

2464/16

前 言

本书自1974年初版以来,已历时10年。随着科学技术的发展,高分子化合物的新品种、新材料日新月异,有关劳动卫生和毒理学方面的资料也大量涌现。为适应我国四个现代化建设的新形势,满足广大读者的实际需要,由上海第一医学院卫生系、上海市劳动卫生职业病研究所、上海市卫生防疫站和上海市化工局职业病防治研究所四个单位共同协作,组织了30余位专业同志对本书重新进行编写。

这次修订,全书内容有较多更新,增添了不少品种,尽量收集近期资料。本书对国内已生产的品种作重点叙述,计划发展的产品也适当介绍。在每章后附列主要专题参考文献,便于参阅。

在编写过程中,蒙上海市石油化学研究所周修和总工程师,上海市塑料研究所缪京媛副总工程师、钱知勉、顾元栋工程师,上海市合成纤维研究所马积明工程师,上海市合成橡胶制品研究所等不少单位和同志们热情地提供资料和建议,有些同志还审阅了初稿;又承人民卫生出版社编辑部的同志们给予大力支持,在此一并致谢。

高分子化合物的范围很广,加之参加编写本书人员较多,在内容编排、资料取舍、文体规格等方面定会存在不少缺点甚至错误,热诚希望读者们批评指正。

编 审 组

1985年2月

目 录

总 论

第一章	高分子化合物概述	1
第一节	发展概况与应用简介	1
第二节	生产特点与卫生问题	4
第二章	高分子化合物的毒性评价	12
第一节	毒性评价特点	12
第二节	毒性评价指标和毒性分级	16
第三节	致突变、致癌、致畸试验	20
第四节	热裂解产物的毒性影响	26
第五节	毒性资料的实际应用	29
第三章	临床表现和处理	37
第一节	临床表现	37
第二节	诊断原则	41
第三节	治疗处理	44
第四节	皮肤病变	48
	临床表现	48
	一、接触性皮炎(48) 二、黑变病(53) 三、白斑(54)	
	四、痤疮(55) 五、皮肤瘙痒症(57) 六、角化过度、皸裂(57)	
	七、雷诺氏现象(57) 八、皮肤附属器病变(58)	
	治疗	58
第四章	防护措施	63

各 论

第五章	塑料	78
-----	----	----

第一节 聚乙烯类	79
聚乙烯	79
交联聚乙烯	80
氯化聚乙烯	80
乙烯(80)	
乙烯-醋酸乙烯酯共聚物	82
乙烯-丙烯酸乙酯共聚物	82
丙烯酸乙酯(83)	
第二节 聚丙烯和聚丁烯	83
聚丙烯	83
聚丁烯	84
丁烯(84)	
第三节 聚苯乙烯	87
苯乙烯(88)	
第四节 聚氯乙烯类	93
聚氯乙烯	93
氯乙烯(94)	
聚偏氯乙烯	101
偏氯乙烯(102)	
第五节 氟塑料	105
聚偏氟乙烯	105
偏氟乙烯(106)	
聚氟乙烯	107
氟乙烯(107)	
可溶性聚四氟乙烯	108
聚四氟乙烯	109
四氟乙烯(109)	
聚四氟乙烯热裂解气	110
八氟异丁烯(110) 氟光气(111) 氟化氢(111)	
四氟乙烯-六氟丙烯共聚物	114

六氟丙烯(115)	
F ₂₂ 裂解气及残液气	115
聚三氟氯乙烯	117
三氟氯乙烯(117) 全氟正丙基乙烯基醚(118)	
第六节 聚乙烯酯和聚乙烯醇类	120
聚醋酸乙烯酯	120
醋酸乙烯酯(121) 醋酸(122) 乙炔(123)	
聚乙烯醇	124
聚乙烯醇缩醛	124
缩甲醛(125) 乙醛(126) 缩乙醛(127) 丁醛(127)	
第七节 丙烯酸酯类	128
甲基丙烯酸甲酯(128) 丙酮氰醇(131) 2-氯代丙烯 酸甲酯(132) 2-氰基丙烯酸甲酯(133)	
第八节 聚缩醛	134
聚甲醛	134
甲醛(134) 三聚甲醛(139) 二氧戊环(140) 三氟化 硼(140) 2,6-二叔丁基对甲酚(142) 双氰胺(142)	
第九节 氯化聚醚	143
三氯乙烷(144) 二氯甲烷(146)	
第十节 聚苯醚类	147
聚苯醚	147
改性聚苯醚	148
2,6-二甲酚(149)	
聚二苯醚	150
二苯醚(150)	
聚苯硫醚	151
吡啶(152)	
第十一节 聚碳酸酯类	154
碳酸二苯酯(155) 氯苯(155) 光气(158) 双酚A(161)	
聚芳酯	162

聚酚氧	163
第十二节 聚砜类	163
聚砜	164
聚芳砜	165
二苯醚(166) 磺酰氯(166) 联苯(167) 联苯单磺 酰氯(168)	
聚醚砜	168
第十三节 聚醚酯	168
顺丁烯二酸(169) 反丁烯二酸(170) 丙二醇(170)	
邻苯二酸二烯丙酯(171) 甲基丙烯酸(172)	
第十四节 聚苯酯	173
对羟基苯甲酸(173) 酚(174) 多氯联苯(176)	
第十五节 聚苯	179
聚苯撑	179
聚对二甲苯	179
对二氯苯(180) 对二甲苯(182) 联三苯(184)	
间苯二磺酰氯(186)	
第十六节 聚酰亚胺	186
聚酰亚胺羧酸树脂	187
均苯四甲酸二酐(187) 4,4'-二氨基二苯醚(188)	
联苯胺(190) 对苯二胺(191) 间苯二胺(192)	
第十七节 聚唑类	193
聚苯并咪唑	193
3,3'-二氨基联苯胺(193)	
聚苯并噻唑	194
聚苯并噁唑	195
双-邻氨基酚(195)	
第十八节 聚氨酯	196
二异氰酸甲苯酯(198) 二异氰酸二苯甲撑酯(201)	
1,5-二异氰酸萘撑酯(202)	

丙二醇聚醚	203
甘油聚醚	206
三羟甲基丙烷聚醚	207
第十九节 氨基树脂	208
脲醛树脂	208
尿素(210)	
三聚氰酰胺树脂	210
三聚氰酰胺(211)	
第二十节 酚醛树脂	213
甲酚(214) 二甲酚(215) 间苯二酚(216)	
第二十一节 呋喃树脂	217
糠醇(218) 糠醛(219)	
第二十二节 纤维素塑料	221
硝酸纤维素	221
短锦绒(222)	
醋酸纤维素	222
醋酸丙酸纤维素	223
丙酸(223)	
醋酸丁酸纤维素	223
丁酸(224)	
乙基纤维素	224
氰乙基纤维素	224
第六章 合成纤维	229
第一节 锦纶(聚酰胺纤维)	230
锦纶-6(聚酰胺-6)纤维	230
己内酰胺(231) 二尼尔(233) 环己烷(235) 环己酮(237)	
锦纶-66(聚酰胺-66)纤维	239
己二胺(240)	

锦纶-1010 (聚酰胺-1010) 纤维	241
蓖麻和蓖麻油 (242)	
第二节 涤纶 (聚酯纤维)	243
对苯二甲酸二甲酯 (244) 邻苯二甲酸酐 (246) 对苯二甲酸 (248) 乙二醇 (249) 2-氯乙醇 (251) 甲醇 (252)	
第三节 腈纶 (聚丙烯腈纤维)	256
聚丙烯腈 (257) 丙烯腈 (258) 乙腈 (265) 依康酸 (268) 硫氰酸钠 (269) 二甲基亚砷 (270) 二甲基甲酰胺 (272) 二甲基乙酰胺 (274)	
第四节 维纶 (聚乙烯醇缩甲醛纤维)	276
醋酸乙烯 (277)	
第五节 丙纶 (聚丙烯纤维)	279
丙烯 (281)	
第六节 氯纶 (聚氯乙烯纤维)	282
第七章 合成橡胶	286
第一节 氯丁橡胶	287
氯丁二烯 (288)	
第二节 丁二烯类橡胶	295
顺丁橡胶	295
丁苯橡胶	296
丁腈橡胶	296
丁钠 (钾) 橡胶	296
丁锂橡胶	297
丁吡橡胶	297
醇烯橡胶	297
1,3-丁二烯 (297) 乙烯基吡啶 (303) 2-甲基-5-乙 烯基吡啶 (304)	
第三节 丁基橡胶	305
聚异丁烯橡胶	306
异丁烯 (306)	

第四节 异戊橡胶	308
异戊二烯(308)	
第五节 乙丙橡胶	311
双环戊二烯(311)	
第六节 聚酯、聚醚橡胶	312
聚酯橡胶	312
聚丙烯酸酯橡胶	313
聚醚橡胶	313
第七节 聚硫橡胶	314
二氯乙烷(315) 二氯丙烷(318) 二氯乙醚(319)	
二氯乙基缩甲醛(321)	
第八节 硅橡胶	321
氯硅烷类化合物(323)	
第九节 氟橡胶	326
氟碳类化合物(328)	
第八章 合成粘合剂	336
第一节 环氧树脂	337
二酚基丙烷环氧树脂(337) 环氧氯丙烷(339)	
二氯丙醇(343) 氯丙烯(345)	
第二节 聚丙烯酰胺	350
丙烯酰胺(351)	
第九章 助剂	357
第一节 催化剂	357
二甲胺(357) 三乙胺(358) 三氟化硼-乙醚络合	
物(358) 氯化二乙基铝(359) 三异丁基铝(359)	
第二节 引发剂	359
有机过氧化物	360
过氧化二碳酸二异丙酯(360) 过氧化二碳酸二环己	
酯(360)	

叔丁基过氧化苯甲酸酯(360) 叔丁基过氧化特戊酸酯(361) 二叔丁基过氧化物(361) 过氧化氢二异丙苯(361)	
偶氮化合物	361
偶氮二异丁腈(361) 偶氮二异庚腈(362)	
第三节 分散剂	362
全氟辛酸(362)	
第四节 乳化剂	363
十二烷基磺酸钠(363) 烷基磺酸钠(363) 二丁基萘磺酸钠(364)	
第五节 阻聚剂	364
氢醌(364) 吩噻嗪(365) N-亚硝基二苯胺(365)	
第六节 调节剂	366
叔十二碳硫醇(366) 二异丙基黄原酸酯(366)	
第七节 终止剂	367
二甲基二硫代氨基甲酸钠(367)	
第八节 其它合成助剂	367
5-乙叉基-2-降冰片烯(367) 乙酰丙酮(368) 六次甲基四胺(368)	
第九节 增塑剂	369
邻苯二甲酸(酞酸)酯类	369
脂肪族二元酸酯类	369
磷酸酯类	372
环氧增塑剂	372
第十节 热稳定剂	373
铅盐	373
有机锡	373
其它有机稳定剂	374
第十一节 抗氧剂(防老剂)	375
胺类	375

N-环己基-N'-苯基对苯二胺(375)	N-异丙基-N'-苯基对苯二胺(376)	N-(1,3-二甲基丁基)-N'-苯(376)	N-苯基-1-萘胺(376)	N-苯基-2-萘胺(377)
酚类		378		
其它抗氧剂		378		
第十二节 光稳定剂		379		
间苯二酚单苯甲酸酯(380)	六甲基磷酸三胺(380)			
第十三节 阻燃剂		380		
卤代磷酸酯类		381		
卤代邻苯二甲酸酐类		382		
其它阻燃剂		382		
三氧化二锑(382)	四溴乙烷(383)			
第十四节 发泡剂		383		
偶氮二甲酰胺(383)	N,N'-二亚硝基五次甲基四胺(384)			
对甲苯磺酰肼(384)				
第十五节 硫化剂		384		
硫磺(384)	对酞二肟(385)	三乙撑四胺(385)	四乙撑五胺(385)	二异氰酸甲苯酯二聚体(386)
第十六节 促进剂		386		
二硫代氨基甲酸盐		386		
黄原酸盐		387		
异丙基黄原酸钠(387)				
秋兰姆类		387		
二硫化四甲基秋兰姆(387)	二硫化四乙基秋兰姆(388)			
二硫化四丁基秋兰姆(388)	四硫化双五甲撑秋兰姆(388)			
噻唑类		389		
2-硫醇基苯并噻唑(389)	二硫化二苯并噻唑(389)			
2-硫醇基苯并噻唑锌盐(389)				
次磺酰胺类		389		

醛胺缩合物	390
胍类	390
二苯胍 (390) 二邻甲苯胍 (390)	
硫脲类	391
乙烯硫脲 (391)	

附录

附一 我国规定车间空气中有害物质的最高容许浓度	393
附二 苏联、美国规定的车间空气中有害物质的最高容 许浓度和阈限值 (摘录)	398

总 论

第一章 高分子化合物概述

第一节 发展概况与应用简介

随着科学技术的开发，高分子化合物的研究和生产有了飞跃的发展。在现代工业、农业、交通运输、医疗卫生、国防等领域，以及人们的生活用品方面，都广泛地应用塑料、合成纤维、合成橡胶等高分子合成材料。

高分子合成材料是近几十年来发展起来的。1907年美国开始少量生产酚醛树脂，这是最早的塑料，当时主要用作电绝缘器材。至三十年代中期，美、德等国先后生产聚氯乙烯、聚苯乙烯、聚甲基丙烯酸甲酯（有机玻璃）等。1950年，美国杜邦公司先后研制了聚四氟乙烯、高压聚乙烯、低压聚乙烯、聚丙烯等产品。第一种合成纤维——锦纶-66是1935年研究成功的，1938年投入工业生产。1940年英国合成了涤纶。以后，腈纶、维纶、氯纶、丙纶等合成纤维相继投产。合成橡胶的研究，首先从乙炔的生产工艺中获得2-氯丁二烯-[1,3]，并聚合成氯丁橡胶，于1931~1932年开始投产。1934年后，生产丁苯橡胶、丁腈橡胶，1943年又正式生产丁基橡胶。

从七十年代以来，高分子合成材料的产量增长很快。1981年，世界合成材料的总产量已达7893.4万吨，其中，塑料产量为5959.5万吨（占总产量的75.5%），合成纤维产

量为 1073.0 万吨 (占 13.6%), 合成橡胶 860.9 万吨 (占 10.9%)。在我国, 据国家统计局于 1984 年 1 月公布的统计, 1983 年塑料的实际产量已达 112 万吨, 塑料制品为 181 万吨, 轮胎外胎为 1264 万条。

八十年代以来, 一场“新材料革命”蓬勃兴起, 功能性高分子材料正在迅速开发中。

功能性高分子材料当前主要在分离膜材料、导电功能材料、医用高分子材料、光学功能高分子材料等方面发展较快。现简介如下:

一、分离膜高分子材料

这种材料有电渗析膜、扩散透析膜、微孔过滤膜、超过滤膜、气体分离膜、医用分离膜及液体膜等。这些分离膜的制备材料主要有: 纤维素脂类、聚烯烃及其共聚物、缩合系聚合物、脂肪族或芳香族聚酰胺、杂环聚合物、高分子电解质等。

二、导电高分子材料

这种材料大致分为两大类: 一类是高分子导电材料, 主要有透明导电性薄膜、复合型导电塑料、导电橡胶、导电涂料和粘合剂等; 另一类是导电高分子, 主要有高分子半导体材料、具有类似金属导电率的导电高分子材料、室温有机超导材料等。用于导电功能的聚合物有掺杂型聚乙炔、聚苯硫醚、聚对苯撑、聚苯醚、聚吡咯等。

三、医用高分子材料

这种材料大致分为体外使用和体内使用两大类。在体外使用的, 如制备贮血袋、贮液袋, 各种导管、注射器等医疗用品; 用于体内的, 有各种人造器官、手术修补器材及代用品 (如心脏瓣膜、脑积水引流装置等)、医用粘合剂、整形

材料、静脉插管、心导管、腹膜透析管等。另外，在眼科、牙科、制药以及计划生育等方面也都应用高分子材料。

制备医用高分子材料的，主要有聚氯乙烯、天然橡胶，其次是聚乙烯、聚丙烯和聚苯乙烯，锦纶、硅橡胶也较多地采用。硅橡胶可用于制作各种导管、人造肺、人造心脏瓣膜、整形材料、牙科材料、人造关节和肌腱、人造骨骼以及节育器材等。

四、光学高分子材料

这种材料主要有光学用塑料，如塑料透镜、接触目镜等；感光树脂，如印刷用感光树脂板、光致抗蚀剂等，此外，还有光传送材料（如光导纤维材料），光导电高分子半导体、光记录、显示用材料（如光盘材料、光色材料）等。

当前，高分子合成新材料、新品种仍不断涌现，应用范围日新月异，它已不局限于一般工农业生产及日常生活中应用。塑料制品逐步替代了金属、木材、水泥、陶瓷、玻璃等材料，其中，芳香族酰胺、芳香族高分子化合物，可以用作宇宙飞船的轴承、密封材料和火箭头部的结构材料以及涂料、粘合剂等。随着人体内植学的兴起，医用高分子合成材料已成为生物医学工程的重要组成部分。

七十年代初期，合成纤维主要生产普通合成纤维，即涤纶、锦纶、腈纶、丙纶、维纶和氯纶六大类产品。近几年来，正在研制和生产特种合成纤维，以适应特种工艺的需要。作为耐高温纤维的芳纶、用作高模量纤维的碳纤维、制造弹性纤维的氨纶等等都相继问世。

在合成橡胶方面，开始研制了多种特种橡胶制品，特别是热塑性弹性体已成为一项重点开发的品种。

合成粘合剂也已成为新兴的合成聚合物应用材料。粘合

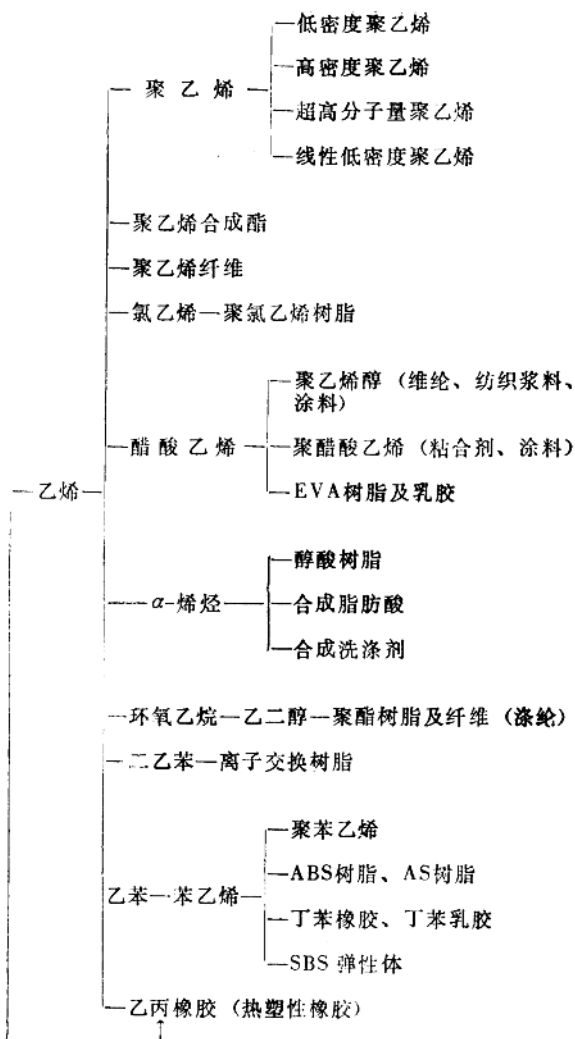
剂的研制正在从油溶剂胶向水溶胶、热溶胶、工程胶等无溶剂胶的方向进展。

第二节 生产特点与卫生问题

高分子化合物原料，过去是以煤为基础的焦油化学工业和电石产品为主；有的系以蓖麻油、松节油或农、林副产品加工制造。五十年代以后，随着石油化工的迅速发展，为高分子合成材料提供了大量化工原料。由石油裂解制成的化学物有数千种，其中基本原料是“三烯”（乙烯、丙烯、丁烯）和“三苯”（苯、甲苯、二甲苯）。

现将石油化工产品制成的主要高分子化合物列于图 1-1。

高分子合成材料的生产工艺，通常分为制造基本原料或单体、合成、聚合以及加工成型四个阶段。由于不同的工艺路线、化学原料和接触方式，会出现不同的卫生问题。一般说来，高分子聚合物本身的化学性质在常态时比较稳定，对人体基本上无明显毒害；但某些聚合物中的游离单体，或合成材料在加热、碾磨、燃烧和在一定的反应过程中，以及生产中使用某些原料和添加剂时，将会接触到有毒害性的化学物质。例如，聚氯乙烯加热至 $160\sim 170^{\circ}\text{C}$ 可分解出氯化氢等气体；聚四氟乙烯塑料加热至 250°C ，开始有热解物逸出， 420°C 以上，将分解出四氟乙烯、六氟丙烯、八氟异丁烯、氟光气及氟化氢等；聚砒类含硫聚合物燃烧时可产生二氧化硫；锦纶、腈纶等含氮聚合物热解时可产生氨等等。制造异氰酸酯类塑料要用剧毒的光气作原料；制造甲基丙烯酸甲酯会接触到剧毒的原料氰化钠和中间体丙酮氰醇；制造腈纶、ABS 工程塑料使用高毒的丙烯腈作原料；制造聚氯乙烯使



丙烯

- 聚丙烯—塑料、纤维、薄膜
- 丙烯腈—
 - 聚丙烯腈纤维（腈纶）
 - 碳纤维
 - 丁腈耐油橡胶
 - ABS树脂、AS树脂
 - 己二胺—己二腈—锦纶66
 - 丙烯酰胺—絮凝剂、粘合剂、纸张增强剂
- 丙烯酸酯—有机玻璃、粘合剂、涂料
- 正丁醛—邻苯二甲酸酯—聚氯乙烯增塑剂
- 四聚体（十二烯）—合成洗涤剂、润滑油添加剂
- 环氧丙烷—
 - 丙烯醇—DAP树脂
 - 丙二醇—聚酯树脂、聚醚、聚氨酯泡沫塑料
 - 不饱和聚酯树脂
- 环氧氯丙烷—环氧树脂
- 丙酮氰醇—聚甲基丙烯酸甲酯（有机玻璃）