**海南大学材料与化工学院**

**精细化学品与工艺学 课程**

教

案

（48学时）

课程编号：B04148

教师姓名：韩秀萍、刘钟馨

适用专业：应用化学

开课时间：

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 章 | | 第一章 绪论 | 课时 | 2 |
| 节 | |  | | |
| 教  学  目  的 | | 掌握精细化学品的概念、分类、特点等；  了解精细化工的形成过程和发展现状；  了解精细化工产品的研制与开发过程。 | | |
| 教  学  重  点 | | 掌握精细化学品的概念、分类、特点等； | | |
| 教  学  难  点 | | 理解精细化工产品的研制与开发过程。 | | |
| 相关素材（参考资料、指导学生阅读材料等）：  1. 闫鹏飞,郝文辉，高婷编 《精细化学品化学》,化学工业出版社,2004年7月.北京  2. 李和平, 葛虹主编 《精细化工工艺学》 科学出版社（2002）北京  3. [赵德丰](javascript:LinkSearch('AUTHOR','赵德丰'))，[程侣柏](javascript:LinkSearch('AUTHOR','程侣柏'))，[姚蒙正](javascript:LinkSearch('AUTHOR','姚蒙正'))编 《精细化学品合成化学与应用》化学工业出版社（2001）北京  4. http://www.finechem.com.cn 中国精细化工网 | | | | |
| 教  学  过  程  教  学  过  程 | | **教师授课思路、设问及讲解要点** | | | | |
| **一、引言**  大家印象中的化工厂是什么样子的？化工厂生产的产品是什么样子的？这些产品又做什么用了？最后会消耗到哪里去？我们前面学过了四大化学，这些基础理论知识要如何运用呢？请大家在学习这门课的过程中好好思考这些问题，并在学习的过程中找到自己的答案。 | | | | |
| **二、教学内容正文（含讲课内容、提问设计、课堂练习等）**  **第一节精细化学品与精细化工**  **1. 精细化学品的概念**  凡能增进或赋予一种（类）产品以特定功能或本身拥有特定功能的小批量、高纯度化学品称为精细化学品或精细化工产品或专用化学品。  通用化学品指从廉价、易得的天然资源（如煤、石油、天然气和农副产品）开始，经一次或数次化学加工而制成的最基本的化工原料。  生产精细化学品的工业，称为精细化学工业，简称精细化工。  **2. 精细化学品的分类**  根据我国化工部文件的界定及近十年来精细化工工业发展的实践，把精细化工产品分十一个门类：农药、染料、涂料及颜料、试剂和高纯物、信息用化学品(包括感光材料、磁性材料等)、食品和饲料添加剂、胶粘剂、催化剂和各种助剂、化学药品、日用化学品、功能高分子材料。  **3. 精细化学品的作用**  ⑴增进和赋予各种结构材料以特性 ⑵增进和保障农、林、牧、渔业的丰产丰收  ⑶ 丰富和改善人民生活 ⑷促进和推动科学技术的进一步发展  ⑸ 高经济效益  **4. 精细化学品的特点**  ⑴小批量、多品种、大量采用复配技术 ⑵ 综合生产流程和多功能生产装置  ⑶高技术密集度 ⑷商业性强  ⑸经济效益显著  **5. 精细化工的形成和发展**  用图表的方式讲解精细化工的发展历史。（图略）  **6. 精细化工的发展现状**  **国际：**精细化工公司加快购并重组增强实力；  外商加快投资亚太和中国精细化学品市场。  世界精细化学品公司排序（表格的形式）  我国：  研发中心：列举我国精细化工行业有名的研发机构，为同学们日后考研树立目标。  工业园区：列举我国精细化工行业的著名企业，为同学们就业指路。  **7. 我国精细化工与国外的差距**  国内外几大企业精细化工率比较（以表格的形式）  技术水平仅相当于发达国家20世纪80年代末，90年代初的水平。  企业规模小；产品品种少；中低档产品多；低水平重复建设严重。  **8. 精细化学品发展趋势**  品种门类继续增加；发展速度继续领先；结构调整趋向优化；大力采用高新技术。  **9. 我国目前最有发展前景的几类精细化学品:**  介绍目前国内发展较好的几类精细化学品的具体类型： 食品添加剂、饲料添加剂、表面活性剂、水质稳定剂、皮革用化学品、造纸用化学品、 纤维素衍生物、农副产品为原料的化工产品。  **第二节 细化工产品的研制与开发**  **一、基础与前期工作**  1、新产品的概念  按地域分：国际新产品、国内新产品、地方或企业新产品  按创新和改进程度分：全新产品 、换代新产品 、改进新产品  2、信息收集和文献检索  信息的内容 :  (1)化工科技文献中有关的新进展、新发现、最新研究方法或工艺等。  (2)国家科技发展方向和有关部门科技发展计划的信息。  (3)有关研究所或工厂新产品、新材料、新工艺、新设备的开发和发展情况的信息。  (4)有关市场动态、价格、资源及进出口变化的信息。  (5)有关产品产量、质量、工艺技术、原材料供应、消耗、成本及利润的信息。  (6)有关厂家基建投资、技术项目、经济效益、技术经济指标的信息。  (7)国际国内的新标准及三废治理方面的新法规．  (8)使用者对产品的新要求、产品样品及说明书、价目表等．  信息的查阅和收集  联机检索、回溯查找法、随意翻阅法  国、内外精细化工文献：《美国化学文摘》《中国化工文摘》《全国报刊索引》《涂料文摘》《中国石化文摘》《中国药学文摘》《日用化学文摘》  网站： http://www.finechem.com.cn 中国精细化工网  http://www.finechemicals.com.cn 精细化工杂志  3、市场预测和技术调查   * 注意掌握国家产业发展政策 * 了解同种类产品在发达国家的命运 * 了解产品在国际国内市场上的供求总量及其变化动向 * 注意国家在原料基地建设方面的信息 * 了解产品用户信息 * 设法保护本企业的产品 * 技术调查和预测 * 注意“边空少特新”产品发展动向（几个部门的边缘产品，几个行业间的空隙产品、市场需要量少的产品、用户急需的特殊产品和全国最新的产品 ） * 注意本地资源的开发利用 * 产品的标准化及标准级别：国际标准、国家标准、企业标准   **二、精细化工产品的研究与发展**  1、科研课题的来源  起源于新知识的科研课题（图略）  解决具体问题的科研课题 （图略）  2、科研课题的研究方法   * 模仿和类比研究法 * 仿天然物研究法 * 应用科学技术原理或现象法 * 筛选研究法 * 样品解剖分析法   3、精细化工过程开发试验及步骤  精细化工过程开发的一般步骤是从一个新的技术思想的提出，再通过实验室试验、中间试验到实现工业化生产取得经济实效并形成一整套技术资料这一个全过程。  **三、总结与巩固**  与同学们一起回顾两节课的内容，提出思考。  **思考题：**   * 1. 你如何理解精细化学品？它的发展前景如何？ * 2. 你如何开发一个新产品？ * 3. 为什么要在这个学期开设这门课？与前面的知识有何关联，对后面的学习又会带来哪些帮助？ | | | | |
| 教  学  后  记 | | 同学们通过课程的学习能够明确精细化工在工业生产中所扮演的角色，以及与人们日常生活之间的关系。明确学习这门课程的意义，以及这门课程在化工专业知识结构中的地位。 | | | | |

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 章节 | 第三章、表面活性剂 | 课时 | 6 |
| 教  学  目  的 | 1.了解表面活性剂的分类、再分类各类的结构、部分代表物、主要应用及部分合成反应。  2.了解表面活性剂的分子结构与性质的关系，能对表面活性剂的主要应用进行解释。 | | |
| 教  学  重  点 | 了解表面活性剂的分类  再分类各类的结构  部分代表物  主要应用及部分合成反应。 | | |
| 教  学  难  点 | 了解表面活性剂的分子结构与性质的关系，能对表面活性剂的主要应用进行解释。 | | |
| 相关素材（参考资料、指导学生阅读材料等）：  1.闫鹏飞,郝文辉，高婷编 《精细化学品化学》,化学工业出版社,2004年7月.北京  2. 李和平, 葛虹主编 《精细化工工艺学》 科学出版社（2002）北京  3. [赵德丰](javascript:LinkSearch('AUTHOR','赵德丰'))，[程侣柏](javascript:LinkSearch('AUTHOR','程侣柏'))，[姚蒙正](javascript:LinkSearch('AUTHOR','姚蒙正'))编 《精细化学品合成化学与应用》化学工业出版社（2001）北京  4. http://www.finechem.com.cn 中国精细化工网 | | | |

|  |  |
| --- | --- |
|  | **教师授课思路、设问及讲解要点** |
|  | 1. **引言**   我们每天使用的日用化学品：洗涤剂、洗发水、洗衣粉等，这些物质为什么可以用来去污、清洁？是什么成分使它们起这样的作用，大家知道吗？这就是我们今天学习的表面活性剂。 |
| 教  学  过  程  教  学  过  程  教  学  过  程  教  学  过  程  教  学  过  程  教  学  过  程  教  学  过  程  教  学  过  程  教  学  过  程 | **二、教学内容正文（含讲课内容、提问设计、课堂练习等）**  **3.1 概述**  一般认为只要在较低浓度下能显著改变表（界）面性质或与此相关、由此派生的性质的物质，都可以划归表面活性剂范畴。  表面活性剂广泛应用于洗涤剂、化妆品、食品、医药、石油和涂料等工业领域。表面活性剂行业作为国民经济的重要组成部分，其发展水平已被视为各国高新化工技术产业的重要标志，并成为当今世界化学工业激烈竞争的焦点。  **3.1.1发展趋势：**  **国外**主要研究方向为安全、温和和易生物降解的产品。如糖苷类表面活性剂，由于原料来自天然、性能优良、低毒低刺激、易生物降解而得到迅速发展。  主要生产表面活性剂工业集中在西欧和北美，如P&G(宝洁)，Unilever(联合利华)，Abridlt&Wilson，Witco(生产白油)，ICI，Dow（陶氏），Rodia等大企业。  特别是西欧的纺织助剂在世贸范围内处于支配地位，主要有BASF，Bayer，Hoechst，Cibe，SC，ICl等公司，就品种而言，Bayer就有助剂产品近1千种左右。  **我国**表面活性剂及[助剂](http://www.wcoat.com/Article/zhuji/Index.html)行业，具体表现为产品品种少、档次低。例如非离子表面活性剂目前占主导地位的仍然是脂肪醇聚氧乙烯醚、烷基酚聚氧乙烯醚、脂肪醇聚氧乙烯酯、聚氧乙烯聚氧丙烯二醇醚等，其中许多都是国外20世纪的主导产品，有些品种早已淘汰，如壬基酚聚氧乙烯醚系列产品由于不易生物降解，会造成环境污染，在民用洗涤产品中已不再使用。目前我国液体洗涤剂和洗衣粉等行业所用的醇醚基本为引进装置生产，产品结构和技术都较落后。  **我国今后的发展趋势：**  1.系统开发安全、温和、易生物降解、具有特殊作用的表面活性剂，重点开发糖苷类表面活性剂，糖苷有多个游离羟基，类似多元醇，可开发各种多元醇类和醇类表面活性剂。  2.系统研究开发大豆磷脂类表面活性剂，磷脂既有表面活性，又有生物活性，是特种表面活性剂，其应用领域已延伸到食品、[医药](http://info.pharm.hc360.com/html/zt/ztdashiji/index.htm)、[化妆品](http://info.beauty.hc360.com/Html/zt_sk2.htm)和多种工业[助剂](http://info.coatings.hc360.com/html/zt/ztwatercoatingsaddit/index.htm)。  3.开发蔗糖脂肪酸酯系列产品。  4. 对现有产品的生产工艺进行改造。  5. 研究表面活性剂在工业催化方面的应用，重点对酯化、磺化、烷基化、硝化反应专用的新型、高效、环境友好的催化剂进行开发研究，以降低工业生产成本。  **3.1.2 结构**  用以下符号表示表面活性剂的结构  亲水基：羧基、磺酸基、硫酸酯基、醚基、氨基、羟基等  疏水基：是由长烃链 有的具有支链  或者被杂原子或环状原子团所中断。  表面活性剂的种类很多，分类方法也有多种，如根据用途可将表面活性剂分为润湿剂、渗透剂、乳化剂、分散剂、柔软剂、抗静电剂、洗涤剂等。根据表面活性剂在水溶液中的电离特性而将其分为阴离子、阳离子、两性离子以及非离子四大类，这种分类以亲水基的结构为依据。（结构式和反应式略）…,,,,,,   1. 阴离子型表面活性剂 这类表面活性剂溶于水后生成离子，其亲水基团为带有负电的原子团， 2. 阳离子型表面活性剂 这类表面活性剂溶于水后生成的亲水基团为带正电荷的原子团。   (3)非离子型表面活性剂 这类表面活性剂在水中不会离解成离子，自然也不带电荷。   1. 两性类表面活性剂   **3.2表面活性剂的物性**  **3.2.1 表面张力**  表面张力就是使液体表面尽量缩小的力，也可认为是作用于液体分子间的凝聚力。  由于液体表面分子和液体内部分子受力情况不同，空气对液体表面分子的吸引力小，液体内部分子对表面分子吸引力大，因此液体表面分子受到收缩力的作用。表面分子由于液体内部分子间的凝聚力强烈地引向内部，因而水滴成为圆球形。  在固、液、气三相交界处，自固液界面经液体内部到气/液界面的夹角称为接触角，以θ比表示。接触角越小则液滴在固体表面铺展越好，表面活性剂的润湿性越好。  表面张力是以液体表面伸展一个单位面积所需单位长度的力来表示，其单位为N/cm。表面活性剂可显著降低表面张力，并与其浓度有关。  **3.2.2 临界胶束浓度**  当水中加入表面活性剂后，水的表面张力即下降，开始时表面张力随表面活性剂的浓度增加而急剧下降，以后则大体上保持不变。下图是表面活性剂的浓度变化和表面活性剂的活动情况的关系。 （图略）  表面活性剂开始形成胶束的浓度为临界胶束浓度，简称CMC。当溶液浓度低于CMC时，由于表面活性剂分子的界面吸附和在界面上定向排列，溶液的表面张力随浓度的增高而迅速降低，其使用性亦能相应地提高。直至达到CMC时，表面活性剂已在溶液的界面上排列成单分子膜，此时表面张力降至最低点。此后活性物浓度的增加对于表面张力和使用性能的影响不大。因此CMC是反映表面活性剂的一个重要指标。  当表面活性剂浓度高于或低于该浓度时，溶液的表面张力和有关物理性质将有很大差别。表面活性剂溶液的一些物理性质如电阻率、渗透压、冰点下降、蒸汽压、粘度、密度、增容性、洗涤性、光散射以及颜色变化等在临界胶束浓度时都有显著变化，通过测定这些显著变化的转折点，就可获知临界胶束浓度。（图略）  **3.2.3亲水亲油平衡值HLB**  表面活性剂的应用性能取决于分子中亲水和亲油两部分的组成和结构，这两部分的亲水和亲油能力的不同，就使它的应用范围和应用性能有差别。表面活性剂分子中亲水基的强度与亲油基的强度之比值，就称为亲水亲油平衡值，简称HLB值。HLB值的大小表示了表面活性剂亲水性的大小。  **3.3 表面活性剂的成份**  **3.3.1 疏水基物料：（结构式和反应式略）**  亲油基物料的来源主要有两方面：一是不可再生资源石油化工原料；二是可再生资源天然动物油脂。  **A脂肪醇**  脂肪醇是合成醇系表面活性剂的主要原料，按原料来源不同又分为合成醇和天然醇。由石油为原料制备合成醇的路线很多，但目前已在工业上形成大吨位生产的路线主要有三条：①齐格勒合成醇， ②羰基合成醇， ③正构烷烃氧化制仲醇。  以石油为原料时，只能制得饱和脂肪醇，当要制备不饱和脂肪醇时，则天然油脂将是唯一的原料来源。  天然醇也叫还原醇，由油脂或脂肪酸还原所得。现在从天然资源生产脂肪醇最好的方法是酯交换法。  **B脂肪酸：**  脂肪酸也是合成表面活性剂的主要原料，其中以C12～C18的脂肪酸最为重要。脂肪酸可由天然油脂制取，也可由石蜡氧化等工艺来合成。合成脂肪酸的特征是含有奇碳脂肪酸和支链脂肪酸，但无不饱和脂肪酸。  **3.3.2 阴离子表面活性剂 （结构式反应式略）**  阴离子表面活性剂中亲水基的引入方法有两种：直接连接法和间接连接法。所谓直接连接就是用亲油基物料与无机试剂直接反应，按引入亲水基不同，又可分为皂化、磺化、硫酸酯化和磷酸酯化等。所谓间接连接就是利用两个以上的多功能、高反应性化合物使亲油基与亲水基相连接，如以含活性基的不饱和物、卤素、环状化合物、多元醇和二胺等作为主要连接剂所合成的表面活性剂。  **⑴ 烷基苯磺酸盐**  烷基苯磺酸盐的生产量仅次于肥皂，在合成表面活性剂中占第一位。是由碳链为C10~C14，平均碳原子数为12的石油正构烷烃或烯烃进行齐聚，—生成四聚丙烯，与苯缩合得到支链十二烷基苯，再进行磺化、碱中和而得。  四聚丙烯并非一种单一化合物，而是双键位置任意分布鬲度支链化的十二烯混合物，故而上述TPS结构只是其中的一种。它具有良好的发泡及洗涤功能，又由石油化工提供充足原料，因此发展迅速，但由于其泡沫的存在严重地污染水质，而且它的生化降解性很差，后被带直链的十二烷基苯磺酸盐(LAS)所取代。  **⑵脂肪醇硫酸盐（FAS）**  又叫烷基硫酸盐。这类活性剂中最重要的品种是基于椰子油的C12~C14和基于牛油的C16~C18烷基硫酸盐，如十二烷基硫酸盐（月桂醇硫酸盐）。它们的抗硬水性较好，但耐水解能力较差，尤其在酸性介质中，易水解成脂肪醇与硫酸盐。  工业上，FAS 通常用氯磺酸或三氧化硫将脂肪醇进行酯化，得到的脂肪醇硫酸单酯进一步用氢氧化钠、氨或醇胺中和而成。  FAS的主要用途是配制液状洗涤剂、餐具洗涤剂、各种香波、牙膏、纺织用润湿和洗净剂以及化学工业中的乳化聚合。此外，粉状的FAS可用于配制粉状清洗剂、农药用润湿粉剂。  **(3)酯及酰胺的磺酸盐**  最常见最重要的为 丁二酸双酯磺酸盐和N-油酰，N-甲基牛磺酸盐两大类。两者都是较重要的纺织印染助剂。  将顺丁烯二酐和仲辛醇在甲苯磺酸催化剂存在下，在140℃反应，生成顺丁烯异辛酯，再用焦亚硫酸钠发生双健加成而进行磺化。得渗透剂T，它的渗透性快速均匀，润湿性、乳化性、起泡性也均良好，是一个高效渗透剂，用来处理棉、麻、粘胶及混纺制品，还可用作农药乳化剂。由于分子内具有酯键，故不耐强酸强碱。  **(4)羧酸盐型阴离子表面活性剂**  硬脂酸钠，别名硬蜡酸钠，又称十八酸钠，化学简式为C17H35COONa。  硬脂酸钠在水中溶解后，溶液呈碱性，pH值一般大于&5，因此对人体皮肤有较强的脱脂作用和一定的刺激性。硬脂酸钠的最主要应用是制造皂类洗涤剂。脂肪酸钠皂体坚硬，在块状皂中兼具赋形剂与活性剂的双重作用。  硬脂酸钠的制备方法主要有以下两种。  A油脂水解皂化法  该法以含硬脂酸钠较多的牛、羊油等为原料，通过氢氧化钠水解皂化，制备硬脂酸钠与其他脂肪酸钠的混合物，直接使用或经精制分离制得纯品．  B硬脂酸直接中和法  以硬脂酸为原料，用氢氧化钠或碳酸钠直接中和即可制得硬脂酸钠。  **(5)磷酸酯型阴离子表面活性剂**  磷酸酯阴离子表面活性剂具有优良的抗静电性、乳化性、润滑、洗净和耐酸碱等特性，是一类性能优良的表面活性剂。具有代表性的磷酸酯表面活性剂为烷基聚氧乙烯醚磷酸酯盐。  **3.3.3 阳离子表面活性剂**  阳离子表面活性剂和其他表面活性剂一样，也是由亲水基和疏水基所组成的。亲水基主要为碱性氨原子，也有磷、硫、碘等原子。含氮阳离子型表面活性剂主要分为胺盐及季铵盐类。胺盐为弱碱性的盐，对pH较为敏感，处在酸性条件下，形成可溶于水的胺盐，碱性条件则游离出胺。胺盐常指伯、仲、叔胺的盐，它们可由相应的胺用盐酸、醋酸等中和得到。  季铵盐和一般胺盐的区别在于，它是强碱，无论在酸性或碱性溶液中均能溶解，并解离为带正电荷的脂肪链阳离子。因而阳离子表面活性剂中，季铵盐占有重要的地位。  阳离子表面活性剂的制备一般是用酸类中和高烷基胺类方法。  **3.3.3.1脂肪胺盐**  用盐酸或其他酸中和烷基伯胺、仲胺和叔胺得到的产物为脂肪胺盐。其憎水基大都是C12~C18的烷基。由于高级胺价值昂贵，一般采用低级胺，利用硬脂酸、油酸等与低级胺反应，即可获得各种性能良好的阳离子表面活性剂，作为织物的柔软整理剂用。  **3.3.3.2乙醇胺盐**  a.卤代烷与单乙醇胺或二乙醇胺反应  b．脂肪胺与氯乙醇反应：  c．脂肪醇与环氧化物反应  **3.3.3.3聚乙烯多胺盐**  脂肪胺与丙烯腈反应生成N—丙腈基烷胺，然后加氢使腈基还原，得到N-烷基丙二胺：  卤代烷与乙二胺、二乙三胺、三乙四胺反应可得到N-烷基多胺：  **3.3.3.4季铵盐型表面活性剂**  季铵盐与伯胺、仲胺、叔胺的盐不同。胺盐遇碱会生成不溶于水的胺，而季铵盐与碱作用，能生成一个溶于水的季铵碱和季铵盐的混合物：  季铵盐的品种很多，合成的方法也较多。通常最简单的方法为叔胺与烷基化剂反应。季铵化的烷基化剂有卤代烷、硫酸烷基酯和氯化苄等。例如；  1)烷基三甲基季胺盐  高级脂肪胺中加入氢氧化钠，在加压条件下和氯甲烷反应，先生成叔胺，然后生成季胺盐。  2)烷基二甲基苄基氯化氨盐  以烷基二甲基叔胺为原料，以氯化苄为烷化剂，可制成杀菌力特强的季胺盐，烷基以C12左右为最适宜。  它为杀菌消毒剂，也可用作腈纶纤维阳离子染料染色时的缓染剂，同时具有柔软及抗静电作用，还可作为石油工业装置中的水质稳定剂  3) 硫酸烷基酯类  4)吡啶盐类  **3.3.3.5 胺氧化物**  有叔胺经双氧水氧化而成。    胺氧化物发泡能力强，不刺激皮肤，主要用作餐具液状洗涤剂及洗发香波用。  **3.3.4 非离子型表面活性剂**  非离子型表面活性剂在水溶液中不电离，其亲水基主要是由具有一定数量的含氧基团(一般为醚基和羟基)构成，正是这一点决定了非离子型表面活性剂在某些方面比离子型表面活性剂更优越。  聚氧乙烯醚链与羟基链中的氧原子与羟基都有可能与水分子形成氢键，氢键的结合是不牢固的，如升高温度、氢键断裂、水分子脱落、则亲水性减弱，而变成不溶于水，透明溶液变成混浊乳状液。一定浓度的非离子表面活性剂的水溶液在加热情况下，由清晰变为混浊时的温度称为浊点。聚氧乙烯醚链越长，浊点也就越高。  现在常用的非离子型表面活性剂主要有聚氧乙烯醚型表面活性剂与多元醇型表面活性剂，其中聚氧乙烯醚型表面活性剂大多溶于水，主要用作洗涤、匀染及乳化剂。多元醇型表面活性剂大多不溶于水，主要用作纤维柔软剂及乳化剂。  **3.3.4.1聚氧乙烯型非离子表面活性剂**  它是以含有羟基、羧基、氨基和酰氨基等基团中的活泼氢原子的憎水性原料和环氧乙烷进行加成反应而制得.   1. 脂肪醇聚氧乙烯醚类(AEO) 常用的脂肪醇为月桂醇、油醇及十八醇等。   加入环氧乙烷数n为6时，产品即具有水溶性。加入的，数越多则水溶性越大。n值不同其性能也不同。  (2)烷基苯酚聚氧乙烯醚类  烷基酚和环氧乙烷反应制得烷基苯酚聚氧乙烯醚类表面活性剂，其方法和脂  肪醇聚氧乙烯醚类的合成方法相同。  烷基苯酚聚氧乙烯醚商品名为乳化剂OP系列产品，随n不同而不同。由于苯酚  的酸度比脂肪醇高，故而生成加成物的速度快，在最终产品中不含有游离苯酚，乳化剂OP用途较广，可作为金属表面清洗剂、农药用乳化剂、印染工业中乳化剂、润湿剂等。  **3·3·4·2 多元醇型非离子表面活性剂**  多元醇型非离子表面活性剂是指在甘油、季戊四醇等多元分子上附有高级脂肪酸类的憎水基，借以形成在憎水基上有多个羟基的结构。  除OH外还有—NH或—NH基的氨基醇类(如二乙醇胺)及带—CH0基的糖类(如葡萄糖)等与憎水基作用也能制得非离子表面活性剂，这些也统称为多元醇型非离子表面活性剂。  烷基糖苷(APG)  用葡萄糖和脂肪醇合成的烷基糖苷(简称APG)，是指复杂糖苷化合物中糖单元≥2的糖苷，统称为烷基多糖苷(或烷基多苷)。（结构式略）  一般情况下，烷基多苷的聚合度，n在1.1~3的范围内，R为C8～C16的烷基。  APG常温下呈白色固体粉末或淡黄色油状液体，在水中溶解度大，较难溶于常用的有机溶剂。由于APG的亲水性来自糖上的多个羟基与水形成的氢键，而与醇醚不同，因此它不存在“浊点”，在酸或碱性溶液中均呈现优良的相容性和稳定性。因为APG兼具非离子与阴离子表面活性剂的许多优点，不仅表面张力低、活性高、去污力强、泡沫丰富细腻而稳定，而且对皮肤无刺激、生物降解性好、无毒、相容性好、对环境无污染等。  **3·3·4·3 聚醚型非离子表面活性剂**  在非离子表面活性剂中已开发用环氧丙烷部分地代替环氧乙烷的品种，以引入聚氧丙烯基—CH(CH3)CH2O—。  环氧丙烷上带有的甲基会给予聚醚产物以憎水性，故其憎水基被夹在中间，两边为可以变换的亲水基。分子中聚氧乙烯基部分是亲水基，聚氧丙烯基部分是疏水基。聚醚类表面活性剂完全不用油脂及芳香族化合物而制备表面活性剂，因此是一个新发展，可作为乳化剂、凝聚剂、分散剂、或其他助剂使用。  **3·3·5·两性表面活性剂**  两性表面活性剂是指同时具有两种离子性质的表面活性剂。它们可以由阴离子和阳离子组成，也可以由阴离子和非离子或阳离子和非离子组成，但通常所说的两性表面活性剂系指前者。大多数情况下阳离子部分由胺盐或季胺盐作为亲水基。如按阴离子部分来分，可分为羧酸盐型和磺酸盐型，其中以前者为主，其阴离子部分是羧酸基，由胺盐构成阳离子部分叫氨基酸型两性表面活性剂；由季胺盐构成阳离子部分叫甜菜碱型两性表面活性剂。  **3·3·5·1 氨基酸型两性表面活性剂**  一般以高级脂肪胺(C12~C18)与丙烯酸甲酯反应，生成烷氨基丙酸甲酯，加碱皂化则得两性表面活性剂。  也可用高级脂肪胺与丙烯腈作用而生成氨基丙酸型两性表面活性剂  氨基酸型两性表面活性剂洗涤性能良好，可作洗涤剂使用。  **3.3.5.2 甜菜碱型两性表面活性剂**  它是由季胺盐型阳离子部分和羧酸盐型阴离子部分所构成，其性能较氨基酸型两性表面活性剂为优良，它的制备方法一般由脂肪叔胺与氯乙酸钠反应而成。  它们可作为润湿剂、洗涤剂、抗静电剂使用。  **3.3.5.3 咪唑啉系两性表面活性剂**  咪唑啉型两性表面活性剂是近年来新开发的品种，属于改良型和平衡型的两性表面活性剂，由于其特殊的结构组成而具有独特的性质。  咪唑啉型两性表面活性剂最突出的优点是具有极好的生物降解性能，而且能迅速完全地降解。除此以外，它对皮肤和眼睛的刺激性极小，发泡性很好。因此在化妆品助剂、香波、纺织助剂等方面应用较多，在石油、冶金、煤炭等工业中可作为金属缓蚀剂、清洗剂及破乳剂等使用。  咪唑啉型两性表面活性剂的品种较多，主要分为：羧酸衍生物、硫酸酯衍生物、碳酸衍生物、磷酸酯衍生物等。  (1)羧酸型咪唑啉两性表面活性剂  这类两性表面活性剂具有良好的发泡性、洗涤性，除此以外还可作为抗静电剂、柔软剂等使用。  (2)咪唑啉硫酸酯型两性表面活性剂  该类化合物可由l-(β羟乙基)-2-垸基咪唑啉衍生物与氯磺酸作用得到。  **3.4 表面活性剂的应用**  **3.4.1润湿和渗透作用**  固体表面和液体接触时，原来的固—气界面消失，形成新的固-液界面，这种现象称润湿。使某物体润湿或加速润湿的表面活性剂称为润湿剂。  润湿及渗透作用本质上来说是水溶液表面张力下降的结果。  以接触角表示润湿性时通常将θ=90º定为润湿与否的标准。θ>90º叫做不润湿，θ<90º叫做润湿。θ越小润湿性越好，接触角小于零或不存在则叫做铺展。水与玻璃的接触角接近于零，而与石蜡的接触角约为110º。接触角小的固体易被液体润湿，反之，接触角大的固体则不易被液体润湿。因此，接触角的大小可作为润湿的直观尺度。  一般用作润湿剂的表面活性剂，可以具有几千短链疏水基或带支链的疏水基，亲水基可在疏水基中间，亲水基处在直链上时，则亲水基位置越靠近直链中部的润湿作用越大。苯环上有烷基和亲水基时，润湿作用邻位的比对位的大。对于萘衍生物，在萘环上的烷基的碳原子数为2—3时，适宜作润湿剂。  **3.4.2 乳化作用**  两种互不混溶的液体，一种以微粒状态分散于另一种中则形成的体系称为乳液或乳浊液，其过程如图所示。使不能混合的两液相的一相在另一相中分散时，由于两液相的界面面积增大，引起了体系热力学不稳定。为使乳状液稳定需要加入第三组分——乳化剂。  乳状液中以液滴存在的那一相称为分散相(或内相、不连续相)，连成一片的另一相叫分散介质(或外相、连续相)。常见的乳状液，一相是水或水溶液，另一相是与水不相混溶的有机物，如油脂、蜡等。水和油形成的乳状液，根据其分散情形可分为两种：  a．油分散在水中形成水包油型(O／W)乳状液；  b．水分散在油中形成油包水型(W／O)乳状液。  **3.4.3分散作用**  能使固体微粒(0.1至数十微米)均匀地分散在另一液体中的物质称为分散剂，如颜料分散在涂料、印刷油墨中。分散剂在分散过程中起到了促进磨碎、润湿及防止凝聚作用。分散剂被吸附于固体微粒表面，降低了表面张力并向微粒间隙或裂纹渗透，防止它们再结合，降低研磨能和研磨时间。其次润湿对分散又是必需条件由于分散剂被吸附于固体微粒上改进了它和分散介质的润湿，从而促进了分散作用。但由于布朗运动或搅拌作用，微粒又会凝聚。  分散剂的存在使微粒外层又包了一层亲水性分散剂分子的吸附膜而不再凝聚，保持了整个分散过程的正常进行及稳定。这就是微粒的分散机理。  **3.4.4 起泡和消泡作用**  泡沫生成的原理 对表面活性剂溶液进行机械搅拌，使空气进入溶液中，从而被周围的溶液包围形成气泡，即液体薄膜包围着气体，这就是泡，疏水基伸向气泡的内部，亲水基向着液相的吸附膜。形成的泡由于溶液的浮力而上升到溶液的表面，最终逸出液面形成双分子薄膜，如图所示。在形成泡沫的双分子膜之间含有大量表面活性剂溶液。  **3.4.5 增溶作用**  表面活性剂在水溶液中形成胶束后具有能使不溶或微溶于水的有机物的溶解度显著增大的能力，且此时溶液呈透明状，胶束的这种作用称为增溶。能产生增溶作用的表面活性剂叫做增溶剂，被增溶的有机物称为被增溶物。  **3.4.6 洗涤作用**  洗涤去污作用是表面括性剂降低了表面张力而产生的润湿、渗透、乳化、分散、增溶等多种作用综合的结果。被沾污物放入洗涤剂溶液中，先充分润湿、渗透，溶液进入被沾污物内部，使污垢容易脱落，然后洗涤剂把脱落下来的污垢进行乳化，分散于溶液中，经清水反复漂洗从而达到洗涤效果。  下图为描述一个典型的由织物表面洗去油垢的洗涤过程。（图略）  **3.4.7 浮选**  首先是采用能产生大量气泡的表面活性剂——气泡剂。当在水中通人空气或由于水的搅动引起空气进入水中时，表面活性剂的疏水端在气-液界面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(一般都是阳离子表面活性剂，也包括脂肪胺)吸附在固体矿粉的表面。这种吸附随矿物性质的不同而有一定的选择性，其基本原理是利用晶体表面的晶格缺陷，而向外的疏水端部分地插入气泡内，这样在浮选过程中气泡就可能把指定的矿粉带走，达到选矿的目的。  **3.5表面活性剂的化学结构与性质的关系**  **3.5.1 亲水基与性质的关系**  HLB值与性能间的关系只是当不知用何种表面活性剂时，可以帮助我们思考，而对具体如何选择何种表面活性剂，则尚需通过实验来解决。  非离子型表面活性剂的浊点也是表示其亲水性的重要数据。当憎水基原料相同时，其环氧乙烷加成的n数越大，其亲水性越大，浊点也随之上升。相反，不同憎水基的相同环氧乙烷分子数加成物，憎水基中碳原子数越多(憎水性越大)其浊点越低。  **表面活性剂憎水基种类与其性质间关系**  表面活性剂的憎水基一般为长条状碳氢链，但按实际应用又可分成以下几类：  (1)脂肪族烃基 如十二烷基(月桂基)、十六烷基、十八烯基(油基)等。  (2)芳香族烃基 如萘基、苯基、苯酚基等。  (3)脂肪烃芳香烃基 如十二烷基苯基、二丁基萘基、辛基苯酚基等。  (4)环烃基 主要是环烷酸皂类中的环烷烃基，松香酸皂中的烃基也属此类。 ．  (5)憎水基中含有弱亲水基 如蓖麻油酸(含一OH基)、油酸丁酯(含一COO一基)、聚氧丙烯及聚氧丁烯(含醚键一O一)等。  按经验可将憎水性强弱排列如下：  脂肪族烷烃基≥环烷烃基>脂肪族烯烃基>脂肪基芳香烃基>芳香烃基>带弱亲水基的烃基  **3.5.2 表面活性剂的分子结构与性质的关系**  **3.5.2.1 表面活性剂亲水基的相对位置与性能**  一般情况是：亲水基在分子中间(亲油基链中间)者，比在末端的润湿性能强，亲水基位置在憎水基末端的，比靠近中间的去污力要好。  对于有苯环的表面活性剂，亲水基在苯环上的位置对其表面活性的影响也有相似规律。  **3.5.2.2 憎水基结构中支链的影响**  如表面活性剂的种类相同，分子大小相同，则具有侧链结构的表面活性剂的润湿、渗透性能较好。  **3.5.3 分子量的影响**  当表面活性剂的HLB值相同，憎水基和亲水基种类也相同时则分子量就成为影响其性质的主要因素。  分子量小的渗透力好，而分子量大的则去污、乳化、分散力好。  **三、总结与巩固**  与同学们一起回顾两节课的内容，提出思考。 |
|  | **作业：**   * 1.习题册上的练习 * 2.一种洗涤剂的配制一般需要要哪些物质？ |
| 教学后记 | 表面活性剂是一类重要的精细化学品，应用很广。所以本章在教材的基础上增加了部分内容。对于四大类表面活性的结构比较易于分辨，但对于其合成过程和结构与表面活性的关系较难于掌握，应当重点掌握有代表性的合成路线和结构与表面活性关系的普遍规律。 |

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 章节 | 第四章 合成材料助剂 | 课时 | 6 |
| 教  学  目  的 | 1 了解合成助剂的种类  2 掌握几类合成助剂的主要产品及性能  3 掌握主要产品的生产工艺 | | |
| 教  学  重  点 | 增塑剂、抗氧化剂、发泡剂、阻燃剂等助剂的分类，主要产品及性能 | | |
| 教  学  难  点 | 合成助剂的性能及作用机理 | | |
| 相关素材（参考资料、指导学生阅读材料等）：  1.闫鹏飞,郝文辉，高婷编 《精细化学品化学》,化学工业出版社,2004年7月.北京  2. 李和平, 葛虹主编 《精细化工工艺学》 科学出版社（2002）北京  3. [赵德丰](javascript:LinkSearch('AUTHOR','赵德丰'))，[程侣柏](javascript:LinkSearch('AUTHOR','程侣柏'))，[姚蒙正](javascript:LinkSearch('AUTHOR','姚蒙正'))编 《精细化学品合成化学与应用》化学工业出版社（2001）北京  4. http://www.finechem.com.cn 中国精细化工网 | | | |

|  |  |
| --- | --- |
|  | **教师授课思路、设问及讲解要点** |
|  | 1. **引言**   在工业生产中我们会在生产过程中，或者在产品配方里添加一些成分，这些成分能够使生产更加安全，产品品质更加优异，产品的使用寿命和安全性大大提高，从而使产品更具市场竞争力，会带来更高的经济效益。 |
| 教  学  过  程  教  学  过  程  教  学  过  程  教  学  过  程  教  学  过  程  教  学  过  程  教  学  过  程 | **二、教学内容正文（含讲课内容、提问设计、课堂练习等）**  4.1 概论  助剂的定义和类别  助剂在合成材料加工中的作用  助剂在应用中需注意的问题  发展概况  4.1.1 助剂的定义和类别  在工业生产中，为改善生产过程、提高产品质量和产量，或者为赋予产品某种特有的应用性能所添加的辅助化学品，这种辅助的化学品就称之为助剂。大部分的助剂是在加工过程中添加于材料或产品中，因此，助剂也常常称作“添加剂” 或 “ 配合剂” 。  合成材料助剂按照其功能分类大致可归纳6种  1、抗老化作用的稳定化助剂：包括抗氧剂、光稳定剂、热稳定剂、防霉剂等。  2、改善机械性能的助剂:合成材料的机械性能包括抗张强度、硬度、刚性、热变形、冲击强度等。这类助剂有交联剂、硫化剂、硫化促进剂、硫化活性剂、防焦剂、抗冲击剂、填充剂和偶联剂等。  3、改善加工性能的助剂 这一类助剂有润滑剂、脱模剂、软化剂、塑解剂、增稠剂、触变剂等。  4、 柔软化和轻质化的助剂  在塑料加工时，大量需要添加增塑剂以增加塑料的可塑性和柔软性，在生产泡沫塑料和海绵橡胶时要添加发泡剂。  5、 改进表面性能和外观的助剂  这类助剂主要有抗静电剂、防雾剂、着色剂、柔软剂、硬挺剂、荧光增白剂，都能使表面性能或外观改善。  6、阻燃添加剂  含有一定量阻燃剂的塑料在火焰中能缓慢燃烧，而脱离火源则立即熄灭。  4.1.2 助剂在合成材料加工过程中的应用  助剂不仅在加工过程中可以改善聚合物的工艺性能，影响加工条件，提高加工效率；并且可以改进产品的性能，提高使用价值和寿命。  助剂和聚合物使相互依存，只有具备适当的助剂和加工技术条件下，聚合物的研究才能得到广泛的应用  4.1.3 助剂在应用中需注意的问题  1、助剂与聚合物的配伍性  助剂与聚合物的配伍性，实际上是指聚合物和助剂之间的相容性和稳定性的相互影响。  2、助剂的耐久性  助剂的损失主要是三种途径：挥发、抽出和迁移。挥发性大小取决于助剂本身的结构，抽出性与助剂在不同的介质中的溶解度直接相关，迁移是指助剂由制品中间临近物品的转移、其可能性大小与助剂在不同聚合物中的溶解度有关。  3、助剂对加工条件的适应性  由于加工成型的方法不同，所需要的助剂也可能不同。  4、助剂必须适应产品的最终用途  助剂的毒性问题已经引起广泛的注意。食品和药物包装材料、饮用水管、医疗器械等高分子材料的制品，其卫生性主要取决于所使用的添加剂 。  5、助剂配合中的协同作用和相抗作用  如选配得当，则相互增效，且可减少添加剂的总用量。  4.1.4 助剂的发展概况  助剂工业是一个新的化工行业，早期的助剂生产主要服务于橡胶工业。二次世界大战后，随着石油化工的发展，国外的助剂行业得到很大的提高。目前国际上主要的橡胶助剂。  生产企业有美国的富莱克斯和科聚亚公司(原康普顿公司) 、德国的朗盛公司及捷克的爱格富集团,这4 家公司拥有全球约65 %的橡胶助剂市场。  我国助剂生产是解放初期才开始，最初只生产少数几种橡胶防老剂和促进剂。20世纪70年代以后，我国的助剂生产已具有一定的规模，主要的几种助剂的生产能力和实际产量有了很大的增长，品种、质量和技术水平也有发展和提高，助剂新品种的研制也取得了不少成绩。  我国塑料助剂的生产情况：2005 年我国塑料助剂生产能力约为180 万t 左右, 产量约为120 万t 左右, 2005 年国内塑料助剂生产厂家的产品价值约为25 亿美元左右。  我国橡胶助剂的生产情况：2005 年国内掀起了橡胶助剂建设高潮,许多新建装置在2006 年下半年至2007 年上半年投产。2007 年我国橡胶助剂生产能力和产量快速增长,市场需求也保持同步增长。  国外助剂生产和研究的主要发展动向：  （1）大吨位的品种趋于大型化和集中生产  （2） 品种构成发生重大变化，低毒和高效能的 品种所占的比重逐步增大。  （3）阻燃剂和填充剂迅速发展  （4）几种活跃的研究领域：主要有研究领域有稳定化的助剂、阻燃剂、偶联剂、硫化体系的助剂、轮胎骨架材料的黏合剂和稳定剂、加工性能的改进剂、聚合物作为助剂的应用  4.2 增塑剂  4.2.1概述  增塑剂的定义：凡是加到聚合物体系中，能使聚合物体系增加塑性的物质称为增塑剂  增塑剂的分类：相容性的差异：主增塑剂和辅助增塑剂；凡是能和树脂充分相容的增塑剂称为主增塑剂,或称溶剂型增塑剂，可以单独使用。辅助增塑剂不能单独使用。  作用方式：内增塑剂和外增塑剂；内增塑剂实际上是聚合物分子的一部分。  分子量的大小：单体型和聚合物型  应用特性：通用增塑剂和特殊型；通用型的有邻苯二甲酸酯类。  根据物状可分为液体增塑剂和固体增塑剂。  按增塑剂化学结构分类是常用的分类方法。  4.2.2增塑机理  增塑剂的主要作用是削弱聚合物分子之间的次价健，即范德华力，从而增加了聚合物分子链的移动性，降低了聚合物分子链的结晶性，即增加了聚合物的塑性，表现为聚合物的硬度、模量、软化温度和玻璃化温度下降，而伸长率、曲挠性和柔韧性提高。  作用机理是当增塑剂添加到聚合物中，或增塑剂分子插入到聚合物分子链之间，消弱聚合物分子链间的引力，结果增加了聚合物分子的移动性，降低了聚合物分子链的结晶度，从而使聚合物的塑性增加。所以聚合物分子链的作用力和结晶性实际上是对抗塑化的主要因素。  4.3发泡剂  4.3．1.发泡剂的概念  4.3.1.1定义：发泡剂是一类能使处于一定粘稠范围内的液态或塑性状态的橡胶、塑料形成微孔结构的物质，它们可能是固体、液体、气体。  4.3.1.2 分类：  化学发泡剂是那些经加热分解后能释放出二氧化碳和氮气等气体，并在聚合物组成中形成细孔的化合物；  物理发泡剂就是泡沫细孔是通过某一种物质的物理形态的变化，即通过压缩气体的膨胀、液体的挥发或固体的溶解而形成的；  4.3.2.泡沫塑料的成型和定型原理  4.3.2.1泡沫塑料的定义  是以树脂为基本组分而内部具有无数微孔性气体的塑料制品，又称为多孔性塑料或微孔塑料。  4.3.2.2泡沫塑料的特点  质轻、比强度高、热导率低、吸湿性低(闭孔泡沫)、弹性好、绝热；吸音性能强；提高减振性。  4.3.2.3泡沫塑料的分类  （1）按原料分类：把热固性和热塑性树脂制成的泡沫塑料分为聚氨酯、聚苯乙烯、聚乙烯、聚丙烯、聚氯乙烯等泡沫塑料。  (2)按泡沫体的软硬程度分类：可以分为硬质泡沫塑料、软质泡沫塑料和半硬质泡沫塑料三种  (3)按泡沫塑料的结构：可以分为开孔泡沫塑料和闭孔泡沫塑料两种。  (4)按泡沫体的密度：可以分为低发泡泡沫、中发泡泡沫和高发泡泡沫。  2.5泡沫塑料成型原理  (1）气泡核的形成： 气泡核是指原始微泡，也就是气体分子最初聚集的地方，塑料发泡过程的初始阶段是在塑料熔体或溶液中形成大量微小气泡核，然后使气泡核膨胀成为泡沫体。  (2)气泡的膨胀：气泡形成之后，气泡内气体压力与其半径成反比，气泡越小，内部压力就越高。  (3)气泡的稳定和固化  .影响气泡膨胀的因素  4.3.3.1 气泡的膨胀的定义： 泡形成之后，随着溶解气体的增加、温度的升高、气体的受热膨胀以及气泡的合并，促使气泡不断的增长，同时成核作用大大增加了气泡的数量，再加上气泡膨胀，使气泡的孔径不断增大。  4.3.3.2膨胀系数：泡沫膨胀系数是指泡沫体积与产生泡沫的液体体积之比。泡沫膨胀系数越大，表明泡沫质量越高，发泡剂的气泡能力越强。  4.3.3.3影响因素  4.3.3.3.1粘弹性：塑料对应力的响应兼有弹性固体和粘性流体的双重特性称粘弹性。发泡过程不同阶段中，为了保证气泡的稳定增长，熔体的瞬时拉伸粘度因随时间的增加而增加，这种在一定的应变速率下，熔体拉伸粘度随时间增加而增加的现象称为“应变硬化”现象。  4.3.3.3.2温度：熔体的粘度受温度的影响非常大，一般而言，假塑性流体的粘度随温度的增加而下降。不同分子结构的聚合物发生粘度随温度下降的区间范围不同。  4.3.3.3气体扩散系数：除了气体的溶解度外，气体的扩散系数也是一个非常重要的参数，扩散速率随扩散系数的增加而增加。  且控制温度，可以控制气体在熔体中的扩散速率。泡体的膨胀系数除了受气体 扩散速度 控制外, 还 受泡体材 料的物性参 数和流变 性能的影 响。 因此要 得到高发泡倍数的泡体, 材料要有适 宜的粘弹性, 足 够的拉伸 强度, 膨 胀速度要 与材料的 松驰速 度相适 应。  4.3.4.气泡的稳定和固化过程  4.3.4.1气泡的稳定性：主要指气泡的持久性，常用气泡寿命和气泡半衰期衡量其稳定性。  4.3.4.2气泡衰变机理：气泡具有非常大的气液界面面积，因此其表面自由能比较大，自由能具有自发减少的趋势，气液界面也会趋于减小，所以气泡是热力学不稳定体系，会很快发生衰变。  4.3.4.3气泡的固化：提高熔体的粘弹性，使气泡壁具有足够的强度，不易破裂。配方中加入表面活性剂以利于形成微小的气泡从而减少气体的扩散作用来促使气泡的稳定。也可以通过物料的冷却或增加聚合物的交联作用来提高聚合物的熔体粘度，以达到稳定气泡的目的。  4.3.4.4影响气泡稳定性的因素  4.3.4.4.1气泡表面粘度  气泡表面粘度增加，气泡的稳定性增加。  在重力作用下，液体从气泡壁上流下，使气泡壁变薄，容易破裂。表面粘度增加可部分一直液体从气泡壁上流下，气泡稳定性增加。同时低会发现组分也有利于气泡的稳定。  快速气泡成核以降低泡孔尺寸，提高泡孔密度  4.3.4.4.2液膜弹性  液膜具有变薄后恢复厚度的能力的性质，好像液膜具有一定的弹性，也叫自身修复作用。  4.3.5发泡剂的分类  4.3. 5.1物理发泡剂  物理发泡剂在使用过程中不发生化学变化，所以只能依靠其物理状态的变化来达到发泡的目的。早期常用的物理发泡剂主要是压缩气体与挥发性的液体，还有可溶性固体。  发泡效率计算式：  4.3.5.2常用物理发泡剂  常用的低沸点脂肪烃，一般为C5~C7的各种异构体的脂肪烃，虽价廉、低毒，却易燃易爆，这就限制了它的广泛的使用。  卤代脂肪烃价廉、不易燃易爆，但其毒性与热稳定性稍差。  氟代烃几乎具有理想物理发泡剂的各项性能，因此它可以用来制造许多泡沫材料    4.3.5.2化学发泡剂  化学发泡剂必须是一种无机的或有机的热敏性化合物，受热后在一定的温度下会发生热分解而产生一种或几种气体，从而达到发泡的目的。  气体的产生方式一般有两种途径：其一是聚合物链扩展或交联的副产物；其二是通过加入化学发泡剂，产生发泡气体。  如：碳酸氢铵在一定的温度下能分解产生CO2， H2O与氨气。  4.3.5.2.1化学发泡剂两个最重要的技术指标  分解温度决定着一种发泡剂在各种聚合物中的应用条件，即加工时的温度，从而决定了发泡剂的应用范围。（分解温度：必须与聚合物的熔融温度相适应）  发气量是指单位重量的发泡剂所产生的气体的体积，单位为ml/g。它是衡量化学发泡剂发泡效率的指标，发气量高的，发泡剂用量可以相对少些，残渣也较少。  此外，发泡剂的分解热也是影响发泡剂发泡效果的重要因素。发泡剂的分解热一般越小越好，因为分解热大，聚合物的温度梯度就大。  4.3.5.2.2发泡剂性能测定  常用方法有：差热分析法，热失重法等  4.4 阻燃剂  4.4.1阻燃剂：能够赋予易燃聚合物难燃性的功能性助剂。即能够使聚合物在接触火源时燃烧速度大大减慢，离开火源时能很快停止燃烧而熄灭的一类物质。  4.4.2阻燃剂基本要求  不损害聚合物物理性能。  分解温度与聚合物的热分解温度相适宜。  具有持久性。  具有耐候性。  经济。  4.4.3按组成分类：  1. 有机阻燃剂：磷系  磷+氮系  磷+卤素系  氮系  卤素系  其他  2. 无机阻燃剂：硼化合物  三氧化二锑  氢氧化铝  其他  4.4.4按使用方法分类  1添加型阻燃剂：有机阻燃剂  无机阻燃剂  反应型阻燃剂：乙烯基衍生物  含氯化合物  含羟基化合物  含环氧基化合物  4.4.5应用举例  塑料中：  1.卤代烃+氧化锑----聚烯烃  2.含卤磷酸酯、有机溴化物----聚苯乙烯与ABS树脂  3.反应型阻燃剂----聚酯  4.三氧化二锑+氯化石蜡----聚氯乙烯  纤维中：  添加型：含磷、含溴有机物；聚合物和低聚物；  反应型：含阻燃元素的二元酸、二元酸酯或二元醇。  4.4.6阻燃剂作用机理  4.4.6.1化学法  1.可燃性的高分子变性  通过阻燃剂参与聚合反应使本来有可燃性的高分子变成不可燃的（或是可燃性极差的）高分子。主要手段是交联、接枝和大分子量化。  2.终止自由基链锁反应等途径达到阻燃或减缓燃烧的作用  聚合物燃烧过程中产生的高能量自由基促进气相燃烧反应，阻燃剂通过捕获并消灭这些自由基切断自由基链锁反应就可以控制燃烧进而达到阻燃的目的。  4.4.6.2物理法  1.隔离膜机理  高温下阻燃剂可以在聚合物表面形成一层隔离层使可燃物与空气隔绝从而切断可燃物必须的助燃源（主要指空气中的氧气），这个隔离层同时有可能起到阻止热传递的作用。  形成隔离膜的方式有：  （1）利用阻燃剂热降解产物促进聚合物表面迅速脱水炭化进而形成炭化层。由于单质炭不产生火焰的蒸发燃烧和分解燃烧，因此具有阻燃保护效果；  （2）某些阻燃剂在燃烧温度下分解成不挥发的玻璃状物质包覆在聚合物表面，这种致密的保护层起到了隔离膜的作用。  2.冷却机理  阻燃剂在阻燃过程中发生脱水、相变、分解或其它吸热过程，降低聚合物表面和燃烧区域的温度致使温度下降到聚合物的着火点以下，从而起到阻燃的效果。  稀释机理  一方面，大多数的阻燃剂在燃烧温度下释放出不能燃烧的非助燃性气体冲淡了助燃性气体的浓度到助燃极限以下；另一方面，有的助燃剂添加量极大（达50%以上）这在一定程度上稀释了固体中可燃性物质的浓度从而提高了该物质的阻燃性。  4.4.7阻燃新技术的应用发展  微胶囊化技术  抑烟技术  成炭技术  纳米技术  交联技术  膨胀阻燃技术  增容技术  4.4.8阻燃剂生产工艺举例---十溴二苯醚  生产工艺路线    （1）溶法剂 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。  （2）过量溴化法 即用过量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，即可得到十溴二苯醚。  十溴二苯醚的应用  十溴二苯醚是目前使用最广泛，产量最大的溴系阻燃剂。可用于阻燃剂ABS、PP、PE、热塑性弹性体、环氧树脂、涂料、粘结剂及纺织品。 |
| 教学后记 | 本章内容比较繁杂，要求学生要仔细阅读课本，加深记忆，同时要深刻理解合成助剂在化工生产的重要作用，积极开发符合时代发展潮流，能够赋予产品更优异性能的助剂是目前化工行业发展的重要组成部分。 |

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 章节 | 第五章 食品添加剂（补充） | 课时 | 6 |
| 教  学  目  的 | 了解食品添加剂的分类  掌握常用的几种添加剂的成分、特点、用量限制及应用  了解新型食品添加剂的发展方向 | | |
| 教  学  重  点 | 掌握常用的几种添加剂的成分、特点、用量限制及应用。  明确食品添加剂与食品安全之间的关系 | | |
| 教  学  难  点 | 准确区分同类添加剂之间的性质、应用等方面的不同。 | | |
| 相关素材（参考资料、指导学生阅读材料等）：  1.闫鹏飞,郝文辉，高婷编 《精细化学品化学》,化学工业出版社,2004年7月.北京  2.宋小平, 韩长日主编 《香料与食品添加剂制造技术》 北京：科学技术文献出版社，2000 | | | |

|  |  |
| --- | --- |
| 教  学  过  程  教  学  过  程  教  学  过  程 | **教师授课思路、设问及讲解要点** |
| 1. **引言**   美味的食品是同学们的最爱，食品安全问题是目前人们最关心的问题，同学们认为在安全的食品中，应不应添加食品添加剂？为什么？ |
| **二、教学内容正文（含讲课内容、提问设计、课堂练习等）**  **第一节 5.1概述**  **概念：**  食品添加剂——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或者天然物质。  **分 类**  我国的《食品添加剂使用卫生标准》将食品添加剂分为22类：（略）  **5.2食品保存剂——防腐剂和抗氧化剂**  **5.2.1防腐剂**  防腐剂是为了抑制微生物生长，防止食品腐败变质，延长贮存期和保鲜期的一类添加剂。  常用的食品防腐剂主要有4类:  苯甲酸及其盐类 山梨酸及其盐类 丙酸及其盐类 对羟基苯甲酸酯类   1. **苯甲酸及其钠盐**   苯甲酸又称安息香酸，纯品为白色，具有光泽的鳞片状或针状晶体，微溶于水。在PH值2.5～4之间，对很多微生物都有效。苯甲酸进入人体后，大部分与甘氨酸化合成马尿酸，剩余部分与葡萄糖醛酸化合而解毒，并全部从尿中排出，不在人体内蓄积。  苯甲酸用于酱油、醋、果汁型饮料、果酱最大使用量为1g/kg。苯甲酸钠纯品为白色颗粒或结晶性粉末，易溶于水。用量以苯甲酸计（1g苯甲酸钠相当于0.847g苯甲酸）  **2）丙酸及其盐类**  丙酸CH3CH2COOH是具有类似醋酸刺激酸香的液体，也是国内外允许使用，特别是西方国家早已普遍使用的酸型防腐剂，由于它是人体新陈代谢的正常中间物，故无毒性。主要用于面包及糕点制作。  丙酸盐具有相同的防腐效果，可以是钙盐或钠盐，其作用是通过分解为丙酸而发挥的。丙酸及其盐的最大使用量规定为2.5g/kg。  **3）对羟基苯甲酸及其酯类**  对羟基苯甲酸酯又称尼泊金酯，它是无色结晶或白色结晶粉末，无味，无臭。防腐效果优于苯甲酸及其钠盐，使用量约为苯甲酸钠的1/10，使用范围pH4～8。对羟基苯甲酸酯的毒性低于苯甲酸。主要用于酱油、果酱、清凉饮料等。缺点是水溶性较差，同时价格也较高。  **天然防腐剂的发展**  天然防腐剂具有抗菌性强、安全无毒、水溶性好，热稳定性好、作用范围广等合成防腐剂无法比拟的优点。因此近年来，天然防腐剂的研究和开发利用成了食品工业的一个热点。  主要品种：  那他霉素、葡萄糖氧化酶、鱼精蛋白、溶菌酶、聚赖氨酸、壳聚糖、果胶分解物、蜂胶等。  **5.2.2抗氧化剂**  抗氧化剂是重要的一类食品添加剂，它可防止食品成分氧化变质和腐败，提高食品的稳定性和贮存期。抗氧化剂主要用于防止油脂及富脂食品的氧化酸败，防止食品褪色、褐变、维生素被破坏。  **使用范围**：食用油脂、富脂饼干、早餐谷物、汤粉、速煮面、冷冻或干制鱼贝类。  **分类：**  抗氧化剂按其溶解性可分为： 油溶性抗氧化剂 水溶性抗氧化剂  按其来源可分为：天然抗氧化剂 合成抗氧化剂  **油溶性合成抗氧化剂** 1.丁基羟基茴香醚（BHA）  丁基羟基茴香醚是白色或微黄色蜡状固体，稍带刺激性气味。除抗氧化作用外，它还有较强的抗菌作用。BHA是世界各国广泛使用的油溶性抗氧化剂，油脂中含0.1～0.2g/kg的BHA就可达到很好的效果。  用于食用油脂、油炸食品、干鱼制品、饼干、方便面、罐头、腌制肉制品及早餐谷类食品，最大使用量为0.2g/kg。  2 .没食子酸丙酯（PG）  没食子酸丙酯又称培酸丙酯，学名是3,4,5-三羟基苯甲酸丙酯。PG是白色至淡褐色或乳白色结晶，无臭，稍有苦味，易溶于乙醇、丙酮、乙醚而难溶于水、氯仿和油脂。它对猪油的抗氧化作用较BHA强，但有着色的缺点，常与其它抗氧化剂并用。PG使用范围同BHA最大使用量为0.1g/kg。  **天然油溶性抗氧化剂**  生育酚、茶多酚、愈创树脂、迷迭香提取物  **茶多酚(TP)**  茶多酚是茶叶中所含的一类多羟基酚类化合物，主要化学成分为儿茶素类化合物，包括儿茶素(EC)、没食子儿茶素(EGC)、儿茶素没食子酸酯(ECG)和没食子儿茶素酸酯(RGCG)4种物质。  茶多酚为淡黄色至茶褐色的水溶液、粉末固体或晶体，纯品为白色无定形粉末，易溶于温水、乙醇、乙酸乙酯。  茶多酚具有抗氧化作用和抗衰老、降血脂等一系列很好的药理功能．抗氧化作用比BHA和VB强，与VB和抗坏血酸并用效果更好。我国规定，可用于油脂、火腿、糕点馅，最大使用量为0.4g/kg，含油脂酱料，最大使用量为0.1g/kg，肉制品和鱼制品，最大使用量为0.3g/kg，油炸食品和方便面，最大使用量为0.2g/kg。  **天然水溶性抗氧化剂**  植酸，天然维生素C  **植酸**  植酸即维生素B族的一种肌醇六磷酸酯。主要用于食品工业抗氧化剂、防腐剂、发酵促进剂和螯合剂等，是一种性能优越的绿色食品添加剂。  植酸为淡黄色或淡褐色黏稠液体。呈强酸性、易溶于水、含水乙醇、丙酮，植酸遇高温分解，有较强的螯合能力。是以米糠、玉米等高等植物为原料，用现代科技手段提纯、浓缩而成。  用于食用油脂、果蔬制品、果蔬汁饮料类及肉制品的抗氧化，最大使用量为0.2g/kg，也可用于对虾的保鲜，残留量20mg/kg。  **5.3乳化剂和增稠剂**  乳化剂和增稠剂都是改善和稳定食品各组分的物理性质或改善食品组织状态的添加剂。它们对食品的“形”和“质”及食品加工工艺性能起着重要作用。  **5.3.1乳化剂**  凡是添加少量即能使互不相溶的液体（如油和水）形成稳定乳浊液的食品添加剂称为乳化剂。主要品种有：山梨醇脂肪酸酯、蔗糖脂肪酸酯、大豆卵磷酯等。  应用范围：面包、糕点、糖果、饮料等食品中  **蔗糖脂肪酸酯**  由蔗糖与脂肪酸反应得到一大类多元醇型非离子乳化剂的总称。是一种性能优良高效而安全的乳化剂，全世界每年用作食品添加剂的大约两千吨左右，蔗糖酯广泛应用在饮料（如豆奶、椰奶、花生奶、杏仁奶等）、冷饮、八宝粥、面包、糖果糕点、方便面等。例如它可给予冰淇淋良好的组织与质地，使冰晶细小，口感细腻、提高膨胀率、增加抗溶性，在温度剧变情况下，能确保冰淇淋长时间保持细腻、润滑的结构。  **5.3.2增稠剂**  增稠剂是一类能提高食品粘度并改变性能的一类食品添加剂。一般属于亲水性高分子化合物，可水化而形成高粘度的均相液，故常称作水溶胶、亲水胶或食用胶。在一定条件下，它们可起到增稠剂、稳定剂、悬浮剂、胶凝剂、成膜剂、充气剂、乳化剂、润滑剂组织改进剂和结构改进剂等的作用。  **目前国内外常用的动物来源增稠剂有：**  明胶、酪蛋白酸钠（又名酪朊酸钠）等  **微生物来源的增稠剂有：**  黄原胶、β-环糊精等。  **常用的植物及海藻来源的增稠剂有：**  阿拉伯胶（又名金合欢胶）、罗望子多糖胶、田菁胶、琼脂（又名琼脂冻粉或洋菜）、海藻酸钠（又名藻朊酸钠或藻酸钠）、海藻酸丙二醇酯、卡拉胶（又名鹿角藻胶、角叉胶）、果胶、麦芽糊精、羧甲基纤维素钠（CMC-Na）、羧甲基淀粉钠（CMS-Na）、淀粉磷酸酯钠和羟丙基淀粉等。  **黄原胶**  是以淀粉为主要原料，经微生物发酵及一系列生化过程，最终得到的一种生物高聚物。其主要成分为葡萄糖、甘露糖、葡萄糖醛酸等。分子量达数百万。  黄原胶是一种安全无毒、无味的新型食品添加剂，它具有优异的增稠、悬浮、乳化、稳定等多种理化功能。是目前国内外微生物多糖产品中最具商业价值，产量最大，市场覆盖面最广的产品。  **果 胶**  果胶是一种广泛存在于植物组织中的多糖物质，其主要成份为半乳糖醛酸，是受FAO/WHO食品添加剂联合委员会推荐，不受添加量限制的公认安全的食品添加剂。果胶在食品中主要起胶凝和增稠稳定的作用。另外果胶能有效地排除人体内汞、砷、钡等重金属，起到排毒作用，同时果胶还具有降低血糖、血脂、减少胆固醇、抗癌、防癌作用。果胶对治疗急慢性胃炎、胃溃疡、十二指肠溃疡有良好的功效。  **5.4 调味剂和香味剂**  调味剂和香味剂是一类对食品的香与味起着重要作用的食品添加剂，其作用主要是增味和调味，以使食品更香甜可口、味道鲜美，增强人们的食欲。  **（1）甜味剂**  甜味剂是以赋予食品甜味为主要目的的食品添加剂。  按其来源可分为天然甜味剂和合成甜味剂两类。  天然甜味剂又分为糖与糖的衍生物、非糖天然甜味剂两类。  人工合成甜味剂主要是一些具有甜味的化学物质，甜度一般比蔗糖高数十倍至数百倍，但不具任何营养价值。  **化学合成甜味剂：**  糖精（邻磺酰苯甲酰亚胺 ）、甜蜜素（环己基氨基磺酸钠）、阿斯巴甜（天门冬酰苯丙氨酸甲酯、甜味素、APM）、安赛蜜等。  **天然甜味剂**  天然甜味剂可分为糖类、糖醇类和非糖类三种。  糖与糖醇类：木糖醇、山梨糖醇、麦芽糖醇  非糖类：甜菊糖、甘草素  **木糖醇**  木糖醇是将木材、玉米芯等材料中的木糖或聚木糖还原后制成的一种糖醇。木糖醇为白色结晶或结晶性粉末，分子式为C5H12O5，具有清凉甜味，甜味度为砂糖的65%～100％，发热量为三千卡，比其他糖醇高，有抑制形成龋齿的菌类变形杆菌活动的功效。木糖醇除具有蔗糖、葡萄糖的共性外，还具有特殊的生化性能，它不需要通过胰岛素，就能透过细胞壁被人体吸收，并有降低血脂、抗酮体等功能。可用于制作饮料、糖果、罐头等食品。  **(2) 酸味剂**  以赋予食品酸味为主要目的的食品添加剂称为酸味剂。  酸味剂主要有  有机酸类：柠檬酸、乳酸、酒石酸、苹果酸、富马酸和己二酸；  无机酸类：食用磷酸、碳酸等。  **(3) 鲜味剂**  鲜味剂或称风味增强剂，是补充或增强食品原有风味的物质。它们不影响任何其他味觉、刺激，而只增强其各自的风味特征，从而改进食品的可口性。它们对各种蔬菜、肉、禽、乳类、水产类乃至酒类都起着良好的增味作用。  **第一代鲜味剂——谷氨酸钠（味精）**  **HOOCCH(NH2)CH2CH2COONa·H2O**  其性状为无色至白色结晶或晶体粉末，无臭，微有甜味或咸味，具有强烈的肉鲜味，易溶于水，微溶于乙醇，不溶于乙醚和丙酮等有机溶剂。  以蛋白质组成成分或游离态广泛存在于植物组织中，100℃下加热3h，分解率为0.3％，120℃失去结晶水，在155～160℃或长时间受热，会失水生成焦谷氨酸钠，鲜味下降。  **第二代鲜味剂——核苷酸类**   * ５’-鸟苷酸二钠、 * ５’-肌苷酸二钠、 * 琥珀酸二钠   肌苷酸钠是用淀粉糖化液经肌苷菌发酵后逐步制得，呈鸡肉鲜味，其增强风味的效率是味精的20倍以上，可添加在酱油、味精之中。  ５’-鸟苷酸钠，呈鲜菇鲜味。分子式：C10H12N5Na2O8P·7H2O；作调味品比肌苷酸钠鲜数倍。鸟苷酸钠和适量味精在一起会发生“协同作用”，可比普通味精鲜100多倍。  **新型鲜味剂**   * 动物蛋白水解物、植物蛋白水解物、酵母抽提物（酵母精）   新型鲜味剂通过生物技术将动植物水解，水解液富含各种氨基酸、短肽、核酸、维生素，可以保有原有的营养，更易为人体所吸收，更具有一定的保健作用。  例如鸡精，除含有鸡肉粉、鸡蛋粉。又 添加了水解蛋白、呈味核酸等。  **5.5香精和香料**  以改善、增加和模仿食品香气与香味为主要目的的食品添加剂称为香味剂，包括食用香料和食用香精。  食用香料是食品添加剂中品种最多的一类。它是具有挥发性的含香物质，可分为天然香料、天然单离香料和人造香料三类。  食用香精品种较多，按剂型可分为液体香精和固体香精。液体香精按溶解性不同又可分为水溶性香精、油溶性香精和乳化香精。  食用香精是由各种食用香料和许可使用的附加物调和而成的能够使食品增香的食品香味剂。  食用香精的调配主要是模仿天然瓜果的香气、食品的香和味，注重于香气和味觉的像真性，如咖啡香、可可香、巧克力香、奶油香、杏仁香、橘子、苹果、草莓香等。  食用香精大都是由合成香料兑制而成，一般以现成的商品出售。常用的配料有：白砂糖、全脂奶粉、可可脂、可可浆、榛子浆、植物油、脱脂奶粉、盐、卵磷脂、香兰素  **5.6 食用色素**  用于食品着色的添加剂称为食用色素。其目的是增加对食品的嗜好及刺激食欲。食用色素按来源分为人工合成色素和天然色素两类。  天然色素主要从植物组织中提取，也包括来自动物和微生物的一些色素。人工合成色素是指用人工化学合成方法所制造的有机色素。  合成色素有着色泽鲜艳、稳定性较好、宜于调色和复配、价格低的优点，因此，是我国食品、饮料的主要着色剂。  我国许可使用的食用合成色素有苋菜红、胭脂红、赤藓红、新红、诱惑红、柠檬黄、日落黄、亮蓝、靛蓝和它们各自的铝色淀，以及β-胡萝卜素、叶绿素铜钠和二氧化钛。  **5.7 食品添加剂的发展趋势：**  ⑴研究开发天然食品添加剂和研究改性天然食品添加剂  ⑵大力研究生物食品添加剂  ⑶研究新型食品添加剂合成工艺  ⑷研究食品添加剂的复配  ⑸研究专用食品添加剂  ⑹研究高分子型食品添加剂 |
|  | **三、 总结与巩固**  回顾本章内容以问答的形式，使学生巩固所讲内容  作业：   1. 习题册上的内容 2. 食品添加剂在生产和使用环节需要主要的问题 |
| 教学后记 | 本章所讲内容与日常生活密不可分，学生很感兴趣，但时间关系只能在课堂上简单介绍，建议学生参考相关书籍深入了解食品添加剂的生产、制备过程。 |

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 章节 | 第六章 胶黏剂 | 课时 | 6 |
| 教  学  目  的 | 1 了解胶黏剂的概念、组成、各组成常见成分。   1. 了解不同类型胶黏剂的主要合成方法和生产工艺 2. 了解影响胶黏剂性能的主要因素。 | | |
| 教  学  重  点 | 重点：粘合剂的分类、组成、性能、特点及应用 | | |
| 教  学  难  点 | 难点：粘合剂化学结构与性能、合成的关系  涂料的施工工艺 | | |
| 相关素材（参考资料、指导学生阅读材料等）：  1. 闫鹏飞，郝文辉，高婷编 《精细化学品化学》,化学工业出版社,2004年7月.北京  2. [徐艳萍](javascript:LinkSearch('AUTHOR','徐艳萍'))，[杜薇薇](javascript:LinkSearch('AUTHOR','杜薇薇'))，[刘淑华](javascript:LinkSearch('AUTHOR','刘淑华'))，[刘文英](javascript:LinkSearch('AUTHOR','刘文英'))编 《[涂料与颜料](javascript:LinkSearch('TITLE','涂料与颜料'))》北京：科学技术文献出版社，2002  3. [黄元森](javascript:LinkSearch('AUTHOR','黄元森'))，[殷铭](javascript:LinkSearch('AUTHOR','殷铭'))编《[新编涂料品种的开发配方与工艺手册](javascript:LinkSearch('TITLE','新编涂料品种的开发配方与工艺手册'))》北京：化学工业出版社：化学与应用化学出版中心，2003  4. 童国忠编著 《现代涂料仪器分析》北京：化学工业出版社，2006 | | | |

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 教  学  过  程  教  学  过  程  教  学  过  程 | | **教师授课思路、设问及讲解要点** |
| 1. **引言**   大家在生活中都用到了哪些胶黏剂？大家会使用这些胶黏剂吗？大家知不知道如何选择胶黏剂？ |
| **教学内容正文（含讲课内容、提问设计、课堂练习等）**  6.1 概述  6.1.1 胶黏剂发展简史  随着经济和科学的发展，胶黏剂在建筑、包装、汽车、航船、木材、石化、治金、机械、制鞋、纺织、医疗、航空航天和人们日常生活中得到广泛应用，几乎任何人、任何物品均涉及到胶黏剂，其发挥的作用和产生的经济效益也越来越显著。  我国的胶黏剂行业起步于20世纪50年代，进入20世纪90年代后，胶黏剂行业取得了突飞猛进的发展，预计2005年中国合成胶黏剂消费量将达到265万吨，年均增长率将继续保持在8%~10%。据资料称，我国的胶黏剂品种约有3000种。1998年我国已有胶黏剂生产单位1200家左右，年产量已超过200万吨，国家部门已将新技术胶黏剂和密封剂的研究开发列为精细化工行业的重点发展项目。  我国胶黏剂的现状  2000年我国合成胶黏剂需求量约为240万吨，其中汽车、电子、包装、建筑领域的应用有较大增长。有机硅、聚氨酯、环氧树脂等高性能胶黏剂以及热熔胶、VAE乳液、丙烯酸乳液等环保安全型胶黏剂有较大增长。  6.1.2 胶黏剂的组成  胶黏剂通常是一种混合料，由基料、固化剂、填  料、增韧剂以及其他辅料配合而成。  1、基料:是构成胶黏剂的主要成分, 可分为三类 天然聚合物:如天然橡胶、多糖类等；合成聚合物:如合成树酯、合成橡胶等；无机化合物:如硅酸盐类、磷酸盐类等  2、固化剂：固化剂亦称为硬化剂。其作用是使低分子聚合物或单体化合物经化学反应生成高分子化合物；或使线型高分子化合物交联成体型高分子化合物，从而使粘接具有一定的机械强度和稳定性。固化剂的种类随基料品种不同而异（如：脲醛胶黏剂选用乌洛托品或苯磺酸；环氧树酯胶黏剂选用胺；酸酐或咪唑类等）。其在选择固化剂时要慎重，用量要严格控制。  3、填料  填料：在胶黏剂组分中不与主体材料起化学反应，但可以改变其性能，降低成本的固体材料叫填料。  4、增韧剂  增韧剂是为提高胶黏剂的柔韧性，改善胶层抗冲击性的物质。它是结构胶黏剂的重要组成之一。通常增韧剂是一种单官能团或多官能团的物质，能与胶料起反应，成为  固化体系的一部分结构。  5、稀释剂  稀释剂是一种能降低胶黏剂黏度的易流动液体，加入它可以使胶黏剂有好的浸透力，改善胶黏剂的工艺性能。可分为活性与非活性稀释剂两类。  6.1.3 胶黏剂的分类  1、按基料来分类 ：⑴ 无机胶黏剂 ⑵ 有机胶黏剂  2、按物理学形态分类：① 溶液型② 水基型③ 膏状或糊状型④ 固体型⑤ 膜状型  3、按固化方式分类：水基蒸发型；溶剂挥发型；热熔型；化学反应型；压敏型  4、按用途分类：有金属、塑料、织物、纸品、医疗、制鞋、木工、建筑、汽车、飞机、电子元件等各种不同用途胶。还有特种功能胶，如导电胶、导磁胶、耐高温胶、减振胶、半导体胶、牙科用胶、外科用胶等。  5、按受力情况分类： ⑴ 结构胶黏剂：能传递较大的应力，可用于受力的构件的连接。⑵ 非结构胶黏剂：为不能传递较大的力的胶黏剂。  6.1.4 胶黏剂的应用  胶黏剂的应用很广泛，如在建筑、轻工业部门、航空工业、航天工业、医学、电子工业方面等都要用到胶黏剂，特别是航空、航天工业上的应用。  6.2.1 胶接界面  胶接是使胶黏剂相和被胶接相形成必要的具有稳定的机械强度的体系，即通过将胶黏剂夹在中间被胶接物连在一起的过程，因此，胶接接头是一个复杂的体系。许多学  者根据接头的微观结构，以接头材料组成的分布梯度，将接头划分为五层，甚至细划为九层，如下图所示：  影响胶接结合的主要因素有：被粘物表面的化学状态和吸附物；被粘物表面的细微结构；胶黏剂/底物胶分子的链结构、黏度和弹性；胶黏剂/底物/被粘物表面的相容性和各组成及其界面对应力-环境作用的稳定性；胶接工艺等。  胶接界面具有下列特性：界面中胶黏剂/底物和被粘物表面以及吸附层之间无明显边界；界面的结构、性质与胶黏剂/底物或被粘表面的结构、性质是不同的，这些性质包括强度、模量、膨胀性、导热性、耐环境性、局部变形和抵抗裂纹扩展等；界面的结构和性质是变化的，随物理的、力学的和环境的作用而变化，并随时间而变。  6.2.2 胶黏剂对被黏物表面的润湿  1、润湿的热力学问题  如下图表示水平固体表面上的一个液滴。接触角 θ > 90°时液体不能很好的润湿表面， θ < 90°时液体能完全润湿表面。θ = 0 时液体能在表面上自发展开。  2、润湿的动力问题  3、表面吸附对润湿的影响  6.2.3 黏附机理  关于胶黏剂对被粘物形成一定的黏合力的机理，至今尚不完善。现有的黏附理论，如吸附、扩散、静电、化学键理论和机械结合理论等，分别强调了某一种作用所作出的贡献。但是，各种作用的贡献大小是随着胶黏体系的变化而变化的。迄今还没有直接的实验方法可以测定各种作用对黏附强度的贡献。  1. 吸附理论  只要胶黏剂能润湿被粘物表面，两者之间必然会产生物理吸附，并对黏附强度做出贡献。吸附理论认为胶黏剂和被粘物分子间的范德华力对黏附强度的贡献是最重要的。  2. 机械结合理论  胶黏剂浸透到被粘物表面的孔隙中，固化后把胶黏剂和被粘物连接在一起，这种细微机械结合对多孔性表面更明显。  3. 静电理论  胶黏剂与被粘物之间存在双电层，而黏附力主要由双电层的静电引力所引起的，这是前苏联学者根据在暗室中胶黏剂层从被粘物表面高速剥离时的放电现象提出的。建立静电理论的主要依据是，实验测得的剥离时所消耗的能量与按双电层模型计算出的黏附功相符，但这还没有被更严格的实验数据所证明。  4. 扩散理论  扩散理论是以胶黏剂与被粘物在界面处相容为依据提出的。在一定条件下，由于分子或链段的布朗运动，两者在界面上发生扩散，互溶成一个过度层，从而达到粘接。也就是说，两聚合物的胶接是在过度层中进行的，它不存在界面，不是表面现象。  5. 化学键理论  化学键理论认为胶黏剂与被粘物分子之间除相互作用外，有时还有化学键产生。化学键的键能比分子间的作用能高得多，它对提高胶接强度和改善耐久性都具有重要意义。但是化学键的形成并不普遍，化学键必须满足一定的量子化学条件才能产生，因此在单位面积上化学键的数目要比次价键少得多。  化学键理论从偶联剂的应用中更容易被人们接受和理解。化学键结合的耐应力环境性能更令人关注。  综上所述，事实上胶接的结合力是机械、吸附、扩散、静电、化学键等因素综合作用的结果，只是对不同的胶黏剂和不同的被粘对象，这五种黏附力的贡献相对比例不同而已。  6.3 粘结工艺  6.3.1胶黏剂的选择  1.根据被粘物表面性状来选择胶黏剂  2.根据胶接接头的使用场合来选择胶黏剂  3.根据胶接的成本来合理选择胶黏剂  6.3.2胶黏剂配方的选择    6.3.3 粘结工艺步骤  1.表面处理  基本原则：①设法提高表面能②增加粘接的表面积③除去粘接表面上的污物剂疏松层  处理方法：①溶剂及超声波清洗法②机械处理法③化学处理法④放电法等  2.胶黏剂的涂布  生产上最常用的是刷涂法，此外还有辊涂法和喷涂法等。  3.胶黏剂的固化  可通过物理方法和化学方法使其固化。化学方法固化还可分为室温固化和加热固化。  6.4合成树脂黏合剂  6.4.1热塑性树脂胶黏剂  一、聚醋酸乙烯酯黏合剂  聚醋酸乙烯酯是醋酸乙烯酯的聚合物，其结构为：    1.聚醋酸乙烯乳液胶黏剂  这是合成树脂乳液胶黏剂中生产最早产量最大的品种。  它的优点：①乳液聚合物的分子量可以很高，因此机械强度很好。②与同浓度溶剂胶黏剂相比，粘度低，使用方便。③以水为分散介质，成本低、无毒、不燃。  2.醋酸乙烯共聚物胶黏剂  醋酸乙烯共聚物胶黏剂的特性和用途    二.聚乙烯醇和缩醛胶黏剂  1.聚乙烯醇胶黏剂  聚醋酸乙烯酯转化为聚乙烯醇（PVA）是用碱性催化的甲醇醇解工艺，氢氧化钠是常用的碱。      2.聚乙烯醇缩醛胶黏剂  三. 丙烯酸胶黏剂  1.α-氰基丙烯酸酯胶黏剂  2.丙烯酸酯胶黏剂  （1）丙烯酸酯乳液胶黏剂  （2）丙烯酸酯溶液胶黏剂  （3）反应性丙烯酸酯液体胶黏剂  3.厌氧胶黏剂  6.4.2 热固性树脂胶黏剂  常用热固性树脂粘胶剂     * 一、酚醛和改性酚醛树脂胶黏剂 * 二、环氧树脂胶黏剂 * 膜状环氧胶黏剂，糊状环氧胶黏剂 * 三、聚氨酯胶黏剂 * 四、间苯二酚-甲醛、脲醛和三聚氰胺-甲醛树脂胶黏剂   6.5合成橡胶胶黏剂  合成橡胶胶黏剂是一类以氯丁、丁睛、丁苯、丁基、聚硫等合成橡胶为主体材料配制成的非结构胶黏剂，是高分子胶黏剂的一个重要分支。  特性：  (1) 有良好的黏附性。  (2) 由于主体材料本身富有高弹性和柔韧性，因此，能赋予接头优良  的挠曲性、抗震性和较低的蠕变性。  (3) 由于橡胶具有较高强度，较高内聚力，为胶接接头提供了必要的强度和韧性。  (4) 由于橡胶具有优良的成膜性，因此，胶黏剂的工艺性能良好。  合成橡胶胶黏剂的分类  6.6 无机胶黏剂与天然胶黏剂  由无机物制成的胶黏剂,也称无机胶黏剂。  1.水溶性硅酸钠（水玻璃）  2.磷酸盐胶黏剂  3.水固化性胶黏剂（水泥）  4.熔接玻璃或金属类  6.8 粘合剂生产现状及发展动向  胶黏剂作为一种新型的粘接材料，合成粘接剂已广泛地应用于国民经济各个行业中，特别是航天、航空、机械、电子、交通、建筑、装潢、纺织、医药、水电工程等各行各业都离不开它。可以毫不夸张地说，没有不能粘接的材料。  发展动向  一、生产动向  （1）无溶剂黏合剂发展迅速  无溶剂胶包括水基胶、热熔胶、100%固含量胶、反应性的工程结构胶等，其中以水基胶的生产量最大。  （2）压敏胶带的发展  一种特殊类型的胶粘剂。将胶粘剂涂于带状基材上制成。使用时，轻轻加压使胶带与被粘物表面粘结。由压敏胶、基材、底胶、背面处理剂等构成。  （3）功能胶黏剂的开发  随着宇航、电子、光学仪器、医疗事业的发展，对黏合剂提出了各种功能性的要求。  二、市场动向 |
|  | **三、总结与巩固**  与同学们一起回顾两节课的内容，提出思考。  **作业：**  1.习题册上的练习  2.写出醇酸树脂涂料、丙烯酸乳胶漆、氨基树脂涂料、 环氧树脂涂料、溶剂型丙烯酸漆、聚氨酯涂料的结构特征和应用。 | |
| 教  学  后  记 | 本章主要学习了胶黏剂分类，组成成分、常见胶黏剂的性能和固化过程及其应用等。同学们课后要更多关注胶黏剂行业的发展趋势，多了解市场上的主流产品，积极探索胶黏剂在其他领域的应用，赋予胶黏剂更多的功能。 | |

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 章节 | 第七章、涂料 | 课时 | 6 |
| 教  学  目  的 | 1 了解涂料的概念、组成、各组成常见成分。   1. 了解醇酸树脂的主要原料、树脂的分类、制法及主要性质。 2. 了解常见几种涂料的种类、组成、主要成分的结构及性质特征。 | | |
| 教  学  重  点 | 了解涂料的概念、组成、各组成常见成分。  了解常见几种涂料的种类、组成、主要成分的结构及性质特征 | | |
| 教  学  难  点 | 了解常见几种涂料的种类、组成、主要成分的结构及性质特征 | | |
| 相关素材（参考资料、指导学生阅读材料等）：  1. 闫鹏飞，郝文辉，高婷编 《精细化学品化学》,化学工业出版社,2004年7月.北京  2. [徐艳萍](javascript:LinkSearch('AUTHOR','徐艳萍'))，[杜薇薇](javascript:LinkSearch('AUTHOR','杜薇薇'))，[刘淑华](javascript:LinkSearch('AUTHOR','刘淑华'))，[刘文英](javascript:LinkSearch('AUTHOR','刘文英'))编 《[涂料与颜料](javascript:LinkSearch('TITLE','涂料与颜料'))》北京：科学技术文献出版社，2002  3. [黄元森](javascript:LinkSearch('AUTHOR','黄元森'))，[殷铭](javascript:LinkSearch('AUTHOR','殷铭'))编《[新编涂料品种的开发配方与工艺手册](javascript:LinkSearch('TITLE','新编涂料品种的开发配方与工艺手册'))》北京：化学工业出版社：化学与应用化学出版中心，2003  4. 童国忠编著 《现代涂料仪器分析》北京：化学工业出版社，2006 | | | |

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 教  学  过  程  教  学  过  程  教  学  过  程 | | **教师授课思路、设问及讲解要点** |
| 1. **引言**   请大家观察一下周围那些地方用到了涂料？哪些地方需要使用涂料？为什么？ |
| **二、教学内容正文（含讲课内容、提问设计、课堂练习等）**   1. **7.1 概述**   **7.1.1 概念**  涂料是指用特定的施工方法涂覆到物体表面后，经固化使物体表面形成美观而有一定强度的连续性保护膜、或者形成具有某种特殊功能涂膜的一种精细化工产品。  **涂料的作用:** 保护作用、装饰作用、色彩标志作用、功能作用  **7.1.2发展现状**  **国外**涂料工业正处于一个技术进步的重要时期。传统溶剂型涂料逐渐减少，高性能、绿色涂料快速增长，如低污染的水性涂料、粉末涂料、高固体含量涂料(或称无溶剂涂料)和辐射固化涂料等。 限制铅、铬、锌等重金属颜料在涂料中的应用，促进了低毒性颜料的开发；有机锡防污剂的限制使用，促进了无锡低毒长效防污涂料的开发；激烈的军备竞赛又刺激了隐形涂料等特殊性能专用产品的发展。  世界十大涂料公司如日本的立邦、关西和普罗明特，英国的ＩＣＩ，美国的宣威、威廉姆斯和杜邦，荷兰的阿克苏诺贝尔，德国的巴斯夫和汉高。  国际涂料企业在中国的市场占有率已经达到４５％左右，其中仅“立邦”在中国的销售额就超过了１５亿元人民币。  今后**我国**涂料工业将有四大发展趋势：一是企业向专业化、集团化、规模化方向发展；二是产品向高科技含量、高质量、多功能方向发展；三是品种向环保型方向发展，低污染、低能耗、水性化、高固含量、粉末化仍是今后涂料产品品种的发展方向；四是市场向外辐射和扩张，产品的市场定位向全球化方向发展。  本土品牌华润、嘉宝莉、中华制漆、三棵树等。  涂料生产主要集中在经济发展迅速的长江三角洲和珠江三角洲两地区。华东地区涂料产量最大，占全国总产量的43%，中南地区占25％，华北地区占12%，而东北、西南、西北地区所占比例不足20%。  **第二节 7.2 涂料的组成**   |  |  |  | | --- | --- | --- | | 主要成  膜物质 | 油料20%-30% | 动物油：鲨鱼肝油、带鱼油、牛油等 | | 植物油：桐油、豆油、蓖麻油等 | | 树脂10%-20% | 天然树脂：虫胶、松香、天然沥青等 | | 合成树脂：酚醛、醇酸、氨基丙烯酸、环氧、聚氨酯、有机硅等 | | 次要成  膜物质 | 颜料4%-25% | 无机颜料：钛白、氧化锌、铬黄、铁蓝、铬绿、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2%-5% | 增塑剂、催干剂、固化剂、稳定剂、防霉剂 | | 润湿剂、防结皮剂、引发剂等 | | 挥发物  质 | 稀释剂33%-47% | 石油溶剂、苯、甲苯 | | 环戊二烯、醋酸丁酪、醋酸乙酯、丙酮等 |   **7.2.1 主要成膜物质 （结构式略）**  **（1）油脂**  油脂是天然产物，用于涂料的主要是植物油其主要组成是甘油三脂肪酸酯 。  **常见的饱和脂肪酸有：**月桂酸豆蔻酸 软脂酸 硬脂酸  **常见的不饱和脂肪酸有 ：**油酸 桐油酸 蓖麻油酸  **(2) 天然树脂和天然高分子化合物加工产物**  松香及其衍生物  **(3)纤维素衍生物**  是由天然纤维素经过化学处理生成的纤维素酯或醚。其中硝酸纤维素酯应用最广，用以制成的硝基漆，干燥迅速，涂膜光泽好，坚硬耐磨，可以打蜡上光，是一种广泛使用的装饰性能好的涂料。  此外还有醋酸纤维素、醋丁纤维素、乙基纤维素、苄基纤维素等。它们都可用于制取所谓的挥发性涂料。其特点是快干和良好的涂膜强度。  **(4)氯化天然橡胶**  由天然橡胶降解后进行氯化而得，其氯含量在62％以上。制得的涂料耐化学性、耐水性和耐久性都较好，但不耐油和高温。此外，虫胶、天然沥青等也可用作成膜物质。  **(5)合成树脂**  合成树脂通常是无定形半固体或固体聚合物，分子量一般较大。它们都由低分子化合物通过化学加工而得。目前以各种合成树脂为成膜物质的涂料已占主导地位。  如： 酚醛树脂、 环氧树脂、 聚氨酯树脂等。  **7.2.2 颜料**  **(1)白色颜料**  **钛白** 化学成分是二氧化钛(TiO2)它是一种遮盖力和着色力非常好的白色颜料。而且在物化性能方面也十分优越，耐光、耐热、耐稀酸、耐碱、没有毒性。  钛白有两种晶型即金红石型和锐钛型。它们同属于正方晶系，但晶格结构不同。金红石型的晶格比锐钛型的致密，晶格比较稳定，故耐光性更为优异、不易粉化。  **锌钡白** 商品名称立德粉，是硫化锌和硫酸钡的混合物。遮盖力和着色力仅次于钛白。缺点是不耐酸，不耐曝晒，在大气中易粉化变色，不宜用于制户外用涂料。  **氧化锌 又名锌白、锌氧粉。**着色力较好，不易粉化，可用于室外。但因遮盖力小于钛白和锌钡白，故很少单独使用。氧化锌呈碱性，能与涂料中的酸性物质起作用，而具有使涂料变稠的倾向。  **(2)黑色颜料**  **炭黑** 是一种疏松而极细的无定形炭粉末，具有非常高的遮盖力和着色力。它的化学性质稳定、耐酸碱、耐光、耐热。  **氧化铁黑** 分子式是Fe203 FeO，它的遮盖力和着色力都很高，对光及大气作用稳定，并有一定的防锈作用。  **(3)彩色颜料**  **无机彩色颜料**  例如铬黄(铬酸铅或铬酸铅和硫酸铅的混合物)、铁黄(Fe2O3·H20)、铁红(Fe2O3)、铁蓝(又称华蓝、普鲁士蓝、化学成分为FeKFe(CN)6]•nH20或FeNH4[Fe(CN)6]•nH2O)，群青(含多硫化钠而有特殊结构的硅酸铝)等。  **有机彩色颜料**  虽然价格较贵，但因色彩鲜艳，色谱齐全，性能好，其应用正日益扩大。例如酞菁蓝、酞菁绿、耐晒黄、大红粉等等。  **(4)金属颜料**  如铝粉，俗称银粉；铜粉，实际上是铜锌合金粉，俗称金粉。  **(5)体质颜料**  又称填料，是基本上没有遮盖力和着色力的白色或无色粉末。  因其折光率与基料接近，故在涂膜内难以阻止光线透过，也不能添加色彩，但它们能增加涂膜的厚度和体质，提高涂料的物理化学性能，加之价格便宜，因而广为使用。常用的品种有重晶石粉(天然硫酸钡)、沉淀硫酸钡、石粉(天然石灰石粉)、沉淀碳酸钙、滑石粉、瓷土粉(高岭土)、石英粉等。  **(6)防锈颜料**  **物理防锈颜料**  它们本身都具有化学性质较稳定的特点。借助其细微颗粒的充填，可提高涂膜的致密度，也有的颜料颗粒呈片状，在涂膜中迭覆，从而降低涂膜的可渗透性，阻止阳光水的透入，起到了防锈作用。这类颜料如氧化铁红、云母氧化铁、石墨、氧化锌、铝粉等。  **(2)化学防锈颜料**  借助于电化学的作用，或者形成阻蚀性络合物等以达到防锈的效果。这类颜料如:  红丹(Pb3O4)锌铬黄(4ZnO•4CrO3·K2O·3H2O)、 偏硼酸钡(Ba(BO2)2·SiO2)、  铬酸锶(SrCrO4)、 铬酸钙(CaCrO4)、磷酸锌 碳氮化铅(PbCN2)、 锌粉、铅粉等。  **6.2.3 溶剂**  **(1)真溶剂** 可溶解此类涂料所用成膜物质的溶剂。各种不同的成膜物质有它固有的真溶剂。  **(2)助溶剂** 也叫潜溶剂，此种溶剂本身不能溶解所用的成膜物质。但在一定数量限度内与真溶剂混合使用，则具有一定的溶解能力。  **(3)稀释剂** 它们不能溶解所用的成膜物质，也无助溶作用。但在一定数量限度内可以和真溶剂、助溶剂混合使用，起稀释的作用。因其价格通常较低，可以降低成本。  **7·2·4 助剂**  **(1)催干剂**  又名干燥剂。它对干性油膜的吸氧、聚合起催化作用。钴、锰、铅、锆、锌、钙等金属的有机酸皂类，是目前普遍采用的催干剂。用作制造催干剂的有机酸主要有环烷酸、辛酸、植物油酸等。金属离子按催干效能的大小排列如下； 钴>锰>铅>铁>锌>钙。  **(2)增塑剂**  其主要作用是增加涂膜的柔韧性、弹性和附着力。常用的增塑剂有邻苯二甲酸二丁酯、邻苯二甲酸二辛酯、磷酸三苯酯、磷酸三甲酚酯、氯化石蜡等。  **(3)润湿剂和分散剂**  用作润湿剂和分散剂的物质主要是表面活性剂。用于溶剂型漆的如环烷酸锌、环烷酸铜，蓖麻酸锌等脂肪酸皂，用于乳胶涂料的如磺酸盐类阴离于表面活性剂、烷基醇或烷基酚的聚氧乙烯醚类非离子表面活性剂以及水溶性的聚丙烯酸盐等。  **(4)防沉淀剂**  其作用是防止涂料贮存过程中颜料沉底结块。防沉淀剂有硬脂酸锌、铝、气相二氧化硅、滑石粉、改性膨润土、氢化蓖麻油等。  还有防结皮剂、防霉剂、增稠剂、触变剂、消光剂、抗静电剂、紫外线吸收剂、消泡剂、流平剂等等。  **第三节**  **7.3 涂料的分类**  **按成膜物质分类:** 油基漆、硝基漆、醇酸树脂漆、丙烯酸酯树脂漆、环氧树脂漆、聚氨酯漆等。  **按涂刷方法分类 :** 刷用漆、喷漆、烘漆、浸渍漆等。  **按涂料的用途分类:** 建筑涂料、防腐涂料、汽车涂料、防露涂料、防锈涂料、防水涂料、木器涂料、绝缘涂料等。  **7.4 醇酸树脂涂料**  醇酸树脂是由多元醇、多元酸和一元酸制成的缩聚物。一元酸的作用是调节多元醇的官能度（避免在缩聚时因线型缩聚物间的交联而致物料凝胶化），以及改善树脂的油溶性、混溶性、柔韧性等性能。改变原料结构和油度，以及与不同树脂并用，可在很大的范围内制出各种具有不同特点的树脂。  醇酸树脂是以多元醇(如甘油)和多元酸酐(如苯酐)形成的聚合物为主链，醇中剩余的羟基与脂肪酸作用形成聚酯的侧链.  **7.4.1醇酸树脂的原料**  醇酸树脂以多元醇、多元酸、脂肪酸（油脂）为原料。  多元醇有乙二醇、新戊二醇、丙三醇、三羟甲基丙烷、季戊四醇等。  多元酸有邻苯二甲酸酐、间苯二甲酸、对苯二甲酸、顺丁烯二酸酐、偏苯三甲酸酐等。  脂肪酸一般来源于植物油，所以在生产中大都直接采用各种植物油，如桐油、亚  麻油、梓油、豆油等。  **7.4.2 醇酸树脂的分类**  **(1)按照油度的大小分类**  按照油度的大小，醇酸树脂可分为：短油度、中油度、长油度、极长油度醇酸树脂。  **(2)按改性油的性能分类**  **a.干性油醇酸树脂，**由不饱和脂肪酸或碘值125～135或更高的干性油、半干性油为主改性制成的醇酸树脂，可以直接涂成薄层。  **b.不干性油醇酸树脂，**它是一种碘值低于l00的脂肪酸改性制成的树脂。  **7·4·3醇酸树脂的制造**  **（1） 脂肪酸法**  用脂肪酸与多元醇(如甘油)、多元酸(如苯酐)一起进行缩聚反应，温度一般保持在200～250℃，过程中不断地测定酸值与粘度，达到要求停止加热，加入溶剂配成树脂溶液即成漆料。  **(2) 醇解法**  直接以油脂为起始原料。大多数的植物油在与甘油、苯酐直接混合加热反应时，不能成为均相反应，总是分层。必须将油先与甘油进行醇解，生成甘油的不完全脂肪酸酯，再与苯二甲酸酐酯化，这样在酯化时就能形成均相体系，而能顺利地制得醇酸树脂。  酯化反应有熔融法和溶剂法两种工艺。  **(1)熔融法** 这是较老的一种方法。工艺要点是加入苯酐后，在机械搅拌下保持200～250℃的温度，并且通入惰性气体，同时用抽风机使反应锅内稍呈负压，以利缩聚反应所生成水汽的排出。反应过程中定期取样，测定酸值与粘度，直至达到规定的要求，停止反应，加入溶剂得到树脂溶液。  **（2）溶剂法**  在反应体系中加入有机溶剂，常用二甲苯，与缩聚反应生成的水形成共沸，通过冷凝器冷凝后经油水分离器，上层为二甲苯由溢流管流回反应锅循环使用，下层为水不断排出。酯化反应的温度可以用二甲苯的量来调节。反应过程中定期测定粘度与酸值，同时对排出水计量。当粘度、酸值、出水量达到规定值时，即达反应终点，可冷却加溶剂稀释得树脂溶液。  **7·4·4 醇酸树脂色漆**  **(1)色漆的种类**  色漆与清漆的区别在于前者含有颜料。色漆根据其作用又可分为底漆和面漆。底漆直接施工在物件表面上，作为涂层的基础，既能坚牢地附着在物件表面，又能与其上面的涂层牢固粘着，它同时还须有与其上所涂涂层相适应的保护性能。底漆又可进一步分为头道底漆、腻子、二道底漆和防锈漆等。  **色漆的生产工艺**  使颜料在漆料中均匀地分散以制成色漆的操作，大致分为三步。   1. 混合 此步常称为调浆或拌合，是把颜料或颜料混合物投入漆料内，通过搅拌使   之混合均匀的过程。漆料量应满足润湿颜料，并保证所制得的漆浆具有下一步操作所需要的触变性。  **(2)分散** 此步习惯上往往称之为研磨，需要研磨设备。为了得到平整均匀的漆膜，对涂料的细度有较高的要求，尤其是面漆，装饰性要求高，细度通常要在20μm以下。生产上一般用配方量中的一部分漆料与所需颜料及某些助剂(如润滑剂、分散剂等)在适当的研磨设备中一起研磨，到细度合格后再进入下一步操作。  **(3)调和** 此步又称调漆，是把漆浆、漆料及其它辅助成分按配方规定配成色漆，达到规定的颜色、粘度、细度，并实现全系统稳定化的过程。  **第四节6·5乳液及乳胶涂料**  以合成树脂代替油脂，以水代替有机溶剂，是涂料工业当前发展的方向．以聚合物的微粒(粒径在0.1～10微米)分散在水中成稳定乳状液者称为聚合物乳液，简称乳液。聚合物乳液一般由烯类单体经乳液聚合而得。由此合成的乳液加入颜料和助剂，经研磨即成乳胶涂料。  **7.5·2 醋酸乙烯系乳胶涂料**  醋酸乙烯系乳胶涂料开发较早，除了均聚型的，还有各种共聚物的品种。  **乳液涂料的制备工艺 （ 图略）**  **7.5.2.2 醋酸乙烯共聚乳胶涂料**  1)醋酸乙烯—顺丁烯二酸二丁酯共聚乳液  2)醋酸乙烯—丙烯酸酯共聚乳液  **7·5·3 丙烯酸酯乳胶涂料**  丙烯酸酯乳液通常是指丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯，常常也用少量丙烯酸和甲基丙烯酸等共聚的乳液。  **7·5.3.l 全丙烯酸酯乳胶涂料**  **7·5.3·2 苯乙烯—丙烯酸酯共聚乳胶涂料**  **7.5.3.3 丙烯酸酯有光乳液涂料**  有光乳液涂料中颜料用量相当低，白颜料主要用金红石型钛白，着色颜料应对光和PH值稳定，体质颜料一般都有消光作用而不用 。  助剂的选择也很重要。PVA、纤维素类增稠剂和保护胶会使涂膜失光，故一般不用，可用含羧基的水溶性高分子物作增稠剂。分散剂也多为带羧基的聚丙烯酸盐类、聚甲基丙烯酸钠苯乙烯顺酐共聚物铵盐等，以及六偏磷酸钠等无机分散剂。成膜助剂也有助于涂膜提高光泽。  **7.4.3.4 丙烯酸酯交联型乳胶涂料**  **7.5其他合成树脂涂料**  **7.5.1酚醛树脂涂料类**  以酚醛树脂或改性酚醛树脂为主要树脂的涂料称为酚醛树脂涂料．酚醛树脂是由酚和醛经缩聚反应制得的。  **7.5.2 氨基树脂涂料**  氨基漆的主要由两部分组成，其一是氨基树脂组分，主要有丁醚化三聚氰氨甲醛树脂、甲醚化三聚氰氨甲醛树脂、丁醚化脲醛树脂等树脂。其二是羟基树脂部分，主要有中短油度醇酸树脂、含羟丙烯酸树脂、环氧树脂等树脂。  **7.5.3 环氧树脂涂料**  **7.5.3.1环氧树脂的固化**  常用固化剂胺、酸酐、多元酸、合成树脂、潜伏型固化剂等来固化，发生交联反应。  环氧乙烷与伯胺、仲胺、叔胺的反应如下：  **环氧粉末涂料**  粉末涂料产品是粉末状的。环氧粉末涂料的组成有环氧树脂、固化剂、颜料、填料及各种助剂等。环氧数脂用高分子量的固体树脂如双酚A环氧树脂。固化剂也是固体的，并且在粉末涂料制造及贮存过程中都应是稳定的，只有在喷涂后高温烘烤时才能很好地发挥作用。常用的固化剂为双氰胺、邻苯二甲酸酐、三氟化硼乙胺络合物。助剂有流平剂等。  **环氧酯漆**  环氧酯漆是由植物油与环氧树脂经酯化反应制得。是单组分的，贮存稳定性好，有烘干型也有常温干燥型。  **7.5.4 丙烯酸酯涂料**  溶剂型丙烯酸漆可分为自干型丙烯酸漆（热塑型）和交联固化型丙烯酸漆（热固型）。  热塑性丙烯酸酯树脂通常由多种（甲基）丙烯酸酯单体，通过溶液共聚而成。热塑性丙烯酸酯涂料是通过溶剂挥发而固化成膜的。  **交联反应：**  含羟基的丙稀酸酯树脂可与三聚氰胺甲醛树脂交联，系由—OH与—CH2OH或—CH2OR之间发生交联反应．  **7.5.5 聚氨基甲酸酯（聚氨酯）涂料**  聚氨酯是分子结构中含有氨基甲酸酯重复链节的高分子化合物，是由异氰酸酯和含有活性氢的化合物反应制得的。  **7.5.1.1 聚氨酯涂料的成膜机理**  聚氨酯涂料主要依靠异氰酸酯官能团一NCO同活泼氢反应固化成膜。   1. 异氰酸酯同水反应 异氰酸酯与水反应生成的胺再与异氰酸酯反应：   b 异氰酸酯同羟基反应  c异氰酸酯同胺的反应  **d异氰酸酯与羧基反应**  **5)异氰酸酯的环化反应**  **7·5·5·2 基本原料**  合成聚氨酯树脂的基本原料是多异氰酸酯，主要是二异氰酸酯。  **6.5.5.3聚氨酯涂料的品种类型**  **1)羟基固化型聚氨酯漆(双包装)**  这类漆一般为双组分；一个组分是带有羟基的聚酯、聚醚、环氧树脂等；另一个组分为带有异氰酸基的加成物或预聚物。使用时将两组分按一定比例混合，由一NCO和一OH反应，漆膜固化。  **2)湿固化型聚氨酯漆(单包装)**  这类漆是用多异氰酸酯与多羟基聚酯或聚醚等进行反应，制成的含有游离一NCO基的涂料。施工时，通过与空气中潮气反应生成脲键而固化成膜。  **3)催化固化型聚氨酯漆(双包装)**  这类漆与湿固化型相似。由于湿固化型漆的干燥成膜与空气 的湿度密切有关，为了保证能较快干燥可加入催化剂。因此这类漆一组分为含有游离一NCO的预聚物，另一组分为催化剂如二甲基乙醇胺、环烷酸钴等。施工时由于加入催化剂，故不必考虑湿度大小，所以使用方便。  **4)封闭型聚氨酯漆(单包装)**  这类漆是将二异氰酸酯或其加成物上的游离—NCO基团，用某些含活性氢原子的化合物如苯酚等，暂时封闭起来，然后与带有羟基的聚酯或聚醚混合在一起。在室温下不起反应。使用时将漆膜烘烤到150℃时，苯酚随可逆反应而挥发，释放出游离一NCO基与聚酯的一OH基反应，构成聚氨酯漆膜。  **(5)聚氨酯改性油(单包装)**  它是以甲苯二异氰酸酯代替邻苯二甲酸酐与甘油一脂肪酸酯及甘油二脂肪酸酯反应制成的。主链中含有氨基甲酸酌基，但不含游离的一NCO。它的干燥和醇酸树脂相同，是通过氧化聚合进行的，同样也要加入催化剂。 |
|  | **三、总结与巩固**  与同学们一起回顾本章内容，提出思考。  **作业：**   * 1. 习题册上的练习题 * 2. 思考：南北方涂料市场的主流产品的差异？ | |
| 教  学  后  记 | 本章主要学习了涂料的组成成分、常见几类涂料的性能和固化过程及其应用等。但有关涂料的理论知识还很多，如制备、配方及性能检测等方面，所以通过一个章节没法对涂料有个全面的了解，应鼓励学生多看参考资料。 | |

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 章节 | 第八章 香料 | 课时 | 6 |
| 教  学  目  的 | 1.了解常见香料的分类，主要品种及主要成分、植物香料常用制法、合成香料的分类及各类代表物的名称、结构及部分合成反应。  2.了解各类合成香料的结构和香气的关系。  3.香料行业的发展趋势 | | |
| 教  学  重  点 | 了解常见动物香料品种及主要成分  植物香料常用制法  合成香料的分类及各类代表物的名称、结构及部分合成反应。 | | |
| 教  学  难  点 | 合成香料的分类及各类代表物的名称、结构及部分合成反应。 | | |
| 相关素材（参考资料、指导学生阅读材料等）：  1.闫鹏飞,郝文辉，高婷编 《精细化学品化学》,化学工业出版社,2004年7月.北京  2.宋小平, 韩长日主编 《香料与食品添加剂制造技术》 北京：科学技术文献出版社，2000  3.陈煜强主编；刘树荃, 唐增幸副主编；中国香料香精化妆品工业协会编  《中国香料香精发展史》北京：中国标准出版社，2001 | | | |

|  |  |
| --- | --- |
| 教  学  过  程  教  学  过  程  教  学  过  程  教  学  过  程  教  学  过  程 | **教师授课思路、设问及讲解要点** |
| 1. **引言**   大家都觉得饭菜很香，香水很香，花很香，这些东西为什么会有香味呢？这些有香味的东西又是怎么发香的？怎么发香的物质会跟化学化工有关系？我们可不可开发自己喜欢的独特的香味？ |
| **二、教学内容正文（含讲课内容、提问设计、课堂练习等）**  **第一节、8.1 概述**  **8.1.1　基本概念**  **1.香料**(perfume):是一种具有挥发性的芳香物质；也称香原料,可用来调制香精的原料。 香料分天然香料和人造香料， 其中天然香料包括动物性天然香料和植物性天然香料。人造香料包括单离香料及合成香料。  香料工业包括天然香料、合成香料和香精工业。其产品广泛用于食品、烟草、日化、医药、卫生以及造纸、纺织、塑料、橡胶、畜牧、捕鱼、环保等各个方面 。  **2.香精**(perfumecompound):亦称调合香料,由人工调配出来的各种香料的混合体,香精具一种香型。如玫瑰香精、茉莉香精等。  **8.1.2发展现状及趋势：**  目前，西欧、美国、日本已构成世界上最先进的香料香精工业中心。  全**世界**生产香料品种达5000种以上。其中天色香料品种有500多种，合成香料品种有4000多种，商业化的有3000多种。  **中国**被称为世界最大的香料的原料国，但现阶段中国香料工业的发展水平还无法适应世界市场的需要，特别是高附加值的香料生产方面还很落后。  广西是世界香料重要产地之一，在国际香料市场有着举足轻重的地位。素有"世界八角之乡"和"世界玉桂之乡"的美称。除拥有举世闻名的八角、玉桂、茴油、桂油、松节油等五大天然香料外，还拥有50多科140余种天然香料植物资源。广西的桂林、南宁、梧州、防城港市等城市已经成为我国著名的主要香料出口地。  总的**趋势**是以香精为龙头产品带动天然香料和合成香料的发展。由于人们对健康、长寿的新需求，在世界食用香精的消费中，全天然食用香精的消费欧洲占45%，北美占40%，日本占10%，其它国家占5%。使用全天然原料的食品都有“Natural”标志。  **8.2 天然香料（结构式略）**  **8.2.1动物性天然香料**  动物性天然香料是动物的分泌物和排泄物，最常用的有四种：麝香、灵猫香、海狸香和龙涎香，作为定香剂广泛地应用于香水和高级化妆品中。  (1)麝香  麝香成分大部分属于动物准树脂类和色素等，其中主要成分为饱和大环酮——麝香酮，仅占2％左右，其化学结构为3-甲基环十五酮，分子式为C16H30O，  传统的麝香提取方法是杀麝取香，现在我国四川、陕西用饲养的活麝刮香的方法已取得成功，对保护野生动物资源具有重大的意义。  (2)灵猫香(Civet)  灵猫香成分大部分为动物性黏液质，动物性树脂及色素。其主要芳香成分为不饱和大环酮——灵猫酮，为9—环十七烯酮，仅占3%左右。分子式为C17H30O。  现代的取香方法亦是活猫定期刮香。灵猫香气比麝香更为优雅，常用作高级香水的定  香剂，作为名贵中药材它具有清脑的功效。  (3)海狸香(CastOreum)  新鲜的海狸香为乳白色黏稠物，干燥后呈褐色树脂状。经稀释后则有温和的动物性香韵，其中大部分为动物性树脂，除含有微量的水扬苷C17H18O7、苯甲酸、苯甲醇、对乙基苯酚外，主要芳香成分为海狸香素，含量为4%～5%，结构尚不明确。  (4)龙涎香(Ambetehs)  龙涎香为灰色或褐色的蜡样块状物质。60℃左右开始软化，70～75℃熔融。  龙涎香中含有少量苯甲酸、琥珀酸、磷酸钙、碳酸钙及有机氧化物(C13H27O)、酮(C13H20O)、羟醛(C17H30O)和胆固醇(C27H45OH)等。据称，龙涎香醇是龙涎香气的  主要成分，其分子式为C30H52O，龙诞香具有微弱的、温和的乳香动物香气。香的品质最为高尚，是配制高级香水、香精的佳品，是优良的定香剂。  **8.2.2 植物性天然香料**  植物性天然香料是从芳香植物的花、草、叶、茎、果、根、皮等组织中提取出来的有机混合物。大多数呈油状或膏状，少数呈树脂状或半固态。根据产品的形态和制法，通常称为精油、浸膏、净油、香脂和香树脂、酊剂。  1.精油(Essentialoil):亦称香精油,是植物性天然香料的主要品种,对多数植物性原料,主要用水蒸气蒸馏法和压榨法制取精油。  2.浸膏(Concrete):是一种含精油和植物蜡等呈膏状的浓缩的非水溶剂萃取物,先用挥发性有机溶剂浸提香料植物,再蒸馏回收,残留物即为浸膏。  3.酊剂(Tincture):乙醇溶液,是以乙醇为溶剂,在室温或加热条件下浸提植物原料所得。  4.净油(Absolute):用乙醇萃取浸膏、香脂或树脂所得到的萃取液,经过冷冻处理,滤去不溶的蜡质等杂质,再减压蒸馏去乙醇,所得到净油。是调配化妆品和香水的佳品。  5.香脂(Pomade):用精制的动、植物油脂吸收鲜花中的芳香成分后得到的油脂。  6.树脂(Resin):分为天然树脂和经过加工的树脂。天然树脂是植物渗出来的萜类化合  物因受空气氧化而形成的固态或半固态物质。经加工的树脂是指将天然树脂中的  油去除后的制品。  7.香树脂(Resinoid):用烃类溶剂浸提植物树脂类或香膏类物质而得到的具有特征香气的浓缩萃取物。  **植物性天然香料的提取方法**  (1)水蒸气蒸馏法  利用水蒸气使香料植物体内的油腺细胞里的精油通过扩散作用，从薄膜组织渗透到植物表面，被水蒸气带出。经冷凝后，成为油和水的混合液。再利用精油与水相对密度不同以及不溶性分离出精油。  (2)浸提法  浸提法亦称液固萃取法，主要是利用有机溶剂将鲜花或植物原料中的芳香成分等浸提出来，使之溶解在有机溶剂中，然后回收溶剂，得到含有植物蜡的浸膏。再将浸膏溶于乙醇，冷却到相应的温度，除去不溶物，经减压蒸馏回收乙醇后得到净油。  (3)压榨法  压榨法主要用于红桔、甜橙、柠檬、柚子、佛手等柑橘类精油的生产，该类精油中萜和萜烯衍生物的含量高达90％以上。主要有冷磨法和冷榨法两种方法。  (4)吸收法  吸收法主要分为非挥发性溶剂吸收法和固体吸附剂吸收法。其优点为吸收过程温度低、芳香成分不易被破坏，产品香气质量好。不足之处是生产周期长、生产效率低。  **8.3合成香料**  **8.3.1 碳氢化合物**  主要是萜烯类化合物。蒎烯是天然存在的萜烃中最重要的化合物，广泛存在于各种植物中。松节油中α-蒎烯的含量为60%~70%， β-蒎烯的含量为20%~30%。α-蒎烯β-蒎烯均为无色油状液体，具有独特的松木香气，二者均不溶于水。蒎烯最为香料只微量应用于日用香精及食用香精中以改善香气，它们的主要用途是经热裂解生成月桂烯，进一步合成香叶醇、橙花醇等重要香料。   1. 樟脑精 2. 柠檬烯   是具有令人愉快的柠檬香气的无色至淡黄色液体，不溶于水。 在桔皮油中含量高达90％，在桔子汁的生产中得到的副产品——桔类精油，用真空分馏方法单离出柠檬烯是主要的生产途径。柠檬烯可用于家庭用品如洗涤剂、化妆品的加香以及配制食用的人造桔油，最大用途乃是作为合成萜醇类和萜酮类香料的原料。  (3)二苯甲烷  二苯甲烷天然存在于香叶及桔油中：二苯甲烷为无色针形结晶，熔点26～27℃，能溶于醇及醚，具桔似香味，用于配制桔油及香叶油等。  **8.3.2醇类化合物**  1)香叶醇和橙花醇  香叶醇是日用香料中使用量最多的萜类化合物之一，可以用在所有的玫瑰型香精中。在食用香精中也有微量使用以加强柑橘香韵。  橙花醇为香叶醇的同分异构体，是具有柔和玫瑰花香的无色液体。  2)苯甲醇  苯甲醇也称苄醇，存在于天然的苏合香内。它为无色有果子香的液体，沸点206～207℃，能溶于乙醇及乙醚。具有固定香气的能力，能使其他香料中的香气久久不消失，故常作香料的溶剂用。  3）β-苯乙醇  β-苯乙醇天然产于玫瑰油及橙花油中，为无色液体，具有柔和的玫瑰似甜香，是配制玫瑰型香精的主要原料，因为它对碱稳定，故被广泛用于皂用香精中。  **第二节**  **8.3.3醛类化合物**  1)柠檬醛  它天然存在于柠檬油及柠檬草油中，是一种不饱和醛的化合物，典型的萜烯类化合物，它除了有顺反异构体外，还有因双键位置不同而形成的异构体，一般为几种异构体的混合物。  常用于各类果香香精(如玫瑰、橙花、紫罗兰等香精)中，也可作调香用，还大量作为合成紫罗兰酮的基体，是合成萜类香料的一个重要中间体。  2)甲基壬基乙醛(2—甲基十一醛)  它不存在于自然界中，香气似柑桔香并带有龙涎香气息，又似琥珀香。香味温和持久，较其他脂肪醛均佳。多用于香水香精中，但是它香气浓烈，只能用微量于配方中，否则会掩盖其他香气。  3)香兰素及乙基香兰素  香兰素天然存在于热带兰科植物的香豆中，以香兰素葡萄糖甙的形式存在。可用乙醇由香豆中浸出而得。 既有醛基又有羟基还有苯环，活性较大，化学性质不稳定，在空气中易氧化。遇碱性介质易变色。  香兰素为白色针状结晶，熔点80～82℃，溶于水、乙醇及醚，具有香兰素芳香味及巧克力的香气。主要用于食品加香，加香产品涉及冰淇淋、糖果巧克力、烘烤食品。在日用香精调香中科对甜香的日用香精起到调和香气及定香的作用。  乙基香兰素自然界中并不存在，是白色至微黄色针状晶体，它的香气与香兰素相似，但更强烈，比香兰素强3～4倍。香兰素大量用于香料、调味剂及药物等。由于天然资源的限制，目前大都采用化学合成法。  **8.3.4 酮类化合物**  酮类化合物中的脂肪酮除甲基壬基酮外，一般不直接用作香料，低级脂肪酮可作为合成香料的原料。芳香族酮类化合物具有令人喜爱的香气，很多可用作香料。  1)紫罗兰酮和甲基紫罗兰酮  紫罗兰酮是重要合成香料之一，有α、β、γ三种异构体。γ-紫罗兰酮尚未发现天然存在，而α-和β-紫罗兰酮存在于多种天然植物中，二者均是无色至浅黄色液体，，具有优雅的紫罗兰香气，微溶于水。  紫罗兰酮是最常用的合成香料之一，是配制紫罗兰、金合欢、晚香玉、素心兰等花香型及幻想型香精的常用组分。α-紫罗兰酮具有甜而甚剧之香气，似鸢尾根，具有修饰、圆熟、增甜、增花香的作用。β-紫罗兰酮具有新鲜紫罗兰花之香气还有杨木气息．从香气来说α-紫罗兰酮比β-紫罗兰酮更令人喜爱，β-紫罗兰酮也是维生素A的原料，故被用于医药工业中。γ-紫罗兰酮具有珍贵的龙涎香香气。  甲基紫罗兰酮也是重要的合成香料之一，它共有六种异构体．为浅黄色油状液体，具有令人愉快的紫罗兰水果香，不溶于水，未发现天然存在。  市售一般以α、β的四种异构体的混合物为主。香气甜盛，有似鸢尾酮和金合欢醇的气息，它是桂花、紫罗兰、金合欢香精的主要基香。  2）香芹酮  它具有留兰香气息，天然存在于芹菜子油中。  **8.3.5羧酸酯类化合物**  羧酸酯类化合物广泛存在于自然界中，而且绝大部分具有可爱的香气，虽然它在调配任何一种香型的香精时不能赋予决定性的香气，但在香精中能加强与润和其香气，而且有些酯类能起到定香剂作用，故在配置各类香型香精中都含有酯类化合物。   1. 乙酸芳樟酯   具有独特的香柠檬和熏衣草香气的无色液体，微溶于水。它天然存在于香柠檬、香紫苏、熏衣草及其他植物的精油中。香味近似香柠檬油及熏衣草油。  乙酸芳樟酯的香气芬芳而幽雅，常用于配置古龙水、人造香柠檬油和熏衣草油，在中高档香制品及皂用香精中是不可缺少的原料之一。   1. 苯甲酸酯类   苯甲酸甲酯具有强烈干果香气并稍带酚的气息的无色液体，不溶于水。天然存在于依兰油、月下香油、丁香油等，具芬芳香味，系依兰香之必需成分，常用来配制依兰香油。  苯甲酸乙酯天然产于岩兰草油及橙花油等中，它具有果香及甜香，但比苯甲酸甲酯略为淡雅些，主要也用来配制依兰香油和丁香油。  苯甲酸苄酯具有微弱而甜的香脂香气，常见形态为无色粘性液体或无色片状晶体。为秘鲁树脂的主要成分，也存在于依兰香油及月下香油中，其本身香气较微，但由于它沸点高(323～324℃)，故可用作定香剂，同时它又是难溶于香精中的一些固体香料的最好溶剂，故常作为合成麝香的溶剂。在浓香型香精中用作变调剂。因为它具有抗微生物细菌的活动，故也在化妆品中。   1. 邻氨基苯甲酸甲酯   自然中存在于橙花油、茉莉、甜橙油及其他芳香油中，此外还存在于葡萄汁中，具有橙花油香气，常用来配制人造橙花油。  **8.3.6 内酯类**  内酯化合物具有酯类特征，香气上均有特殊的果香。一般酯类香料几乎可在一切类型香精中使用，而内酯类由于受到原料来源及复杂工艺等原因，在应用上受到一定限制。  1)7—十一内酯(桃醛)  具有桃香气息，故又名桃醛，具有强烈桃子香气的无色至浅黄色粘稠液体，不溶于水。存在桃、杏以及奶油、水解大豆蛋白中。主要用于桃香型食用香精中，也用于紫丁香、茉莉型香精的调香中，由于其香气强烈，故用量一般不宜过多。  2)芳香族内酯类  在香料工业上常见是香豆素；  天然产于黑香豆及车叶草中，为白色结晶，为溶于水。其香气颇似香兰素，具刈草甜香、巧克力气息。目前使用的主要是其合成产品，产量很大，世界上年产量2000t左右。因其价廉，香味芬芳，并能固定它种香气，故常用于新刈草型和馥奇型香精中配制香水。主要应用在香皂、化妆品和烟用香精中。也用作工业香精除臭剂，消除家用橡胶塑料品中的不愉快气息。总之其用途广泛 ，但一般不作食用。  **8.3.7 乙缩醛类**  由于一般醛类化合物的化学性质较活泼，在空气和光、热的影响下极易被氧化成酸，在碱性介质中易起醇醛缩合反应。而缩醛类则无此弊病，在碱性介质中稳定而不变色，是它的优点，在香气上缩醛类化合物比醛类化合物和润，没有醛类那样刺鼻的香味。  具有柑橘清香的无色液体，几乎不溶于水。其香味似花信子。  **8.3.8麝香化合物**  麝香是一种昂贵的香料，是调配高级香精不可缺少的原料，但由于天然麝香来源稀少，不易获得，近年来均采用合成法以获得具有麝香香气的香料。  具有麝香香气的香料品种较多，有巨环麝香类(包括酮、内酯、双酯、醚内酯)、多环麝香类(包括茚满型、四氢萘型、异香豆素型等)及硝基麝香类。  1)硝基麝香  是德国化学家保尔最早发现。该类化合物的共同特点是苯环上连有叔丁基、甲基和硝基。  以上四个硝基麝香不仅香气可贵，而且它们有定香作用。硝基麝香虽然在香气上不及芳檀、巨环类及万山麝香，并有遇光易变色的缺点，但在合成上却比其他麝香方便，故硝基麝香目前还是许多香精中必要成分，并常与天然麝香同时使用，其中二甲苯麝香香气品质稍差，一般用于皂用香精，而不用于高档香水香精中。  2)万山麝香  具有天然麝香的优点，又无硝基麝香遇光变色的缺点，但制造较为复杂，成本较贵。   1. 芬檀麝香   它为茚满衍生物，由于它的香气比硝基麝香优越得多，与万山麝香及十五内酯相仿，其性质对光和碱稳定，并对化妆品加工过程中的氧化、还原、高温都稳定，它的沸点较高，和其他香料调配时能抑制易挥发的香料，又是一种定香剂。一般使用量为5％，即有很高的定香作用。   1. 巨环麝香——黄蜀葵素(十五内酯)   这种巨环化合物具有非常珍贵的麝香气息，它们不仅具有细腻的麝香香气，并能使调香的香精其有高雅及润和的香气，另外它又是一个很好的定香剂，能使香精持久地保持芬芳气息。其中植物性麝香——黄蜀葵素(十五内酯)品质很高，香气类似龙涎—麝香香型，留香力强，香气柔和，但它在自然界中的白藏根油内含量极微，要提取它是困难的，只能靠化学合成。  **第三节**  **8.4 香气与分子结构的关系**  **8.4.1　发香基团**  发香物质分子中必须有一定种类发香基团发香基团决定气味种类。单纯的碳氢化合物极少具怡人香味。  1.含氧基团:羟基、醛基、酮基、羧基、醚基、苯氧基、酯基、内酯基等。  2.含氮基团:氨基、亚氨基、硝基、肼基等。  3.含芳香基团:芳香醇、芳香醛、芳香酯、酚类及酚醚。  4.含硫、磷、砷等原子的化合物及杂环化合物。  **8.4.2　碳链结构**  1.不饱和化合物比饱和化合物香气强。  2.双键能增加气味强度。  3.三键的增加能力更强,甚至产生刺激性。如丙烯醇ＣＨ2=ＣＨ-ＣＨ2ＯＨ的香味比丙醇ＣＨ2-ＣＨ2-ＣＨ2ＯＨ要浓。桂皮醛Ｃ6Ｈ5-ＣＨ=ＣＨ-ＣＨＯ香味温和。苯丙炔醛Ｃ6Ｈ5ＣＣＣＨＯ具刺激味。  4.分子中碳链的支链,特别是叔、仲碳原子的存在对香气有显著影响。如乙基麦芽酚比麦芽酚的香味强4～6倍。  5.碳原子数在10～15左右香味最强。醇:碳原子在1～3时具轻快的醇香,4～6有麻醉性气味,7以上有芳香性。10以内的醇分子是增加时气味增加,10以上的气味渐减至无味。脂肪酸:低分子者气味显著,但不少具刺激性异味和臭味。16碳以上者一般无明显气味。羰基化合物:较强气味。脂肪醛:低级脂肪醛有刺激味,随碳原子增加剌激性减弱而逐渐出现愉快的香味,尤其8～12碳的饱和醛,高倍稀释下有良好的香气。α、β不饱和醛有臭味。  **8.4.3　取代基相对位置不同对香气的影响**   脂肪族醛类的饱和度和共轭双健在链中的位置对香气有一定的影响。如：  取代基相对位置对芳香族化合物香味影响很大。  **8.4.4　分子中原子的空间排布不同对香味所产生的影响**  一种化合物的不同异构体,往往气味不同。  **8.4.5　杂环化合物中的杂原子对香味的影响**  有机硫化物含氮化合物,吲哚也有臭味。甲硫醚与挥发性脂肪酸、酮类形成乳香。某些含氧与硫和含硫与氮的杂环化合物有肉香味。  **8.5香精**  **8.5.1 香精分类（按香型 )**  花香型香精如玫瑰、水仙等,多用于化妆品中。  非花香型香精如檀香、粉香。多根据幻想而调配,如力士、古龙、黑水仙等,多用于化妆品中。  果香型香精模仿果实的香气调配而成,如桔子、香蕉、苹果等,多用于食品、洁齿品中。  酒用香型香精如清香型、浓香型、酱香型、白兰地酒香。  烟用香型香精如可可香、桃香、薄荷香、山茶花型。  食品用香型香精如方便食品中多用肉香型、海鲜香型等。  **8.5.2香料在香精中的基本应用**  香精是香料工业的重要组成部分，调配香精的过程称为调香。国内的大多数的调香师认为香精应由主香剂、辅助剂、头香剂、定香剂等四种类型的香料组成；国外某些调香师认为香精应由头香、体香、基香等三种类型的香料组成。  **主香剂** 是形成香精主体香韵的基础，是构成香精香型的基本原料。起主香剂作用的香料香型必须与所配制的香精香型相一致。有的香精中只用一种香料作主香剂，多数香精中用多种甚至数十种香料做主香剂，如调和玫瑰香精中主香剂可为香叶醇、香茅醇、苯乙醇、香叶油等。  **和香剂** 亦称协调剂。其香型应与主香剂相似，其作用是调和各种成分的香气，使主香剂的香气更加突出。玫瑰香型中常用的和香剂为芳樟醇、桂醇、(异)香丁酚、丁香酚甲醚、—紫罗兰酮、丙酸香叶酯、丙酸玫瑰酯、玫瑰木油、玫瑰草油等。  **修饰剂** 亦称变调剂。其香型与主香剂不属于同一类型，是一种使用少量即可奏效的暗香成分，其作用是使香精变化格调，使其别具风韵。如玫瑰香精中常用的苯乙醛、C6～C12醇、丁酸香茅酯、檀香油等。  **定香剂** 也称保香剂。可使香料成分挥发均匀，防止快速蒸发，使香精香气更加持久。可以用作定香剂的香料很多，如：动物性天然香料定香剂麝香、灵猫香等；植物性天然香料秘鲁树脂、安息香酯、岩兰香油等，沸点较高的液体或固体合成香料合成麝香、结晶玫瑰、香兰素、香豆素、乙酰丁香酚、苯甲酸苄酯、苯乙酸芳樟酯等。  香精的配制及配方实例  **8.5.3香精的配制**  香精配方拟定，一般由调香师按以下几个步骤完成。  a.明确所配制香精的香型和香韵，以此作为调香的目标。  b．按照香精的应用要求，选择质量等级相应的头香、体香、基香香料。  c.用主香剂香料配制香精的主体香基。  d．如果主体部分香气基本符合要求，便可加入定香剂，使香气浓郁的和香剂，使香气美妙的修饰剂，使香气持久的定香剂。  e.经过反复拟配后，先配制5～10g香精小样进行香气质量评估。  f．小样评估认可后，在配制500～1000e香精大样在加香产品中作应用考查，考查通过以后香精配方拟定才算完成。 |
| **三、总结与巩固**  与同学们一起回顾两节课的内容，提出思考。  **作业：**  1. 练习册上的习题  2. 海南省香料行业的发展状况调查 |
| 教学后记 | 本章重点应掌握天然香料和合成香料的类型、结构以及结构对香气的影响，这些大分子结构都难于记忆，所以应对这些结构进行详细分析，引导学生记忆。思考：自己可以在香料行业中做些什么？ |

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 章 节 | 第10章 化妆品 | 课时 | 6 |
| 教  学  目  的 | 1.了解化妆品的安全性试验及检验测试要求。  2.了解化妆品具有代表性的基本原料品种和辅助原料品种。  3.了解各类化妆品的主要功能、主要成分及制造法。 | | |
| 教  学  重  点 | 了解化妆品具有代表性的基本原料品种和辅助原料品种。  了解各类化妆品的主要功能、主要成分及制造法。 | | |
| 教  学  难  点 | 了解化妆品具有代表性的基本原料品种和辅助原料品种。 | | |
| 相关素材（参考资料、指导学生阅读材料等）：  1. 董银卯主编 《化妆品》 北京：中国石化出版社，2000  2. [李东光](javascript:LinkSearch('AUTHOR','李东光'))  [翟怀凤](javascript:LinkSearch('AUTHOR','翟怀凤'))编 《实用化妆品配方手册》北京：化学工业出版社，2000  3. 闫鹏飞,郝文辉，高婷编 《精细化学品化学》北京：化学工业出版社,2004  4. 百度网上咨讯 | | | |

|  |  |
| --- | --- |
| 教  学  过  程  教  学  过  程  教  学  过  程 | **教师授课思路、设问及讲解要点** |
| 1. **引言**   女同学都用化妆品吧？大家平时用的洗发水、牙膏是不是化妆品？大家认为我们应不应该使用化妆品？为什么？  请大家学习本章内容，给出自己的答案 |
| **二、教学内容正文（含讲课内容、提问设计、课堂练习等）**  **10.1概述**  **10.1.1化妆品的定义及作用**  化妆品是指以涂擦、喷洒或者其他类似的方法，散布于人体表面任何部位，如皮肤、毛发、指甲、口唇等，以达到清洁、清除不良气味、护肤、美容和修饰目的的日用化学品。  清洁作用、护肤作用、营养作用、美容作用、治疗作用  **10.1.2 新世纪人类美容护肤化妆品的发展走向:**  1、皮肤的常规护理再次成为重要概念。  2、美容重点部位在“T”区，也就是从眉毛到鼻梁这一块区域。  3、化妆品要增加营养、保健、快捷等新功能。  4、皮肤的保养从“防外”、进入“养内”。  5、产品名牌化、个性化、时尚化。  6、男士也开始在新世纪学习化妆。  **世界十大化妆品品牌公司:**  1、法国欧莱雅公司（L`Oreal Groug）  2、英国联合利华（Unilever）  3、美国宝洁公司（The Procter & Gamble Co）  4、日本资生堂（Shiseido Co Ltd）  5、美国雅诗兰黛（Estee Lauder Cos Inc）  6、美国雅芳公司（Avon Products Inc）  7、美国强生公司（Johnson & Johnson）  8、德国威娜公司（Wella Group）  9、日本花王公司（KAO corp）  10、美国露华浓公司（Revlon Inc）  **十大受欢迎化妆品品牌:**  1.玉 兰 油 (OLAY) 宝洁公司  2.羽 西 法国欧莱雅集团  3.美 宝 莲 （Maybelline） 法国欧莱雅集团  4.欧 莱 雅 (L’oreal) 法国欧莱雅集团  5.雅 芳 （AVON）  6.欧 珀 莱(AUPRES) 资生堂丽源化妆品有限公司  7.大 宝 北京大宝化妆品有限公司  8.曼秀雷敦(MENTHOLATUM) 曼秀雷敦（亚洲太平洋有限公司  9.小 护 士 法国欧莱雅集团  10. 露 华 浓 (RevLon) 美国露华浓公司  **10.1.3国内发展现状**  洋品牌化妆品的销量已占到中国化妆品总销量的60％左右，销售额更占到90％左右。根据对外公布的资料，宝洁2003年在中国的销售额为90亿元人民币，而欧莱雅2003年的销售额为15 亿元人民币，安利公司2003年的销售额则为80亿元人民币。目前，全国化妆品生产企业约有5000余家，年销售额在 5000万元以下的中小型化妆品企业，占了化妆品企业总数的90%左右，市场份额却只有不到20%。外资、合资企业居主导地位，占总体市场的份额已接近80%。  在全国十大护肤品品牌中，仅有大宝、小护士、丁家宜、可伶可俐、东洋之花这五家是本土品牌，随着小护士被收购，本土品牌仅剩下以大宝为首的四家，市场份额总共仅为36%。  目前，我国化妆品与发达国家相比还处于一个低消费阶段，人均年消费仅为28元人民币（相当3美元左右），而发达国家的人均年消费约为36～70美元。随着生活水平的提高，化妆品生产和销售是有广阔的市场和巨大潜力的。在相当一段时间内生产和销售将保持稳步增长的势头。国际上将保持在3%的增长速度，中国将远远高于这个速度。  **10.1.4化妆品的分类**   **按其使用部位和目的分为：** 1.护肤化妆品  2．毛发化妆品   3．口腔卫生品 4．美容化妆品   5．特殊用途化妆品  **按化妆品本身的剂型分类**  a 膏霜类 如雪花膏、润肤霜、粉底蜜、雀斑霜、奶液、发乳等。  b　粉类 如干粉、湿粉、爽身粉、痱子粉、星星粉。  c　水类 如香水、花露水、古龙水、发油、紧肤水、香体液等。  d　香波类 如润发香波、调理香波、儿童香波等。  e　其他剂型 面膜、指甲油、唇线笔、口红、胭脂等。  **10.1.5 皮肤组织和生理**  皮肤由三部分组成，由外往里依次为表皮，真皮、和皮下组织。（图略）  **人体的皮肤按性状一般可分为脂性皮肤、干性皮肤和普通性皮肤三类。**  **10.1.6 化妆品的安全性**  **毒性试验**  急性口服毒性：选用大白鼠、小白兔作试验动物，口服或针剂被试验物质，观察短期内出现的影响。毒性值用50％致死量表示(LD50)。大于5000毫克/千克，毒性小，比较安全；大于2000毫克/千克，为低毒性。  **刺激性试验**  做人体皮肤封闭式接触试验。一般把化妆品涂布于手肘或腹部面积为2．5厘米×2.5厘米，经48小时和72小时后，无发痒、丘疹，红肿为阴性，每次试验为25人。  **护肤化妆品的效果测试**  保护皮肤化妆晶的效果在于避免皮肤水分的损失，国外用电解质水分分析器装置可以测定表皮的失水。仪器工作温度为20-21℃。皮肤先用酒精擦净，表皮失水是按照干燥氮气所吸收水分的量来计算，由记录仪显示。  **10.2 化妆品的原料**  化妆品是由基质原料加上其他如抗氧化剂、防腐剂、香料、表面活性剂、保湿剂、色素及皮肤渗透剂等组成。  **10.2.1.基质原料**  基质原料主要是油性原料，包括油脂类、蜡类、碳氢化合物以及组成这些成分的高级脂肪酸、高级醇类。  **10.2.1.1 油脂、蜡类原料**  **(1) 油脂类** 油脂类是组成膏霜类化妆品的基本原料，主要起护肤、柔滑、滋润等作用。最常用的有：  a. 椰子油 它是由椰子果肉提取而得。主要成分是月桂酸和肉豆蔻酸三甘油酯，并含有少量油酸，棕榈酸，硬脂酸等。  b. 蓖麻油 它是从蓖麻子中提取而得。主要成分是蓖麻油 酸甘油脂。蓖麻油为无色或微黄色的粘稠液体，较易酸败，需密闭保存。常用作制造唇膏、化妆皂、香波、发油等的原料。  c. 橄榄油 它是从橄榄仁中提取的。主要成分是油酸甘油脂，橄榄油为微黄或黄绿色液体，用作制造冷霜、化妆皂等的原料。  d. 羊毛脂 它是由羊毛中提取。将洗羊毛的废水，用高速离心机分离而得到脂肪物。内含胆甾醇、虫蜡醇和多种脂肪酸酯。呈微黄色到黄色，有羊膻气味。  d. 水貂油  从水貂皮下脂肪中提取制得的油脂，经加工精制而得水貂油为五色或淡黄色油状液体，不饱和脂肪酸的含量高达70％左右，具有特殊作用的脂肪酸，如亚油酸、亚麻酸、花生酸的含量在99％以上，具有良好的乳化性能和较好的紫外线吸收性能，有优良的抗氧化性能，对热和氧都很稳定，是较理想的防晒剂原料。  **（2） 蜡类** 蜡是高碳脂肪酸和高碳脂肪醇所组成的酯。在化妆品中主要作为固定剂，增加化妆品的稳定性，调节其黏稠度，提高液体油的熔点，使用时对皮肤产生柔软的效果。依据来源的不同，蜡类也可分为植物性蜡类和动物性蜡类。植物性蜡、巴西棕榈蜡、霍霍巴蜡、小烛树蜡等，动物性蜡类有蜂蜡、羊毛脂、鲸油、虫蜡等。  a. 巴西棕榈蜡 由巴西棕榈树叶中取得，是淡黄色固体。熔点为82~66℃巴西棕榈蜡与蓖麻籽油的互溶性很好，它主要由蜡酯、高碳醇、烃类和树脂状物质组成。可作为锭状化妆品的固化剂，如用于唇膏，能提高唇膏的熔点，使唇膏结构细腻而有光度。  b. 蜂蜡 蜂蜡由蜜蜂的蜂房精制而得，其主要成分是棕榈酸蜂蜡酯、虫蜡酸等。蜂蜡是白色微黄的固体，薄层时呈半透明，略有蜂蜜的气味。溶于油类及乙醚，不溶于水，是制造冷霜、唇膏、美容化妆品的主要原料。  **(3)高碳烃类** 用于化妆品原料中的烃类主要包括烷烃和烯烃。它们在化妆品中的主要作用是其溶解作用，净化皮肤表面，还能在皮肤表面形成憎水性油膜，来抑制皮肤表面水分的蒸发，提高化妆品的功效。  a角鲨烷 无色、无臭的油状透明液体，是从鲨鱼肝中提取的角鲨烯烃加氢后制成。主要成分是六甲基二十四烷。皂化值<0.5，碘值<3.5。能润滑皮肤，价格较高，用作各种高级润肤乳剂。  b. 液体石蜡 又称白油、石蜡油。由石油中高沸点的成分经过精制而得为五色无臭的透明液体。主要成分是十六烷以上的饱和烃。它的化学性质稳定，可作为浴油、洗脸膏、雪花膏、冷霜、发乳等几乎所有化妆品的油性原料，是烃类油性原料中用量最大的一种。  c.凡士林 是多种石蜡的混合饱和烃，与液体石蜡一起成为重要的油性原料，在香脂、乳液等基础化妆品中广泛应用。  d.固体石蜡 由石油中提炼出来的，无色、无臭的结晶型固体，化学稳定性好，主要成分是含十六个碳以上的直链不饱和烃，价格低廉，与其他蜡类或合成脂类一起用于香脂、口红、发蜡等化妆品。  **硬脂酸** 从牛脂、硬化油等固体脂中提取，工业品通常是硬脂酸(55％)和棕榈酸(45％)的混合物。硬脂酸是白色固体，是制造雪花膏的主要原料。硬脂酸衍生物可制成多种乳化剂。硬脂酸锌、硬脂酸镁用于香粉，对皮肤有较好的粘附性。  **10.2.1.2 粉类原料**  粉类是组成香粉、爽身粉、胭脂和牙膏、牙粉等粉类化妆品的基质原料。一般是不溶于水的固体，经研磨制成的细粉状，主要起遮盖、滑爽、吸收、吸附及摩擦等作用。  **在化妆品中常用的粉类原料主要有：**  滑石粉（主要成分3MgO·4SiO2·H2O）、 高岭土 (主要成分为2SiO2·Al2O3·2H20) 、钛白粉（主要成分是Ti02）、 氧化锌 ZnO 、 云母粉 （含有碱金属的矾土硅酸盐） 、Zn(C18H35O2)2 、 Mg(C18H35O2)2、CaCO3、MgCO3、CaHPO4、Ca3(PO4)2等。  **10·2·1·3 溶剂类原料**  溶剂是膏、浆、液状化妆品如香脂、雪花膏、牙膏、发乳、发水、香水、花露水、指甲油等配方中不可缺少的成分。在配方上与其他成分互相配合，使制品具有一定的物理化学性质，便于使用。固体化妆晶在生产过程中也通常需要一些溶剂配合，如粉饼成块时，就需要溶剂帮助胶黏；一些香料和颜料的加入，需要借助溶剂来溶解以达到分布均匀。在化妆品中，除了利用溶剂的溶解性外，还运用它的挥发、润湿、润滑、增塑、保香、防冻及收敛等性能。  水是良好的溶剂，也是一些化妆品的基质原料，如清洁剂、化妆水、霜膏、乳液、水粉等都含有大量的水，现在广泛使用在化妆品中的是去离子水和纯净水。  乙醇主要利用其溶解、挥发、防冻、杀菌、收敛等特性，应用在制造香水、花露水及洗发水等产品上。丁醇、戊醇、异丙醇等也是化妆品中常用的溶剂。醇类是香料、油脂类的溶剂，也是化妆品的主要原料。  常用的醇有四氢糖醇、月桂醇、十五醇、十八醇、油醇、乙二醇、聚乙二醇、丙二醇、甘油等。它们可作为香料的溶剂、定香剂、黏度调节剂、凝固点降低剂、保湿剂等。  **10·2·2 辅助原料**  使化妆品成型，稳定或赋予化妆晶以色、香及特定作用的原料称辅助原料。它在化妆品的配方中占的比重不大，但极为重要。辅助原料包括乳化剂、香精、色素、防腐剂、抗氧剂等。  **10.2.2.l 乳化剂**  乳化剂是使油脂、蜡与水制成乳化体的原料。有很大一部分化妆品，如冷霜、雪花膏、奶液等是水和油的乳化体。乳化剂的作用是促使乳化体的形成，使乳化成细小的颗粒，提高乳化体的稳定性等。其次是控制乳化类型，即油包水型或水包油型。  **常用乳化剂有：阴离子型乳化剂**  (1)肥皂，RCOO-M+，R为C11～C28。的直链饱和或不饱和烃基，M为Na、K、NH4+等，形成水包油型乳剂。常用的原料为硬脂酸(C17H35COOH)，膏霜配方中也有高碳脂肪酸，这些脂肪酸存在于蜂蜡中。因此传统的冷霜配方以蜂蜡为原料，用硼砂或其他碱中和。  (2)烷基硫酸盐，ROSO3-M+，R为C12～Cl8，烷基M为K、Na、Mg、NH4、一乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺。纯度较差的烷基硫酸盐广泛用于液状或膏状香波中，而纯度高的产品被用作乳化剂及牙膏中的发泡剂。  **2)阳离子型乳化剂**  主要是高分子胺及季铵盐，广泛用作杀菌剂及头发调理剂。  (1)酰氨基胺RCONHCH2CH2N(C2H5)2，它由硬脂酸或油酸与多官能胺缩合而成。这类化合物能与有机或无机酸反应生成水溶性盐，是有效的阳离子乳化剂。  (2)脂肪类季铵盐R—N+(CH3)3X-；R2N+(CH3)2X-；R为C8～C22，X为卤素。  由于季胺盐的烷基链的长度不同，其杀菌和防止静电干扰的作用也不同，一般认为C12～C18的化合物效能最好。可用作头发调理剂和抗静电剂，能使头发柔软，也能促使水包油乳剂的生成。  **3)两性型乳化剂**  两性型乳化剂与离子型乳化剂相比较，它具有对皮肤刺激性小和毒性低的优点，同时两性型化合物大多具有去污力、杀菌和抑菌的能力以及发泡能力和柔软效能。因此可利用这些优点来制造香波和婴儿用品。乳化作用方面可与阴离子、阳离子和非离子物质一起使用。如：羧酸型 内铵盐（结构式略）  **4)非离子型乳化剂**  非离子型乳化剂广泛应用于化妆品中，因为它对阴离子、阳离子及两性离子化合物都有良好的配伍性。 如：聚氧乙烯化合物（结构式略）  **多元醇的脂肪酸酯**  脂肪酸如月桂酸、棕榈酸、椰子酸、硬脂酸等与适当的多元醇如甘油、乙二醇、丙二醇等反应生成的酯是很有价值的乳化剂。  **烷基醇酰胺**  由脂肪酸与烷醇胺如甲乙醇胺，二乙醇胺和异丙醇胺缩合成烷基醇酰胺。有用2摩尔二乙醇胺与1摩尔脂肪酸缩合，也有用等摩尔缩合的。这些产品在香波、洗涤剂中作为增泡剂及泡沫稳定剂，也可用作乳化剂及乳剂稳定剂。  **5)自然界存在的乳化剂**  (1)羊毛脂 羊毛脂能促使油包水乳剂的生成，也能与亲水性乳化剂一起使用，作为水包油乳化剂的稳定剂。  (2)蜂蜡 蜂蜡与其他乳化剂一起用在油包水乳剂中用作辅助乳化剂。蜂蜡中的游离脂肪醇也可用作乳剂稳定剂。  (3)无机的水化胶体(白土) 这种胶体(白土)在化妆品中早已广泛用作乳剂稳定剂、增稠剂及颜料悬浮的辅助稳定剂。  **10.2.2.2 香精**  香精是赋予化妆品以一定香气的原料品。所有的化妆品都具有一定的优雅舒适的香气，它是通过在配制时加入一定数量的香精而获得的。  **10·2·2·3 色素**  色素是赋予化妆品一定颜色的原料。化妆品用的色素可分为合成色素、无机色素和天然色素三类。  **a. 有机合成色素** 常用的有机合成色素有偶氮染料、葸醌染料等。如： 葡萄酒红、专利蓝、四溴荧光黄  **b.常用的无机色素有:**  白色 ZnO，ZnS和(锌钡白)等  红色 Fe2O3  蓝色 Na[(NaS3Al)Al2(SiO4)3]  绿色 Cr2O3、Cr(OH)3等  黑色 炭黑  **c．天然色素** 取自动植物的天然色素，由于着色力、耐光、色泽鲜艳度和供应数量等问题，已经大部分被有机合成色素所取代，但是某些优良而稳定的天然色素仍被用于食品、医药和化妆品中，如胭脂虫红、胭脂花红作为唇膏的原料，叶红素用于基础化妆品，叶绿素用于牙膏。由于天然色素的稳定性较差，所以用途不广。  **10·2·2·4 防腐剂和抗氧剂**  **(1) 防腐剂**  a. 对羟基苯甲酸脂类(商业名称“尼泊金”)  b. 醇类  c. Dowicil 200 为六亚甲基四胺衍生物  d. 表面活性剂  **(2)抗氧剂**  抗氧剂根据结构大致可分为五类：①酚类：包括没食子酸戊酯、没食子酸丙酯、二叔丁基对甲酚、二羟基酚等；②醌类：包括生育酚(维生素E)等；③胺类：包括乙二胺、谷氨酸、尿酸、动植物磷脂等；④有机酸、醇及酯类：包括维生素C、柠檬酸、草酸、苹果酸、甘露醇、山梨醇、硫代二丙酸二月桂酯等；⑤无机酸及其盐类：包括磷酸及其盐类，亚磷酸及其盐类等。  **10·2·2·5 粘合剂**  粘合剂是使固体粉质原料粘合成型，或使含有固体粉质原料的膏状产品分散、悬浮稳定的辅助原料。在液体或乳化产品中这类原料还被用作增稠剂。  常用的粘合剂或增稠剂，通常是天然或合成的树胶类产品，如阿拉伯树胶、果胶、淀粉、甲基纤维素等。  **10·2·2·6 滋润剂**  滋润剂是使产品在贮存与使用时能保持湿度，起滋润作用的原料。  常用的滋润剂是多元醇类，如甘油、丙二醇、山梨醇等。  **10·2·2·7 助乳化剂**  助乳化剂是无机或有机碱性化合物，能与脂肪酸或其他类似物质作用形成表面活性剂而起乳化作用的辅助原料。如氢氧化钾、 氢氧化钠、硼砂、三乙醇胺等。  **10·2·2·8 洗涤发泡剂**  洗涤发泡剂为具有洗涤发泡等作用的原料。是香波、剃须膏、牙膏等产品的主要组成。常用的有肥皂、烷基苯磺酸钠、月桂醇硫酸钠等。  **10.2.2.9 收敛剂**  收敛剂是能使皮肤毛孔收敛的原料。  常用的收敛剂有铝、锌等金属的盐类，如碱性氧化铝、氯化铝、硫酸铝、苯酚磺酸铝、苯酚磺酸锌等，主要用于抑汗化妆品。  **10.2.2.10 其他配合原料**  巯基乙酸(HSCH2COOH)是用于卷发化妆品、脱毛化妆品的原料。  水杨酸薄荷酯(C10H19OCOC6H4OH)是防晒化妆品的原料。  硝酸纤维素是指甲油的原料。  白降汞(HgNH2Cl)是祛斑霜的原料等。  **10.3 皮肤用化妆品**  **10.3.1清洁皮肤用化妆品**  **（1）香皂**  香皂的制作比一般肥皂讲究，所用的油脂原料要经过碱炼、脱色、脱臭的精制处理。用香皂洗涤皮肤刺激性较小，且洗后留有一定香气。  制法：将上述成分除香精外，混合均匀后加热至140℃，喷雾干燥制成皂粉，然后以此皂粉为100，添加香精和二氧化钛0.3，色素0.5，混匀后，压模成型。  **(3)洗面奶**  洗面奶中的表面活性剂含量比香皂中的要低得多，而且一般都选用低刺激性的表面活性剂；并且洗面奶中所含的油性成分作为溶剂溶解皮肤中的油污及化妆品残迹等，但洗面奶中油性组分含量要比清洁霜中的少得多，洗面奶中油性组分一般占10％～35％。  制法：先将白油等油、酯加热至７０℃，使其混溶，另将水加热到75℃，将油相组分加入水中，至60℃时加入Sepigel 501进行乳化，将其冷却至30℃加人防腐剂和香精，最后用乳酸调pH值至7左右即得产品。  **10.3.2护肤化妆品**  **润肤霜**  润肤霜的主要组分：滋润剂、保湿剂和乳化剂。  **滋润剂：**包括各种各样的油、脂和蜡、烷烃、脂肪酸、脂肪醇及其酯类，天然动、植物油、脂肪酸甘油酯等。  **保湿剂：**多元醇类的甘油、丙二醇、山梨醇等都被认为是理想的保湿剂，其中甘油是最常用的保湿剂。  **乳化剂：**单硬脂酸甘油酯、Span和Tween系列等，随着表面活性剂工业和化妆品工业的发展，新的乳化剂不断出现，如葡萄糖苷衍生物、自乳化型乳化剂，如自乳化型硬脂酸甘油酯类非离子乳化剂，它们可以单独使用，无需配对**。**  在上述润肤剂中加入营养物质，组成营养润肤霜。  **(1)蜂王浆** 含有多种维生素，微量酶及激素的复合体。其用量为0.3％~0.5％。  **(2)人参浸出液**  含有抑制黑色素的天然还原物质和多种营养素，能增加细胞活力，延迟衰老。其用量为5％~15％。  **(3)维生素** 有水溶性和油溶性两种，用于营养性化妆品的维生素主要是油溶性维生素A、维生素D和维生素E  **10.3.3养肤化妆品**  **高保湿化妆品**  保湿活性物质:  a. 神经酰胺 是以神经酰胺为骨架的一类磷脂，主要有 神经酰胺磷酸胆碱和神经酰胺磷酸乙醇胺 。  b. 脂质体 由卵磷脂和神经酰胺等制得的脂质体。  c. 透明质酸和吡咯烷酮羧酸钠。  d. 葡聚糖、聚氨基葡糖和海藻多糖类等。  e. 乳酸和它的钠盐。  **抗衰老化妆品**  抗衰老活性物质   |  |  | | --- | --- | | 种 类 | 举 例 | | 细胞生长因子 | 表皮生长因子(EGF)碱性成纤维细胞生长因子(BFGF)上皮细胞  修复因子(ERF) | | 酶 | 重组脂肪酶、DNA重组第二代蛋白酶、超氧化歧化酶(SOD) | | 胶原蛋白、弹力蛋白 | 胶原蛋白氨基酸、水解胶原蛋白、水解乳蛋白、水解麦白 | | 天然动植物提取物 | 人参、灵芝、沙棘、月贝草等提取物 |   **10.4毛发用化妆品**  **10.4.1清洁毛发用化妆品**  **香波**  香波的剂型有多种：洗发粉、洗发液、洗发膏、洗发凝胶和洗发饼等，其中最常见的是洗发液。  洗发液的原料：  (1)现代香波是以各类合成表面活性剂为主体，另再加入各种添加剂复配而成。  **阴离子型表面活性剂：**脂肪醇硫酸盐(AS)、脂肪醇聚氧乙烯醚硫酸盐(AES)、醇醚磺基琥珀酸单酯二钠盐 (MES)、烯基磺酸盐(AOS)、N-酰基谷氨酸盐(AGA)、烷基磷酸酯(盐)类。  **两性离子型表面活性剂 ：**十二烷基二甲基甜菜碱(BS-12)、咪唑啉型甜菜碱(DCM)、氧化胺(OA)、N-烷基氨基丙酸盐。  **非离子型表面活性剂 ：**烷基醇酰胺、环氧乙烷缩合物、聚氧乙烯山梨糖醇酐月桂酸单酯(Tween-20)。  **(2)稳泡剂**  稳泡剂是指具有延长和稳定泡沫保持长久性能的表面活性剂。用在液体香波中的稳泡剂主要有烷基醇酰胺、氧化胺等。  **(3)增稠剂**  增稠剂的作用是用来提高香波的黏稠度，常用的增稠剂有：无机盐类、聚乙二醇脂肪酸酯，也称为脂肪酸聚氧乙烯酯、氧化胺、水溶性胶质原料。  **(4)澄清剂**  它是用来保持或提高透明香波的透明度。常用的有乙醇、丙二醇，新型的如脂肪醇柠檬酸等。  **(5)赋脂剂**  赋脂剂主要是用来护理头发，使头发光滑、流畅。赋脂剂多为油、脂、醇、酯类原料，常用的有橄榄油、高级脂肪酸酯、羊毛脂及其衍生物和硅油等。  **(6)螯合剂**  螯合剂是用以防止或减少硬水中钙、镁等离子沉积在头发表面的一种添加剂。常用的螯合剂有乙二胺四乙酸(EDTA)或乙二胺四乙酸二钠(EDTA-Na2)，乙二胺四乙酸四钠(EDTA-Na4)等。  **(7)防腐剂及抗氧剂**  常加入的防腐剂有尼泊金甲酯和丙酯或混合物、布罗波尔、凯松、杰马等。常用的抗氧剂有二叔丁基对甲酚(BHT)、叔丁基羟基苯甲醚(BHT)，维生素E也是一种优良的天然抗氧化剂。  **(8)珠光剂**  常用的珠光剂有乙二醇硬脂酸酯(一般单酯形成波纹状珠光，而双酯形成乳白状珠光)、聚乙二醇硬脂酸酯，十六醇、十八醇也可配制珠光香波。  **10.4.2护发化妆品**  **护发水**  护发水是由发红剂、刺激剂、营养剂、长发剂、抗炎杀菌剂、保湿剂以及增稠剂等组成。  **10.4.3美发用化妆品**  **(1)染发剂**  目前销量较大的染发剂为合成染发剂，按其染发功能可分为暂时性染发剂、半持久性染发剂和持久性染发剂。  市售的永久性染发剂为氧化染发剂。  氧化染发剂的主要原料是对苯二胺、胺基酚或此类化合物的衍生物。  **(2)烫发剂**  目前烫发所用的化学药品主要有两种类型：一种是可使头发变软的软化剂；另一种是可以把变化后的发型固定起来的固定剂。  **10.5 口腔卫生用品**  **牙膏类**  **原料：**  **粉质摩擦剂：**碳酸钙(重质比轻质的摩擦力强)、碳酸镁、磷酸三钙、磷酸氢钙、氢氧化铝等。  **表面活性剂：**它的作用是通过降低表面张力使污物悬浮而达到清洁作用。表面活性剂必须无毒、无刺激、无味，如月桂醇硫酸钠、月桂酰甲胺乙酸钠、月桂醇磺乙酸钠等。  **胶合剂：**目的在于胶合膏体中的原料，使其有一种适宜的稠度，易于从牙膏管中挤出成型。如海藻酸钠、羧甲基纤维素钠、黄树胶粉等。  **保湿剂** 牙膏中加入保湿剂的目的在于使膏体保持一定的水分、粘度和光滑程度，使牙膏管的盖子未盖也不致干燥发硬而挤不出。用作牙膏的保湿剂有甘油、山梨醇、丙二醇等。  **香精和染料** 牙膏的香精，香气以水果香型、留兰香型为主，其他有薄荷、茴香、豆蔻等香型。药物牙膏加入适量香精和染料，能遮盖一部分药物的气味和颜色。  **特殊加入物**  甜味剂、防腐剂等。  **10.6 香水类化妆品**  国际市场上香水品种很多，按香水的香精含量不同被划分为5种等级:  ①浓香水, 香精含量为＞20％，最为高级，香气十分持久，价格也较贵。 ②香水，香精含量为15％-20％，价格中等偏上。 ③淡香水，香精含量为8％－15％，是目前消费量最大的香水种类，香型多种多样，价格中档，很受消费者的欢迎。 ④古龙水，香精含量为4％－8％，男性香水则多半属于此等级的。 ⑤香露，香精含量为1％-3％，市面上的剃须水、花露水、香水剂等都属于这一等级，可给人带来神清气爽的感觉，但留香时间较短。  **香水、古龙水、花露水的生产工艺: （图略）**  新鲜调制的香水，香气未完全调和，需要放置长时间(数周～数月)，这段时间称为陈化期。在陈化期中，香水的香气会渐渐由粗糙转为醇芳馥，此谓成熟或圆熟。  **10.7 香粉类化妆品**  **香粉**  **原料组成：(1)滑石粉**  适用于香粉的滑石粉必须洁白、无臭、有柔软光滑的感觉，其细度至少有98％以上能通过200目的筛孔，越细越好。  **(2)高岭土** 有很好的吸收性、附着性，并能去除滑石粉的光泽作为香粉用的高岭土应该色泽洁白、细腻均匀，不含水溶性的酸性或碱性物质。  **(3)碳酸钙**  有吸收汗液和皮脂的性质，也能除去滑石粉的光泽，缺点是在水中呈碱性，遇酸会分解，滑爽性差，吸收汗液后会在面部形成条纹，用量不宜过多。  **(4)碳酸镁** 是香粉中的主要吸收剂，尤其对香精吸收能力强，生产时往往先用碳酸镁与香精混和均匀吸收后，再和其它原料混和。它能减少香粉的密度，即用于增加比容积，含5％～10%即成轻飘的香粉。因其吸收性强，用量过多会引起皮肤干燥，一般不宜超过15％。  **(5)氧化锌和钛白粉** 在香粉中其作用主要是遮盖．氧化锌还有收敛性和抗菌作用，用量一般在15％～20％。钛白粉虽然遮盖能力约为氧化锌的3倍，但不易和其它粉料混和均匀，因此使用时最好和氧化锌混合使用，用量应小于10％。  **(6)金属皂** 主要是硬脂酸锌和硬脂酸镁，其作用主要是增进香粉的粘附性，必须色泽洁白，质地细腻，具有脂蜡的感觉，能均匀涂敷在皮肤上形成薄膜，用量一般在5％～15％。  另外香粉组成中还有香精、色素、淀粉、云母粉及珠光颜料等。典型的香粉配方如下：香粉的生产工艺过程如下：（略）  **10.8特殊用途化妆品**  **防晒化妆品**  防晒剂：物理性的紫外线屏蔽剂和化学性的紫外线吸收剂  **(1)紫外线屏蔽剂**  白色无机粉末如钛白粉、滑石粉、陶土粉、氧化锌等。现在常应用的超微钛白粉、氧化锌粉，它们有极强的散射力，是优良的紫外线屏蔽剂，用它配制的高级防晒化妆  品，有良好的防晒作用。  **(2)紫外线吸收剂**  可分为化学合成紫外线吸收剂和天然紫外线吸收剂。  合成紫外线吸收剂大都是具有共轭体系的化合物，现约有40余种产品，其主要属于下面几类：  a，对氨基苯甲酸(PABA)及其酯类；  b．水杨酸酯类(Salicylate)；  c. 对甲氧基肉桂酸酯类(P-Methoxycinnamate)；  d．二苯甲酮类(BenxOphenOne)；  e. 甲烷衍生物。  近年来，发现许多天然动植物(成分)具有吸收紫外线作用，如海藻、甲壳素、沙棘、芦荟、芦丁、黄芩、银杏、鼠李等及人发水解物、维生素E、维生素A都具有较好的紫外线吸收性能，有的天然紫外吸收剂在相同浓度下其紫外线吸收能力不亚于合成防晒剂，应用前景广阔。  **祛斑化妆品**  **原料：**  能消除和减褪皮肤的色素沉着和各种色斑的制剂称为祛斑增白剂，它的主要作用就是阻碍黑色素的形成，以达到消褪皮肤上的色素沉着。  **a.熊果苷(Arbutin)**  化学名为对羟基苯-β-D-吡喃葡糖苷，是从植物中分离得到的天然活性物质。存在于乌饭树、酸果蔓和梨树叶中，也可以化学合成得到。熊果苷的作用是能有效地抑制酪氨酸酶，是一种优良的祛斑增白剂。熊果苷对黑色素生成具有抑制作用已经在体外和体内试验予以证实，对紫外线引起的色素沉着其抑制有效率可达90％。使用浓度一般为3％。  **b.曲酸(Kojicacid)及其衍生物** 曲酸又叫曲菌酸，化学名称是：5-羟基-2-羟甲基-1,4-吡喃酮。具有抑制酪氨酸酶活性的作用，可减少和阻止黑色素的形成，这已通过体外和体内试验证实。对紫外线照射所引起的色素沉着的抑制有效率在90％以上。化妆品中其使用量为1％时效果最佳。  **c. 抗坏血酸(维生素C)及其衍生物**  维生素C在生物体内担负着氧化和还原的作用，可还原黑色素的中间体多巴醌，故有抑制黑色素生成的作用，但维生素C易变色，不稳定，直接应用有困难，而维生素C的衍生物(如Vc磷酸酯镁等)则很稳定，与维生素C协同使用，具有良好的减少色素沉着、增白、抗衰老作用。  **d. SOD(超氧化歧化酶)** 它能清除超氧自由基，可抑制色素沉着的形成。 |
|  | **三、总结与巩固**  与同学们一起回顾两节课的内容，提出思考。  **作业**   * 1.生产化妆品的原料有哪些？ * 2.举出我们所学化妆品中的一种，写出它的配方和生产工艺过程。 * 3.你认为，当前化妆品行业的发展趋势是怎样的？ |
| 教学后记 | 化妆品是人们日常生活的必需品，同学们很感兴趣，要求多补充一些资料。通过查阅大量资料，讲解了大部分日常生活能接触到的化妆品，了解了它们的基本组成成分和配方组成，还了解了基本的制备工艺。同学们应该对化妆品有科学理性的认识，化妆品不应该是奢侈品，化妆品的研发应该与时俱进，年轻一代应该学会利用化妆品提高自己的生活品质。 |

**海南大学材料与化工学院**

**精细化学品与工艺学 课程**

教

案

（32学时）

课程编号：B04148

教师姓名：刘钟馨

适用专业：化学工程与工艺

开课时间：

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 章 | | 第一章 绪论 | 课时 | 2 |
| 节 | |  | | |
| 教  学  目  的 | | 掌握精细化学品的概念、分类、特点等；  了解精细化工的形成过程和发展现状；  了解精细化工产品的研制与开发过程。 | | |
| 教  学  重  点 | | 掌握精细化学品的概念、分类、特点等； | | |
| 教  学  难  点 | | 理解精细化工产品的研制与开发过程。 | | |
| 相关素材（参考资料、指导学生阅读材料等）：  1. 闫鹏飞,郝文辉，高婷编 《精细化学品化学》,化学工业出版社,2004年7月.北京  2. 李和平, 葛虹主编 《精细化工工艺学》 科学出版社（2002）北京  3. [赵德丰](javascript:LinkSearch('AUTHOR','赵德丰'))，[程侣柏](javascript:LinkSearch('AUTHOR','程侣柏'))，[姚蒙正](javascript:LinkSearch('AUTHOR','姚蒙正'))编 《精细化学品合成化学与应用》化学工业出版社（2001）北京  4. http://www.finechem.com.cn 中国精细化工网 | | | | |
| 教  学  过  程  教  学  过  程 | | **教师授课思路、设问及讲解要点** | | | | |
| **一、引言**  大家印象中的化工厂是什么样子的？化工厂生产的产品是什么样子的？这些产品又做什么用了？最后会消耗到哪里去？我们前面学过了四大化学，这些基础理论知识要如何运用呢？请大家在学习这门课的过程中好好思考这些问题，并在学习的过程中找到自己的答案。 | | | | |
| **二、教学内容正文（含讲课内容、提问设计、课堂练习等）**  **第一节精细化学品与精细化工**  **1. 精细化学品的概念**  凡能增进或赋予一种（类）产品以特定功能或本身拥有特定功能的小批量、高纯度化学品称为精细化学品或精细化工产品或专用化学品。  通用化学品指从廉价、易得的天然资源（如煤、石油、天然气和农副产品）开始，经一次或数次化学加工而制成的最基本的化工原料。  生产精细化学品的工业，称为精细化学工业，简称精细化工。  **2. 精细化学品的分类**  根据我国化工部文件的界定及近十年来精细化工工业发展的实践，把精细化工产品分十一个门类：农药、染料、涂料及颜料、试剂和高纯物、信息用化学品(包括感光材料、磁性材料等)、食品和饲料添加剂、胶粘剂、催化剂和各种助剂、化学药品、日用化学品、功能高分子材料。  **3. 精细化学品的作用**  ⑴增进和赋予各种结构材料以特性 ⑵增进和保障农、林、牧、渔业的丰产丰收  ⑶ 丰富和改善人民生活 ⑷促进和推动科学技术的进一步发展  ⑸ 高经济效益  **4. 精细化学品的特点**  ⑴小批量、多品种、大量采用复配技术 ⑵ 综合生产流程和多功能生产装置  ⑶高技术密集度 ⑷商业性强  ⑸经济效益显著  **5. 精细化工的形成和发展**  用图表的方式讲解精细化工的发展历史。（图略）  **6. 精细化工的发展现状**  **国际：**精细化工公司加快购并重组增强实力；  外商加快投资亚太和中国精细化学品市场。  世界精细化学品公司排序（表格的形式）  我国：  研发中心：列举我国精细化工行业有名的研发机构，为同学们日后考研树立目标。  工业园区：列举我国精细化工行业的著名企业，为同学们就业指路。  **7. 我国精细化工与国外的差距**  国内外几大企业精细化工率比较（以表格的形式）  技术水平仅相当于发达国家20世纪80年代末，90年代初的水平。  企业规模小；产品品种少；中低档产品多；低水平重复建设严重。  **8. 精细化学品发展趋势**  品种门类继续增加；发展速度继续领先；结构调整趋向优化；大力采用高新技术。  **9. 我国目前最有发展前景的几类精细化学品:**  介绍目前国内发展较好的几类精细化学品的具体类型： 食品添加剂、饲料添加剂、表面活性剂、水质稳定剂、皮革用化学品、造纸用化学品、 纤维素衍生物、农副产品为原料的化工产品。  **第二节 细化工产品的研制与开发**  **一、基础与前期工作**  1、新产品的概念  按地域分：国际新产品、国内新产品、地方或企业新产品  按创新和改进程度分：全新产品 、换代新产品 、改进新产品  2、信息收集和文献检索  信息的内容 :  (1)化工科技文献中有关的新进展、新发现、最新研究方法或工艺等。  (2)国家科技发展方向和有关部门科技发展计划的信息。  (3)有关研究所或工厂新产品、新材料、新工艺、新设备的开发和发展情况的信息。  (4)有关市场动态、价格、资源及进出口变化的信息。  (5)有关产品产量、质量、工艺技术、原材料供应、消耗、成本及利润的信息。  (6)有关厂家基建投资、技术项目、经济效益、技术经济指标的信息。  (7)国际国内的新标准及三废治理方面的新法规．  (8)使用者对产品的新要求、产品样品及说明书、价目表等．  信息的查阅和收集  联机检索、回溯查找法、随意翻阅法  国、内外精细化工文献：《美国化学文摘》《中国化工文摘》《全国报刊索引》《涂料文摘》《中国石化文摘》《中国药学文摘》《日用化学文摘》  网站： http://www.finechem.com.cn 中国精细化工网  http://www.finechemicals.com.cn 精细化工杂志  3、市场预测和技术调查   * 注意掌握国家产业发展政策 * 了解同种类产品在发达国家的命运 * 了解产品在国际国内市场上的供求总量及其变化动向 * 注意国家在原料基地建设方面的信息 * 了解产品用户信息 * 设法保护本企业的产品 * 技术调查和预测 * 注意“边空少特新”产品发展动向（几个部门的边缘产品，几个行业间的空隙产品、市场需要量少的产品、用户急需的特殊产品和全国最新的产品 ） * 注意本地资源的开发利用 * 产品的标准化及标准级别：国际标准、国家标准、企业标准   **二、精细化工产品的研究与发展**  1、科研课题的来源  起源于新知识的科研课题（图略）  解决具体问题的科研课题 （图略）  2、科研课题的研究方法   * 模仿和类比研究法 * 仿天然物研究法 * 应用科学技术原理或现象法 * 筛选研究法 * 样品解剖分析法   3、精细化工过程开发试验及步骤  精细化工过程开发的一般步骤是从一个新的技术思想的提出，再通过实验室试验、中间试验到实现工业化生产取得经济实效并形成一整套技术资料这一个全过程。  **三、总结与巩固**  与同学们一起回顾两节课的内容，提出思考。  **思考题：**   * 1. 你如何理解精细化学品？它的发展前景如何？ * 2. 你如何开发一个新产品？ * 3. 为什么要在这个学期开设这门课？与前面的知识有何关联，对后面的学习又会带来哪些帮助？ | | | | |
| 教  学  后  记 | | 同学们通过课程的学习能够明确精细化工在工业生产中所扮演的角色，以及与人们日常生活之间的关系。明确学习这门课程的意义，以及这门课程在化工专业知识结构中的地位。 | | | | |

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 章节 | 第三章、表面活性剂 | 课时 | 4 |
| 教  学  目  的 | 1.了解表面活性剂的分类、再分类各类的结构、部分代表物、主要应用及部分合成反应。  2.了解表面活性剂的分子结构与性质的关系，能对表面活性剂的主要应用进行解释。 | | |
| 教  学  重  点 | 了解表面活性剂的分类  再分类各类的结构  部分代表物  主要应用及部分合成反应。 | | |
| 教  学  难  点 | 了解表面活性剂的分子结构与性质的关系，能对表面活性剂的主要应用进行解释。 | | |
| 相关素材（参考资料、指导学生阅读材料等）：  1.闫鹏飞,郝文辉，高婷编 《精细化学品化学》,化学工业出版社,2004年7月.北京  2. 李和平, 葛虹主编 《精细化工工艺学》 科学出版社（2002）北京  3. [赵德丰](javascript:LinkSearch('AUTHOR','赵德丰'))，[程侣柏](javascript:LinkSearch('AUTHOR','程侣柏'))，[姚蒙正](javascript:LinkSearch('AUTHOR','姚蒙正'))编 《精细化学品合成化学与应用》化学工业出版社（2001）北京  4. http://www.finechem.com.cn 中国精细化工网 | | | |

|  |  |
| --- | --- |
|  | **教师授课思路、设问及讲解要点** |
|  | 1. **引言**   我们每天使用的日用化学品：洗涤剂、洗发水、洗衣粉等，这些物质为什么可以用来去污、清洁？是什么成分使它们起这样的作用，大家知道吗？这就是我们今天学习的表面活性剂。 |
| 教  学  过  程  教  学  过  程  教  学  过  程  教  学  过  程  教  学  过  程  教  学  过  程  教  学  过  程  教  学  过  程  教  学  过  程 | **二、教学内容正文（含讲课内容、提问设计、课堂练习等）**  **3.1 概述**  一般认为只要在较低浓度下能显著改变表（界）面性质或与此相关、由此派生的性质的物质，都可以划归表面活性剂范畴。  表面活性剂广泛应用于洗涤剂、化妆品、食品、医药、石油和涂料等工业领域。表面活性剂行业作为国民经济的重要组成部分，其发展水平已被视为各国高新化工技术产业的重要标志，并成为当今世界化学工业激烈竞争的焦点。  **3.1.1发展趋势：**  **国外**主要研究方向为安全、温和和易生物降解的产品。如糖苷类表面活性剂，由于原料来自天然、性能优良、低毒低刺激、易生物降解而得到迅速发展。  主要生产表面活性剂工业集中在西欧和北美，如P&G(宝洁)，Unilever(联合利华)，Abridlt&Wilson，Witco(生产白油)，ICI，Dow（陶氏），Rodia等大企业。  特别是西欧的纺织助剂在世贸范围内处于支配地位，主要有BASF，Bayer，Hoechst，Cibe，SC，ICl等公司，就品种而言，Bayer就有助剂产品近1千种左右。  **我国**表面活性剂及[助剂](http://www.wcoat.com/Article/zhuji/Index.html)行业，具体表现为产品品种少、档次低。例如非离子表面活性剂目前占主导地位的仍然是脂肪醇聚氧乙烯醚、烷基酚聚氧乙烯醚、脂肪醇聚氧乙烯酯、聚氧乙烯聚氧丙烯二醇醚等，其中许多都是国外20世纪的主导产品，有些品种早已淘汰，如壬基酚聚氧乙烯醚系列产品由于不易生物降解，会造成环境污染，在民用洗涤产品中已不再使用。目前我国液体洗涤剂和洗衣粉等行业所用的醇醚基本为引进装置生产，产品结构和技术都较落后。  **我国今后的发展趋势：**  1.系统开发安全、温和、易生物降解、具有特殊作用的表面活性剂，重点开发糖苷类表面活性剂，糖苷有多个游离羟基，类似多元醇，可开发各种多元醇类和醇类表面活性剂。  2.系统研究开发大豆磷脂类表面活性剂，磷脂既有表面活性，又有生物活性，是特种表面活性剂，其应用领域已延伸到食品、[医药](http://info.pharm.hc360.com/html/zt/ztdashiji/index.htm)、[化妆品](http://info.beauty.hc360.com/Html/zt_sk2.htm)和多种工业[助剂](http://info.coatings.hc360.com/html/zt/ztwatercoatingsaddit/index.htm)。  3.开发蔗糖脂肪酸酯系列产品。  4. 对现有产品的生产工艺进行改造。  5. 研究表面活性剂在工业催化方面的应用，重点对酯化、磺化、烷基化、硝化反应专用的新型、高效、环境友好的催化剂进行开发研究，以降低工业生产成本。  **3.1.2 结构**  用以下符号表示表面活性剂的结构  亲水基：羧基、磺酸基、硫酸酯基、醚基、氨基、羟基等  疏水基：是由长烃链 有的具有支链  或者被杂原子或环状原子团所中断。  表面活性剂的种类很多，分类方法也有多种，如根据用途可将表面活性剂分为润湿剂、渗透剂、乳化剂、分散剂、柔软剂、抗静电剂、洗涤剂等。根据表面活性剂在水溶液中的电离特性而将其分为阴离子、阳离子、两性离子以及非离子四大类，这种分类以亲水基的结构为依据。（结构式和反应式略）…,,,,,,   1. 阴离子型表面活性剂 这类表面活性剂溶于水后生成离子，其亲水基团为带有负电的原子团， 2. 阳离子型表面活性剂 这类表面活性剂溶于水后生成的亲水基团为带正电荷的原子团。   (3)非离子型表面活性剂 这类表面活性剂在水中不会离解成离子，自然也不带电荷。   1. 两性类表面活性剂   **3.2表面活性剂的物性**  **3.2.1 表面张力**  表面张力就是使液体表面尽量缩小的力，也可认为是作用于液体分子间的凝聚力。  由于液体表面分子和液体内部分子受力情况不同，空气对液体表面分子的吸引力小，液体内部分子对表面分子吸引力大，因此液体表面分子受到收缩力的作用。表面分子由于液体内部分子间的凝聚力强烈地引向内部，因而水滴成为圆球形。  在固、液、气三相交界处，自固液界面经液体内部到气/液界面的夹角称为接触角，以θ比表示。接触角越小则液滴在固体表面铺展越好，表面活性剂的润湿性越好。  表面张力是以液体表面伸展一个单位面积所需单位长度的力来表示，其单位为N/cm。表面活性剂可显著降低表面张力，并与其浓度有关。  **3.2.2 临界胶束浓度**  当水中加入表面活性剂后，水的表面张力即下降，开始时表面张力随表面活性剂的浓度增加而急剧下降，以后则大体上保持不变。下图是表面活性剂的浓度变化和表面活性剂的活动情况的关系。 （图略）  表面活性剂开始形成胶束的浓度为临界胶束浓度，简称CMC。当溶液浓度低于CMC时，由于表面活性剂分子的界面吸附和在界面上定向排列，溶液的表面张力随浓度的增高而迅速降低，其使用性亦能相应地提高。直至达到CMC时，表面活性剂已在溶液的界面上排列成单分子膜，此时表面张力降至最低点。此后活性物浓度的增加对于表面张力和使用性能的影响不大。因此CMC是反映表面活性剂的一个重要指标。  当表面活性剂浓度高于或低于该浓度时，溶液的表面张力和有关物理性质将有很大差别。表面活性剂溶液的一些物理性质如电阻率、渗透压、冰点下降、蒸汽压、粘度、密度、增容性、洗涤性、光散射以及颜色变化等在临界胶束浓度时都有显著变化，通过测定这些显著变化的转折点，就可获知临界胶束浓度。（图略）  **3.2.3亲水亲油平衡值HLB**  表面活性剂的应用性能取决于分子中亲水和亲油两部分的组成和结构，这两部分的亲水和亲油能力的不同，就使它的应用范围和应用性能有差别。表面活性剂分子中亲水基的强度与亲油基的强度之比值，就称为亲水亲油平衡值，简称HLB值。HLB值的大小表示了表面活性剂亲水性的大小。  **3.3 表面活性剂的成份**  **3.3.1 疏水基物料：（结构式和反应式略）**  亲油基物料的来源主要有两方面：一是不可再生资源石油化工原料；二是可再生资源天然动物油脂。  **A脂肪醇**  脂肪醇是合成醇系表面活性剂的主要原料，按原料来源不同又分为合成醇和天然醇。由石油为原料制备合成醇的路线很多，但目前已在工业上形成大吨位生产的路线主要有三条：①齐格勒合成醇， ②羰基合成醇， ③正构烷烃氧化制仲醇。  以石油为原料时，只能制得饱和脂肪醇，当要制备不饱和脂肪醇时，则天然油脂将是唯一的原料来源。  天然醇也叫还原醇，由油脂或脂肪酸还原所得。现在从天然资源生产脂肪醇最好的方法是酯交换法。  **B脂肪酸：**  脂肪酸也是合成表面活性剂的主要原料，其中以C12～C18的脂肪酸最为重要。脂肪酸可由天然油脂制取，也可由石蜡氧化等工艺来合成。合成脂肪酸的特征是含有奇碳脂肪酸和支链脂肪酸，但无不饱和脂肪酸。  **3.3.2 阴离子表面活性剂 （结构式反应式略）**  阴离子表面活性剂中亲水基的引入方法有两种：直接连接法和间接连接法。所谓直接连接就是用亲油基物料与无机试剂直接反应，按引入亲水基不同，又可分为皂化、磺化、硫酸酯化和磷酸酯化等。所谓间接连接就是利用两个以上的多功能、高反应性化合物使亲油基与亲水基相连接，如以含活性基的不饱和物、卤素、环状化合物、多元醇和二胺等作为主要连接剂所合成的表面活性剂。  **⑴ 烷基苯磺酸盐**  烷基苯磺酸盐的生产量仅次于肥皂，在合成表面活性剂中占第一位。是由碳链为C10~C14，平均碳原子数为12的石油正构烷烃或烯烃进行齐聚，—生成四聚丙烯，与苯缩合得到支链十二烷基苯，再进行磺化、碱中和而得。  四聚丙烯并非一种单一化合物，而是双键位置任意分布鬲度支链化的十二烯混合物，故而上述TPS结构只是其中的一种。它具有良好的发泡及洗涤功能，又由石油化工提供充足原料，因此发展迅速，但由于其泡沫的存在严重地污染水质，而且它的生化降解性很差，后被带直链的十二烷基苯磺酸盐(LAS)所取代。  **⑵脂肪醇硫酸盐（FAS）**  又叫烷基硫酸盐。这类活性剂中最重要的品种是基于椰子油的C12~C14和基于牛油的C16~C18烷基硫酸盐，如十二烷基硫酸盐（月桂醇硫酸盐）。它们的抗硬水性较好，但耐水解能力较差，尤其在酸性介质中，易水解成脂肪醇与硫酸盐。  工业上，FAS 通常用氯磺酸或三氧化硫将脂肪醇进行酯化，得到的脂肪醇硫酸单酯进一步用氢氧化钠、氨或醇胺中和而成。  FAS的主要用途是配制液状洗涤剂、餐具洗涤剂、各种香波、牙膏、纺织用润湿和洗净剂以及化学工业中的乳化聚合。此外，粉状的FAS可用于配制粉状清洗剂、农药用润湿粉剂。  **(3)酯及酰胺的磺酸盐**  最常见最重要的为 丁二酸双酯磺酸盐和N-油酰，N-甲基牛磺酸盐两大类。两者都是较重要的纺织印染助剂。  将顺丁烯二酐和仲辛醇在甲苯磺酸催化剂存在下，在140℃反应，生成顺丁烯异辛酯，再用焦亚硫酸钠发生双健加成而进行磺化。得渗透剂T，它的渗透性快速均匀，润湿性、乳化性、起泡性也均良好，是一个高效渗透剂，用来处理棉、麻、粘胶及混纺制品，还可用作农药乳化剂。由于分子内具有酯键，故不耐强酸强碱。  **(4)羧酸盐型阴离子表面活性剂**  硬脂酸钠，别名硬蜡酸钠，又称十八酸钠，化学简式为C17H35COONa。  硬脂酸钠在水中溶解后，溶液呈碱性，pH值一般大于&5，因此对人体皮肤有较强的脱脂作用和一定的刺激性。硬脂酸钠的最主要应用是制造皂类洗涤剂。脂肪酸钠皂体坚硬，在块状皂中兼具赋形剂与活性剂的双重作用。  硬脂酸钠的制备方法主要有以下两种。  A油脂水解皂化法  该法以含硬脂酸钠较多的牛、羊油等为原料，通过氢氧化钠水解皂化，制备硬脂酸钠与其他脂肪酸钠的混合物，直接使用或经精制分离制得纯品．  B硬脂酸直接中和法  以硬脂酸为原料，用氢氧化钠或碳酸钠直接中和即可制得硬脂酸钠。  **(5)磷酸酯型阴离子表面活性剂**  磷酸酯阴离子表面活性剂具有优良的抗静电性、乳化性、润滑、洗净和耐酸碱等特性，是一类性能优良的表面活性剂。具有代表性的磷酸酯表面活性剂为烷基聚氧乙烯醚磷酸酯盐。  **3.3.3 阳离子表面活性剂**  阳离子表面活性剂和其他表面活性剂一样，也是由亲水基和疏水基所组成的。亲水基主要为碱性氨原子，也有磷、硫、碘等原子。含氮阳离子型表面活性剂主要分为胺盐及季铵盐类。胺盐为弱碱性的盐，对pH较为敏感，处在酸性条件下，形成可溶于水的胺盐，碱性条件则游离出胺。胺盐常指伯、仲、叔胺的盐，它们可由相应的胺用盐酸、醋酸等中和得到。  季铵盐和一般胺盐的区别在于，它是强碱，无论在酸性或碱性溶液中均能溶解，并解离为带正电荷的脂肪链阳离子。因而阳离子表面活性剂中，季铵盐占有重要的地位。  阳离子表面活性剂的制备一般是用酸类中和高烷基胺类方法。  **3.3.3.1脂肪胺盐**  用盐酸或其他酸中和烷基伯胺、仲胺和叔胺得到的产物为脂肪胺盐。其憎水基大都是C12~C18的烷基。由于高级胺价值昂贵，一般采用低级胺，利用硬脂酸、油酸等与低级胺反应，即可获得各种性能良好的阳离子表面活性剂，作为织物的柔软整理剂用。  **3.3.3.2乙醇胺盐**  a.卤代烷与单乙醇胺或二乙醇胺反应  b．脂肪胺与氯乙醇反应：  c．脂肪醇与环氧化物反应  **3.3.3.3聚乙烯多胺盐**  脂肪胺与丙烯腈反应生成N—丙腈基烷胺，然后加氢使腈基还原，得到N-烷基丙二胺：  卤代烷与乙二胺、二乙三胺、三乙四胺反应可得到N-烷基多胺：  **3.3.3.4季铵盐型表面活性剂**  季铵盐与伯胺、仲胺、叔胺的盐不同。胺盐遇碱会生成不溶于水的胺，而季铵盐与碱作用，能生成一个溶于水的季铵碱和季铵盐的混合物：  季铵盐的品种很多，合成的方法也较多。通常最简单的方法为叔胺与烷基化剂反应。季铵化的烷基化剂有卤代烷、硫酸烷基酯和氯化苄等。例如；  1)烷基三甲基季胺盐  高级脂肪胺中加入氢氧化钠，在加压条件下和氯甲烷反应，先生成叔胺，然后生成季胺盐。  2)烷基二甲基苄基氯化氨盐  以烷基二甲基叔胺为原料，以氯化苄为烷化剂，可制成杀菌力特强的季胺盐，烷基以C12左右为最适宜。  它为杀菌消毒剂，也可用作腈纶纤维阳离子染料染色时的缓染剂，同时具有柔软及抗静电作用，还可作为石油工业装置中的水质稳定剂  3) 硫酸烷基酯类  4)吡啶盐类  **3.3.3.5 胺氧化物**  有叔胺经双氧水氧化而成。    胺氧化物发泡能力强，不刺激皮肤，主要用作餐具液状洗涤剂及洗发香波用。  **3.3.4 非离子型表面活性剂**  非离子型表面活性剂在水溶液中不电离，其亲水基主要是由具有一定数量的含氧基团(一般为醚基和羟基)构成，正是这一点决定了非离子型表面活性剂在某些方面比离子型表面活性剂更优越。  聚氧乙烯醚链与羟基链中的氧原子与羟基都有可能与水分子形成氢键，氢键的结合是不牢固的，如升高温度、氢键断裂、水分子脱落、则亲水性减弱，而变成不溶于水，透明溶液变成混浊乳状液。一定浓度的非离子表面活性剂的水溶液在加热情况下，由清晰变为混浊时的温度称为浊点。聚氧乙烯醚链越长，浊点也就越高。  现在常用的非离子型表面活性剂主要有聚氧乙烯醚型表面活性剂与多元醇型表面活性剂，其中聚氧乙烯醚型表面活性剂大多溶于水，主要用作洗涤、匀染及乳化剂。多元醇型表面活性剂大多不溶于水，主要用作纤维柔软剂及乳化剂。  **3.3.4.1聚氧乙烯型非离子表面活性剂**  它是以含有羟基、羧基、氨基和酰氨基等基团中的活泼氢原子的憎水性原料和环氧乙烷进行加成反应而制得.   1. 脂肪醇聚氧乙烯醚类(AEO) 常用的脂肪醇为月桂醇、油醇及十八醇等。   加入环氧乙烷数n为6时，产品即具有水溶性。加入的，数越多则水溶性越大。n值不同其性能也不同。  (2)烷基苯酚聚氧乙烯醚类  烷基酚和环氧乙烷反应制得烷基苯酚聚氧乙烯醚类表面活性剂，其方法和脂  肪醇聚氧乙烯醚类的合成方法相同。  烷基苯酚聚氧乙烯醚商品名为乳化剂OP系列产品，随n不同而不同。由于苯酚  的酸度比脂肪醇高，故而生成加成物的速度快，在最终产品中不含有游离苯酚，乳化剂OP用途较广，可作为金属表面清洗剂、农药用乳化剂、印染工业中乳化剂、润湿剂等。  **3·3·4·2 多元醇型非离子表面活性剂**  多元醇型非离子表面活性剂是指在甘油、季戊四醇等多元分子上附有高级脂肪酸类的憎水基，借以形成在憎水基上有多个羟基的结构。  除OH外还有—NH或—NH基的氨基醇类(如二乙醇胺)及带—CH0基的糖类(如葡萄糖)等与憎水基作用也能制得非离子表面活性剂，这些也统称为多元醇型非离子表面活性剂。  烷基糖苷(APG)  用葡萄糖和脂肪醇合成的烷基糖苷(简称APG)，是指复杂糖苷化合物中糖单元≥2的糖苷，统称为烷基多糖苷(或烷基多苷)。（结构式略）  一般情况下，烷基多苷的聚合度，n在1.1~3的范围内，R为C8～C16的烷基。  APG常温下呈白色固体粉末或淡黄色油状液体，在水中溶解度大，较难溶于常用的有机溶剂。由于APG的亲水性来自糖上的多个羟基与水形成的氢键，而与醇醚不同，因此它不存在“浊点”，在酸或碱性溶液中均呈现优良的相容性和稳定性。因为APG兼具非离子与阴离子表面活性剂的许多优点，不仅表面张力低、活性高、去污力强、泡沫丰富细腻而稳定，而且对皮肤无刺激、生物降解性好、无毒、相容性好、对环境无污染等。  **3·3·4·3 聚醚型非离子表面活性剂**  在非离子表面活性剂中已开发用环氧丙烷部分地代替环氧乙烷的品种，以引入聚氧丙烯基—CH(CH3)CH2O—。  环氧丙烷上带有的甲基会给予聚醚产物以憎水性，故其憎水基被夹在中间，两边为可以变换的亲水基。分子中聚氧乙烯基部分是亲水基，聚氧丙烯基部分是疏水基。聚醚类表面活性剂完全不用油脂及芳香族化合物而制备表面活性剂，因此是一个新发展，可作为乳化剂、凝聚剂、分散剂、或其他助剂使用。  **3·3·5·两性表面活性剂**  两性表面活性剂是指同时具有两种离子性质的表面活性剂。它们可以由阴离子和阳离子组成，也可以由阴离子和非离子或阳离子和非离子组成，但通常所说的两性表面活性剂系指前者。大多数情况下阳离子部分由胺盐或季胺盐作为亲水基。如按阴离子部分来分，可分为羧酸盐型和磺酸盐型，其中以前者为主，其阴离子部分是羧酸基，由胺盐构成阳离子部分叫氨基酸型两性表面活性剂；由季胺盐构成阳离子部分叫甜菜碱型两性表面活性剂。  **3·3·5·1 氨基酸型两性表面活性剂**  一般以高级脂肪胺(C12~C18)与丙烯酸甲酯反应，生成烷氨基丙酸甲酯，加碱皂化则得两性表面活性剂。  也可用高级脂肪胺与丙烯腈作用而生成氨基丙酸型两性表面活性剂  氨基酸型两性表面活性剂洗涤性能良好，可作洗涤剂使用。  **3.3.5.2 甜菜碱型两性表面活性剂**  它是由季胺盐型阳离子部分和羧酸盐型阴离子部分所构成，其性能较氨基酸型两性表面活性剂为优良，它的制备方法一般由脂肪叔胺与氯乙酸钠反应而成。  它们可作为润湿剂、洗涤剂、抗静电剂使用。  **3.3.5.3 咪唑啉系两性表面活性剂**  咪唑啉型两性表面活性剂是近年来新开发的品种，属于改良型和平衡型的两性表面活性剂，由于其特殊的结构组成而具有独特的性质。  咪唑啉型两性表面活性剂最突出的优点是具有极好的生物降解性能，而且能迅速完全地降解。除此以外，它对皮肤和眼睛的刺激性极小，发泡性很好。因此在化妆品助剂、香波、纺织助剂等方面应用较多，在石油、冶金、煤炭等工业中可作为金属缓蚀剂、清洗剂及破乳剂等使用。  咪唑啉型两性表面活性剂的品种较多，主要分为：羧酸衍生物、硫酸酯衍生物、碳酸衍生物、磷酸酯衍生物等。  (1)羧酸型咪唑啉两性表面活性剂  这类两性表面活性剂具有良好的发泡性、洗涤性，除此以外还可作为抗静电剂、柔软剂等使用。  (2)咪唑啉硫酸酯型两性表面活性剂  该类化合物可由l-(β羟乙基)-2-垸基咪唑啉衍生物与氯磺酸作用得到。  **3.4 表面活性剂的应用**  **3.4.1润湿和渗透作用**  固体表面和液体接触时，原来的固—气界面消失，形成新的固-液界面，这种现象称润湿。使某物体润湿或加速润湿的表面活性剂称为润湿剂。  润湿及渗透作用本质上来说是水溶液表面张力下降的结果。  以接触角表示润湿性时通常将θ=90º定为润湿与否的标准。θ>90º叫做不润湿，θ<90º叫做润湿。θ越小润湿性越好，接触角小于零或不存在则叫做铺展。水与玻璃的接触角接近于零，而与石蜡的接触角约为110º。接触角小的固体易被液体润湿，反之，接触角大的固体则不易被液体润湿。因此，接触角的大小可作为润湿的直观尺度。  一般用作润湿剂的表面活性剂，可以具有几千短链疏水基或带支链的疏水基，亲水基可在疏水基中间，亲水基处在直链上时，则亲水基位置越靠近直链中部的润湿作用越大。苯环上有烷基和亲水基时，润湿作用邻位的比对位的大。对于萘衍生物，在萘环上的烷基的碳原子数为2—3时，适宜作润湿剂。  **3.4.2 乳化作用**  两种互不混溶的液体，一种以微粒状态分散于另一种中则形成的体系称为乳液或乳浊液，其过程如图所示。使不能混合的两液相的一相在另一相中分散时，由于两液相的界面面积增大，引起了体系热力学不稳定。为使乳状液稳定需要加入第三组分——乳化剂。  乳状液中以液滴存在的那一相称为分散相(或内相、不连续相)，连成一片的另一相叫分散介质(或外相、连续相)。常见的乳状液，一相是水或水溶液，另一相是与水不相混溶的有机物，如油脂、蜡等。水和油形成的乳状液，根据其分散情形可分为两种：  a．油分散在水中形成水包油型(O／W)乳状液；  b．水分散在油中形成油包水型(W／O)乳状液。  **3.4.3分散作用**  能使固体微粒(0.1至数十微米)均匀地分散在另一液体中的物质称为分散剂，如颜料分散在涂料、印刷油墨中。分散剂在分散过程中起到了促进磨碎、润湿及防止凝聚作用。分散剂被吸附于固体微粒表面，降低了表面张力并向微粒间隙或裂纹渗透，防止它们再结合，降低研磨能和研磨时间。其次润湿对分散又是必需条件由于分散剂被吸附于固体微粒上改进了它和分散介质的润湿，从而促进了分散作用。但由于布朗运动或搅拌作用，微粒又会凝聚。  分散剂的存在使微粒外层又包了一层亲水性分散剂分子的吸附膜而不再凝聚，保持了整个分散过程的正常进行及稳定。这就是微粒的分散机理。  **3.4.4 起泡和消泡作用**  泡沫生成的原理 对表面活性剂溶液进行机械搅拌，使空气进入溶液中，从而被周围的溶液包围形成气泡，即液体薄膜包围着气体，这就是泡，疏水基伸向气泡的内部，亲水基向着液相的吸附膜。形成的泡由于溶液的浮力而上升到溶液的表面，最终逸出液面形成双分子薄膜，如图所示。在形成泡沫的双分子膜之间含有大量表面活性剂溶液。  **3.4.5 增溶作用**  表面活性剂在水溶液中形成胶束后具有能使不溶或微溶于水的有机物的溶解度显著增大的能力，且此时溶液呈透明状，胶束的这种作用称为增溶。能产生增溶作用的表面活性剂叫做增溶剂，被增溶的有机物称为被增溶物。  **3.4.6 洗涤作用**  洗涤去污作用是表面括性剂降低了表面张力而产生的润湿、渗透、乳化、分散、增溶等多种作用综合的结果。被沾污物放入洗涤剂溶液中，先充分润湿、渗透，溶液进入被沾污物内部，使污垢容易脱落，然后洗涤剂把脱落下来的污垢进行乳化，分散于溶液中，经清水反复漂洗从而达到洗涤效果。  下图为描述一个典型的由织物表面洗去油垢的洗涤过程。（图略）  **3.4.7 浮选**  首先是采用能产生大量气泡的表面活性剂——气泡剂。当在水中通人空气或由于水的搅动引起空气进入水中时，表面活性剂的疏水端在气-液界面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(一般都是阳离子表面活性剂，也包括脂肪胺)吸附在固体矿粉的表面。这种吸附随矿物性质的不同而有一定的选择性，其基本原理是利用晶体表面的晶格缺陷，而向外的疏水端部分地插入气泡内，这样在浮选过程中气泡就可能把指定的矿粉带走，达到选矿的目的。  **3.5表面活性剂的化学结构与性质的关系**  **3.5.1 亲水基与性质的关系**  HLB值与性能间的关系只是当不知用何种表面活性剂时，可以帮助我们思考，而对具体如何选择何种表面活性剂，则尚需通过实验来解决。  非离子型表面活性剂的浊点也是表示其亲水性的重要数据。当憎水基原料相同时，其环氧乙烷加成的n数越大，其亲水性越大，浊点也随之上升。相反，不同憎水基的相同环氧乙烷分子数加成物，憎水基中碳原子数越多(憎水性越大)其浊点越低。  **表面活性剂憎水基种类与其性质间关系**  表面活性剂的憎水基一般为长条状碳氢链，但按实际应用又可分成以下几类：  (1)脂肪族烃基 如十二烷基(月桂基)、十六烷基、十八烯基(油基)等。  (2)芳香族烃基 如萘基、苯基、苯酚基等。  (3)脂肪烃芳香烃基 如十二烷基苯基、二丁基萘基、辛基苯酚基等。  (4)环烃基 主要是环烷酸皂类中的环烷烃基，松香酸皂中的烃基也属此类。 ．  (5)憎水基中含有弱亲水基 如蓖麻油酸(含一OH基)、油酸丁酯(含一COO一基)、聚氧丙烯及聚氧丁烯(含醚键一O一)等。  按经验可将憎水性强弱排列如下：  脂肪族烷烃基≥环烷烃基>脂肪族烯烃基>脂肪基芳香烃基>芳香烃基>带弱亲水基的烃基  **3.5.2 表面活性剂的分子结构与性质的关系**  **3.5.2.1 表面活性剂亲水基的相对位置与性能**  一般情况是：亲水基在分子中间(亲油基链中间)者，比在末端的润湿性能强，亲水基位置在憎水基末端的，比靠近中间的去污力要好。  对于有苯环的表面活性剂，亲水基在苯环上的位置对其表面活性的影响也有相似规律。  **3.5.2.2 憎水基结构中支链的影响**  如表面活性剂的种类相同，分子大小相同，则具有侧链结构的表面活性剂的润湿、渗透性能较好。  **3.5.3 分子量的影响**  当表面活性剂的HLB值相同，憎水基和亲水基种类也相同时则分子量就成为影响其性质的主要因素。  分子量小的渗透力好，而分子量大的则去污、乳化、分散力好。  **三、总结与巩固**  与同学们一起回顾两节课的内容，提出思考。 |
|  | **作业：**   * 1.习题册上的练习 * 2.一种洗涤剂的配制一般需要要哪些物质？ |
| 教学后记 | 表面活性剂是一类重要的精细化学品，应用很广。所以本章在教材的基础上增加了部分内容。对于四大类表面活性的结构比较易于分辨，但对于其合成过程和结构与表面活性的关系较难于掌握，应当重点掌握有代表性的合成路线和结构与表面活性关系的普遍规律。 |

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 章节 | 第四章 合成材料助剂 | 课时 | 4 |
| 教  学  目  的 | 1 了解合成助剂的种类  2 掌握几类合成助剂的主要产品及性能  3 掌握主要产品的生产工艺 | | |
| 教  学  重  点 | 增塑剂、抗氧化剂、发泡剂、阻燃剂等助剂的分类，主要产品及性能 | | |
| 教  学  难  点 | 合成助剂的性能及作用机理 | | |
| 相关素材（参考资料、指导学生阅读材料等）：  1.闫鹏飞,郝文辉，高婷编 《精细化学品化学》,化学工业出版社,2004年7月.北京  2. 李和平, 葛虹主编 《精细化工工艺学》 科学出版社（2002）北京  3. [赵德丰](javascript:LinkSearch('AUTHOR','赵德丰'))，[程侣柏](javascript:LinkSearch('AUTHOR','程侣柏'))，[姚蒙正](javascript:LinkSearch('AUTHOR','姚蒙正'))编 《精细化学品合成化学与应用》化学工业出版社（2001）北京  4. http://www.finechem.com.cn 中国精细化工网 | | | |

|  |  |
| --- | --- |
|  | **教师授课思路、设问及讲解要点** |
|  | 1. **引言**   在工业生产中我们会在生产过程中，或者在产品配方里添加一些成分，这些成分能够使生产更加安全，产品品质更加优异，产品的使用寿命和安全性大大提高，从而使产品更具市场竞争力，会带来更高的经济效益。 |
| 教  学  过  程  教  学  过  程  教  学  过  程  教  学  过  程  教  学  过  程  教  学  过  程  教  学  过  程 | **二、教学内容正文（含讲课内容、提问设计、课堂练习等）**  4.1 概论  助剂的定义和类别  助剂在合成材料加工中的作用  助剂在应用中需注意的问题  发展概况  4.1.1 助剂的定义和类别  在工业生产中，为改善生产过程、提高产品质量和产量，或者为赋予产品某种特有的应用性能所添加的辅助化学品，这种辅助的化学品就称之为助剂。大部分的助剂是在加工过程中添加于材料或产品中，因此，助剂也常常称作“添加剂” 或 “ 配合剂” 。  合成材料助剂按照其功能分类大致可归纳6种  1、抗老化作用的稳定化助剂：包括抗氧剂、光稳定剂、热稳定剂、防霉剂等。  2、改善机械性能的助剂:合成材料的机械性能包括抗张强度、硬度、刚性、热变形、冲击强度等。这类助剂有交联剂、硫化剂、硫化促进剂、硫化活性剂、防焦剂、抗冲击剂、填充剂和偶联剂等。  3、改善加工性能的助剂 这一类助剂有润滑剂、脱模剂、软化剂、塑解剂、增稠剂、触变剂等。  4、 柔软化和轻质化的助剂  在塑料加工时，大量需要添加增塑剂以增加塑料的可塑性和柔软性，在生产泡沫塑料和海绵橡胶时要添加发泡剂。  5、 改进表面性能和外观的助剂  这类助剂主要有抗静电剂、防雾剂、着色剂、柔软剂、硬挺剂、荧光增白剂，都能使表面性能或外观改善。  6、阻燃添加剂  含有一定量阻燃剂的塑料在火焰中能缓慢燃烧，而脱离火源则立即熄灭。  4.1.2 助剂在合成材料加工过程中的应用  助剂不仅在加工过程中可以改善聚合物的工艺性能，影响加工条件，提高加工效率；并且可以改进产品的性能，提高使用价值和寿命。  助剂和聚合物使相互依存，只有具备适当的助剂和加工技术条件下，聚合物的研究才能得到广泛的应用  4.1.3 助剂在应用中需注意的问题  1、助剂与聚合物的配伍性  助剂与聚合物的配伍性，实际上是指聚合物和助剂之间的相容性和稳定性的相互影响。  2、助剂的耐久性  助剂的损失主要是三种途径：挥发、抽出和迁移。挥发性大小取决于助剂本身的结构，抽出性与助剂在不同的介质中的溶解度直接相关，迁移是指助剂由制品中间临近物品的转移、其可能性大小与助剂在不同聚合物中的溶解度有关。  3、助剂对加工条件的适应性  由于加工成型的方法不同，所需要的助剂也可能不同。  4、助剂必须适应产品的最终用途  助剂的毒性问题已经引起广泛的注意。食品和药物包装材料、饮用水管、医疗器械等高分子材料的制品，其卫生性主要取决于所使用的添加剂 。  5、助剂配合中的协同作用和相抗作用  如选配得当，则相互增效，且可减少添加剂的总用量。  4.1.4 助剂的发展概况  助剂工业是一个新的化工行业，早期的助剂生产主要服务于橡胶工业。二次世界大战后，随着石油化工的发展，国外的助剂行业得到很大的提高。目前国际上主要的橡胶助剂。  生产企业有美国的富莱克斯和科聚亚公司(原康普顿公司) 、德国的朗盛公司及捷克的爱格富集团,这4 家公司拥有全球约65 %的橡胶助剂市场。  我国助剂生产是解放初期才开始，最初只生产少数几种橡胶防老剂和促进剂。20世纪70年代以后，我国的助剂生产已具有一定的规模，主要的几种助剂的生产能力和实际产量有了很大的增长，品种、质量和技术水平也有发展和提高，助剂新品种的研制也取得了不少成绩。  我国塑料助剂的生产情况：2005 年我国塑料助剂生产能力约为180 万t 左右, 产量约为120 万t 左右, 2005 年国内塑料助剂生产厂家的产品价值约为25 亿美元左右。  我国橡胶助剂的生产情况：2005 年国内掀起了橡胶助剂建设高潮,许多新建装置在2006 年下半年至2007 年上半年投产。2007 年我国橡胶助剂生产能力和产量快速增长,市场需求也保持同步增长。  国外助剂生产和研究的主要发展动向：  （1）大吨位的品种趋于大型化和集中生产  （2） 品种构成发生重大变化，低毒和高效能的 品种所占的比重逐步增大。  （3）阻燃剂和填充剂迅速发展  （4）几种活跃的研究领域：主要有研究领域有稳定化的助剂、阻燃剂、偶联剂、硫化体系的助剂、轮胎骨架材料的黏合剂和稳定剂、加工性能的改进剂、聚合物作为助剂的应用  4.2 增塑剂  4.2.1概述  增塑剂的定义：凡是加到聚合物体系中，能使聚合物体系增加塑性的物质称为增塑剂  增塑剂的分类：相容性的差异：主增塑剂和辅助增塑剂；凡是能和树脂充分相容的增塑剂称为主增塑剂,或称溶剂型增塑剂，可以单独使用。辅助增塑剂不能单独使用。  作用方式：内增塑剂和外增塑剂；内增塑剂实际上是聚合物分子的一部分。  分子量的大小：单体型和聚合物型  应用特性：通用增塑剂和特殊型；通用型的有邻苯二甲酸酯类。  根据物状可分为液体增塑剂和固体增塑剂。  按增塑剂化学结构分类是常用的分类方法。  4.2.2增塑机理  增塑剂的主要作用是削弱聚合物分子之间的次价健，即范德华力，从而增加了聚合物分子链的移动性，降低了聚合物分子链的结晶性，即增加了聚合物的塑性，表现为聚合物的硬度、模量、软化温度和玻璃化温度下降，而伸长率、曲挠性和柔韧性提高。  作用机理是当增塑剂添加到聚合物中，或增塑剂分子插入到聚合物分子链之间，消弱聚合物分子链间的引力，结果增加了聚合物分子的移动性，降低了聚合物分子链的结晶度，从而使聚合物的塑性增加。所以聚合物分子链的作用力和结晶性实际上是对抗塑化的主要因素。  4.3发泡剂  4.3．1.发泡剂的概念  4.3.1.1定义：发泡剂是一类能使处于一定粘稠范围内的液态或塑性状态的橡胶、塑料形成微孔结构的物质，它们可能是固体、液体、气体。  4.3.1.2 分类：  化学发泡剂是那些经加热分解后能释放出二氧化碳和氮气等气体，并在聚合物组成中形成细孔的化合物；  物理发泡剂就是泡沫细孔是通过某一种物质的物理形态的变化，即通过压缩气体的膨胀、液体的挥发或固体的溶解而形成的；  4.3.2.泡沫塑料的成型和定型原理  4.3.2.1泡沫塑料的定义  是以树脂为基本组分而内部具有无数微孔性气体的塑料制品，又称为多孔性塑料或微孔塑料。  4.3.2.2泡沫塑料的特点  质轻、比强度高、热导率低、吸湿性低(闭孔泡沫)、弹性好、绝热；吸音性能强；提高减振性。  4.3.2.3泡沫塑料的分类  （1）按原料分类：把热固性和热塑性树脂制成的泡沫塑料分为聚氨酯、聚苯乙烯、聚乙烯、聚丙烯、聚氯乙烯等泡沫塑料。  (2)按泡沫体的软硬程度分类：可以分为硬质泡沫塑料、软质泡沫塑料和半硬质泡沫塑料三种  (3)按泡沫塑料的结构：可以分为开孔泡沫塑料和闭孔泡沫塑料两种。  (4)按泡沫体的密度：可以分为低发泡泡沫、中发泡泡沫和高发泡泡沫。  2.5泡沫塑料成型原理  (1）气泡核的形成： 气泡核是指原始微泡，也就是气体分子最初聚集的地方，塑料发泡过程的初始阶段是在塑料熔体或溶液中形成大量微小气泡核，然后使气泡核膨胀成为泡沫体。  (2)气泡的膨胀：气泡形成之后，气泡内气体压力与其半径成反比，气泡越小，内部压力就越高。  (3)气泡的稳定和固化  .影响气泡膨胀的因素  4.3.3.1 气泡的膨胀的定义： 泡形成之后，随着溶解气体的增加、温度的升高、气体的受热膨胀以及气泡的合并，促使气泡不断的增长，同时成核作用大大增加了气泡的数量，再加上气泡膨胀，使气泡的孔径不断增大。  4.3.3.2膨胀系数：泡沫膨胀系数是指泡沫体积与产生泡沫的液体体积之比。泡沫膨胀系数越大，表明泡沫质量越高，发泡剂的气泡能力越强。  4.3.3.3影响因素  4.3.3.3.1粘弹性：塑料对应力的响应兼有弹性固体和粘性流体的双重特性称粘弹性。发泡过程不同阶段中，为了保证气泡的稳定增长，熔体的瞬时拉伸粘度因随时间的增加而增加，这种在一定的应变速率下，熔体拉伸粘度随时间增加而增加的现象称为“应变硬化”现象。  4.3.3.3.2温度：熔体的粘度受温度的影响非常大，一般而言，假塑性流体的粘度随温度的增加而下降。不同分子结构的聚合物发生粘度随温度下降的区间范围不同。  4.3.3.3气体扩散系数：除了气体的溶解度外，气体的扩散系数也是一个非常重要的参数，扩散速率随扩散系数的增加而增加。  且控制温度，可以控制气体在熔体中的扩散速率。泡体的膨胀系数除了受气体 扩散速度 控制外, 还 受泡体材 料的物性参 数和流变 性能的影 响。 因此要 得到高发泡倍数的泡体, 材料要有适 宜的粘弹性, 足 够的拉伸 强度, 膨 胀速度要 与材料的 松驰速 度相适 应。  4.3.4.气泡的稳定和固化过程  4.3.4.1气泡的稳定性：主要指气泡的持久性，常用气泡寿命和气泡半衰期衡量其稳定性。  4.3.4.2气泡衰变机理：气泡具有非常大的气液界面面积，因此其表面自由能比较大，自由能具有自发减少的趋势，气液界面也会趋于减小，所以气泡是热力学不稳定体系，会很快发生衰变。  4.3.4.3气泡的固化：提高熔体的粘弹性，使气泡壁具有足够的强度，不易破裂。配方中加入表面活性剂以利于形成微小的气泡从而减少气体的扩散作用来促使气泡的稳定。也可以通过物料的冷却或增加聚合物的交联作用来提高聚合物的熔体粘度，以达到稳定气泡的目的。  4.3.4.4影响气泡稳定性的因素  4.3.4.4.1气泡表面粘度  气泡表面粘度增加，气泡的稳定性增加。  在重力作用下，液体从气泡壁上流下，使气泡壁变薄，容易破裂。表面粘度增加可部分一直液体从气泡壁上流下，气泡稳定性增加。同时低会发现组分也有利于气泡的稳定。  快速气泡成核以降低泡孔尺寸，提高泡孔密度  4.3.4.4.2液膜弹性  液膜具有变薄后恢复厚度的能力的性质，好像液膜具有一定的弹性，也叫自身修复作用。  4.3.5发泡剂的分类  4.3. 5.1物理发泡剂  物理发泡剂在使用过程中不发生化学变化，所以只能依靠其物理状态的变化来达到发泡的目的。早期常用的物理发泡剂主要是压缩气体与挥发性的液体，还有可溶性固体。  发泡效率计算式：  4.3.5.2常用物理发泡剂  常用的低沸点脂肪烃，一般为C5~C7的各种异构体的脂肪烃，虽价廉、低毒，却易燃易爆，这就限制了它的广泛的使用。  卤代脂肪烃价廉、不易燃易爆，但其毒性与热稳定性稍差。  氟代烃几乎具有理想物理发泡剂的各项性能，因此它可以用来制造许多泡沫材料    4.3.5.2化学发泡剂  化学发泡剂必须是一种无机的或有机的热敏性化合物，受热后在一定的温度下会发生热分解而产生一种或几种气体，从而达到发泡的目的。  气体的产生方式一般有两种途径：其一是聚合物链扩展或交联的副产物；其二是通过加入化学发泡剂，产生发泡气体。  如：碳酸氢铵在一定的温度下能分解产生CO2， H2O与氨气。  4.3.5.2.1化学发泡剂两个最重要的技术指标  分解温度决定着一种发泡剂在各种聚合物中的应用条件，即加工时的温度，从而决定了发泡剂的应用范围。（分解温度：必须与聚合物的熔融温度相适应）  发气量是指单位重量的发泡剂所产生的气体的体积，单位为ml/g。它是衡量化学发泡剂发泡效率的指标，发气量高的，发泡剂用量可以相对少些，残渣也较少。  此外，发泡剂的分解热也是影响发泡剂发泡效果的重要因素。发泡剂的分解热一般越小越好，因为分解热大，聚合物的温度梯度就大。  4.3.5.2.2发泡剂性能测定  常用方法有：差热分析法，热失重法等  4.4 阻燃剂  4.4.1阻燃剂：能够赋予易燃聚合物难燃性的功能性助剂。即能够使聚合物在接触火源时燃烧速度大大减慢，离开火源时能很快停止燃烧而熄灭的一类物质。  4.4.2阻燃剂基本要求  不损害聚合物物理性能。  分解温度与聚合物的热分解温度相适宜。  具有持久性。  具有耐候性。  经济。  4.4.3按组成分类：  1. 有机阻燃剂：磷系  磷+氮系  磷+卤素系  氮系  卤素系  其他  2. 无机阻燃剂：硼化合物  三氧化二锑  氢氧化铝  其他  4.4.4按使用方法分类  1添加型阻燃剂：有机阻燃剂  无机阻燃剂  反应型阻燃剂：乙烯基衍生物  含氯化合物  含羟基化合物  含环氧基化合物  4.4.5应用举例  塑料中：  1.卤代烃+氧化锑----聚烯烃  2.含卤磷酸酯、有机溴化物----聚苯乙烯与ABS树脂  3.反应型阻燃剂----聚酯  4.三氧化二锑+氯化石蜡----聚氯乙烯  纤维中：  添加型：含磷、含溴有机物；聚合物和低聚物；  反应型：含阻燃元素的二元酸、二元酸酯或二元醇。  4.4.6阻燃剂作用机理  4.4.6.1化学法  1.可燃性的高分子变性  通过阻燃剂参与聚合反应使本来有可燃性的高分子变成不可燃的（或是可燃性极差的）高分子。主要手段是交联、接枝和大分子量化。  2.终止自由基链锁反应等途径达到阻燃或减缓燃烧的作用  聚合物燃烧过程中产生的高能量自由基促进气相燃烧反应，阻燃剂通过捕获并消灭这些自由基切断自由基链锁反应就可以控制燃烧进而达到阻燃的目的。  4.4.6.2物理法  1.隔离膜机理  高温下阻燃剂可以在聚合物表面形成一层隔离层使可燃物与空气隔绝从而切断可燃物必须的助燃源（主要指空气中的氧气），这个隔离层同时有可能起到阻止热传递的作用。  形成隔离膜的方式有：  （1）利用阻燃剂热降解产物促进聚合物表面迅速脱水炭化进而形成炭化层。由于单质炭不产生火焰的蒸发燃烧和分解燃烧，因此具有阻燃保护效果；  （2）某些阻燃剂在燃烧温度下分解成不挥发的玻璃状物质包覆在聚合物表面，这种致密的保护层起到了隔离膜的作用。  2.冷却机理  阻燃剂在阻燃过程中发生脱水、相变、分解或其它吸热过程，降低聚合物表面和燃烧区域的温度致使温度下降到聚合物的着火点以下，从而起到阻燃的效果。  稀释机理  一方面，大多数的阻燃剂在燃烧温度下释放出不能燃烧的非助燃性气体冲淡了助燃性气体的浓度到助燃极限以下；另一方面，有的助燃剂添加量极大（达50%以上）这在一定程度上稀释了固体中可燃性物质的浓度从而提高了该物质的阻燃性。  4.4.7阻燃新技术的应用发展  微胶囊化技术  抑烟技术  成炭技术  纳米技术  交联技术  膨胀阻燃技术  增容技术  4.4.8阻燃剂生产工艺举例---十溴二苯醚  生产工艺路线    （1）溶法剂 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。  （2）过量溴化法 即用过量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，即可得到十溴二苯醚。  十溴二苯醚的应用  十溴二苯醚是目前使用最广泛，产量最大的溴系阻燃剂。可用于阻燃剂ABS、PP、PE、热塑性弹性体、环氧树脂、涂料、粘结剂及纺织品。 |
| 教学后记 | 本章内容比较繁杂，要求学生要仔细阅读课本，加深记忆，同时要深刻理解合成助剂在化工生产的重要作用，积极开发符合时代发展潮流，能够赋予产品更优异性能的助剂是目前化工行业发展的重要组成部分。 |

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 章节 | 第五章 食品添加剂（补充） | 课时 | 4 |
| 教  学  目  的 | 了解食品添加剂的分类  掌握常用的几种添加剂的成分、特点、用量限制及应用  了解新型食品添加剂的发展方向 | | |
| 教  学  重  点 | 掌握常用的几种添加剂的成分、特点、用量限制及应用。  明确食品添加剂与食品安全之间的关系 | | |
| 教  学  难  点 | 准确区分同类添加剂之间的性质、应用等方面的不同。 | | |
| 相关素材（参考资料、指导学生阅读材料等）：  1.闫鹏飞,郝文辉，高婷编 《精细化学品化学》,化学工业出版社,2004年7月.北京  2.宋小平, 韩长日主编 《香料与食品添加剂制造技术》 北京：科学技术文献出版社，2000 | | | |

|  |  |
| --- | --- |
| 教  学  过  程  教  学  过  程  教  学  过  程 | **教师授课思路、设问及讲解要点** |
| 1. **引言**   美味的食品是同学们的最爱，食品安全问题是目前人们最关心的问题，同学们认为在安全的食品中，应不应添加食品添加剂？为什么？ |
| **二、教学内容正文（含讲课内容、提问设计、课堂练习等）**  **第一节 5.1概述**  **概念：**  食品添加剂——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或者天然物质。  **分 类**  我国的《食品添加剂使用卫生标准》将食品添加剂分为22类：（略）  **5.2食品保存剂——防腐剂和抗氧化剂**  **5.2.1防腐剂**  防腐剂是为了抑制微生物生长，防止食品腐败变质，延长贮存期和保鲜期的一类添加剂。  常用的食品防腐剂主要有4类:  苯甲酸及其盐类 山梨酸及其盐类 丙酸及其盐类 对羟基苯甲酸酯类   1. **苯甲酸及其钠盐**   苯甲酸又称安息香酸，纯品为白色，具有光泽的鳞片状或针状晶体，微溶于水。在PH值2.5～4之间，对很多微生物都有效。苯甲酸进入人体后，大部分与甘氨酸化合成马尿酸，剩余部分与葡萄糖醛酸化合而解毒，并全部从尿中排出，不在人体内蓄积。  苯甲酸用于酱油、醋、果汁型饮料、果酱最大使用量为1g/kg。苯甲酸钠纯品为白色颗粒或结晶性粉末，易溶于水。用量以苯甲酸计（1g苯甲酸钠相当于0.847g苯甲酸）  **2）丙酸及其盐类**  丙酸CH3CH2COOH是具有类似醋酸刺激酸香的液体，也是国内外允许使用，特别是西方国家早已普遍使用的酸型防腐剂，由于它是人体新陈代谢的正常中间物，故无毒性。主要用于面包及糕点制作。  丙酸盐具有相同的防腐效果，可以是钙盐或钠盐，其作用是通过分解为丙酸而发挥的。丙酸及其盐的最大使用量规定为2.5g/kg。  **3）对羟基苯甲酸及其酯类**  对羟基苯甲酸酯又称尼泊金酯，它是无色结晶或白色结晶粉末，无味，无臭。防腐效果优于苯甲酸及其钠盐，使用量约为苯甲酸钠的1/10，使用范围pH4～8。对羟基苯甲酸酯的毒性低于苯甲酸。主要用于酱油、果酱、清凉饮料等。缺点是水溶性较差，同时价格也较高。  **天然防腐剂的发展**  天然防腐剂具有抗菌性强、安全无毒、水溶性好，热稳定性好、作用范围广等合成防腐剂无法比拟的优点。因此近年来，天然防腐剂的研究和开发利用成了食品工业的一个热点。  主要品种：  那他霉素、葡萄糖氧化酶、鱼精蛋白、溶菌酶、聚赖氨酸、壳聚糖、果胶分解物、蜂胶等。  **5.2.2抗氧化剂**  抗氧化剂是重要的一类食品添加剂，它可防止食品成分氧化变质和腐败，提高食品的稳定性和贮存期。抗氧化剂主要用于防止油脂及富脂食品的氧化酸败，防止食品褪色、褐变、维生素被破坏。  **使用范围**：食用油脂、富脂饼干、早餐谷物、汤粉、速煮面、冷冻或干制鱼贝类。  **分类：**  抗氧化剂按其溶解性可分为： 油溶性抗氧化剂 水溶性抗氧化剂  按其来源可分为：天然抗氧化剂 合成抗氧化剂  **油溶性合成抗氧化剂** 1.丁基羟基茴香醚（BHA）  丁基羟基茴香醚是白色或微黄色蜡状固体，稍带刺激性气味。除抗氧化作用外，它还有较强的抗菌作用。BHA是世界各国广泛使用的油溶性抗氧化剂，油脂中含0.1～0.2g/kg的BHA就可达到很好的效果。  用于食用油脂、油炸食品、干鱼制品、饼干、方便面、罐头、腌制肉制品及早餐谷类食品，最大使用量为0.2g/kg。  2 .没食子酸丙酯（PG）  没食子酸丙酯又称培酸丙酯，学名是3,4,5-三羟基苯甲酸丙酯。PG是白色至淡褐色或乳白色结晶，无臭，稍有苦味，易溶于乙醇、丙酮、乙醚而难溶于水、氯仿和油脂。它对猪油的抗氧化作用较BHA强，但有着色的缺点，常与其它抗氧化剂并用。PG使用范围同BHA最大使用量为0.1g/kg。  **天然油溶性抗氧化剂**  生育酚、茶多酚、愈创树脂、迷迭香提取物  **茶多酚(TP)**  茶多酚是茶叶中所含的一类多羟基酚类化合物，主要化学成分为儿茶素类化合物，包括儿茶素(EC)、没食子儿茶素(EGC)、儿茶素没食子酸酯(ECG)和没食子儿茶素酸酯(RGCG)4种物质。  茶多酚为淡黄色至茶褐色的水溶液、粉末固体或晶体，纯品为白色无定形粉末，易溶于温水、乙醇、乙酸乙酯。  茶多酚具有抗氧化作用和抗衰老、降血脂等一系列很好的药理功能．抗氧化作用比BHA和VB强，与VB和抗坏血酸并用效果更好。我国规定，可用于油脂、火腿、糕点馅，最大使用量为0.4g/kg，含油脂酱料，最大使用量为0.1g/kg，肉制品和鱼制品，最大使用量为0.3g/kg，油炸食品和方便面，最大使用量为0.2g/kg。  **天然水溶性抗氧化剂**  植酸，天然维生素C  **植酸**  植酸即维生素B族的一种肌醇六磷酸酯。主要用于食品工业抗氧化剂、防腐剂、发酵促进剂和螯合剂等，是一种性能优越的绿色食品添加剂。  植酸为淡黄色或淡褐色黏稠液体。呈强酸性、易溶于水、含水乙醇、丙酮，植酸遇高温分解，有较强的螯合能力。是以米糠、玉米等高等植物为原料，用现代科技手段提纯、浓缩而成。  用于食用油脂、果蔬制品、果蔬汁饮料类及肉制品的抗氧化，最大使用量为0.2g/kg，也可用于对虾的保鲜，残留量20mg/kg。  **5.3乳化剂和增稠剂**  乳化剂和增稠剂都是改善和稳定食品各组分的物理性质或改善食品组织状态的添加剂。它们对食品的“形”和“质”及食品加工工艺性能起着重要作用。  **5.3.1乳化剂**  凡是添加少量即能使互不相溶的液体（如油和水）形成稳定乳浊液的食品添加剂称为乳化剂。主要品种有：山梨醇脂肪酸酯、蔗糖脂肪酸酯、大豆卵磷酯等。  应用范围：面包、糕点、糖果、饮料等食品中  **蔗糖脂肪酸酯**  由蔗糖与脂肪酸反应得到一大类多元醇型非离子乳化剂的总称。是一种性能优良高效而安全的乳化剂，全世界每年用作食品添加剂的大约两千吨左右，蔗糖酯广泛应用在饮料（如豆奶、椰奶、花生奶、杏仁奶等）、冷饮、八宝粥、面包、糖果糕点、方便面等。例如它可给予冰淇淋良好的组织与质地，使冰晶细小，口感细腻、提高膨胀率、增加抗溶性，在温度剧变情况下，能确保冰淇淋长时间保持细腻、润滑的结构。  **5.3.2增稠剂**  增稠剂是一类能提高食品粘度并改变性能的一类食品添加剂。一般属于亲水性高分子化合物，可水化而形成高粘度的均相液，故常称作水溶胶、亲水胶或食用胶。在一定条件下，它们可起到增稠剂、稳定剂、悬浮剂、胶凝剂、成膜剂、充气剂、乳化剂、润滑剂组织改进剂和结构改进剂等的作用。  **目前国内外常用的动物来源增稠剂有：**  明胶、酪蛋白酸钠（又名酪朊酸钠）等  **微生物来源的增稠剂有：**  黄原胶、β-环糊精等。  **常用的植物及海藻来源的增稠剂有：**  阿拉伯胶（又名金合欢胶）、罗望子多糖胶、田菁胶、琼脂（又名琼脂冻粉或洋菜）、海藻酸钠（又名藻朊酸钠或藻酸钠）、海藻酸丙二醇酯、卡拉胶（又名鹿角藻胶、角叉胶）、果胶、麦芽糊精、羧甲基纤维素钠（CMC-Na）、羧甲基淀粉钠（CMS-Na）、淀粉磷酸酯钠和羟丙基淀粉等。  **黄原胶**  是以淀粉为主要原料，经微生物发酵及一系列生化过程，最终得到的一种生物高聚物。其主要成分为葡萄糖、甘露糖、葡萄糖醛酸等。分子量达数百万。  黄原胶是一种安全无毒、无味的新型食品添加剂，它具有优异的增稠、悬浮、乳化、稳定等多种理化功能。是目前国内外微生物多糖产品中最具商业价值，产量最大，市场覆盖面最广的产品。  **果 胶**  果胶是一种广泛存在于植物组织中的多糖物质，其主要成份为半乳糖醛酸，是受FAO/WHO食品添加剂联合委员会推荐，不受添加量限制的公认安全的食品添加剂。果胶在食品中主要起胶凝和增稠稳定的作用。另外果胶能有效地排除人体内汞、砷、钡等重金属，起到排毒作用，同时果胶还具有降低血糖、血脂、减少胆固醇、抗癌、防癌作用。果胶对治疗急慢性胃炎、胃溃疡、十二指肠溃疡有良好的功效。  **5.4 调味剂和香味剂**  调味剂和香味剂是一类对食品的香与味起着重要作用的食品添加剂，其作用主要是增味和调味，以使食品更香甜可口、味道鲜美，增强人们的食欲。  **（1）甜味剂**  甜味剂是以赋予食品甜味为主要目的的食品添加剂。  按其来源可分为天然甜味剂和合成甜味剂两类。  天然甜味剂又分为糖与糖的衍生物、非糖天然甜味剂两类。  人工合成甜味剂主要是一些具有甜味的化学物质，甜度一般比蔗糖高数十倍至数百倍，但不具任何营养价值。  **化学合成甜味剂：**  糖精（邻磺酰苯甲酰亚胺 ）、甜蜜素（环己基氨基磺酸钠）、阿斯巴甜（天门冬酰苯丙氨酸甲酯、甜味素、APM）、安赛蜜等。  **天然甜味剂**  天然甜味剂可分为糖类、糖醇类和非糖类三种。  糖与糖醇类：木糖醇、山梨糖醇、麦芽糖醇  非糖类：甜菊糖、甘草素  **木糖醇**  木糖醇是将木材、玉米芯等材料中的木糖或聚木糖还原后制成的一种糖醇。木糖醇为白色结晶或结晶性粉末，分子式为C5H12O5，具有清凉甜味，甜味度为砂糖的65%～100％，发热量为三千卡，比其他糖醇高，有抑制形成龋齿的菌类变形杆菌活动的功效。木糖醇除具有蔗糖、葡萄糖的共性外，还具有特殊的生化性能，它不需要通过胰岛素，就能透过细胞壁被人体吸收，并有降低血脂、抗酮体等功能。可用于制作饮料、糖果、罐头等食品。  **(2) 酸味剂**  以赋予食品酸味为主要目的的食品添加剂称为酸味剂。  酸味剂主要有  有机酸类：柠檬酸、乳酸、酒石酸、苹果酸、富马酸和己二酸；  无机酸类：食用磷酸、碳酸等。  **(3) 鲜味剂**  鲜味剂或称风味增强剂，是补充或增强食品原有风味的物质。它们不影响任何其他味觉、刺激，而只增强其各自的风味特征，从而改进食品的可口性。它们对各种蔬菜、肉、禽、乳类、水产类乃至酒类都起着良好的增味作用。  **第一代鲜味剂——谷氨酸钠（味精）**  **HOOCCH(NH2)CH2CH2COONa·H2O**  其性状为无色至白色结晶或晶体粉末，无臭，微有甜味或咸味，具有强烈的肉鲜味，易溶于水，微溶于乙醇，不溶于乙醚和丙酮等有机溶剂。  以蛋白质组成成分或游离态广泛存在于植物组织中，100℃下加热3h，分解率为0.3％，120℃失去结晶水，在155～160℃或长时间受热，会失水生成焦谷氨酸钠，鲜味下降。  **第二代鲜味剂——核苷酸类**   * ５’-鸟苷酸二钠、 * ５’-肌苷酸二钠、 * 琥珀酸二钠   肌苷酸钠是用淀粉糖化液经肌苷菌发酵后逐步制得，呈鸡肉鲜味，其增强风味的效率是味精的20倍以上，可添加在酱油、味精之中。  ５’-鸟苷酸钠，呈鲜菇鲜味。分子式：C10H12N5Na2O8P·7H2O；作调味品比肌苷酸钠鲜数倍。鸟苷酸钠和适量味精在一起会发生“协同作用”，可比普通味精鲜100多倍。  **新型鲜味剂**   * 动物蛋白水解物、植物蛋白水解物、酵母抽提物（酵母精）   新型鲜味剂通过生物技术将动植物水解，水解液富含各种氨基酸、短肽、核酸、维生素，可以保有原有的营养，更易为人体所吸收，更具有一定的保健作用。  例如鸡精，除含有鸡肉粉、鸡蛋粉。又 添加了水解蛋白、呈味核酸等。  **5.5香精和香料**  以改善、增加和模仿食品香气与香味为主要目的的食品添加剂称为香味剂，包括食用香料和食用香精。  食用香料是食品添加剂中品种最多的一类。它是具有挥发性的含香物质，可分为天然香料、天然单离香料和人造香料三类。  食用香精品种较多，按剂型可分为液体香精和固体香精。液体香精按溶解性不同又可分为水溶性香精、油溶性香精和乳化香精。  食用香精是由各种食用香料和许可使用的附加物调和而成的能够使食品增香的食品香味剂。  食用香精的调配主要是模仿天然瓜果的香气、食品的香和味，注重于香气和味觉的像真性，如咖啡香、可可香、巧克力香、奶油香、杏仁香、橘子、苹果、草莓香等。  食用香精大都是由合成香料兑制而成，一般以现成的商品出售。常用的配料有：白砂糖、全脂奶粉、可可脂、可可浆、榛子浆、植物油、脱脂奶粉、盐、卵磷脂、香兰素  **5.6 食用色素**  用于食品着色的添加剂称为食用色素。其目的是增加对食品的嗜好及刺激食欲。食用色素按来源分为人工合成色素和天然色素两类。  天然色素主要从植物组织中提取，也包括来自动物和微生物的一些色素。人工合成色素是指用人工化学合成方法所制造的有机色素。  合成色素有着色泽鲜艳、稳定性较好、宜于调色和复配、价格低的优点，因此，是我国食品、饮料的主要着色剂。  我国许可使用的食用合成色素有苋菜红、胭脂红、赤藓红、新红、诱惑红、柠檬黄、日落黄、亮蓝、靛蓝和它们各自的铝色淀，以及β-胡萝卜素、叶绿素铜钠和二氧化钛。  **5.7 食品添加剂的发展趋势：**  ⑴研究开发天然食品添加剂和研究改性天然食品添加剂  ⑵大力研究生物食品添加剂  ⑶研究新型食品添加剂合成工艺  ⑷研究食品添加剂的复配  ⑸研究专用食品添加剂  ⑹研究高分子型食品添加剂 |
|  | **三、 总结与巩固**  回顾本章内容以问答的形式，使学生巩固所讲内容  作业：   1. 习题册上的内容 2. 食品添加剂在生产和使用环节需要主要的问题 |
| 教学后记 | 本章所讲内容与日常生活密不可分，学生很感兴趣，但时间关系只能在课堂上简单介绍，建议学生参考相关书籍深入了解食品添加剂的生产、制备过程。 |

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 章节 | 第六章 胶黏剂 | 课时 | 4 |
| 教  学  目  的 | 1 了解胶黏剂的概念、组成、各组成常见成分。   1. 了解不同类型胶黏剂的主要合成方法和生产工艺 2. 了解影响胶黏剂性能的主要因素。 | | |
| 教  学  重  点 | 重点：粘合剂的分类、组成、性能、特点及应用 | | |
| 教  学  难  点 | 难点：粘合剂化学结构与性能、合成的关系  涂料的施工工艺 | | |
| 相关素材（参考资料、指导学生阅读材料等）：  1. 闫鹏飞，郝文辉，高婷编 《精细化学品化学》,化学工业出版社,2004年7月.北京  2. [徐艳萍](javascript:LinkSearch('AUTHOR','徐艳萍'))，[杜薇薇](javascript:LinkSearch('AUTHOR','杜薇薇'))，[刘淑华](javascript:LinkSearch('AUTHOR','刘淑华'))，[刘文英](javascript:LinkSearch('AUTHOR','刘文英'))编 《[涂料与颜料](javascript:LinkSearch('TITLE','涂料与颜料'))》北京：科学技术文献出版社，2002  3. [黄元森](javascript:LinkSearch('AUTHOR','黄元森'))，[殷铭](javascript:LinkSearch('AUTHOR','殷铭'))编《[新编涂料品种的开发配方与工艺手册](javascript:LinkSearch('TITLE','新编涂料品种的开发配方与工艺手册'))》北京：化学工业出版社：化学与应用化学出版中心，2003  4. 童国忠编著 《现代涂料仪器分析》北京：化学工业出版社，2006 | | | |

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 教  学  过  程  教  学  过  程  教  学  过  程 | | **教师授课思路、设问及讲解要点** |
| 1. **引言**   大家在生活中都用到了哪些胶黏剂？大家会使用这些胶黏剂吗？大家知不知道如何选择胶黏剂？ |
| **教学内容正文（含讲课内容、提问设计、课堂练习等）**  6.1 概述  6.1.1 胶黏剂发展简史  随着经济和科学的发展，胶黏剂在建筑、包装、汽车、航船、木材、石化、治金、机械、制鞋、纺织、医疗、航空航天和人们日常生活中得到广泛应用，几乎任何人、任何物品均涉及到胶黏剂，其发挥的作用和产生的经济效益也越来越显著。  我国的胶黏剂行业起步于20世纪50年代，进入20世纪90年代后，胶黏剂行业取得了突飞猛进的发展，预计2005年中国合成胶黏剂消费量将达到265万吨，年均增长率将继续保持在8%~10%。据资料称，我国的胶黏剂品种约有3000种。1998年我国已有胶黏剂生产单位1200家左右，年产量已超过200万吨，国家部门已将新技术胶黏剂和密封剂的研究开发列为精细化工行业的重点发展项目。  我国胶黏剂的现状  2000年我国合成胶黏剂需求量约为240万吨，其中汽车、电子、包装、建筑领域的应用有较大增长。有机硅、聚氨酯、环氧树脂等高性能胶黏剂以及热熔胶、VAE乳液、丙烯酸乳液等环保安全型胶黏剂有较大增长。  6.1.2 胶黏剂的组成  胶黏剂通常是一种混合料，由基料、固化剂、填  料、增韧剂以及其他辅料配合而成。  1、基料:是构成胶黏剂的主要成分, 可分为三类 天然聚合物:如天然橡胶、多糖类等；合成聚合物:如合成树酯、合成橡胶等；无机化合物:如硅酸盐类、磷酸盐类等  2、固化剂：固化剂亦称为硬化剂。其作用是使低分子聚合物或单体化合物经化学反应生成高分子化合物；或使线型高分子化合物交联成体型高分子化合物，从而使粘接具有一定的机械强度和稳定性。固化剂的种类随基料品种不同而异（如：脲醛胶黏剂选用乌洛托品或苯磺酸；环氧树酯胶黏剂选用胺；酸酐或咪唑类等）。其在选择固化剂时要慎重，用量要严格控制。  3、填料  填料：在胶黏剂组分中不与主体材料起化学反应，但可以改变其性能，降低成本的固体材料叫填料。  4、增韧剂  增韧剂是为提高胶黏剂的柔韧性，改善胶层抗冲击性的物质。它是结构胶黏剂的重要组成之一。通常增韧剂是一种单官能团或多官能团的物质，能与胶料起反应，成为  固化体系的一部分结构。  5、稀释剂  稀释剂是一种能降低胶黏剂黏度的易流动液体，加入它可以使胶黏剂有好的浸透力，改善胶黏剂的工艺性能。可分为活性与非活性稀释剂两类。  6.1.3 胶黏剂的分类  1、按基料来分类 ：⑴ 无机胶黏剂 ⑵ 有机胶黏剂  2、按物理学形态分类：① 溶液型② 水基型③ 膏状或糊状型④ 固体型⑤ 膜状型  3、按固化方式分类：水基蒸发型；溶剂挥发型；热熔型；化学反应型；压敏型  4、按用途分类：有金属、塑料、织物、纸品、医疗、制鞋、木工、建筑、汽车、飞机、电子元件等各种不同用途胶。还有特种功能胶，如导电胶、导磁胶、耐高温胶、减振胶、半导体胶、牙科用胶、外科用胶等。  5、按受力情况分类： ⑴ 结构胶黏剂：能传递较大的应力，可用于受力的构件的连接。⑵ 非结构胶黏剂：为不能传递较大的力的胶黏剂。  6.1.4 胶黏剂的应用  胶黏剂的应用很广泛，如在建筑、轻工业部门、航空工业、航天工业、医学、电子工业方面等都要用到胶黏剂，特别是航空、航天工业上的应用。  6.2.1 胶接界面  胶接是使胶黏剂相和被胶接相形成必要的具有稳定的机械强度的体系，即通过将胶黏剂夹在中间被胶接物连在一起的过程，因此，胶接接头是一个复杂的体系。许多学  者根据接头的微观结构，以接头材料组成的分布梯度，将接头划分为五层，甚至细划为九层，如下图所示：  影响胶接结合的主要因素有：被粘物表面的化学状态和吸附物；被粘物表面的细微结构；胶黏剂/底物胶分子的链结构、黏度和弹性；胶黏剂/底物/被粘物表面的相容性和各组成及其界面对应力-环境作用的稳定性；胶接工艺等。  胶接界面具有下列特性：界面中胶黏剂/底物和被粘物表面以及吸附层之间无明显边界；界面的结构、性质与胶黏剂/底物或被粘表面的结构、性质是不同的，这些性质包括强度、模量、膨胀性、导热性、耐环境性、局部变形和抵抗裂纹扩展等；界面的结构和性质是变化的，随物理的、力学的和环境的作用而变化，并随时间而变。  6.2.2 胶黏剂对被黏物表面的润湿  1、润湿的热力学问题  如下图表示水平固体表面上的一个液滴。接触角 θ > 90°时液体不能很好的润湿表面， θ < 90°时液体能完全润湿表面。θ = 0 时液体能在表面上自发展开。  2、润湿的动力问题  3、表面吸附对润湿的影响  6.2.3 黏附机理  关于胶黏剂对被粘物形成一定的黏合力的机理，至今尚不完善。现有的黏附理论，如吸附、扩散、静电、化学键理论和机械结合理论等，分别强调了某一种作用所作出的贡献。但是，各种作用的贡献大小是随着胶黏体系的变化而变化的。迄今还没有直接的实验方法可以测定各种作用对黏附强度的贡献。  1. 吸附理论  只要胶黏剂能润湿被粘物表面，两者之间必然会产生物理吸附，并对黏附强度做出贡献。吸附理论认为胶黏剂和被粘物分子间的范德华力对黏附强度的贡献是最重要的。  2. 机械结合理论  胶黏剂浸透到被粘物表面的孔隙中，固化后把胶黏剂和被粘物连接在一起，这种细微机械结合对多孔性表面更明显。  3. 静电理论  胶黏剂与被粘物之间存在双电层，而黏附力主要由双电层的静电引力所引起的，这是前苏联学者根据在暗室中胶黏剂层从被粘物表面高速剥离时的放电现象提出的。建立静电理论的主要依据是，实验测得的剥离时所消耗的能量与按双电层模型计算出的黏附功相符，但这还没有被更严格的实验数据所证明。  4. 扩散理论  扩散理论是以胶黏剂与被粘物在界面处相容为依据提出的。在一定条件下，由于分子或链段的布朗运动，两者在界面上发生扩散，互溶成一个过度层，从而达到粘接。也就是说，两聚合物的胶接是在过度层中进行的，它不存在界面，不是表面现象。  5. 化学键理论  化学键理论认为胶黏剂与被粘物分子之间除相互作用外，有时还有化学键产生。化学键的键能比分子间的作用能高得多，它对提高胶接强度和改善耐久性都具有重要意义。但是化学键的形成并不普遍，化学键必须满足一定的量子化学条件才能产生，因此在单位面积上化学键的数目要比次价键少得多。  化学键理论从偶联剂的应用中更容易被人们接受和理解。化学键结合的耐应力环境性能更令人关注。  综上所述，事实上胶接的结合力是机械、吸附、扩散、静电、化学键等因素综合作用的结果，只是对不同的胶黏剂和不同的被粘对象，这五种黏附力的贡献相对比例不同而已。  6.3 粘结工艺  6.3.1胶黏剂的选择  1.根据被粘物表面性状来选择胶黏剂  2.根据胶接接头的使用场合来选择胶黏剂  3.根据胶接的成本来合理选择胶黏剂  6.3.2胶黏剂配方的选择    6.3.3 粘结工艺步骤  1.表面处理  基本原则：①设法提高表面能②增加粘接的表面积③除去粘接表面上的污物剂疏松层  处理方法：①溶剂及超声波清洗法②机械处理法③化学处理法④放电法等  2.胶黏剂的涂布  生产上最常用的是刷涂法，此外还有辊涂法和喷涂法等。  3.胶黏剂的固化  可通过物理方法和化学方法使其固化。化学方法固化还可分为室温固化和加热固化。  6.4合成树脂黏合剂  6.4.1热塑性树脂胶黏剂  一、聚醋酸乙烯酯黏合剂  聚醋酸乙烯酯是醋酸乙烯酯的聚合物，其结构为：    1.聚醋酸乙烯乳液胶黏剂  这是合成树脂乳液胶黏剂中生产最早产量最大的品种。  它的优点：①乳液聚合物的分子量可以很高，因此机械强度很好。②与同浓度溶剂胶黏剂相比，粘度低，使用方便。③以水为分散介质，成本低、无毒、不燃。  2.醋酸乙烯共聚物胶黏剂  醋酸乙烯共聚物胶黏剂的特性和用途    二.聚乙烯醇和缩醛胶黏剂  1.聚乙烯醇胶黏剂  聚醋酸乙烯酯转化为聚乙烯醇（PVA）是用碱性催化的甲醇醇解工艺，氢氧化钠是常用的碱。      2.聚乙烯醇缩醛胶黏剂  三. 丙烯酸胶黏剂  1.α-氰基丙烯酸酯胶黏剂  2.丙烯酸酯胶黏剂  （1）丙烯酸酯乳液胶黏剂  （2）丙烯酸酯溶液胶黏剂  （3）反应性丙烯酸酯液体胶黏剂  3.厌氧胶黏剂  6.4.2 热固性树脂胶黏剂  常用热固性树脂粘胶剂     * 一、酚醛和改性酚醛树脂胶黏剂 * 二、环氧树脂胶黏剂 * 膜状环氧胶黏剂，糊状环氧胶黏剂 * 三、聚氨酯胶黏剂 * 四、间苯二酚-甲醛、脲醛和三聚氰胺-甲醛树脂胶黏剂   6.5合成橡胶胶黏剂  合成橡胶胶黏剂是一类以氯丁、丁睛、丁苯、丁基、聚硫等合成橡胶为主体材料配制成的非结构胶黏剂，是高分子胶黏剂的一个重要分支。  特性：  (1) 有良好的黏附性。  (2) 由于主体材料本身富有高弹性和柔韧性，因此，能赋予接头优良  的挠曲性、抗震性和较低的蠕变性。  (3) 由于橡胶具有较高强度，较高内聚力，为胶接接头提供了必要的强度和韧性。  (4) 由于橡胶具有优良的成膜性，因此，胶黏剂的工艺性能良好。  合成橡胶胶黏剂的分类  6.6 无机胶黏剂与天然胶黏剂  由无机物制成的胶黏剂,也称无机胶黏剂。  1.水溶性硅酸钠（水玻璃）  2.磷酸盐胶黏剂  3.水固化性胶黏剂（水泥）  4.熔接玻璃或金属类  6.8 粘合剂生产现状及发展动向  胶黏剂作为一种新型的粘接材料，合成粘接剂已广泛地应用于国民经济各个行业中，特别是航天、航空、机械、电子、交通、建筑、装潢、纺织、医药、水电工程等各行各业都离不开它。可以毫不夸张地说，没有不能粘接的材料。  发展动向  一、生产动向  （1）无溶剂黏合剂发展迅速  无溶剂胶包括水基胶、热熔胶、100%固含量胶、反应性的工程结构胶等，其中以水基胶的生产量最大。  （2）压敏胶带的发展  一种特殊类型的胶粘剂。将胶粘剂涂于带状基材上制成。使用时，轻轻加压使胶带与被粘物表面粘结。由压敏胶、基材、底胶、背面处理剂等构成。  （3）功能胶黏剂的开发  随着宇航、电子、光学仪器、医疗事业的发展，对黏合剂提出了各种功能性的要求。  二、市场动向 |
|  | **三、总结与巩固**  与同学们一起回顾两节课的内容，提出思考。  **作业：**  1.习题册上的练习  2.写出醇酸树脂涂料、丙烯酸乳胶漆、氨基树脂涂料、 环氧树脂涂料、溶剂型丙烯酸漆、聚氨酯涂料的结构特征和应用。 | |
| 教  学  后  记 | 本章主要学习了胶黏剂分类，组成成分、常见胶黏剂的性能和固化过程及其应用等。同学们课后要更多关注胶黏剂行业的发展趋势，多了解市场上的主流产品，积极探索胶黏剂在其他领域的应用，赋予胶黏剂更多的功能。 | |

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 章节 | 第七章、涂料 | 课时 | 4 |
| 教  学  目  的 | 1 了解涂料的概念、组成、各组成常见成分。   1. 了解醇酸树脂的主要原料、树脂的分类、制法及主要性质。 2. 了解常见几种涂料的种类、组成、主要成分的结构及性质特征。 | | |
| 教  学  重  点 | 了解涂料的概念、组成、各组成常见成分。  了解常见几种涂料的种类、组成、主要成分的结构及性质特征 | | |
| 教  学  难  点 | 了解常见几种涂料的种类、组成、主要成分的结构及性质特征 | | |
| 相关素材（参考资料、指导学生阅读材料等）：  1. 闫鹏飞，郝文辉，高婷编 《精细化学品化学》,化学工业出版社,2004年7月.北京  2. [徐艳萍](javascript:LinkSearch('AUTHOR','徐艳萍'))，[杜薇薇](javascript:LinkSearch('AUTHOR','杜薇薇'))，[刘淑华](javascript:LinkSearch('AUTHOR','刘淑华'))，[刘文英](javascript:LinkSearch('AUTHOR','刘文英'))编 《[涂料与颜料](javascript:LinkSearch('TITLE','涂料与颜料'))》北京：科学技术文献出版社，2002  3. [黄元森](javascript:LinkSearch('AUTHOR','黄元森'))，[殷铭](javascript:LinkSearch('AUTHOR','殷铭'))编《[新编涂料品种的开发配方与工艺手册](javascript:LinkSearch('TITLE','新编涂料品种的开发配方与工艺手册'))》北京：化学工业出版社：化学与应用化学出版中心，2003  4. 童国忠编著 《现代涂料仪器分析》北京：化学工业出版社，2006 | | | |

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 教  学  过  程  教  学  过  程  教  学  过  程 | | **教师授课思路、设问及讲解要点** |
| 1. **引言**   请大家观察一下周围那些地方用到了涂料？哪些地方需要使用涂料？为什么？ |
| **二、教学内容正文（含讲课内容、提问设计、课堂练习等）**   1. **7.1 概述**   **7.1.1 概念**  涂料是指用特定的施工方法涂覆到物体表面后，经固化使物体表面形成美观而有一定强度的连续性保护膜、或者形成具有某种特殊功能涂膜的一种精细化工产品。  **涂料的作用:** 保护作用、装饰作用、色彩标志作用、功能作用  **7.1.2发展现状**  **国外**涂料工业正处于一个技术进步的重要时期。传统溶剂型涂料逐渐减少，高性能、绿色涂料快速增长，如低污染的水性涂料、粉末涂料、高固体含量涂料(或称无溶剂涂料)和辐射固化涂料等。 限制铅、铬、锌等重金属颜料在涂料中的应用，促进了低毒性颜料的开发；有机锡防污剂的限制使用，促进了无锡低毒长效防污涂料的开发；激烈的军备竞赛又刺激了隐形涂料等特殊性能专用产品的发展。  世界十大涂料公司如日本的立邦、关西和普罗明特，英国的ＩＣＩ，美国的宣威、威廉姆斯和杜邦，荷兰的阿克苏诺贝尔，德国的巴斯夫和汉高。  国际涂料企业在中国的市场占有率已经达到４５％左右，其中仅“立邦”在中国的销售额就超过了１５亿元人民币。  今后**我国**涂料工业将有四大发展趋势：一是企业向专业化、集团化、规模化方向发展；二是产品向高科技含量、高质量、多功能方向发展；三是品种向环保型方向发展，低污染、低能耗、水性化、高固含量、粉末化仍是今后涂料产品品种的发展方向；四是市场向外辐射和扩张，产品的市场定位向全球化方向发展。  本土品牌华润、嘉宝莉、中华制漆、三棵树等。  涂料生产主要集中在经济发展迅速的长江三角洲和珠江三角洲两地区。华东地区涂料产量最大，占全国总产量的43%，中南地区占25％，华北地区占12%，而东北、西南、西北地区所占比例不足20%。  **第二节 7.2 涂料的组成**   |  |  |  | | --- | --- | --- | | 主要成  膜物质 | 油料20%-30% | 动物油：鲨鱼肝油、带鱼油、牛油等 | | 植物油：桐油、豆油、蓖麻油等 | | 树脂10%-20% | 天然树脂：虫胶、松香、天然沥青等 | | 合成树脂：酚醛、醇酸、氨基丙烯酸、环氧、聚氨酯、有机硅等 | | 次要成  膜物质 | 颜料4%-25% | 无机颜料：钛白、氧化锌、铬黄、铁蓝、铬绿、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2%-5% | 增塑剂、催干剂、固化剂、稳定剂、防霉剂 | | 润湿剂、防结皮剂、引发剂等 | | 挥发物  质 | 稀释剂33%-47% | 石油溶剂、苯、甲苯 | | 环戊二烯、醋酸丁酪、醋酸乙酯、丙酮等 |   **7.2.1 主要成膜物质 （结构式略）**  **（1）油脂**  油脂是天然产物，用于涂料的主要是植物油其主要组成是甘油三脂肪酸酯 。  **常见的饱和脂肪酸有：**月桂酸豆蔻酸 软脂酸 硬脂酸  **常见的不饱和脂肪酸有 ：**油酸 桐油酸 蓖麻油酸  **(2) 天然树脂和天然高分子化合物加工产物**  松香及其衍生物  **(3)纤维素衍生物**  是由天然纤维素经过化学处理生成的纤维素酯或醚。其中硝酸纤维素酯应用最广，用以制成的硝基漆，干燥迅速，涂膜光泽好，坚硬耐磨，可以打蜡上光，是一种广泛使用的装饰性能好的涂料。  此外还有醋酸纤维素、醋丁纤维素、乙基纤维素、苄基纤维素等。它们都可用于制取所谓的挥发性涂料。其特点是快干和良好的涂膜强度。  **(4)氯化天然橡胶**  由天然橡胶降解后进行氯化而得，其氯含量在62％以上。制得的涂料耐化学性、耐水性和耐久性都较好，但不耐油和高温。此外，虫胶、天然沥青等也可用作成膜物质。  **(5)合成树脂**  合成树脂通常是无定形半固体或固体聚合物，分子量一般较大。它们都由低分子化合物通过化学加工而得。目前以各种合成树脂为成膜物质的涂料已占主导地位。  如： 酚醛树脂、 环氧树脂、 聚氨酯树脂等。  **7.2.2 颜料**  **(1)白色颜料**  **钛白** 化学成分是二氧化钛(TiO2)它是一种遮盖力和着色力非常好的白色颜料。而且在物化性能方面也十分优越，耐光、耐热、耐稀酸、耐碱、没有毒性。  钛白有两种晶型即金红石型和锐钛型。它们同属于正方晶系，但晶格结构不同。金红石型的晶格比锐钛型的致密，晶格比较稳定，故耐光性更为优异、不易粉化。  **锌钡白** 商品名称立德粉，是硫化锌和硫酸钡的混合物。遮盖力和着色力仅次于钛白。缺点是不耐酸，不耐曝晒，在大气中易粉化变色，不宜用于制户外用涂料。  **氧化锌 又名锌白、锌氧粉。**着色力较好，不易粉化，可用于室外。但因遮盖力小于钛白和锌钡白，故很少单独使用。氧化锌呈碱性，能与涂料中的酸性物质起作用，而具有使涂料变稠的倾向。  **(2)黑色颜料**  **炭黑** 是一种疏松而极细的无定形炭粉末，具有非常高的遮盖力和着色力。它的化学性质稳定、耐酸碱、耐光、耐热。  **氧化铁黑** 分子式是Fe203 FeO，它的遮盖力和着色力都很高，对光及大气作用稳定，并有一定的防锈作用。  **(3)彩色颜料**  **无机彩色颜料**  例如铬黄(铬酸铅或铬酸铅和硫酸铅的混合物)、铁黄(Fe2O3·H20)、铁红(Fe2O3)、铁蓝(又称华蓝、普鲁士蓝、化学成分为FeKFe(CN)6]•nH20或FeNH4[Fe(CN)6]•nH2O)，群青(含多硫化钠而有特殊结构的硅酸铝)等。  **有机彩色颜料**  虽然价格较贵，但因色彩鲜艳，色谱齐全，性能好，其应用正日益扩大。例如酞菁蓝、酞菁绿、耐晒黄、大红粉等等。  **(4)金属颜料**  如铝粉，俗称银粉；铜粉，实际上是铜锌合金粉，俗称金粉。  **(5)体质颜料**  又称填料，是基本上没有遮盖力和着色力的白色或无色粉末。  因其折光率与基料接近，故在涂膜内难以阻止光线透过，也不能添加色彩，但它们能增加涂膜的厚度和体质，提高涂料的物理化学性能，加之价格便宜，因而广为使用。常用的品种有重晶石粉(天然硫酸钡)、沉淀硫酸钡、石粉(天然石灰石粉)、沉淀碳酸钙、滑石粉、瓷土粉(高岭土)、石英粉等。  **(6)防锈颜料**  **物理防锈颜料**  它们本身都具有化学性质较稳定的特点。借助其细微颗粒的充填，可提高涂膜的致密度，也有的颜料颗粒呈片状，在涂膜中迭覆，从而降低涂膜的可渗透性，阻止阳光水的透入，起到了防锈作用。这类颜料如氧化铁红、云母氧化铁、石墨、氧化锌、铝粉等。  **(2)化学防锈颜料**  借助于电化学的作用，或者形成阻蚀性络合物等以达到防锈的效果。这类颜料如:  红丹(Pb3O4)锌铬黄(4ZnO•4CrO3·K2O·3H2O)、 偏硼酸钡(Ba(BO2)2·SiO2)、  铬酸锶(SrCrO4)、 铬酸钙(CaCrO4)、磷酸锌 碳氮化铅(PbCN2)、 锌粉、铅粉等。  **6.2.3 溶剂**  **(1)真溶剂** 可溶解此类涂料所用成膜物质的溶剂。各种不同的成膜物质有它固有的真溶剂。  **(2)助溶剂** 也叫潜溶剂，此种溶剂本身不能溶解所用的成膜物质。但在一定数量限度内与真溶剂混合使用，则具有一定的溶解能力。  **(3)稀释剂** 它们不能溶解所用的成膜物质，也无助溶作用。但在一定数量限度内可以和真溶剂、助溶剂混合使用，起稀释的作用。因其价格通常较低，可以降低成本。  **7·2·4 助剂**  **(1)催干剂**  又名干燥剂。它对干性油膜的吸氧、聚合起催化作用。钴、锰、铅、锆、锌、钙等金属的有机酸皂类，是目前普遍采用的催干剂。用作制造催干剂的有机酸主要有环烷酸、辛酸、植物油酸等。金属离子按催干效能的大小排列如下； 钴>锰>铅>铁>锌>钙。  **(2)增塑剂**  其主要作用是增加涂膜的柔韧性、弹性和附着力。常用的增塑剂有邻苯二甲酸二丁酯、邻苯二甲酸二辛酯、磷酸三苯酯、磷酸三甲酚酯、氯化石蜡等。  **(3)润湿剂和分散剂**  用作润湿剂和分散剂的物质主要是表面活性剂。用于溶剂型漆的如环烷酸锌、环烷酸铜，蓖麻酸锌等脂肪酸皂，用于乳胶涂料的如磺酸盐类阴离于表面活性剂、烷基醇或烷基酚的聚氧乙烯醚类非离子表面活性剂以及水溶性的聚丙烯酸盐等。  **(4)防沉淀剂**  其作用是防止涂料贮存过程中颜料沉底结块。防沉淀剂有硬脂酸锌、铝、气相二氧化硅、滑石粉、改性膨润土、氢化蓖麻油等。  还有防结皮剂、防霉剂、增稠剂、触变剂、消光剂、抗静电剂、紫外线吸收剂、消泡剂、流平剂等等。  **第三节**  **7.3 涂料的分类**  **按成膜物质分类:** 油基漆、硝基漆、醇酸树脂漆、丙烯酸酯树脂漆、环氧树脂漆、聚氨酯漆等。  **按涂刷方法分类 :** 刷用漆、喷漆、烘漆、浸渍漆等。  **按涂料的用途分类:** 建筑涂料、防腐涂料、汽车涂料、防露涂料、防锈涂料、防水涂料、木器涂料、绝缘涂料等。  **7.4 醇酸树脂涂料**  醇酸树脂是由多元醇、多元酸和一元酸制成的缩聚物。一元酸的作用是调节多元醇的官能度（避免在缩聚时因线型缩聚物间的交联而致物料凝胶化），以及改善树脂的油溶性、混溶性、柔韧性等性能。改变原料结构和油度，以及与不同树脂并用，可在很大的范围内制出各种具有不同特点的树脂。  醇酸树脂是以多元醇(如甘油)和多元酸酐(如苯酐)形成的聚合物为主链，醇中剩余的羟基与脂肪酸作用形成聚酯的侧链.  **7.4.1醇酸树脂的原料**  醇酸树脂以多元醇、多元酸、脂肪酸（油脂）为原料。  多元醇有乙二醇、新戊二醇、丙三醇、三羟甲基丙烷、季戊四醇等。  多元酸有邻苯二甲酸酐、间苯二甲酸、对苯二甲酸、顺丁烯二酸酐、偏苯三甲酸酐等。  脂肪酸一般来源于植物油，所以在生产中大都直接采用各种植物油，如桐油、亚  麻油、梓油、豆油等。  **7.4.2 醇酸树脂的分类**  **(1)按照油度的大小分类**  按照油度的大小，醇酸树脂可分为：短油度、中油度、长油度、极长油度醇酸树脂。  **(2)按改性油的性能分类**  **a.干性油醇酸树脂，**由不饱和脂肪酸或碘值125～135或更高的干性油、半干性油为主改性制成的醇酸树脂，可以直接涂成薄层。  **b.不干性油醇酸树脂，**它是一种碘值低于l00的脂肪酸改性制成的树脂。  **7·4·3醇酸树脂的制造**  **（1） 脂肪酸法**  用脂肪酸与多元醇(如甘油)、多元酸(如苯酐)一起进行缩聚反应，温度一般保持在200～250℃，过程中不断地测定酸值与粘度，达到要求停止加热，加入溶剂配成树脂溶液即成漆料。  **(2) 醇解法**  直接以油脂为起始原料。大多数的植物油在与甘油、苯酐直接混合加热反应时，不能成为均相反应，总是分层。必须将油先与甘油进行醇解，生成甘油的不完全脂肪酸酯，再与苯二甲酸酐酯化，这样在酯化时就能形成均相体系，而能顺利地制得醇酸树脂。  酯化反应有熔融法和溶剂法两种工艺。  **(1)熔融法** 这是较老的一种方法。工艺要点是加入苯酐后，在机械搅拌下保持200～250℃的温度，并且通入惰性气体，同时用抽风机使反应锅内稍呈负压，以利缩聚反应所生成水汽的排出。反应过程中定期取样，测定酸值与粘度，直至达到规定的要求，停止反应，加入溶剂得到树脂溶液。  **（2）溶剂法**  在反应体系中加入有机溶剂，常用二甲苯，与缩聚反应生成的水形成共沸，通过冷凝器冷凝后经油水分离器，上层为二甲苯由溢流管流回反应锅循环使用，下层为水不断排出。酯化反应的温度可以用二甲苯的量来调节。反应过程中定期测定粘度与酸值，同时对排出水计量。当粘度、酸值、出水量达到规定值时，即达反应终点，可冷却加溶剂稀释得树脂溶液。  **7·4·4 醇酸树脂色漆**  **(1)色漆的种类**  色漆与清漆的区别在于前者含有颜料。色漆根据其作用又可分为底漆和面漆。底漆直接施工在物件表面上，作为涂层的基础，既能坚牢地附着在物件表面，又能与其上面的涂层牢固粘着，它同时还须有与其上所涂涂层相适应的保护性能。底漆又可进一步分为头道底漆、腻子、二道底漆和防锈漆等。  **色漆的生产工艺**  使颜料在漆料中均匀地分散以制成色漆的操作，大致分为三步。   1. 混合 此步常称为调浆或拌合，是把颜料或颜料混合物投入漆料内，通过搅拌使   之混合均匀的过程。漆料量应满足润湿颜料，并保证所制得的漆浆具有下一步操作所需要的触变性。  **(2)分散** 此步习惯上往往称之为研磨，需要研磨设备。为了得到平整均匀的漆膜，对涂料的细度有较高的要求，尤其是面漆，装饰性要求高，细度通常要在20μm以下。生产上一般用配方量中的一部分漆料与所需颜料及某些助剂(如润滑剂、分散剂等)在适当的研磨设备中一起研磨，到细度合格后再进入下一步操作。  **(3)调和** 此步又称调漆，是把漆浆、漆料及其它辅助成分按配方规定配成色漆，达到规定的颜色、粘度、细度，并实现全系统稳定化的过程。  **第四节6·5乳液及乳胶涂料**  以合成树脂代替油脂，以水代替有机溶剂，是涂料工业当前发展的方向．以聚合物的微粒(粒径在0.1～10微米)分散在水中成稳定乳状液者称为聚合物乳液，简称乳液。聚合物乳液一般由烯类单体经乳液聚合而得。由此合成的乳液加入颜料和助剂，经研磨即成乳胶涂料。  **7.5·2 醋酸乙烯系乳胶涂料**  醋酸乙烯系乳胶涂料开发较早，除了均聚型的，还有各种共聚物的品种。  **乳液涂料的制备工艺 （ 图略）**  **7.5.2.2 醋酸乙烯共聚乳胶涂料**  1)醋酸乙烯—顺丁烯二酸二丁酯共聚乳液  2)醋酸乙烯—丙烯酸酯共聚乳液  **7·5·3 丙烯酸酯乳胶涂料**  丙烯酸酯乳液通常是指丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯，常常也用少量丙烯酸和甲基丙烯酸等共聚的乳液。  **7·5.3.l 全丙烯酸酯乳胶涂料**  **7·5.3·2 苯乙烯—丙烯酸酯共聚乳胶涂料**  **7.5.3.3 丙烯酸酯有光乳液涂料**  有光乳液涂料中颜料用量相当低，白颜料主要用金红石型钛白，着色颜料应对光和PH值稳定，体质颜料一般都有消光作用而不用 。  助剂的选择也很重要。PVA、纤维素类增稠剂和保护胶会使涂膜失光，故一般不用，可用含羧基的水溶性高分子物作增稠剂。分散剂也多为带羧基的聚丙烯酸盐类、聚甲基丙烯酸钠苯乙烯顺酐共聚物铵盐等，以及六偏磷酸钠等无机分散剂。成膜助剂也有助于涂膜提高光泽。  **7.4.3.4 丙烯酸酯交联型乳胶涂料**  **7.5其他合成树脂涂料**  **7.5.1酚醛树脂涂料类**  以酚醛树脂或改性酚醛树脂为主要树脂的涂料称为酚醛树脂涂料．酚醛树脂是由酚和醛经缩聚反应制得的。  **7.5.2 氨基树脂涂料**  氨基漆的主要由两部分组成，其一是氨基树脂组分，主要有丁醚化三聚氰氨甲醛树脂、甲醚化三聚氰氨甲醛树脂、丁醚化脲醛树脂等树脂。其二是羟基树脂部分，主要有中短油度醇酸树脂、含羟丙烯酸树脂、环氧树脂等树脂。  **7.5.3 环氧树脂涂料**  **7.5.3.1环氧树脂的固化**  常用固化剂胺、酸酐、多元酸、合成树脂、潜伏型固化剂等来固化，发生交联反应。  环氧乙烷与伯胺、仲胺、叔胺的反应如下：  **环氧粉末涂料**  粉末涂料产品是粉末状的。环氧粉末涂料的组成有环氧树脂、固化剂、颜料、填料及各种助剂等。环氧数脂用高分子量的固体树脂如双酚A环氧树脂。固化剂也是固体的，并且在粉末涂料制造及贮存过程中都应是稳定的，只有在喷涂后高温烘烤时才能很好地发挥作用。常用的固化剂为双氰胺、邻苯二甲酸酐、三氟化硼乙胺络合物。助剂有流平剂等。  **环氧酯漆**  环氧酯漆是由植物油与环氧树脂经酯化反应制得。是单组分的，贮存稳定性好，有烘干型也有常温干燥型。  **7.5.4 丙烯酸酯涂料**  溶剂型丙烯酸漆可分为自干型丙烯酸漆（热塑型）和交联固化型丙烯酸漆（热固型）。  热塑性丙烯酸酯树脂通常由多种（甲基）丙烯酸酯单体，通过溶液共聚而成。热塑性丙烯酸酯涂料是通过溶剂挥发而固化成膜的。  **交联反应：**  含羟基的丙稀酸酯树脂可与三聚氰胺甲醛树脂交联，系由—OH与—CH2OH或—CH2OR之间发生交联反应．  **7.5.5 聚氨基甲酸酯（聚氨酯）涂料**  聚氨酯是分子结构中含有氨基甲酸酯重复链节的高分子化合物，是由异氰酸酯和含有活性氢的化合物反应制得的。  **7.5.1.1 聚氨酯涂料的成膜机理**  聚氨酯涂料主要依靠异氰酸酯官能团一NCO同活泼氢反应固化成膜。   1. 异氰酸酯同水反应 异氰酸酯与水反应生成的胺再与异氰酸酯反应：   b 异氰酸酯同羟基反应  c异氰酸酯同胺的反应  **d异氰酸酯与羧基反应**  **5)异氰酸酯的环化反应**  **7·5·5·2 基本原料**  合成聚氨酯树脂的基本原料是多异氰酸酯，主要是二异氰酸酯。  **6.5.5.3聚氨酯涂料的品种类型**  **1)羟基固化型聚氨酯漆(双包装)**  这类漆一般为双组分；一个组分是带有羟基的聚酯、聚醚、环氧树脂等；另一个组分为带有异氰酸基的加成物或预聚物。使用时将两组分按一定比例混合，由一NCO和一OH反应，漆膜固化。  **2)湿固化型聚氨酯漆(单包装)**  这类漆是用多异氰酸酯与多羟基聚酯或聚醚等进行反应，制成的含有游离一NCO基的涂料。施工时，通过与空气中潮气反应生成脲键而固化成膜。  **3)催化固化型聚氨酯漆(双包装)**  这类漆与湿固化型相似。由于湿固化型漆的干燥成膜与空气 的湿度密切有关，为了保证能较快干燥可加入催化剂。因此这类漆一组分为含有游离一NCO的预聚物，另一组分为催化剂如二甲基乙醇胺、环烷酸钴等。施工时由于加入催化剂，故不必考虑湿度大小，所以使用方便。  **4)封闭型聚氨酯漆(单包装)**  这类漆是将二异氰酸酯或其加成物上的游离—NCO基团，用某些含活性氢原子的化合物如苯酚等，暂时封闭起来，然后与带有羟基的聚酯或聚醚混合在一起。在室温下不起反应。使用时将漆膜烘烤到150℃时，苯酚随可逆反应而挥发，释放出游离一NCO基与聚酯的一OH基反应，构成聚氨酯漆膜。  **(5)聚氨酯改性油(单包装)**  它是以甲苯二异氰酸酯代替邻苯二甲酸酐与甘油一脂肪酸酯及甘油二脂肪酸酯反应制成的。主链中含有氨基甲酸酌基，但不含游离的一NCO。它的干燥和醇酸树脂相同，是通过氧化聚合进行的，同样也要加入催化剂。 |
|  | **三、总结与巩固**  与同学们一起回顾本章内容，提出思考。  **作业：**   * 1. 习题册上的练习题 * 2. 思考：南北方涂料市场的主流产品的差异？ | |
| 教  学  后  记 | 本章主要学习了涂料的组成成分、常见几类涂料的性能和固化过程及其应用等。但有关涂料的理论知识还很多，如制备、配方及性能检测等方面，所以通过一个章节没法对涂料有个全面的了解，应鼓励学生多看参考资料。 | |

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 章节 | 第八章 香料 | 课时 | 4 |
| 教  学  目  的 | 1.了解常见香料的分类，主要品种及主要成分、植物香料常用制法、合成香料的分类及各类代表物的名称、结构及部分合成反应。  2.了解各类合成香料的结构和香气的关系。  3.香料行业的发展趋势 | | |
| 教  学  重  点 | 了解常见动物香料品种及主要成分  植物香料常用制法  合成香料的分类及各类代表物的名称、结构及部分合成反应。 | | |
| 教  学  难  点 | 合成香料的分类及各类代表物的名称、结构及部分合成反应。 | | |
| 相关素材（参考资料、指导学生阅读材料等）：  1.闫鹏飞,郝文辉，高婷编 《精细化学品化学》,化学工业出版社,2004年7月.北京  2.宋小平, 韩长日主编 《香料与食品添加剂制造技术》 北京：科学技术文献出版社，2000  3.陈煜强主编；刘树荃, 唐增幸副主编；中国香料香精化妆品工业协会编  《中国香料香精发展史》北京：中国标准出版社，2001 | | | |

|  |  |
| --- | --- |
| 教  学  过  程  教  学  过  程  教  学  过  程  教  学  过  程  教  学  过  程 | **教师授课思路、设问及讲解要点** |
| 1. **引言**   大家都觉得饭菜很香，香水很香，花很香，这些东西为什么会有香味呢？这些有香味的东西又是怎么发香的？怎么发香的物质会跟化学化工有关系？我们可不可开发自己喜欢的独特的香味？ |
| **二、教学内容正文（含讲课内容、提问设计、课堂练习等）**  **第一节、8.1 概述**  **8.1.1　基本概念**  **1.香料**(perfume):是一种具有挥发性的芳香物质；也称香原料,可用来调制香精的原料。 香料分天然香料和人造香料， 其中天然香料包括动物性天然香料和植物性天然香料。人造香料包括单离香料及合成香料。  香料工业包括天然香料、合成香料和香精工业。其产品广泛用于食品、烟草、日化、医药、卫生以及造纸、纺织、塑料、橡胶、畜牧、捕鱼、环保等各个方面 。  **2.香精**(perfumecompound):亦称调合香料,由人工调配出来的各种香料的混合体,香精具一种香型。如玫瑰香精、茉莉香精等。  **8.1.2发展现状及趋势：**  目前，西欧、美国、日本已构成世界上最先进的香料香精工业中心。  全**世界**生产香料品种达5000种以上。其中天色香料品种有500多种，合成香料品种有4000多种，商业化的有3000多种。  **中国**被称为世界最大的香料的原料国，但现阶段中国香料工业的发展水平还无法适应世界市场的需要，特别是高附加值的香料生产方面还很落后。  广西是世界香料重要产地之一，在国际香料市场有着举足轻重的地位。素有"世界八角之乡"和"世界玉桂之乡"的美称。除拥有举世闻名的八角、玉桂、茴油、桂油、松节油等五大天然香料外，还拥有50多科140余种天然香料植物资源。广西的桂林、南宁、梧州、防城港市等城市已经成为我国著名的主要香料出口地。  总的**趋势**是以香精为龙头产品带动天然香料和合成香料的发展。由于人们对健康、长寿的新需求，在世界食用香精的消费中，全天然食用香精的消费欧洲占45%，北美占40%，日本占10%，其它国家占5%。使用全天然原料的食品都有“Natural”标志。  **8.2 天然香料（结构式略）**  **8.2.1动物性天然香料**  动物性天然香料是动物的分泌物和排泄物，最常用的有四种：麝香、灵猫香、海狸香和龙涎香，作为定香剂广泛地应用于香水和高级化妆品中。  (1)麝香  麝香成分大部分属于动物准树脂类和色素等，其中主要成分为饱和大环酮——麝香酮，仅占2％左右，其化学结构为3-甲基环十五酮，分子式为C16H30O，  传统的麝香提取方法是杀麝取香，现在我国四川、陕西用饲养的活麝刮香的方法已取得成功，对保护野生动物资源具有重大的意义。  (2)灵猫香(Civet)  灵猫香成分大部分为动物性黏液质，动物性树脂及色素。其主要芳香成分为不饱和大环酮——灵猫酮，为9—环十七烯酮，仅占3%左右。分子式为C17H30O。  现代的取香方法亦是活猫定期刮香。灵猫香气比麝香更为优雅，常用作高级香水的定  香剂，作为名贵中药材它具有清脑的功效。  (3)海狸香(CastOreum)  新鲜的海狸香为乳白色黏稠物，干燥后呈褐色树脂状。经稀释后则有温和的动物性香韵，其中大部分为动物性树脂，除含有微量的水扬苷C17H18O7、苯甲酸、苯甲醇、对乙基苯酚外，主要芳香成分为海狸香素，含量为4%～5%，结构尚不明确。  (4)龙涎香(Ambetehs)  龙涎香为灰色或褐色的蜡样块状物质。60℃左右开始软化，70～75℃熔融。  龙涎香中含有少量苯甲酸、琥珀酸、磷酸钙、碳酸钙及有机氧化物(C13H27O)、酮(C13H20O)、羟醛(C17H30O)和胆固醇(C27H45OH)等。据称，龙涎香醇是龙涎香气的  主要成分，其分子式为C30H52O，龙诞香具有微弱的、温和的乳香动物香气。香的品质最为高尚，是配制高级香水、香精的佳品，是优良的定香剂。  **8.2.2 植物性天然香料**  植物性天然香料是从芳香植物的花、草、叶、茎、果、根、皮等组织中提取出来的有机混合物。大多数呈油状或膏状，少数呈树脂状或半固态。根据产品的形态和制法，通常称为精油、浸膏、净油、香脂和香树脂、酊剂。  1.精油(Essentialoil):亦称香精油,是植物性天然香料的主要品种,对多数植物性原料,主要用水蒸气蒸馏法和压榨法制取精油。  2.浸膏(Concrete):是一种含精油和植物蜡等呈膏状的浓缩的非水溶剂萃取物,先用挥发性有机溶剂浸提香料植物,再蒸馏回收,残留物即为浸膏。  3.酊剂(Tincture):乙醇溶液,是以乙醇为溶剂,在室温或加热条件下浸提植物原料所得。  4.净油(Absolute):用乙醇萃取浸膏、香脂或树脂所得到的萃取液,经过冷冻处理,滤去不溶的蜡质等杂质,再减压蒸馏去乙醇,所得到净油。是调配化妆品和香水的佳品。  5.香脂(Pomade):用精制的动、植物油脂吸收鲜花中的芳香成分后得到的油脂。  6.树脂(Resin):分为天然树脂和经过加工的树脂。天然树脂是植物渗出来的萜类化合  物因受空气氧化而形成的固态或半固态物质。经加工的树脂是指将天然树脂中的  油去除后的制品。  7.香树脂(Resinoid):用烃类溶剂浸提植物树脂类或香膏类物质而得到的具有特征香气的浓缩萃取物。  **植物性天然香料的提取方法**  (1)水蒸气蒸馏法  利用水蒸气使香料植物体内的油腺细胞里的精油通过扩散作用，从薄膜组织渗透到植物表面，被水蒸气带出。经冷凝后，成为油和水的混合液。再利用精油与水相对密度不同以及不溶性分离出精油。  (2)浸提法  浸提法亦称液固萃取法，主要是利用有机溶剂将鲜花或植物原料中的芳香成分等浸提出来，使之溶解在有机溶剂中，然后回收溶剂，得到含有植物蜡的浸膏。再将浸膏溶于乙醇，冷却到相应的温度，除去不溶物，经减压蒸馏回收乙醇后得到净油。  (3)压榨法  压榨法主要用于红桔、甜橙、柠檬、柚子、佛手等柑橘类精油的生产，该类精油中萜和萜烯衍生物的含量高达90％以上。主要有冷磨法和冷榨法两种方法。  (4)吸收法  吸收法主要分为非挥发性溶剂吸收法和固体吸附剂吸收法。其优点为吸收过程温度低、芳香成分不易被破坏，产品香气质量好。不足之处是生产周期长、生产效率低。  **8.3合成香料**  **8.3.1 碳氢化合物**  主要是萜烯类化合物。蒎烯是天然存在的萜烃中最重要的化合物，广泛存在于各种植物中。松节油中α-蒎烯的含量为60%~70%， β-蒎烯的含量为20%~30%。α-蒎烯β-蒎烯均为无色油状液体，具有独特的松木香气，二者均不溶于水。蒎烯最为香料只微量应用于日用香精及食用香精中以改善香气，它们的主要用途是经热裂解生成月桂烯，进一步合成香叶醇、橙花醇等重要香料。   1. 樟脑精 2. 柠檬烯   是具有令人愉快的柠檬香气的无色至淡黄色液体，不溶于水。 在桔皮油中含量高达90％，在桔子汁的生产中得到的副产品——桔类精油，用真空分馏方法单离出柠檬烯是主要的生产途径。柠檬烯可用于家庭用品如洗涤剂、化妆品的加香以及配制食用的人造桔油，最大用途乃是作为合成萜醇类和萜酮类香料的原料。  (3)二苯甲烷  二苯甲烷天然存在于香叶及桔油中：二苯甲烷为无色针形结晶，熔点26～27℃，能溶于醇及醚，具桔似香味，用于配制桔油及香叶油等。  **8.3.2醇类化合物**  1)香叶醇和橙花醇  香叶醇是日用香料中使用量最多的萜类化合物之一，可以用在所有的玫瑰型香精中。在食用香精中也有微量使用以加强柑橘香韵。  橙花醇为香叶醇的同分异构体，是具有柔和玫瑰花香的无色液体。  2)苯甲醇  苯甲醇也称苄醇，存在于天然的苏合香内。它为无色有果子香的液体，沸点206～207℃，能溶于乙醇及乙醚。具有固定香气的能力，能使其他香料中的香气久久不消失，故常作香料的溶剂用。  3）β-苯乙醇  β-苯乙醇天然产于玫瑰油及橙花油中，为无色液体，具有柔和的玫瑰似甜香，是配制玫瑰型香精的主要原料，因为它对碱稳定，故被广泛用于皂用香精中。  **第二节**  **8.3.3醛类化合物**  1)柠檬醛  它天然存在于柠檬油及柠檬草油中，是一种不饱和醛的化合物，典型的萜烯类化合物，它除了有顺反异构体外，还有因双键位置不同而形成的异构体，一般为几种异构体的混合物。  常用于各类果香香精(如玫瑰、橙花、紫罗兰等香精)中，也可作调香用，还大量作为合成紫罗兰酮的基体，是合成萜类香料的一个重要中间体。  2)甲基壬基乙醛(2—甲基十一醛)  它不存在于自然界中，香气似柑桔香并带有龙涎香气息，又似琥珀香。香味温和持久，较其他脂肪醛均佳。多用于香水香精中，但是它香气浓烈，只能用微量于配方中，否则会掩盖其他香气。  3)香兰素及乙基香兰素  香兰素天然存在于热带兰科植物的香豆中，以香兰素葡萄糖甙的形式存在。可用乙醇由香豆中浸出而得。 既有醛基又有羟基还有苯环，活性较大，化学性质不稳定，在空气中易氧化。遇碱性介质易变色。  香兰素为白色针状结晶，熔点80～82℃，溶于水、乙醇及醚，具有香兰素芳香味及巧克力的香气。主要用于食品加香，加香产品涉及冰淇淋、糖果巧克力、烘烤食品。在日用香精调香中科对甜香的日用香精起到调和香气及定香的作用。  乙基香兰素自然界中并不存在，是白色至微黄色针状晶体，它的香气与香兰素相似，但更强烈，比香兰素强3～4倍。香兰素大量用于香料、调味剂及药物等。由于天然资源的限制，目前大都采用化学合成法。  **8.3.4 酮类化合物**  酮类化合物中的脂肪酮除甲基壬基酮外，一般不直接用作香料，低级脂肪酮可作为合成香料的原料。芳香族酮类化合物具有令人喜爱的香气，很多可用作香料。  1)紫罗兰酮和甲基紫罗兰酮  紫罗兰酮是重要合成香料之一，有α、β、γ三种异构体。γ-紫罗兰酮尚未发现天然存在，而α-和β-紫罗兰酮存在于多种天然植物中，二者均是无色至浅黄色液体，，具有优雅的紫罗兰香气，微溶于水。  紫罗兰酮是最常用的合成香料之一，是配制紫罗兰、金合欢、晚香玉、素心兰等花香型及幻想型香精的常用组分。α-紫罗兰酮具有甜而甚剧之香气，似鸢尾根，具有修饰、圆熟、增甜、增花香的作用。β-紫罗兰酮具有新鲜紫罗兰花之香气还有杨木气息．从香气来说α-紫罗兰酮比β-紫罗兰酮更令人喜爱，β-紫罗兰酮也是维生素A的原料，故被用于医药工业中。γ-紫罗兰酮具有珍贵的龙涎香香气。  甲基紫罗兰酮也是重要的合成香料之一，它共有六种异构体．为浅黄色油状液体，具有令人愉快的紫罗兰水果香，不溶于水，未发现天然存在。  市售一般以α、β的四种异构体的混合物为主。香气甜盛，有似鸢尾酮和金合欢醇的气息，它是桂花、紫罗兰、金合欢香精的主要基香。  2）香芹酮  它具有留兰香气息，天然存在于芹菜子油中。  **8.3.5羧酸酯类化合物**  羧酸酯类化合物广泛存在于自然界中，而且绝大部分具有可爱的香气，虽然它在调配任何一种香型的香精时不能赋予决定性的香气，但在香精中能加强与润和其香气，而且有些酯类能起到定香剂作用，故在配置各类香型香精中都含有酯类化合物。   1. 乙酸芳樟酯   具有独特的香柠檬和熏衣草香气的无色液体，微溶于水。它天然存在于香柠檬、香紫苏、熏衣草及其他植物的精油中。香味近似香柠檬油及熏衣草油。  乙酸芳樟酯的香气芬芳而幽雅，常用于配置古龙水、人造香柠檬油和熏衣草油，在中高档香制品及皂用香精中是不可缺少的原料之一。   1. 苯甲酸酯类   苯甲酸甲酯具有强烈干果香气并稍带酚的气息的无色液体，不溶于水。天然存在于依兰油、月下香油、丁香油等，具芬芳香味，系依兰香之必需成分，常用来配制依兰香油。  苯甲酸乙酯天然产于岩兰草油及橙花油等中，它具有果香及甜香，但比苯甲酸甲酯略为淡雅些，主要也用来配制依兰香油和丁香油。  苯甲酸苄酯具有微弱而甜的香脂香气，常见形态为无色粘性液体或无色片状晶体。为秘鲁树脂的主要成分，也存在于依兰香油及月下香油中，其本身香气较微，但由于它沸点高(323～324℃)，故可用作定香剂，同时它又是难溶于香精中的一些固体香料的最好溶剂，故常作为合成麝香的溶剂。在浓香型香精中用作变调剂。因为它具有抗微生物细菌的活动，故也在化妆品中。   1. 邻氨基苯甲酸甲酯   自然中存在于橙花油、茉莉、甜橙油及其他芳香油中，此外还存在于葡萄汁中，具有橙花油香气，常用来配制人造橙花油。  **8.3.6 内酯类**  内酯化合物具有酯类特征，香气上均有特殊的果香。一般酯类香料几乎可在一切类型香精中使用，而内酯类由于受到原料来源及复杂工艺等原因，在应用上受到一定限制。  1)7—十一内酯(桃醛)  具有桃香气息，故又名桃醛，具有强烈桃子香气的无色至浅黄色粘稠液体，不溶于水。存在桃、杏以及奶油、水解大豆蛋白中。主要用于桃香型食用香精中，也用于紫丁香、茉莉型香精的调香中，由于其香气强烈，故用量一般不宜过多。  2)芳香族内酯类  在香料工业上常见是香豆素；  天然产于黑香豆及车叶草中，为白色结晶，为溶于水。其香气颇似香兰素，具刈草甜香、巧克力气息。目前使用的主要是其合成产品，产量很大，世界上年产量2000t左右。因其价廉，香味芬芳，并能固定它种香气，故常用于新刈草型和馥奇型香精中配制香水。主要应用在香皂、化妆品和烟用香精中。也用作工业香精除臭剂，消除家用橡胶塑料品中的不愉快气息。总之其用途广泛 ，但一般不作食用。  **8.3.7 乙缩醛类**  由于一般醛类化合物的化学性质较活泼，在空气和光、热的影响下极易被氧化成酸，在碱性介质中易起醇醛缩合反应。而缩醛类则无此弊病，在碱性介质中稳定而不变色，是它的优点，在香气上缩醛类化合物比醛类化合物和润，没有醛类那样刺鼻的香味。  具有柑橘清香的无色液体，几乎不溶于水。其香味似花信子。  **8.3.8麝香化合物**  麝香是一种昂贵的香料，是调配高级香精不可缺少的原料，但由于天然麝香来源稀少，不易获得，近年来均采用合成法以获得具有麝香香气的香料。  具有麝香香气的香料品种较多，有巨环麝香类(包括酮、内酯、双酯、醚内酯)、多环麝香类(包括茚满型、四氢萘型、异香豆素型等)及硝基麝香类。  1)硝基麝香  是德国化学家保尔最早发现。该类化合物的共同特点是苯环上连有叔丁基、甲基和硝基。  以上四个硝基麝香不仅香气可贵，而且它们有定香作用。硝基麝香虽然在香气上不及芳檀、巨环类及万山麝香，并有遇光易变色的缺点，但在合成上却比其他麝香方便，故硝基麝香目前还是许多香精中必要成分，并常与天然麝香同时使用，其中二甲苯麝香香气品质稍差，一般用于皂用香精，而不用于高档香水香精中。  2)万山麝香  具有天然麝香的优点，又无硝基麝香遇光变色的缺点，但制造较为复杂，成本较贵。   1. 芬檀麝香   它为茚满衍生物，由于它的香气比硝基麝香优越得多，与万山麝香及十五内酯相仿，其性质对光和碱稳定，并对化妆品加工过程中的氧化、还原、高温都稳定，它的沸点较高，和其他香料调配时能抑制易挥发的香料，又是一种定香剂。一般使用量为5％，即有很高的定香作用。   1. 巨环麝香——黄蜀葵素(十五内酯)   这种巨环化合物具有非常珍贵的麝香气息，它们不仅具有细腻的麝香香气，并能使调香的香精其有高雅及润和的香气，另外它又是一个很好的定香剂，能使香精持久地保持芬芳气息。其中植物性麝香——黄蜀葵素(十五内酯)品质很高，香气类似龙涎—麝香香型，留香力强，香气柔和，但它在自然界中的白藏根油内含量极微，要提取它是困难的，只能靠化学合成。  **第三节**  **8.4 香气与分子结构的关系**  **8.4.1　发香基团**  发香物质分子中必须有一定种类发香基团发香基团决定气味种类。单纯的碳氢化合物极少具怡人香味。  1.含氧基团:羟基、醛基、酮基、羧基、醚基、苯氧基、酯基、内酯基等。  2.含氮基团:氨基、亚氨基、硝基、肼基等。  3.含芳香基团:芳香醇、芳香醛、芳香酯、酚类及酚醚。  4.含硫、磷、砷等原子的化合物及杂环化合物。  **8.4.2　碳链结构**  1.不饱和化合物比饱和化合物香气强。  2.双键能增加气味强度。  3.三键的增加能力更强,甚至产生刺激性。如丙烯醇ＣＨ2=ＣＨ-ＣＨ2ＯＨ的香味比丙醇ＣＨ2-ＣＨ2-ＣＨ2ＯＨ要浓。桂皮醛Ｃ6Ｈ5-ＣＨ=ＣＨ-ＣＨＯ香味温和。苯丙炔醛Ｃ6Ｈ5ＣＣＣＨＯ具刺激味。  4.分子中碳链的支链,特别是叔、仲碳原子的存在对香气有显著影响。如乙基麦芽酚比麦芽酚的香味强4～6倍。  5.碳原子数在10～15左右香味最强。醇:碳原子在1～3时具轻快的醇香,4～6有麻醉性气味,7以上有芳香性。10以内的醇分子是增加时气味增加,10以上的气味渐减至无味。脂肪酸:低分子者气味显著,但不少具刺激性异味和臭味。16碳以上者一般无明显气味。羰基化合物:较强气味。脂肪醛:低级脂肪醛有刺激味,随碳原子增加剌激性减弱而逐渐出现愉快的香味,尤其8～12碳的饱和醛,高倍稀释下有良好的香气。α、β不饱和醛有臭味。  **8.4.3　取代基相对位置不同对香气的影响**   脂肪族醛类的饱和度和共轭双健在链中的位置对香气有一定的影响。如：  取代基相对位置对芳香族化合物香味影响很大。  **8.4.4　分子中原子的空间排布不同对香味所产生的影响**  一种化合物的不同异构体,往往气味不同。  **8.4.5　杂环化合物中的杂原子对香味的影响**  有机硫化物含氮化合物,吲哚也有臭味。甲硫醚与挥发性脂肪酸、酮类形成乳香。某些含氧与硫和含硫与氮的杂环化合物有肉香味。  **8.5香精**  **8.5.1 香精分类（按香型 )**  花香型香精如玫瑰、水仙等,多用于化妆品中。  非花香型香精如檀香、粉香。多根据幻想而调配,如力士、古龙、黑水仙等,多用于化妆品中。  果香型香精模仿果实的香气调配而成,如桔子、香蕉、苹果等,多用于食品、洁齿品中。  酒用香型香精如清香型、浓香型、酱香型、白兰地酒香。  烟用香型香精如可可香、桃香、薄荷香、山茶花型。  食品用香型香精如方便食品中多用肉香型、海鲜香型等。  **8.5.2香料在香精中的基本应用**  香精是香料工业的重要组成部分，调配香精的过程称为调香。国内的大多数的调香师认为香精应由主香剂、辅助剂、头香剂、定香剂等四种类型的香料组成；国外某些调香师认为香精应由头香、体香、基香等三种类型的香料组成。  **主香剂** 是形成香精主体香韵的基础，是构成香精香型的基本原料。起主香剂作用的香料香型必须与所配制的香精香型相一致。有的香精中只用一种香料作主香剂，多数香精中用多种甚至数十种香料做主香剂，如调和玫瑰香精中主香剂可为香叶醇、香茅醇、苯乙醇、香叶油等。  **和香剂** 亦称协调剂。其香型应与主香剂相似，其作用是调和各种成分的香气，使主香剂的香气更加突出。玫瑰香型中常用的和香剂为芳樟醇、桂醇、(异)香丁酚、丁香酚甲醚、—紫罗兰酮、丙酸香叶酯、丙酸玫瑰酯、玫瑰木油、玫瑰草油等。  **修饰剂** 亦称变调剂。其香型与主香剂不属于同一类型，是一种使用少量即可奏效的暗香成分，其作用是使香精变化格调，使其别具风韵。如玫瑰香精中常用的苯乙醛、C6～C12醇、丁酸香茅酯、檀香油等。  **定香剂** 也称保香剂。可使香料成分挥发均匀，防止快速蒸发，使香精香气更加持久。可以用作定香剂的香料很多，如：动物性天然香料定香剂麝香、灵猫香等；植物性天然香料秘鲁树脂、安息香酯、岩兰香油等，沸点较高的液体或固体合成香料合成麝香、结晶玫瑰、香兰素、香豆素、乙酰丁香酚、苯甲酸苄酯、苯乙酸芳樟酯等。  香精的配制及配方实例  **8.5.3香精的配制**  香精配方拟定，一般由调香师按以下几个步骤完成。  a.明确所配制香精的香型和香韵，以此作为调香的目标。  b．按照香精的应用要求，选择质量等级相应的头香、体香、基香香料。  c.用主香剂香料配制香精的主体香基。  d．如果主体部分香气基本符合要求，便可加入定香剂，使香气浓郁的和香剂，使香气美妙的修饰剂，使香气持久的定香剂。  e.经过反复拟配后，先配制5～10g香精小样进行香气质量评估。  f．小样评估认可后，在配制500～1000e香精大样在加香产品中作应用考查，考查通过以后香精配方拟定才算完成。 |
| **三、总结与巩固**  与同学们一起回顾两节课的内容，提出思考。  **作业：**  1. 练习册上的习题  2. 海南省香料行业的发展状况调查 |
| 教学后记 | 本章重点应掌握天然香料和合成香料的类型、结构以及结构对香气的影响，这些大分子结构都难于记忆，所以应对这些结构进行详细分析，引导学生记忆。思考：自己可以在香料行业中做些什么？ |

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 章 节 | 第10章 化妆品 | 课时 | 4 |
| 教  学  目  的 | 1.了解化妆品的安全性试验及检验测试要求。  2.了解化妆品具有代表性的基本原料品种和辅助原料品种。  3.了解各类化妆品的主要功能、主要成分及制造法。 | | |
| 教  学  重  点 | 了解化妆品具有代表性的基本原料品种和辅助原料品种。  了解各类化妆品的主要功能、主要成分及制造法。 | | |
| 教  学  难  点 | 了解化妆品具有代表性的基本原料品种和辅助原料品种。 | | |
| 相关素材（参考资料、指导学生阅读材料等）：  1. 董银卯主编 《化妆品》 北京：中国石化出版社，2000  2. [李东光](javascript:LinkSearch('AUTHOR','李东光'))  [翟怀凤](javascript:LinkSearch('AUTHOR','翟怀凤'))编 《实用化妆品配方手册》北京：化学工业出版社，2000  3. 闫鹏飞,郝文辉，高婷编 《精细化学品化学》北京：化学工业出版社,2004  4. 百度网上咨讯 | | | |

|  |  |
| --- | --- |
| 教  学  过  程  教  学  过  程  教  学  过  程 | **教师授课思路、设问及讲解要点** |
| 1. **引言**   女同学都用化妆品吧？大家平时用的洗发水、牙膏是不是化妆品？大家认为我们应不应该使用化妆品？为什么？  请大家学习本章内容，给出自己的答案 |
| **二、教学内容正文（含讲课内容、提问设计、课堂练习等）**  **10.1概述**  **10.1.1化妆品的定义及作用**  化妆品是指以涂擦、喷洒或者其他类似的方法，散布于人体表面任何部位，如皮肤、毛发、指甲、口唇等，以达到清洁、清除不良气味、护肤、美容和修饰目的的日用化学品。  清洁作用、护肤作用、营养作用、美容作用、治疗作用  **10.1.2 新世纪人类美容护肤化妆品的发展走向:**  1、皮肤的常规护理再次成为重要概念。  2、美容重点部位在“T”区，也就是从眉毛到鼻梁这一块区域。  3、化妆品要增加营养、保健、快捷等新功能。  4、皮肤的保养从“防外”、进入“养内”。  5、产品名牌化、个性化、时尚化。  6、男士也开始在新世纪学习化妆。  **世界十大化妆品品牌公司:**  1、法国欧莱雅公司（L`Oreal Groug）  2、英国联合利华（Unilever）  3、美国宝洁公司（The Procter & Gamble Co）  4、日本资生堂（Shiseido Co Ltd）  5、美国雅诗兰黛（Estee Lauder Cos Inc）  6、美国雅芳公司（Avon Products Inc）  7、美国强生公司（Johnson & Johnson）  8、德国威娜公司（Wella Group）  9、日本花王公司（KAO corp）  10、美国露华浓公司（Revlon Inc）  **十大受欢迎化妆品品牌:**  1.玉 兰 油 (OLAY) 宝洁公司  2.羽 西 法国欧莱雅集团  3.美 宝 莲 （Maybelline） 法国欧莱雅集团  4.欧 莱 雅 (L’oreal) 法国欧莱雅集团  5.雅 芳 （AVON）  6.欧 珀 莱(AUPRES) 资生堂丽源化妆品有限公司  7.大 宝 北京大宝化妆品有限公司  8.曼秀雷敦(MENTHOLATUM) 曼秀雷敦（亚洲太平洋有限公司  9.小 护 士 法国欧莱雅集团  10. 露 华 浓 (RevLon) 美国露华浓公司  **10.1.3国内发展现状**  洋品牌化妆品的销量已占到中国化妆品总销量的60％左右，销售额更占到90％左右。根据对外公布的资料，宝洁2003年在中国的销售额为90亿元人民币，而欧莱雅2003年的销售额为15 亿元人民币，安利公司2003年的销售额则为80亿元人民币。目前，全国化妆品生产企业约有5000余家，年销售额在 5000万元以下的中小型化妆品企业，占了化妆品企业总数的90%左右，市场份额却只有不到20%。外资、合资企业居主导地位，占总体市场的份额已接近80%。  在全国十大护肤品品牌中，仅有大宝、小护士、丁家宜、可伶可俐、东洋之花这五家是本土品牌，随着小护士被收购，本土品牌仅剩下以大宝为首的四家，市场份额总共仅为36%。  目前，我国化妆品与发达国家相比还处于一个低消费阶段，人均年消费仅为28元人民币（相当3美元左右），而发达国家的人均年消费约为36～70美元。随着生活水平的提高，化妆品生产和销售是有广阔的市场和巨大潜力的。在相当一段时间内生产和销售将保持稳步增长的势头。国际上将保持在3%的增长速度，中国将远远高于这个速度。  **10.1.4化妆品的分类**   **按其使用部位和目的分为：** 1.护肤化妆品  2．毛发化妆品   3．口腔卫生品 4．美容化妆品   5．特殊用途化妆品  **按化妆品本身的剂型分类**  a 膏霜类 如雪花膏、润肤霜、粉底蜜、雀斑霜、奶液、发乳等。  b　粉类 如干粉、湿粉、爽身粉、痱子粉、星星粉。  c　水类 如香水、花露水、古龙水、发油、紧肤水、香体液等。  d　香波类 如润发香波、调理香波、儿童香波等。  e　其他剂型 面膜、指甲油、唇线笔、口红、胭脂等。  **10.1.5 皮肤组织和生理**  皮肤由三部分组成，由外往里依次为表皮，真皮、和皮下组织。（图略）  **人体的皮肤按性状一般可分为脂性皮肤、干性皮肤和普通性皮肤三类。**  **10.1.6 化妆品的安全性**  **毒性试验**  急性口服毒性：选用大白鼠、小白兔作试验动物，口服或针剂被试验物质，观察短期内出现的影响。毒性值用50％致死量表示(LD50)。大于5000毫克/千克，毒性小，比较安全；大于2000毫克/千克，为低毒性。  **刺激性试验**  做人体皮肤封闭式接触试验。一般把化妆品涂布于手肘或腹部面积为2．5厘米×2.5厘米，经48小时和72小时后，无发痒、丘疹，红肿为阴性，每次试验为25人。  **护肤化妆品的效果测试**  保护皮肤化妆晶的效果在于避免皮肤水分的损失，国外用电解质水分分析器装置可以测定表皮的失水。仪器工作温度为20-21℃。皮肤先用酒精擦净，表皮失水是按照干燥氮气所吸收水分的量来计算，由记录仪显示。  **10.2 化妆品的原料**  化妆品是由基质原料加上其他如抗氧化剂、防腐剂、香料、表面活性剂、保湿剂、色素及皮肤渗透剂等组成。  **10.2.1.基质原料**  基质原料主要是油性原料，包括油脂类、蜡类、碳氢化合物以及组成这些成分的高级脂肪酸、高级醇类。  **10.2.1.1 油脂、蜡类原料**  **(1) 油脂类** 油脂类是组成膏霜类化妆品的基本原料，主要起护肤、柔滑、滋润等作用。最常用的有：  a. 椰子油 它是由椰子果肉提取而得。主要成分是月桂酸和肉豆蔻酸三甘油酯，并含有少量油酸，棕榈酸，硬脂酸等。  b. 蓖麻油 它是从蓖麻子中提取而得。主要成分是蓖麻油 酸甘油脂。蓖麻油为无色或微黄色的粘稠液体，较易酸败，需密闭保存。常用作制造唇膏、化妆皂、香波、发油等的原料。  c. 橄榄油 它是从橄榄仁中提取的。主要成分是油酸甘油脂，橄榄油为微黄或黄绿色液体，用作制造冷霜、化妆皂等的原料。  d. 羊毛脂 它是由羊毛中提取。将洗羊毛的废水，用高速离心机分离而得到脂肪物。内含胆甾醇、虫蜡醇和多种脂肪酸酯。呈微黄色到黄色，有羊膻气味。  d. 水貂油  从水貂皮下脂肪中提取制得的油脂，经加工精制而得水貂油为五色或淡黄色油状液体，不饱和脂肪酸的含量高达70％左右，具有特殊作用的脂肪酸，如亚油酸、亚麻酸、花生酸的含量在99％以上，具有良好的乳化性能和较好的紫外线吸收性能，有优良的抗氧化性能，对热和氧都很稳定，是较理想的防晒剂原料。  **（2） 蜡类** 蜡是高碳脂肪酸和高碳脂肪醇所组成的酯。在化妆品中主要作为固定剂，增加化妆品的稳定性，调节其黏稠度，提高液体油的熔点，使用时对皮肤产生柔软的效果。依据来源的不同，蜡类也可分为植物性蜡类和动物性蜡类。植物性蜡、巴西棕榈蜡、霍霍巴蜡、小烛树蜡等，动物性蜡类有蜂蜡、羊毛脂、鲸油、虫蜡等。  a. 巴西棕榈蜡 由巴西棕榈树叶中取得，是淡黄色固体。熔点为82~66℃巴西棕榈蜡与蓖麻籽油的互溶性很好，它主要由蜡酯、高碳醇、烃类和树脂状物质组成。可作为锭状化妆品的固化剂，如用于唇膏，能提高唇膏的熔点，使唇膏结构细腻而有光度。  b. 蜂蜡 蜂蜡由蜜蜂的蜂房精制而得，其主要成分是棕榈酸蜂蜡酯、虫蜡酸等。蜂蜡是白色微黄的固体，薄层时呈半透明，略有蜂蜜的气味。溶于油类及乙醚，不溶于水，是制造冷霜、唇膏、美容化妆品的主要原料。  **(3)高碳烃类** 用于化妆品原料中的烃类主要包括烷烃和烯烃。它们在化妆品中的主要作用是其溶解作用，净化皮肤表面，还能在皮肤表面形成憎水性油膜，来抑制皮肤表面水分的蒸发，提高化妆品的功效。  a角鲨烷 无色、无臭的油状透明液体，是从鲨鱼肝中提取的角鲨烯烃加氢后制成。主要成分是六甲基二十四烷。皂化值<0.5，碘值<3.5。能润滑皮肤，价格较高，用作各种高级润肤乳剂。  b. 液体石蜡 又称白油、石蜡油。由石油中高沸点的成分经过精制而得为五色无臭的透明液体。主要成分是十六烷以上的饱和烃。它的化学性质稳定，可作为浴油、洗脸膏、雪花膏、冷霜、发乳等几乎所有化妆品的油性原料，是烃类油性原料中用量最大的一种。  c.凡士林 是多种石蜡的混合饱和烃，与液体石蜡一起成为重要的油性原料，在香脂、乳液等基础化妆品中广泛应用。  d.固体石蜡 由石油中提炼出来的，无色、无臭的结晶型固体，化学稳定性好，主要成分是含十六个碳以上的直链不饱和烃，价格低廉，与其他蜡类或合成脂类一起用于香脂、口红、发蜡等化妆品。  **硬脂酸** 从牛脂、硬化油等固体脂中提取，工业品通常是硬脂酸(55％)和棕榈酸(45％)的混合物。硬脂酸是白色固体，是制造雪花膏的主要原料。硬脂酸衍生物可制成多种乳化剂。硬脂酸锌、硬脂酸镁用于香粉，对皮肤有较好的粘附性。  **10.2.1.2 粉类原料**  粉类是组成香粉、爽身粉、胭脂和牙膏、牙粉等粉类化妆品的基质原料。一般是不溶于水的固体，经研磨制成的细粉状，主要起遮盖、滑爽、吸收、吸附及摩擦等作用。  **在化妆品中常用的粉类原料主要有：**  滑石粉（主要成分3MgO·4SiO2·H2O）、 高岭土 (主要成分为2SiO2·Al2O3·2H20) 、钛白粉（主要成分是Ti02）、 氧化锌 ZnO 、 云母粉 （含有碱金属的矾土硅酸盐） 、Zn(C18H35O2)2 、 Mg(C18H35O2)2、CaCO3、MgCO3、CaHPO4、Ca3(PO4)2等。  **10·2·1·3 溶剂类原料**  溶剂是膏、浆、液状化妆品如香脂、雪花膏、牙膏、发乳、发水、香水、花露水、指甲油等配方中不可缺少的成分。在配方上与其他成分互相配合，使制品具有一定的物理化学性质，便于使用。固体化妆晶在生产过程中也通常需要一些溶剂配合，如粉饼成块时，就需要溶剂帮助胶黏；一些香料和颜料的加入，需要借助溶剂来溶解以达到分布均匀。在化妆品中，除了利用溶剂的溶解性外，还运用它的挥发、润湿、润滑、增塑、保香、防冻及收敛等性能。  水是良好的溶剂，也是一些化妆品的基质原料，如清洁剂、化妆水、霜膏、乳液、水粉等都含有大量的水，现在广泛使用在化妆品中的是去离子水和纯净水。  乙醇主要利用其溶解、挥发、防冻、杀菌、收敛等特性，应用在制造香水、花露水及洗发水等产品上。丁醇、戊醇、异丙醇等也是化妆品中常用的溶剂。醇类是香料、油脂类的溶剂，也是化妆品的主要原料。  常用的醇有四氢糖醇、月桂醇、十五醇、十八醇、油醇、乙二醇、聚乙二醇、丙二醇、甘油等。它们可作为香料的溶剂、定香剂、黏度调节剂、凝固点降低剂、保湿剂等。  **10·2·2 辅助原料**  使化妆品成型，稳定或赋予化妆晶以色、香及特定作用的原料称辅助原料。它在化妆品的配方中占的比重不大，但极为重要。辅助原料包括乳化剂、香精、色素、防腐剂、抗氧剂等。  **10.2.2.l 乳化剂**  乳化剂是使油脂、蜡与水制成乳化体的原料。有很大一部分化妆品，如冷霜、雪花膏、奶液等是水和油的乳化体。乳化剂的作用是促使乳化体的形成，使乳化成细小的颗粒，提高乳化体的稳定性等。其次是控制乳化类型，即油包水型或水包油型。  **常用乳化剂有：阴离子型乳化剂**  (1)肥皂，RCOO-M+，R为C11～C28。的直链饱和或不饱和烃基，M为Na、K、NH4+等，形成水包油型乳剂。常用的原料为硬脂酸(C17H35COOH)，膏霜配方中也有高碳脂肪酸，这些脂肪酸存在于蜂蜡中。因此传统的冷霜配方以蜂蜡为原料，用硼砂或其他碱中和。  (2)烷基硫酸盐，ROSO3-M+，R为C12～Cl8，烷基M为K、Na、Mg、NH4、一乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺。纯度较差的烷基硫酸盐广泛用于液状或膏状香波中，而纯度高的产品被用作乳化剂及牙膏中的发泡剂。  **2)阳离子型乳化剂**  主要是高分子胺及季铵盐，广泛用作杀菌剂及头发调理剂。  (1)酰氨基胺RCONHCH2CH2N(C2H5)2，它由硬脂酸或油酸与多官能胺缩合而成。这类化合物能与有机或无机酸反应生成水溶性盐，是有效的阳离子乳化剂。  (2)脂肪类季铵盐R—N+(CH3)3X-；R2N+(CH3)2X-；R为C8～C22，X为卤素。  由于季胺盐的烷基链的长度不同，其杀菌和防止静电干扰的作用也不同，一般认为C12～C18的化合物效能最好。可用作头发调理剂和抗静电剂，能使头发柔软，也能促使水包油乳剂的生成。  **3)两性型乳化剂**  两性型乳化剂与离子型乳化剂相比较，它具有对皮肤刺激性小和毒性低的优点，同时两性型化合物大多具有去污力、杀菌和抑菌的能力以及发泡能力和柔软效能。因此可利用这些优点来制造香波和婴儿用品。乳化作用方面可与阴离子、阳离子和非离子物质一起使用。如：羧酸型 内铵盐（结构式略）  **4)非离子型乳化剂**  非离子型乳化剂广泛应用于化妆品中，因为它对阴离子、阳离子及两性离子化合物都有良好的配伍性。 如：聚氧乙烯化合物（结构式略）  **多元醇的脂肪酸酯**  脂肪酸如月桂酸、棕榈酸、椰子酸、硬脂酸等与适当的多元醇如甘油、乙二醇、丙二醇等反应生成的酯是很有价值的乳化剂。  **烷基醇酰胺**  由脂肪酸与烷醇胺如甲乙醇胺，二乙醇胺和异丙醇胺缩合成烷基醇酰胺。有用2摩尔二乙醇胺与1摩尔脂肪酸缩合，也有用等摩尔缩合的。这些产品在香波、洗涤剂中作为增泡剂及泡沫稳定剂，也可用作乳化剂及乳剂稳定剂。  **5)自然界存在的乳化剂**  (1)羊毛脂 羊毛脂能促使油包水乳剂的生成，也能与亲水性乳化剂一起使用，作为水包油乳化剂的稳定剂。  (2)蜂蜡 蜂蜡与其他乳化剂一起用在油包水乳剂中用作辅助乳化剂。蜂蜡中的游离脂肪醇也可用作乳剂稳定剂。  (3)无机的水化胶体(白土) 这种胶体(白土)在化妆品中早已广泛用作乳剂稳定剂、增稠剂及颜料悬浮的辅助稳定剂。  **10.2.2.2 香精**  香精是赋予化妆品以一定香气的原料品。所有的化妆品都具有一定的优雅舒适的香气，它是通过在配制时加入一定数量的香精而获得的。  **10·2·2·3 色素**  色素是赋予化妆品一定颜色的原料。化妆品用的色素可分为合成色素、无机色素和天然色素三类。  **a. 有机合成色素** 常用的有机合成色素有偶氮染料、葸醌染料等。如： 葡萄酒红、专利蓝、四溴荧光黄  **b.常用的无机色素有:**  白色 ZnO，ZnS和(锌钡白)等  红色 Fe2O3  蓝色 Na[(NaS3Al)Al2(SiO4)3]  绿色 Cr2O3、Cr(OH)3等  黑色 炭黑  **c．天然色素** 取自动植物的天然色素，由于着色力、耐光、色泽鲜艳度和供应数量等问题，已经大部分被有机合成色素所取代，但是某些优良而稳定的天然色素仍被用于食品、医药和化妆品中，如胭脂虫红、胭脂花红作为唇膏的原料，叶红素用于基础化妆品，叶绿素用于牙膏。由于天然色素的稳定性较差，所以用途不广。  **10·2·2·4 防腐剂和抗氧剂**  **(1) 防腐剂**  a. 对羟基苯甲酸脂类(商业名称“尼泊金”)  b. 醇类  c. Dowicil 200 为六亚甲基四胺衍生物  d. 表面活性剂  **(2)抗氧剂**  抗氧剂根据结构大致可分为五类：①酚类：包括没食子酸戊酯、没食子酸丙酯、二叔丁基对甲酚、二羟基酚等；②醌类：包括生育酚(维生素E)等；③胺类：包括乙二胺、谷氨酸、尿酸、动植物磷脂等；④有机酸、醇及酯类：包括维生素C、柠檬酸、草酸、苹果酸、甘露醇、山梨醇、硫代二丙酸二月桂酯等；⑤无机酸及其盐类：包括磷酸及其盐类，亚磷酸及其盐类等。  **10·2·2·5 粘合剂**  粘合剂是使固体粉质原料粘合成型，或使含有固体粉质原料的膏状产品分散、悬浮稳定的辅助原料。在液体或乳化产品中这类原料还被用作增稠剂。  常用的粘合剂或增稠剂，通常是天然或合成的树胶类产品，如阿拉伯树胶、果胶、淀粉、甲基纤维素等。  **10·2·2·6 滋润剂**  滋润剂是使产品在贮存与使用时能保持湿度，起滋润作用的原料。  常用的滋润剂是多元醇类，如甘油、丙二醇、山梨醇等。  **10·2·2·7 助乳化剂**  助乳化剂是无机或有机碱性化合物，能与脂肪酸或其他类似物质作用形成表面活性剂而起乳化作用的辅助原料。如氢氧化钾、 氢氧化钠、硼砂、三乙醇胺等。  **10·2·2·8 洗涤发泡剂**  洗涤发泡剂为具有洗涤发泡等作用的原料。是香波、剃须膏、牙膏等产品的主要组成。常用的有肥皂、烷基苯磺酸钠、月桂醇硫酸钠等。  **10.2.2.9 收敛剂**  收敛剂是能使皮肤毛孔收敛的原料。  常用的收敛剂有铝、锌等金属的盐类，如碱性氧化铝、氯化铝、硫酸铝、苯酚磺酸铝、苯酚磺酸锌等，主要用于抑汗化妆品。  **10.2.2.10 其他配合原料**  巯基乙酸(HSCH2COOH)是用于卷发化妆品、脱毛化妆品的原料。  水杨酸薄荷酯(C10H19OCOC6H4OH)是防晒化妆品的原料。  硝酸纤维素是指甲油的原料。  白降汞(HgNH2Cl)是祛斑霜的原料等。  **10.3 皮肤用化妆品**  **10.3.1清洁皮肤用化妆品**  **（1）香皂**  香皂的制作比一般肥皂讲究，所用的油脂原料要经过碱炼、脱色、脱臭的精制处理。用香皂洗涤皮肤刺激性较小，且洗后留有一定香气。  制法：将上述成分除香精外，混合均匀后加热至140℃，喷雾干燥制成皂粉，然后以此皂粉为100，添加香精和二氧化钛0.3，色素0.5，混匀后，压模成型。  **(3)洗面奶**  洗面奶中的表面活性剂含量比香皂中的要低得多，而且一般都选用低刺激性的表面活性剂；并且洗面奶中所含的油性成分作为溶剂溶解皮肤中的油污及化妆品残迹等，但洗面奶中油性组分含量要比清洁霜中的少得多，洗面奶中油性组分一般占10％～35％。  制法：先将白油等油、酯加热至７０℃，使其混溶，另将水加热到75℃，将油相组分加入水中，至60℃时加入Sepigel 501进行乳化，将其冷却至30℃加人防腐剂和香精，最后用乳酸调pH值至7左右即得产品。  **10.3.2护肤化妆品**  **润肤霜**  润肤霜的主要组分：滋润剂、保湿剂和乳化剂。  **滋润剂：**包括各种各样的油、脂和蜡、烷烃、脂肪酸、脂肪醇及其酯类，天然动、植物油、脂肪酸甘油酯等。  **保湿剂：**多元醇类的甘油、丙二醇、山梨醇等都被认为是理想的保湿剂，其中甘油是最常用的保湿剂。  **乳化剂：**单硬脂酸甘油酯、Span和Tween系列等，随着表面活性剂工业和化妆品工业的发展，新的乳化剂不断出现，如葡萄糖苷衍生物、自乳化型乳化剂，如自乳化型硬脂酸甘油酯类非离子乳化剂，它们可以单独使用，无需配对**。**  在上述润肤剂中加入营养物质，组成营养润肤霜。  **(1)蜂王浆** 含有多种维生素，微量酶及激素的复合体。其用量为0.3％~0.5％。  **(2)人参浸出液**  含有抑制黑色素的天然还原物质和多种营养素，能增加细胞活力，延迟衰老。其用量为5％~15％。  **(3)维生素** 有水溶性和油溶性两种，用于营养性化妆品的维生素主要是油溶性维生素A、维生素D和维生素E  **10.3.3养肤化妆品**  **高保湿化妆品**  保湿活性物质:  a. 神经酰胺 是以神经酰胺为骨架的一类磷脂，主要有 神经酰胺磷酸胆碱和神经酰胺磷酸乙醇胺 。  b. 脂质体 由卵磷脂和神经酰胺等制得的脂质体。  c. 透明质酸和吡咯烷酮羧酸钠。  d. 葡聚糖、聚氨基葡糖和海藻多糖类等。  e. 乳酸和它的钠盐。  **抗衰老化妆品**  抗衰老活性物质   |  |  | | --- | --- | | 种 类 | 举 例 | | 细胞生长因子 | 表皮生长因子(EGF)碱性成纤维细胞生长因子(BFGF)上皮细胞  修复因子(ERF) | | 酶 | 重组脂肪酶、DNA重组第二代蛋白酶、超氧化歧化酶(SOD) | | 胶原蛋白、弹力蛋白 | 胶原蛋白氨基酸、水解胶原蛋白、水解乳蛋白、水解麦白 | | 天然动植物提取物 | 人参、灵芝、沙棘、月贝草等提取物 |   **10.4毛发用化妆品**  **10.4.1清洁毛发用化妆品**  **香波**  香波的剂型有多种：洗发粉、洗发液、洗发膏、洗发凝胶和洗发饼等，其中最常见的是洗发液。  洗发液的原料：  (1)现代香波是以各类合成表面活性剂为主体，另再加入各种添加剂复配而成。  **阴离子型表面活性剂：**脂肪醇硫酸盐(AS)、脂肪醇聚氧乙烯醚硫酸盐(AES)、醇醚磺基琥珀酸单酯二钠盐 (MES)、烯基磺酸盐(AOS)、N-酰基谷氨酸盐(AGA)、烷基磷酸酯(盐)类。  **两性离子型表面活性剂 ：**十二烷基二甲基甜菜碱(BS-12)、咪唑啉型甜菜碱(DCM)、氧化胺(OA)、N-烷基氨基丙酸盐。  **非离子型表面活性剂 ：**烷基醇酰胺、环氧乙烷缩合物、聚氧乙烯山梨糖醇酐月桂酸单酯(Tween-20)。  **(2)稳泡剂**  稳泡剂是指具有延长和稳定泡沫保持长久性能的表面活性剂。用在液体香波中的稳泡剂主要有烷基醇酰胺、氧化胺等。  **(3)增稠剂**  增稠剂的作用是用来提高香波的黏稠度，常用的增稠剂有：无机盐类、聚乙二醇脂肪酸酯，也称为脂肪酸聚氧乙烯酯、氧化胺、水溶性胶质原料。  **(4)澄清剂**  它是用来保持或提高透明香波的透明度。常用的有乙醇、丙二醇，新型的如脂肪醇柠檬酸等。  **(5)赋脂剂**  赋脂剂主要是用来护理头发，使头发光滑、流畅。赋脂剂多为油、脂、醇、酯类原料，常用的有橄榄油、高级脂肪酸酯、羊毛脂及其衍生物和硅油等。  **(6)螯合剂**  螯合剂是用以防止或减少硬水中钙、镁等离子沉积在头发表面的一种添加剂。常用的螯合剂有乙二胺四乙酸(EDTA)或乙二胺四乙酸二钠(EDTA-Na2)，乙二胺四乙酸四钠(EDTA-Na4)等。  **(7)防腐剂及抗氧剂**  常加入的防腐剂有尼泊金甲酯和丙酯或混合物、布罗波尔、凯松、杰马等。常用的抗氧剂有二叔丁基对甲酚(BHT)、叔丁基羟基苯甲醚(BHT)，维生素E也是一种优良的天然抗氧化剂。  **(8)珠光剂**  常用的珠光剂有乙二醇硬脂酸酯(一般单酯形成波纹状珠光，而双酯形成乳白状珠光)、聚乙二醇硬脂酸酯，十六醇、十八醇也可配制珠光香波。  **10.4.2护发化妆品**  **护发水**  护发水是由发红剂、刺激剂、营养剂、长发剂、抗炎杀菌剂、保湿剂以及增稠剂等组成。  **10.4.3美发用化妆品**  **(1)染发剂**  目前销量较大的染发剂为合成染发剂，按其染发功能可分为暂时性染发剂、半持久性染发剂和持久性染发剂。  市售的永久性染发剂为氧化染发剂。  氧化染发剂的主要原料是对苯二胺、胺基酚或此类化合物的衍生物。  **(2)烫发剂**  目前烫发所用的化学药品主要有两种类型：一种是可使头发变软的软化剂；另一种是可以把变化后的发型固定起来的固定剂。  **10.5 口腔卫生用品**  **牙膏类**  **原料：**  **粉质摩擦剂：**碳酸钙(重质比轻质的摩擦力强)、碳酸镁、磷酸三钙、磷酸氢钙、氢氧化铝等。  **表面活性剂：**它的作用是通过降低表面张力使污物悬浮而达到清洁作用。表面活性剂必须无毒、无刺激、无味，如月桂醇硫酸钠、月桂酰甲胺乙酸钠、月桂醇磺乙酸钠等。  **胶合剂：**目的在于胶合膏体中的原料，使其有一种适宜的稠度，易于从牙膏管中挤出成型。如海藻酸钠、羧甲基纤维素钠、黄树胶粉等。  **保湿剂** 牙膏中加入保湿剂的目的在于使膏体保持一定的水分、粘度和光滑程度，使牙膏管的盖子未盖也不致干燥发硬而挤不出。用作牙膏的保湿剂有甘油、山梨醇、丙二醇等。  **香精和染料** 牙膏的香精，香气以水果香型、留兰香型为主，其他有薄荷、茴香、豆蔻等香型。药物牙膏加入适量香精和染料，能遮盖一部分药物的气味和颜色。  **特殊加入物**  甜味剂、防腐剂等。  **10.6 香水类化妆品**  国际市场上香水品种很多，按香水的香精含量不同被划分为5种等级:  ①浓香水, 香精含量为＞20％，最为高级，香气十分持久，价格也较贵。 ②香水，香精含量为15％-20％，价格中等偏上。 ③淡香水，香精含量为8％－15％，是目前消费量最大的香水种类，香型多种多样，价格中档，很受消费者的欢迎。 ④古龙水，香精含量为4％－8％，男性香水则多半属于此等级的。 ⑤香露，香精含量为1％-3％，市面上的剃须水、花露水、香水剂等都属于这一等级，可给人带来神清气爽的感觉，但留香时间较短。  **香水、古龙水、花露水的生产工艺: （图略）**  新鲜调制的香水，香气未完全调和，需要放置长时间(数周～数月)，这段时间称为陈化期。在陈化期中，香水的香气会渐渐由粗糙转为醇芳馥，此谓成熟或圆熟。  **10.7 香粉类化妆品**  **香粉**  **原料组成：(1)滑石粉**  适用于香粉的滑石粉必须洁白、无臭、有柔软光滑的感觉，其细度至少有98％以上能通过200目的筛孔，越细越好。  **(2)高岭土** 有很好的吸收性、附着性，并能去除滑石粉的光泽作为香粉用的高岭土应该色泽洁白、细腻均匀，不含水溶性的酸性或碱性物质。  **(3)碳酸钙**  有吸收汗液和皮脂的性质，也能除去滑石粉的光泽，缺点是在水中呈碱性，遇酸会分解，滑爽性差，吸收汗液后会在面部形成条纹，用量不宜过多。  **(4)碳酸镁** 是香粉中的主要吸收剂，尤其对香精吸收能力强，生产时往往先用碳酸镁与香精混和均匀吸收后，再和其它原料混和。它能减少香粉的密度，即用于增加比容积，含5％～10%即成轻飘的香粉。因其吸收性强，用量过多会引起皮肤干燥，一般不宜超过15％。  **(5)氧化锌和钛白粉** 在香粉中其作用主要是遮盖．氧化锌还有收敛性和抗菌作用，用量一般在15％～20％。钛白粉虽然遮盖能力约为氧化锌的3倍，但不易和其它粉料混和均匀，因此使用时最好和氧化锌混合使用，用量应小于10％。  **(6)金属皂** 主要是硬脂酸锌和硬脂酸镁，其作用主要是增进香粉的粘附性，必须色泽洁白，质地细腻，具有脂蜡的感觉，能均匀涂敷在皮肤上形成薄膜，用量一般在5％～15％。  另外香粉组成中还有香精、色素、淀粉、云母粉及珠光颜料等。典型的香粉配方如下：香粉的生产工艺过程如下：（略）  **10.8特殊用途化妆品**  **防晒化妆品**  防晒剂：物理性的紫外线屏蔽剂和化学性的紫外线吸收剂  **(1)紫外线屏蔽剂**  白色无机粉末如钛白粉、滑石粉、陶土粉、氧化锌等。现在常应用的超微钛白粉、氧化锌粉，它们有极强的散射力，是优良的紫外线屏蔽剂，用它配制的高级防晒化妆  品，有良好的防晒作用。  **(2)紫外线吸收剂**  可分为化学合成紫外线吸收剂和天然紫外线吸收剂。  合成紫外线吸收剂大都是具有共轭体系的化合物，现约有40余种产品，其主要属于下面几类：  a，对氨基苯甲酸(PABA)及其酯类；  b．水杨酸酯类(Salicylate)；  c. 对甲氧基肉桂酸酯类(P-Methoxycinnamate)；  d．二苯甲酮类(BenxOphenOne)；  e. 甲烷衍生物。  近年来，发现许多天然动植物(成分)具有吸收紫外线作用，如海藻、甲壳素、沙棘、芦荟、芦丁、黄芩、银杏、鼠李等及人发水解物、维生素E、维生素A都具有较好的紫外线吸收性能，有的天然紫外吸收剂在相同浓度下其紫外线吸收能力不亚于合成防晒剂，应用前景广阔。  **祛斑化妆品**  **原料：**  能消除和减褪皮肤的色素沉着和各种色斑的制剂称为祛斑增白剂，它的主要作用就是阻碍黑色素的形成，以达到消褪皮肤上的色素沉着。  **a.熊果苷(Arbutin)**  化学名为对羟基苯-β-D-吡喃葡糖苷，是从植物中分离得到的天然活性物质。存在于乌饭树、酸果蔓和梨树叶中，也可以化学合成得到。熊果苷的作用是能有效地抑制酪氨酸酶，是一种优良的祛斑增白剂。熊果苷对黑色素生成具有抑制作用已经在体外和体内试验予以证实，对紫外线引起的色素沉着其抑制有效率可达90％。使用浓度一般为3％。  **b.曲酸(Kojicacid)及其衍生物** 曲酸又叫曲菌酸，化学名称是：5-羟基-2-羟甲基-1,4-吡喃酮。具有抑制酪氨酸酶活性的作用，可减少和阻止黑色素的形成，这已通过体外和体内试验证实。对紫外线照射所引起的色素沉着的抑制有效率在90％以上。化妆品中其使用量为1％时效果最佳。  **c. 抗坏血酸(维生素C)及其衍生物**  维生素C在生物体内担负着氧化和还原的作用，可还原黑色素的中间体多巴醌，故有抑制黑色素生成的作用，但维生素C易变色，不稳定，直接应用有困难，而维生素C的衍生物(如Vc磷酸酯镁等)则很稳定，与维生素C协同使用，具有良好的减少色素沉着、增白、抗衰老作用。  **d. SOD(超氧化歧化酶)** 它能清除超氧自由基，可抑制色素沉着的形成。 |
|  | **三、总结与巩固**  与同学们一起回顾两节课的内容，提出思考。  **作业**   * 1.生产化妆品的原料有哪些？ * 2.举出我们所学化妆品中的一种，写出它的配方和生产工艺过程。 * 3.你认为，当前化妆品行业的发展趋势是怎样的？ |
| 教学后记 | 化妆品是人们日常生活的必需品，同学们很感兴趣，要求多补充一些资料。通过查阅大量资料，讲解了大部分日常生活能接触到的化妆品，了解了它们的基本组成成分和配方组成，还了解了基本的制备工艺。同学们应该对化妆品有科学理性的认识，化妆品不应该是奢侈品，化妆品的研发应该与时俱进，年轻一代应该学会利用化妆品提高自己的生活品质。 |