合物见表 8-1。

此外还有氨化糖蜜、氨化甜菜渣、氨化柠檬渣及氨化稻壳等。近年来用非蛋白氮液体补充料作为蛋白质来源的也急剧增加,能缓缓地释放地非蛋白氮产品也已进入市场。

表 8-1 几种常用非蛋白氮化合物

非蛋白氮化合物	含氮百分率/%	非蛋白氮化合物	含氮百分率/%
乳酸铵 $\text{CH}_3\text{CHOHCOONH}_4$	13	碳酸氢铵 NH_4HCO_3	18
醋酸铵 $\text{CH}_3\text{COONH}_4$	18	尿素 NH_2CONH_2	46.7
缩脲 NHCONHCONH_2	35	饲料尿素	42~45

(2) 单细胞蛋白 用各种培养基培养藻类、细菌、酵母和丝状真菌的群体制品称为单细胞蛋白(SCP)。

单细胞蛋白可进行工业化大生产,营养价值高,科学家寄予厚望。在工厂的发酵罐内或在湖泊中,培养细菌、酵母、放线菌、霉菌、高等真菌和藻类,可制成微生物单细胞蛋白质。单细胞蛋白质含有 18~20 种氨基酸,种类齐全,赖氨酸、色氨酸更是十分丰富;维生素特别是 B 族,多达 9 种,含量超过鱼粉的 5~10 倍。

有一些单细胞蛋白质能促进动物的新陈代谢,如有助于畜禽生长的磷、铁、钙等无机盐以及酶和激素等。单细胞蛋白质作为饲料源,用于喂猪、鸡、奶牛和鱼等,都收到良好的效果。试验证明,在普通饲料中加入单细胞蛋白质,可提高蛋白质和碳水化合物吸收率 10%~15%。

培养单细胞蛋白的碳源:藻类用二氧化碳,细菌、酵母和真菌用淀粉、糖蜜等副产品。60 年代以来,国外开发了合成单细胞蛋白的方法。如采用甲醇发酵法,以甲醇、氨、空气和少量无机营养物为原料,所得产品的蛋白质含量超过 70%,主要的氨基酸成分为赖氨酸和蛋氨酸。再如用馏程范围 175~350℃ 的正链烷为原料,用发酵法合成蛋白质含量为 60% 的酵母。也有用正石蜡或甲醇为原料经发酵合成蛋白质含量为 60%~62% 的酵母。还有以乙醇和无机营养物为原料经发酵合成 15 种以上氨基酸的单细胞蛋白,粗蛋白质含量为 55.6%。以上这些以石油资源为原料的合成单细胞蛋白方法均已建有工业装置,专门从事动物饲料单细胞蛋白的生产。

目前,开发单细胞蛋白质的资源,不仅是解决饲料蛋白质的重要措施,也是实现谷物转化和进行废物利用的有效手段。

4. 维生素

维生素是维持生物生长和代谢所必需的微量有机物。维生素存在于天然物质中,已知的重要维生素有 30 多种,一般可分为脂溶性和水溶性两种。脂溶性维生素主要包括维生素 A、D、E、K 等。水溶性维生素主要包括 B 族的 B_1 、 B_2 、 B_6 、 B_{12} 、菸酸、叶酸、泛酸、生物素、胆碱和维生素 C 等。大多数维生素,生物不能在体内自行合成,必须从外界食物中摄取。维生素不足,生物就不能正常生长,并产生特异性病变。

维生素 A 又称抗干眼醇。可以促进表皮细胞代谢,形成紫红色素。有抗干眼炎、夜盲症、内脏结石、皮肤干燥及角质化等功能。畜、禽缺乏维生素 A,可以导致夜盲症、眼障碍、干眼炎、表皮角质化和鸡产卵减少,牛的繁殖力降低。

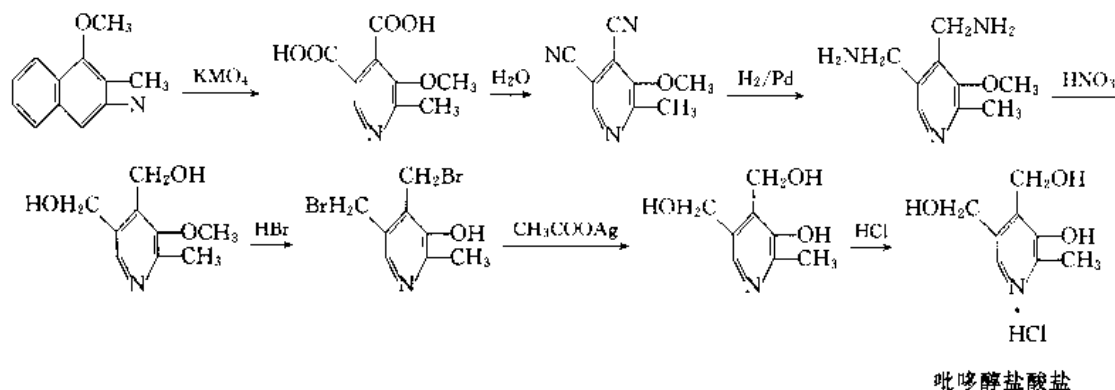
维生素 B_1 又名硫胺素。具有抗多发性神经炎,促进糖的代谢,补充酶等功能。维生素 B_1 缺乏时,可使畜禽食欲减退、消化器官和心脏障碍,产生脚气病、神经炎。

维生素 B_2 又称核黄素或维生素 G,具有促进呼吸和生长,抗口角炎、舌炎、眼炎、消除疲劳,增进生殖的功能。缺乏时可使畜禽生长率降低,雏鸡易患脚气病,猪易染脚麻痹症、皮肤炎、

白内障。

维生素 B₆ 又称吡哆醇。它是促进氨基转化的触媒,具有辅酶和抗皮炎的作用。缺乏时,雏鸡生长慢、食欲低。鸡类异常兴奋,有痉挛表现。仔猪出现贫血、神经系统障碍。反刍动物体内合成反应降低。

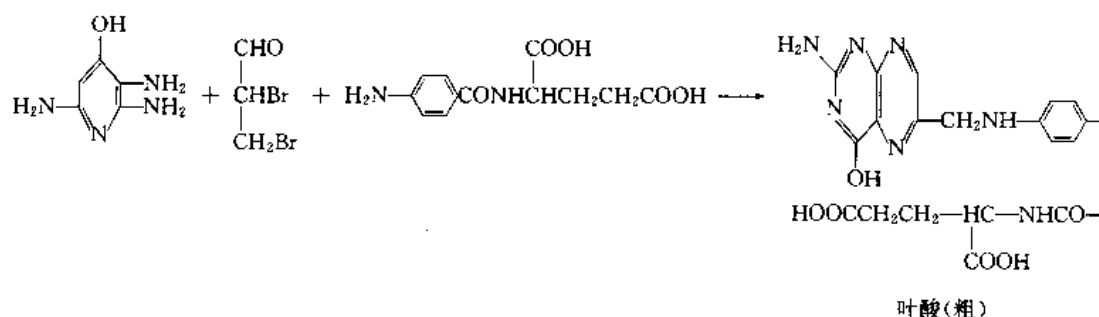
本品可由米糠中提取得到,合成方法有多种。现介绍由异喹啉衍生物合成制备的方法。



作饲料添加剂,在每吨混和饲料中加入本品 1~2g。近年来这一领域的需求量增长明显。

维生素 B₉ 又称叶酸。具有抗贫血作用,参与辅酶及核苷的代谢。缺乏时,一般为贫血,猪生长慢,鬃毛差。反刍动物第一胃合成能力下降。

本品的制法,起初系从肝脏浸出液中提取,但现在采用合成法生产。用 2,4,5-三氨基-6-羟基嘧啶和 α 、 β -二溴丙醛及对氨基苯甲酰谷氨酸,在醋酸-醋酸钠缓冲溶液中反应得到粗叶酸,其反应式如下:



经精制可得到含两分子结晶水的叶酸。

本品主要用作饲料添加剂。食草动物由于植物中含有叶酸,可以自然地摄取必要量的叶酸,但由于畜牧业的饲养方式改变为用配合饲料进行集中饲养,为保持家禽的健康,就有必要人为地添加叶酸,因此叶酸的需求量逐年增加。

维生素 K₃ 参与肝脏内凝血酶原的合成。缺少时,可引起血小板下降,血凝时间长。

本品分两种,一种是甲萘醌(油溶性),另一种是亚硫酸氢钠甲萘醌(水溶性)。前者可作为维生素 K₁、K₂ 的原料;而后者则用作饲料添加剂。

本品存在于鱼粉、肝脏、绿草中。也可由二甲基萘缓慢氧化而制得。

还有一些维生素,限于篇幅,不再累述。

5. 矿物质(无机盐)

在生物体内,矿物质的作用是:①促进动物骨架坚硬;②调节肌体的酸度;③活化酶体系,参与维生素的协同作用;④构成肌肉、器官、血细胞和软组织;⑤控制体液平衡。

矿物质主要包括下列金属盐和非金属盐,其生理作用和缺少时的影响见表 8-2。

作为饲料添加剂,大量使用的矿物质,盐类有食盐、丙酸钙、沉淀磷酸钙、氯化钾、氯化钙等。微量矿物质盐类为硫酸铜、硫酸亚铁、硫酸锰、硫酸锌、亚硒酸钠、硫酸钴、碘化钾和硅酸钠等。大部分盐是大家熟悉的,不再累述。

表 8-2 矿物质对畜、禽的生理作用及缺乏时的影响

矿 物 质	生 理 作 用	缺 乏 时 的 影 响
钠盐	保持体液平衡	营养成分利用率低;繁殖力弱;体重轻;产卵少
钾盐	构成血细胞	生长慢;繁殖率低
镁盐	构成骨骼	容易兴奋,导致痉挛,直至死亡
钙盐	构成骨骼及凝血作用	佝偻病;软骨症;不妊症;流产;仔牛发育不良
锰盐	构成骨骼	发育慢,产卵少;牛繁殖力下降
铁盐	用于防治缺铁性贫血和辅酶缺乏症	贫血
钴盐	抗恶性贫血、再生障碍性贫血	食欲低,反刍停止
铜盐	参与体内酶的组成	贫血;生长不良;不妊
锌盐	参与胰岛素合成	生长障害,不长体毛或鬃毛恶化
磷	构成骨骼、牙齿、核蛋白	注意调整钙磷比:非反刍动物为 1:1,反刍动物为 2:1
硫	构成蛋白质成分	
碘	构成甲状腺成分	甲状腺肿大,代谢作用低下;死胎

6. 兽用抗生素和抗球虫药

用于防治畜、禽疾病,促进幼龄畜、禽生长的抗生素,可以提高农牧渔业的产肉量和节约饲料。抗球虫剂是为控制球虫所造成的动物疾病的一类药剂,也称为促生长剂。

(1) 兽用抗生素 从化学结构上分为下述几类。

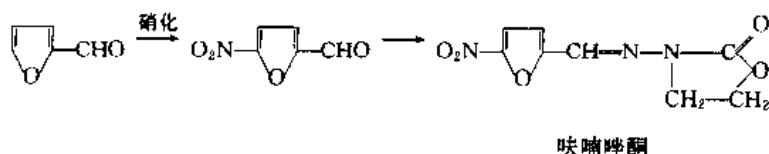
①大环内酯族 包括红霉素、竹桃霉素、螺旋霉素、泰兰霉素、林可霉素、北里霉素、维支尼亚霉素等,在饲料添加剂中,此类抗生素用得最多,效果也较好。

②多肽族和多烯族 包括杆菌肽、恩拉霉素、硫肽霉素、粘菌素等,这类抗生素是目前为止使用最安全的抗生素,主要是毒性低,不致造成遗传突变,抗药菌株出现率很低,但价格较高,还未能推广。杆菌肽的制法如下:生产菌是枯草杆菌,培养基是脱脂大豆粉 5%、蔗糖 1.2%、硫酸铵 0.2%、碳酸钙 0.2% 等。菌的培养可分为菌的发育和抗生素产生两个阶段,所需的温度也略有不同。产生杆菌肽时的最适宜温度是 37℃ 左右,而细菌发育期的温度,则应略高 1~2℃ 为宜。所产生的杆菌肽在 pH 4~5.7 条件下,吸附于羧酸型交换树脂上,然后用弱碱(氨)洗脱。

本品用作饲料添加剂,由于在肠道不吸收,没有耐药菌,不会由于 R 因子的遗传性而带来公共卫生问题,所以再次引人注目,需求量急剧增长。

(2) 合成抗生素药物 主要有呋喃唑酮、地可昆(7-乙氧基-6-癸氧基-4-羟基喹啉-3-羧酸乙酯)和二甲硝基咪唑等。合成抗生药物的药效很好,但有可能产生遗传性突变。现将呋喃唑酮(Furazolidone)简介如下。

呋喃唑酮俗称痢特灵。它为黄色结晶性粉末,无臭。极难溶于水、乙醇和四氯化碳,稍溶于二甲基甲酰胺。其合成路线如下:



本品作为动物药品有促进发育的作用,对沙门氏菌,如小鸡白痢菌和大肠杆菌等,具有特殊的抗菌作用,对原虫(球虫病等)也有一定作用,而且不易出现抗菌性。

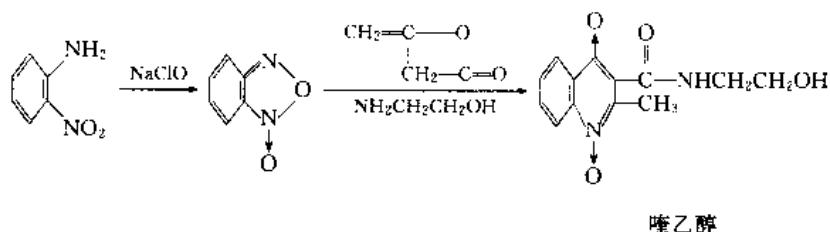
经常低浓度连续服用,既没有副作用,也不会体内积蓄。用作饲料添加剂,可促进鸡、猪生长。可与抗菌素一起,用作鱼类等水生生物的药品。

(3) 抗球虫剂 球虫系原虫,寄生在动物的消化系统中。每种动物的球虫病易在同种动物间传染,而不同种动物间的球虫病则不互相传染。牛一旦感染球虫病,很难根治,因此主要在于预防。

球虫原虫易产生耐药性,迄今抗球虫的药物大部分都有耐药性,一般使用期只有3~5年。目前使用的抗球虫剂有十多种,主要品种有喹乙醇、癸喹酯、硝呋烯腙、氨丙啉、磺胺喹啉、盐酸氯苯胍、摩能霉素、萨里诺霉素等。现将喹乙醇、癸喹酯和硝呋烯腙的制法简介如下。

① 喹乙醇(Olaquinox) 其别名为倍育诺,喹酰胺醇,快育灵。化学名为2-[N-(2-羟乙基)-氨基甲酰]-3-甲基喹噁啉-1,4-二氧化物。

本品以邻硝基苯胺为起始原料与次氯酸钠反应,制得苯氧二氮茂-N-氧化物,然后与双乙醇反应即得。其反应式如下:



喹乙醇为化学合成的生长促进剂,具有促进仔猪生长和提高饲料转化率的作用,对育肥猪的效果也非常显著。仔猪代乳品中的含量为50~100mg/kg,即每吨饲料中加入5%预混剂(将本品加在胶体二氧化硅、麦糠、麦麸中制成)1~2kg。

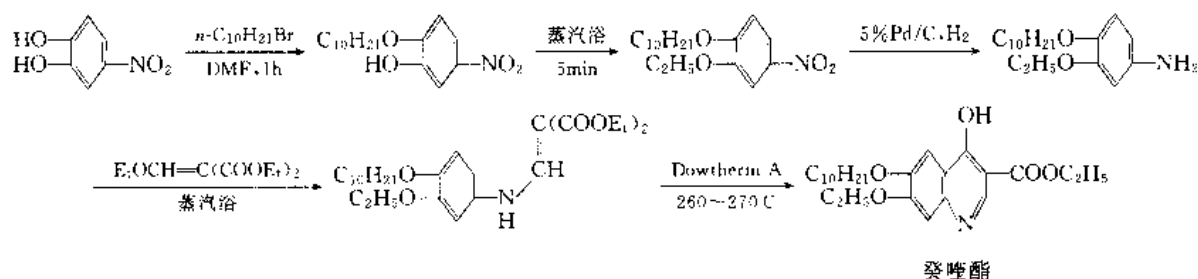
喹乙醇系通过抗菌与蛋白同化作用而发挥促进生长作用。蛋白同化作用的结果,促使更多的氮贮存,细胞形成增加、组织增大、长肉加快,从而生成更多的瘦肉。喹乙醇也有改善粗蛋白、脂肪的消化及营养状况并能有效地预防和减少猪在哺乳期和生长期的疾病和死亡。喹乙醇抗菌谱广,革兰氏阴性菌(大肠杆菌、沙汀氏菌、志贺氏菌及变形杆菌)对其特别敏感。对革兰氏阴性菌(例如葡萄球菌、链球菌)最大抑菌浓度为50~100μg/ml,其抗菌效果优于四环素、金霉素、氯霉素。喹乙醇对密螺旋体引起的猪痢疾有极好的疗效,为预防和治疗猪痢疾的高效药物。它不会引起环境污染。

喹乙醇亦用于牛犊的育肥,可提高日增重约11%,提高饲料转化率约5.4%。本品用量为50~75mg/kg。

喹乙醇亦可用于促进雏鸡的生长,有提高饲料转化率及缩短饲养期的作用。以喹乙醇2.5mg/kg喂饲,可提高增重2.8%,提高饲料效率4.6%。饲养期为7周,平均体重为1.75kg。

② 癸喹酯(Decoquinat) 其化学名称为6-癸氧基-7-乙氧基-4-羟基-3-喹啉羧酸乙酯,毒性低,动物试验表明,本品安全范围大,使用推荐剂量的80倍仍安全。代谢迅速,停药3天后,各组织中残留物浓度均低于1mg/kg。

本品的制法如下:以3,4-二羟基硝基苯为起始原料,在DMF介质中与溴癸烷反应,生成3-羟基-4-癸氧基硝基苯。然后经乙氧基化、还原,制得3-乙氧基-4-癸氧基苯胺。接着与乙氧基亚甲基丙二酸二乙酯缩合,得3-乙氧基-4-癸氧基苯胺基亚甲基丙二酸二乙酯。最后与导热姆A(Dowtherm A)加热缩合即得,其反应式如下所示:

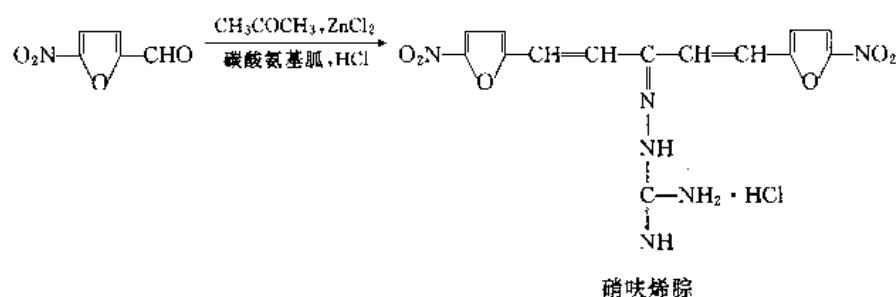


本品为噻啉类球虫药,对 8 种艾美耳属球虫均有效。作用机制与氯羟吡啶相同,主要作用于球虫的早期,即刚进入宿主细胞中的第一代子孢子用于防治肉鸡球虫病,从第一天起至屠宰止。本品与丁噻酯、呋喃西林产生交叉耐药性,但与氨丙啉、氯羟吡啶、尼卡巴嗪、球痢灵等不产生交叉耐药性。本品作为饲料添加剂,用于促进鸡肉生长。据报道,可增加体重 8.5%,提高饲料效率 6%,使用后,肉鸡的色泽和味道均不受影响。上市前停药 3~5d,禁用于产蛋鸡。

预防肉鸡球虫病,一吨饲料中加入本品 27.2g,或在饲料中加入 8%预混剂,使配成浓度 0.004%供用。

③硝呋烯腙(Nitrovin) 其别名为 Payzone。它的化学名为 1,5-双-(5-硝基-2-呋喃)1,4-戊二烯-3-酮氨基脒盐酸盐。

硝呋烯腙为橙色粉末,几乎不溶于水、乙醚,溶于乙醇、二甲基亚砜、二甲基酰胺、吡啶及其它有机溶剂,熔点约 285℃(分解),安全性较好。其合成比较简单。以 5-硝基糠醛为起始原料,在氯化锌存在下与丙酮、碳酸氨基胍缩合制得,其反应式如下:



硝呋烯腙为化学合成的畜禽生长促进剂,具有促进生长、改善饲料转化率的作用。其作用机制,据认为是影响肠道及消化道的菌落,致使乳酸杆菌量增加,并有改善消化粗蛋白、粗脂肪及其它有机物的能力;氮留作用也较明显。

以硝呋烯腙 20mg/kg 拌饲料,猪仔从断奶开始直到上市,饲料的吸收率可提高 5%,缩短了饲养期、降低死亡率,并可增重 7%,

硝呋烯腙对羔羊、肉鸡也有促进生长作用,且与其它饲料添加剂具有相容性,与抗生素类生长促进剂合用有协同作用。最近国外将本品制成微型胶囊,药效可提高 70%。

8.3. 纺织印染助剂

8.3.1. 概述

众所周知,无论棉、麻、毛、丝、人造纤维和合成纤维在成形后,并不适合于进一步纺织加工,还需要用表面活性剂、乳化剂、抗静电剂、上浆剂及一系列助剂来处理,才能得到合乎要求的纱或丝,再进一步加工成编织或纺织品时,也还要一定的助剂。最后还要进行漂白、染色、印花、整理加工才能出现在消费市场上。而这每一步都需要用各种各样的助剂,其中尤以羊毛、人造纤维和合成纤维所用助剂品种多、数量大、要求高。

纺织印染加工过程中所需的助剂是各种各样的,品种数量极其繁多,就其影响最大的大概包括以下几类:纺丝前的处理助剂,这部分属于高分子材料助剂,本章不讨论。各个净洗过程的助剂,如净洗剂、精炼剂、煮炼剂等;还有纺丝后牵伸、拉引、加捻、卷筒、纺纱、织布等过程所需的助剂,一般都称为油剂,叫纺织油剂或纤维油剂。另外一类是在浸染、印花等过程中的助剂,称为印染助剂,如扩散剂、渗透剂、分散剂、匀染剂、缓染剂、固色剂等;再有专门为纺织品增加一些特殊性能如柔软、防污、抗静电、防火、阻燃等的助剂,称为整理剂。

8.3.2. 纤维油剂

合成纤维是疏水性的高分子物质,在纺丝和纺织加工中都必须使用油剂。合成纤维油剂,一般都是由改进摩擦特性的柔软平滑剂、消除静电的抗静电剂、保证乳液稳定的乳化剂以及减少结丝增加热稳定性的抗氧剂组成。

1. 平滑剂

合成纤维油剂很少由单一化学结构的一种材料组成,而是按照一定要求和目的把各种基料(表面活性剂、矿物油、高级醇、脂肪酸酯等)按其各自的特征复合起来的。

矿物油使用历史较长,使用时要注意摩擦系数随粘度的增加而增加,而粘度又与矿物油的分子量呈直线关系,因此应考虑用分子量较小的矿物油作为平滑剂。

脂肪酸酯的平滑性随分子量增加而增加,但使用时应注意酯的挥发性大小。

矿物油和脂肪酸酯所以具有平滑作用是由于分子中有近乎直链的脂肪族碳氢结构所决定的,因此,对表面活性剂增水基的要求应有与上述矿物油、脂肪酸酯共同的化学结构。当表面活性剂在纤维表面附上薄薄的一层时,直链的增水基都整齐地向外排列,摩擦就发生在互相滑动的增水基层之间。增水基越长就越不容易挂住,而易于滑动。因此,作为平滑剂使用的表面活性剂的碳原子数常用 C_{16} 和 C_{18} 的最多。带有支链或苯环的增水基的表面活性剂原则上都不适宜作平滑剂的成分。

长丝油剂中,最初使用植物油、矿物油,现在,还使用脂肪酸一元醇酯、脂肪酸多元醇酯、多元醇一元酸酯等。最近某些表面活性剂已成为长丝油剂的重要平滑剂,如脂肪酸多元醇酯中的脂肪酸三羟甲基丙烷酯、脂肪酸季戊四醇酯、脂肪酸山梨醇酯及其它环氧己烷环氧丙烷共聚物、烷基多元醇酯等。

短纤维油剂常用的具有平滑作用的表面活性剂有烷基磷酸酯、烷基硫酸酯、脂肪酸聚氧乙烯醚、烷基酚聚氧乙烯醚、脂肪酸聚己二醇酯、聚氧乙烯蓖麻油、环氧己烷-环氧丙烷共聚物、烷基多元醇酯等。

2. 抗静电剂

在合成纤维纺纱时,由于纺速很高,将产生很强的静电,如处理不当,纤维间就会互相排斥,致使无法纺纱。行之有效的方法是加抗静电剂。纤维用的抗静电剂以表面活性剂占大多数。其抗静电作用如下。

(1) 提高纤维表面的导电性 具有抗静电作用的表面活性剂,其特点是能在纤维表面定向排列,在纤维表面形成较完整的表面活性剂分子膜,其憎水端指向纤维,亲水基指向空气,亲水基有吸附水分的特性,而且很多亲水基就是离子,因此纤维表面变成容易导电的导体,使纤维表面导电性大大改善,纤维表面产生的静电就能及时传导逸出。

(2) 改善纤维表面的平滑性 抗静电的表面活性剂都能不同程度地改善纤维表面的平滑性,它能降低纤维的摩擦系数,使之难于产生静电。

对纤维有效的抗静电剂种类很多。以纤维加工来说,就分为牵伸、卷筒、编织、整理等工序,

几乎所有的工序除抗静电剂外,还要加入柔软平滑剂。纤维加工工序使用的油剂的基本要求是:①柔软平滑性;②抗静电性;③乳化、吸湿、稳定性等。所以,合成纤维所用的油剂就是综合考虑上述各因素所研制出来的。

8.3.3. 印染助剂

在印染工业中,要广泛使用各种助剂。它们几乎渗透于印染工业的各个环节。如匀染剂、分散剂、缓染剂、促染剂、固色剂、净洗剂、渗透剂等。这些助剂绝大多数都是含表面活性剂的助剂。

1. 匀染剂

各种纤维染色几乎都要使用匀染剂,涤纶用匀染剂尤其重要。

(1) 涤纶用匀染剂 聚酯纤维是一种疏水性纤维,结晶性很高,结构紧密。它存在着结晶区和非结晶区,非结晶区存在着 $1\sim 10\text{nm}$ 的微小孔隙。在常温下,染料难于染着在纤维上。当温度升高时,非结晶区运动剧烈,微隙增大,染料分子容易进入微隙区域,冷却后留在非结晶区。在常温染色时($100\text{ }^{\circ}\text{C}$),即使延长反应时间,染料颗粒也只能达到微隙较大的区域。当温度提高到 $130\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,超过了聚酯纤维的玻璃化温度,能提高无空隙区链间的流动性,同时也增大了染料分子的能量,从而提高了染料对纤维的扩散速率,增加了染料在纤维上的饱和值,从而达到染色的目的。

染涤纶的染料大多是难溶于水的分散染料,为了保证聚酯纤维织物染色后各部分均显示出同样的色相、深度和鲜艳度,就要求均匀染色。匀染受很多因素制约,其主要因素是上染速度和从染色深处向浅处移染。要达到此目的必须使用匀染剂。由于现在通行的染色法都是在密闭液流染色机中进行,温度在 $130\text{ }^{\circ}\text{C}$,称为高温高压染色。这种情况下,所用的匀染剂称为高温高压涤纶染色用染色剂,也称为高温匀染剂。

高温高压匀染剂在高温高压染色中的作用可以从以下三个方面考虑。

①高温提高了染料的分散性。虽然染料加工时已经加入了分散剂,但只能在常温时扩散染料,在高温下缺乏防止凝聚的功能,常造成染斑和染花,高温染色剂能解决高温染料的凝聚现象。

②在染色初期吸色时出现瞬染现象,必须依靠高温匀染剂的缓染性加以抑制,达到染料对纤维的匀染效果。

③聚集在纤维上局部处的染料形成染斑,通过加入助剂,可提高染凹处的温度,使染料从聚集较多处向较少处移染,最后达到匀染效果,使染色平衡。

所以,使用分散染料高温高压染色的涤纶匀染剂应具有高温分散性和移染缓染性(就是匀染性)。由于缓染、移染取决于对染料的增溶,这方面非离子表面活性剂优于阴离子表面活性剂;而阴离子表面活性剂的分散性比非离子表面活性剂的高,所以,一个好的高温高压涤纶匀染剂大多数都是非离子和阴离子表面活性剂按一定比例混合而成,或者是在同一结构中兼有非离子和阴离子表面活性剂的基团。

(2) 锦纶匀染剂 锦纶是聚酰胺纤维中具有代表性的品种。锦纶如同羊毛、真丝大多采用酸性染料染色,也可采用在酸性条件下,用金属染料染色。这些染料有上色速度快的特点,因而除控制好染色条件外,选择匀染剂十分重要。

对于酸性染料,匀染剂可分为纤维亲和性匀染剂和染料亲和性匀染剂。纤维亲和性染料常用深度硫酸化油, $\text{R}-\text{SO}_3\text{Na}$, $\text{R}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_3\text{Na}$ 等。染料亲和性匀染剂有如下品种:

8.4. 水处理剂

8.4.1. 概述

现代工业中几乎所有的工业生产过程都要使用水。每种工业对水的要求都不相同。如果水质不符合要求,则会产生产品质量降低、成本增加、机械设备损耗率增大,甚至引起生产事故等不良后果。所以,工业用水一般要添加各种处理剂进行处理。常用的水处理剂有:絮凝剂、中和剂、杀菌剂、防腐剂、阻垢剂缓蚀剂、分散剂、氧化剂等。

8.4.2. 高分子絮凝剂

早先仅用天然高分子物质作为絮凝剂,如海藻酸钠、碱淀粉、明胶、单宁酸等。近年来合成了各种高分子絮凝剂,如聚丙烯酸钠、聚丙烯酰胺等。与以往的无机絮凝剂或天然水溶性高分子相比,合成高分子絮凝剂的特点是:分子量高,由于分子链中所带的官能团多,因而在废水处理中用量少;同时在絮凝过滤、脱水等固液分离操作方面都具有优越的性能。

在合成高分子絮凝剂中,以丙烯酰胺型用得最多。根据所带电荷情况,高分子絮凝剂可分为阳离子型、阴离子型、非离子型三大类。

1. 阳离子型聚合物

目前作为水处理剂比较常用的阳离子型聚合物有含甲基丙烯酸二甲胺乙酯等阳离子单体的聚合体或共聚体,聚丙烯酰胺与甲醛等的缩合物。阳离子型聚合物的絮凝性能不仅表现在可通过电荷中和而使悬浮胶体粒子絮凝,而且还在于可与带负电荷的溶解物进行反应,生成不溶性的盐。

阳离子型聚合物在作为絮凝剂应用时,具有除浊或脱色功能。它适用于含有机质胶体多的废水,如染色、造纸、纸浆、食品、水产品加工与发酵等工业废水。

与具有同样的电荷中和性能的无机絮凝剂相比,阳离子型聚合物由于分子中有较多的吸附活性点,因而,具有优异的水处理剂性能。但迄今为止,其需求量没有阴离子型和非离子型聚合物的大,实际采用比较多的是阴离子型或非离子型高分子絮凝剂与无机絮凝剂并用。

2. 阴离子型聚合物

主要品种有聚丙烯酸钠、聚丙烯酰胺部分水解体、磺甲基化聚丙烯酰胺等。和阳离子型聚合物相比,阴离子型聚合物都是高分子量的,而且由于同一分子内离子型基团间的相互排斥,在水中的分子伸展度比较大,因而具有良好的粒子絮凝功能。

聚丙烯酰胺部分水解体絮凝剂的应用范围,对于所处理水的 pH 值为中性到碱性、含无机质多的悬浮液是适用的。除可用于炼铁高炉、铝加工、造纸、河砂砾洗等生产过程的废水处理中,还可在城市地下水的一级处理中应用。

聚丙烯酸钠对带电荷量高的悬浮粒子是不适用的,而对金属氢氧化物之类带正电荷的悬浮粒子却表现了良好的絮凝性能。适用于回收废水处理中所得到的污泥并将其用于生产饲料。

3. 非离子型聚合物

非离子型聚合物主要品种有聚丙烯酰胺、聚氧化乙烯、缩合型脲醛树脂。非离子型聚丙烯酰胺类高分子絮凝剂由于不带离子型官能团,与阴离子型高分子絮凝剂相比有如下特征:①絮凝性能受废水 pH 值和盐类的影响小;②废水在中性和碱性条件下,其絮凝效果(沉降速度)比阴离子型高分子絮凝剂差,但在酸性条件下却比阴离子型高分子絮凝剂好;③絮体强度比阴离子型高分子絮凝剂的强。

此类絮凝剂主要用于处理铝加工、造纸、纸浆等生产过程的综合废水。

8.4.3. 缓蚀阻垢剂

冷却水在工业用水中占总量的 80%~90%。在循环冷却水系统中,要解决五个课题:腐蚀、结垢、粘泥、菌藻和监控,要解决前四个问题都必须加入适当的药剂。

1. 缓蚀剂

早期使用的无机缓蚀剂主要是聚磷酸盐型缓蚀剂,如三聚磷酸钠和六偏磷酸钠。但聚磷酸盐的水解和降解而造成这种保护膜不十分牢固。首先,水解和降解生成的产物是磷酸根,使水富营养化,造成水中菌藻的大量繁殖,可能造成沿海的“赤潮”现象,使鱼、虾等水生物大量死亡;同时,由于磷酸根的大量存在而造成磷酸钙垢的大量产生,这种无机垢比普通的碳酸垢更难处理。为此,近年来开发了钼系、钨系缓蚀剂。它们不仅具有很好的缓蚀效果,还可避免磷系缓蚀剂的两个严重的缺点。它们基本上没有公害产生。以硅酸钠为主的缓蚀剂,具有无毒、廉价、能防止点蚀等优点。

有机缓蚀剂有羟基羧酸、酰胺羧酸、烷基胺羧酸、羧酸磷酸等。在羟基羧酸型中,葡萄糖酸钠是一种广谱性的缓蚀剂,它具有优异的协同效应。酰胺羧酸和烷基胺羧酸等都是一类具有表面活性剂的螯合型缓蚀剂,它们和铁金属表面离子形成一种稳定的螯合物。

羧酸磷酸型缓蚀剂是近年来开发的一类优异的药剂,它可在高 pH 值、高浓缩倍数、高温条件下运行,而且毒性较低。

(1) 乙二胺四亚甲基四磷酸 其为有机多元磷酸阴极缓蚀剂。与无机聚磷酸相比。有更突出的阴极防护作用,缓蚀率比无机磷酸盐高 7 倍。在循环冷却水中有良好的缓蚀、阻垢效果。本品与聚马来酸酐混合,用于脱水系统,结垢速率大为降低,甚至连老垢也可以消失。在金属表面清洗和处理方面,1%~5%的本品的除垢效果与稀盐酸相当。另外,本品与葡萄糖酸钠的复合物,不仅能清洗金属表面的油脂、锈斑和垢层,还能获得清洁而无腐蚀的金属表面。

(2) 咪唑啉型缓蚀剂 这是一种新型的高效缓蚀剂。在采油、采气工业中,能抑制油气井内硫化氢气体的腐蚀;在炼油工业中能抑制 $\text{HCl}-\text{H}_2\text{S}-\text{H}_2\text{O}$ 酸性介质的腐蚀;在清洗锅炉、热交换器设备管道等方面可作为酸洗缓蚀剂。

咪唑啉型缓蚀剂不仅能在中性条件下使用,而且可在酸性条件下使用。它还具有“一剂多效”的特性,除了具有良好的缓蚀性能外,还具有杀菌、破乳、阻垢等性能。咪唑啉型酸性介质缓蚀剂的缓蚀机理主要是缓蚀剂分子在酸性介质中形成咪唑啉铵盐,阳离子在金属表面负电荷区进行强烈的吸附,形成了覆盖膜。

2. 阻垢剂

絮凝剂聚丙烯酸钠对碳酸钙和硫酸钙的阻垢效果不错,但对磷酸钙垢的效果较差、耐温的范围小。有机多元磷酸如乙二胺四亚甲基四磷酸等阻垢效果良好。它们的使用量极低,化学性能稳定,不易水解,能耐高温,并有极好的协同效应,毒性较低,没有任何污染排放问题。

有机磷酸酯以及有机多元磷酸酯的开发,是继有机磷酸开发后的又一类阻垢药剂。它们应用在闭路冷却循环水系统以及炼油水处理系统中,缓蚀阻垢性能良好,特别在油垢存在情况下仍可保持一定的阻垢性能。在高硬度的水系统中,不易失去活性。水解聚马来酸酐原是为海水淡化工工艺配套的药剂,由于具有阻垢性能好、耐高温、能和各种缓蚀剂发生协同效应的特点。目前,采用有机磷酸加水解聚马来酸酐和锌盐的配方,应用于大型化肥企业的冷却水处理系统,取得了良好的缓蚀阻垢效果。水解聚马来酸酐除了用于冷却水系统,还应用于低压锅炉的水处理中,取得了显著的效果。

近年来,我国还合成了丙烯酸苯乙烯或甲基丙烯酸和马来酸酐的共聚物,作为水质稳定

剂,并在开发如丙烯酸和丙烯酸-2-羟基丙酯等一系列化合物,它们对磷酸钙垢和氧化铁、粘泥等的阻垢效果更好。

8.4.4. 杀微生物剂

敞开式循环水系统中的生物污垢,是由于各种低级生物,也就是藻类、真菌和细菌的大量生长和繁殖所造成的。

在冷却水系统中阳光照射不到的部分,微生物繁殖的主要形式是粘泥。粘泥是微生物及其分泌物聚成的块,其中还含有无机和有机杂质

用于控制微生物的药剂称为杀微生物剂。

1. 氧化剂

水系统中控制微生物用得最多的氧化剂是卤素:氯、溴、碘。其中氯用得最广。

(1) 氯 氯是一种廉价的化学药品,即使浓度很低时对大多数微生物也具有毒性,并能迅速进行反应。氯是一种强氧化剂,可很快与原生质化合,与蛋白质形成稳定的氮-氯键,因此它对所有有机活体都有毒性,而且在高浓度下可使细胞普遍受到破坏。低pH、高温和高浓度可增强氯的效果。由于氯在城市配水系统的密封管道中可长期维持相当高的浓度,因而用于饮用水消毒特别有效。

(2) 二氧化氯 二氧化氯是比氯氧化性更强的氧化剂。它用于城市自来水厂,由于氯与酚生成的氯酚有臭味,常在加氯之后再加二氧化氯作进一步的处理。

2. 酶毒剂

(1) 亚甲基二硫氰酸酯 亚甲基二硫氰酸酯是细菌、藻类和真菌的强致毒剂。分子中断裂的硫氰酸根可阻碍微生物呼吸系统中电子的转移。在正常呼吸作用中,三价铁从初级细胞色素脱氢酶接受电子,硫氰酸根与高铁离子形成配合物,高铁离子活性降低,从而引起细胞死亡。该化合物还能杀死如脱硫弧菌那样的厌气菌。

亚甲基二硫氰酸酯不易溶于水,所以在含有亚甲基二硫氰酸酯的产品中,还要使用一些特殊的分散剂和渗透剂。分散剂可使之分散到整个水系统中,渗透剂可使之侵入到细菌和真菌的粘液层。

本品可在低浓度下有效使用,而且由于分子是非离子的,因而不会由于水系统中有污染物、碎片或其他粒状物而降低活性。

(2) 丙烯醛 丙烯醛是不饱和醛类,它能侵害蛋白质和酶系统中巯基。主要用来控制油田中的厌气菌。

3. 破坏细胞壁和细胞质的毒剂

本类毒剂致毒效应是由它们的表面活性产生的,它们具有定位在细胞质膜表面上的能力,并在那里损害细胞。酶毒剂在低浓度下就具有毒性,侵蚀细胞壁的化学物质则需要较高的浓度,因为它们的作用在很大程度上是机械性的。

(1) 氯代酚类 酚类和氯代酚具有定位于界面的能力。酚类与细胞壁结合是一种吸附过程,吸附并渗透过细胞质膜后,与细胞质形成胶体溶液并使蛋白质沉淀,从而产生致死性的破坏。为了便于分散溶解,充分发挥本品的杀菌能力,须将其配成液体防霉剂使用。如DDM(双氯酚)防霉剂用于皮革防霉,效果显著。还可用于纺织浆料、涂料、船舶水下涂层灭藻剂等。本品在工业冷却水中的杀菌率为80%以上,而对黑曲霉的杀菌率高达95%以上。

本品单独使用时,效果不太明显,但和甲醛、戊二醛混合使用时,杀菌能力大大提高。

(2) 盐酸十二烷基胍 其在冷却水处理中具有特殊价值,因为它不仅能有效地杀灭藻类

和细菌,而且还可与木质素纤维中的羰基形成一种静电键,保护其不受真菌的侵害。十二烷基胍和其他阳离子表面活性剂一样,可破坏在许多酶系统中联结辅酶和蛋白质的疏松的氢键结构。本品的其它优点是:易于生物分解,而且对无机盐和氧化物具有强烈的分解效应。

(3) 季铵盐 季铵盐是具有取代基的含氮化合物。为了使其具有杀微生物剂的作用,在链上至少有一个有机基团含有 8~18 个碳原子。

季铵化合物侵害微生物细胞质膜中的磷脂类物质,使细胞质自溶而死亡。

阳离子型表面活性剂的吸附作用,破坏细胞半透膜的组织性,引起细胞学上的损害以及细胞内代谢物质和辅酶的泄漏。

季铵盐和其他阳离子型药剂的作用可被阴离子抑制,后者可抵消它们的正电荷。因此,冷却系统中许多负电性的物质,包括木材、无机盐类和氧化物以及有机物质很容易使其失效。

思 考 题

1. 粘合剂一般由哪些成分组成?
2. 粘合剂的分类方法,本章介绍了哪几种?
3. 饲料添加剂可分为哪几类?
4. 纺织印染助剂本章介绍了哪几种剂型?
5. 常用的水处理剂有哪几种? 本章介绍了哪几种?
6. 高分子絮凝剂,根据其所带电荷的情况,可分为哪几种类型? 请说明每类的特性。

主要参考书目

- 1 程侶柏,胡家振,姚蒙正,高崑玉. 精细化工产品的合成和应用. 第二版. 大连:大连理工大学出版社,1995
- 2 宋启煌. 精细化工工艺学. 第一版. 北京:化学工业出版社,1995
- 3 程铸生. 精细化学品化学. 第一版. 上海:华东化工学院出版社,1990
- 4 原燃料化学工业部技术培训班. 涂料工艺. 第一版. 北京:1989
- 5 石万聪,盛继祥. 增塑剂. 第一版. 北京:化学工业出版社,1989
- 6 唐培堃. 精细有机合成化学及工艺学. 第一版. 天津:天津大学出版社,1993
- 7 陆辟疆,李春燕. 精细化工工艺学. 第一版. 北京:化学工业出版社,1996
- 8 刘正超. 染化药剂. 第一版. 北京:纺织工业出版社,1989
- 9 胡祖懋. 燃料化学. 第一版. 北京:化学工业出版社,1990
- 10 侯毓汾,朱振华,王任之. 染料化学. 第一版. 北京:化学工业出版社,1994

