

聚氨酯工业卫生与安全

主编 白文科 程先陞

主审 刘建业 王家政

PU

PU

PU

PU

PU

COCL₂

TDI MDI NDI HDI COCL₂

TDI MDI NDI

TDI

兰州大学出版社

聚氨酯工业卫生与安全

主编 白文科 程先陞

主审 刘建业 王家政

编写人员(以姓氏笔划为序)

王家政 牛玉芬 白文科

刘建业 周鸿慈 程先陞

江苏工业学院图书馆
藏书章

兰州大学出版社

(甘)新登字第 08 号

内 容 提 要

聚氨酯工业涉及多种有毒有害物料及产成品,对作业人员的健康有不同程度的危害。本书介绍了聚氨酯生产过程中所涉及的异氰酸酯类、光气、氯气等 20 余种化学物质的理化性质、毒理作用、健康危害类型及防治方法,并简要介绍了安全生产的原则,个体防护措施及发生意外泄漏事故时现场救护的原则和措施,可供劳动卫生、职业病医师和研究人员及其他临床医师、工程技术人员和安全监督人员参考。

聚氨酯工业卫生与安全

白文科 程先理 主编

兰州大学出版社出版发行

(兰州大学校内)

兰州人民印刷厂印刷

开本: 850×1168 毫米 1/32 印张:12

1994 年 11 月第 1 版 1994 年 11 月第 1 次印刷

字数:295千字 印数:1—3000册

ISBN7-311-00821-2/R·34 定价:12.80 元

谨以本书献给

对我国聚氨酯工业创立、研究、发展作出贡献的科研人员、工程技术人员、广大工人和企业领导；

对我国聚氨酯工业安全生产和工人生命健康作出贡献的安全技术人员、劳动卫生职业病防治医师以及临床医护人员、教学、科研人员；

还有对编写本书提供支持、帮助的甘肃银光化学工业公司领导及有关人员以及所有关心和支持本书出版的朋友们。

序

化学物质指自然界存在的各种元素和化合物,动植物体内组成的物质,以及人工合成的化合物。随着科学技术的进步,人工合成的品种迅猛发展,特别是本世纪 40 年代以来,合成品种愈来愈多,成为国家经济发展的重要支柱之一。但与此同时,大量化学物的开发、加工、贮运、使用中,如不理解其毒性以及在生产中和生活环境中如何预防其对生物特别直接对人的危害,可造成环境污染、工人或居民中毒,甚至死亡事故。所以化学物的职业卫生与安全,已成为当今工业卫生领域中的重要专业。

《聚氨酯工业卫生与安全》是一本全面介绍该项生产中所涉及的异氰酸酯类、光气等 20 余种化学物的理化性质、毒性和毒理,对接触者所致的损伤及其防治方法的专著。该项工业虽在我国起始于 1958 年,但仅限于少数工厂,且工艺落后,卫生与安全几成空白。六十年代我曾到过过一个工厂,生产少量甲苯二异氰酸酯(TDI),竟使全厂工人受到产品的极大困扰,厂里保健站及上级医疗卫生单位对之束手无策。工人中发生的呼吸道症状,只能用咳嗽药水对付,每天消耗大量的药物无济于事,最后迫使停产,靠进口来解决。80 年代我国引进第一条 TDI 生产线,1990 年建成,厂址在甘肃白银市银光化学工业公司,自此我国终止了进口该类化合物。自己生产 TDI 等以来,从厂房设计审查,安全卫生技术,职业中毒抢救和组织预防都积累了不少经验。因此本书主编该厂白文科和程先陞两位医师觉得有必要结合该厂实际编写资料;同时甘肃省职业病防治所前副所长、毒理专家刘建业主任医师等在该厂进行了多年的职业流行病学调查,并积极支持该厂两位医师的倡议,联手合作总结了自己的经验,经两年多的努力,完成了本书,分

七章及两个附录。

纵观全书,具有三个特色:

1、新颖性和探索性 在职业卫生领域中,高分子化合物是较新的领域。聚氨酯是我国六大合成(聚乙烯、聚丙烯、聚氯乙烯、聚苯乙烯、酚醛树脂、聚氨酯)材料之一。在六大行业中聚氨酯工业职业危害最大,因此有必要提醒社会的注视和关切。过去只是零星地报导和讨论甲基异氰酸酯(MIC)(印度博帕尔(Bhopal)事件后)、TDI等,而未能从聚氨酯工业的宏观角度全面加以阐述。本书优点在于整理出一个体系,而且把已知或未知的毒物系统排列,给人以系统知识。此外,本书还增加了一些大家尚不熟悉的毒物,如二硝基甲苯(DNT)的动物致癌性和毒性、甲苯二胺(TDA)的动物致癌性、环氧丙烷的毒性问题,聚氨酯泡沫塑料的燃烧产物的毒性问题,催化剂、稳定剂的毒害,以及TDI、光气毒性的最新进展(文献联机检索至1993年底)等,都使本书内容具有一定的探索性和新颖性。国内尚无同类论著。

在方法学方面,本书第三章(3.4)还介绍了应用职业流行病学方法,观察接触人群的健康效应。世界卫生组织(WHO)为加速实现“2000年人人享有卫生保健”的全球目标,于1989年成立了“WHO全球环境流行病学联网”(GEENET),组织全世界各个方面专家,宣传、培训流行病学方法,扩大环境(包括职业)因素有损人类健康问题的调查研究,用以扩大预防。本书编者正与此全球战略不谋而合。

2. 系统性和完整性 本书是从聚氨酯工业的体系铺开论述的,自成体系,凡是生产中所涉及的毒物均加以论述,同类物质择其代表加以叙述,从一般到特殊,从生产体系到个别毒物,体现了本书的系统性和全面性,可以说是有关聚氨酯工业生产的职业卫生安全小百科全书,不仅供查阅,而且可以供文献检索、选题之用。

对其重点毒物作重点阐述,如TDI、光气等几乎不遗漏其重要研究成果,尤其是异氰酸酯包括了1960~1993年几乎所有的主要内容,从Elkin的流调到1993年英国、瑞典对聚氨酯泡沫塑料工人的死亡调查和癌死亡调查在内。从历史到现实,从实验到治疗、预防都力求依照资料加以阐述。对“TDI哮喘”的各种不同观点和实验结果,包括相互矛盾的结果也一一列出,供读者鉴别。

3、实用性和针对性 本书除了理论部分外,编入了大量的现场防治、安全防护等方面的实践经验,对于读者具有可读性,内容上有可行性,这集中表现在第四章的《异氰酸酯生产的职业安全问题》有关工程控制和个人防护、安全生产等节,基本上是参照该厂多年实践经验和西德BASF公司的经验编写的。内容实践性强,可行性强,没有空洞理论。在第七章急性中毒的事故现场处理,也是针对性很强的,而且是可行的。

本书具有以上三个特点,不仅是目前国内有关聚氨酯工业的卫生与安全方面的第一本专著,即在国际上也少有这一类综合理论与实践经验的化工文献,我感谢给我先睹为快的机会,愿为作序推荐。

世界卫生组织(WHO)职业卫生专家顾问组成员

WHO 职业卫生合作中心(中国·上海)顾问

上海医科大学教授

顾学箕
1994年9月

编写说明

一、本书所采集的资料,大部分是国内外报刊公开发表的,部分资料采自德国 BASF 公司。

二、聚氨酯工业涉及的有毒有害物质种类繁多,性质复杂,危害程度亦各有差别,本书主要对国内尚无专著论述的异氰酸酯类(如 TDI、MDI、HDI 及 NDI 等)、光气、二硝基甲苯(DNT)、环氧丙烷、甲苯二胺(TDA)等化学物质详加阐述,其它常见毒物如氯、一氧化碳等因国内已颇多著述,除近年来新的研究成果及观点外,本书从简叙述。

三、异氰酸酯类和光气的呼吸道致病机理,国内外研究颇多,相悖观点亦不乏其例,均各有其实验依据,本书不作取舍,以资料本来面目提供给读者,供研究人员进一步探讨。

四、承蒙甘肃省劳动卫生职业病防治研究所刘建业主任医师、教授(美国辛辛那提大学自然科学硕士),中国人民解放军第四军医大学王家政教授对本书做全面审稿并亲自执笔编写了部分章节。在此深表谢意。

五、本书附录部分将 1960~1993 年间国外有关异氰酸酯和光气的研究文献经与美国 DIALOG、MEDLARS II 及 TOXLINE 等国际医学情报联机检索系统联机检索,对 1980 年后的文献摘要予以译出,较早期的文献也列题附上,使本书内容更全面的反映了该领域研究的最新进展,其中异氰酸酯部分由甘肃省职业病防治研究所翟育忠、刘颖等翻译,光气部分由白文科翻译。刘建业教授对以上两部分资料做了全面审核并亲自翻译了部分资料。

六、本书在编写、出版过程中得到甘肃银光化学工业公司领导及该公司有关部门的大力支持,特在此致谢。

七、承蒙我国老一辈预防医学家,国际知名学者,世界卫生组织(WHO)职业卫生专家顾问组成员,WHO 职业卫生合作中心(中国、上海)顾问,上海医科大学公共卫生学院顾学箕教授在百忙中为本书作序,不仅使本书增辉,且使作者倍感荣幸与激励,对此特致衷心感谢。

八、由于水平所限,疏漏及谬误在所难免,恳望读者批评指正。

编 者

1994 年 10 月 10 日

本书常用计量单位及有关参数的符号说明

m 米 cm 厘米 mm 毫米 μm 微米 nm 毫微米

m^3 立方米 cm^3 立方厘米 mm^3 立方毫米

l(L) 升 ml 毫升 kg 公斤 g 克

mg 毫克 μg 微克 ng 毫微克

d 日 h 小时 min 分 s 秒

KPa 千帕斯卡

$\text{g}(\text{mg})/\text{kg}$ 克(毫克)/公斤

$\text{g}(\text{mg})/\text{kg} \cdot \text{d}$ 每天按每千克体重给的克(毫克)数

ppm 百万分数,某物质占空气体积的百万分之几。

ppb 10 亿分数,某物质占空气体积的 10 亿分之几。

$\text{mg}(\mu\text{g})/\text{m}^3$ 毫克(微克)/立方米

TWA 时间加权平均浓度

TLV 阈限值 Ceiling(c) 瞬间亦不应超过的上限值

MAC 最大容许浓度 STEL 短期暴露限值

LFL 燃烧低限值 UFL 燃烧高限值

LEL 爆炸低限值 UEL 爆炸高限值

IDLH 立即危及生命及健康限值

LD_{50} 半数致死剂量

LD_{100} 绝对致死剂量

LC_{50} 半数致死浓度

LC_{100} 绝对致死浓度

LC_0 最大耐受浓度

MLC	最小致死浓度
MLD	最小致死剂量
IU	国际单位
mmol	毫摩尔
μmol	微摩尔
nmol	毫微摩尔

目 录

序.....	(1)
编写说明.....	(1)
第一章 聚氨酯工业的职业卫生.....	(1)
1.1 聚氨酯工业概况	(1)
1.2 聚氨酯生产和加工中的职业毒害	(3)
1.2.1 聚氨酯泡沫材料(包括弹性体).....	(3)
1.2.2 聚氨酯漆、涂料、粘合剂等生产加工中的职业卫生问题	(8)
1.2.3 聚氨酯其它制品的职业卫生问题	(10)
1.3 聚氨酯生产原料、中间体、成品的毒害性.....	(11)
1.3.1 异氰酸酯类	(11)
1.3.2 多元醇化合物	(12)
1.3.3 有机氟氯烃(CFC)发泡剂	(13)
1.3.4 叔胺催化剂	(15)
1.3.5 有机锡催化剂	(18)
1.3.6 有机硅泡沫稳定剂	(18)
1.3.7 阻燃剂类	(19)
第二章 异氰酸酯类化合物	(21)
2.1 概述	(21)
2.2 理化性质.....	(24)
2.2.1 甲苯二异氰酸酯(TDI)	(25)
2.2.2 4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)	(27)
2.2.3 萘二异氰酸酯(NDI)	(28)
2.2.4 六甲撑二异氰酸酯(HDI)	(29)
2.2.5 聚甲撑聚苯撑异氰酸酯(PAPI 或 PMPPI)	(29)

2.2.6	异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)	(30)
2.2.7	甲基异氰酸酯(MIC)	(31)
2.2.8	其它异氰酸酯	(32)
2.2.9	异氰酸酯的化学反应	(34)
2.3	异氰酸酯类的实验动物毒性	(35)
2.3.1	毒性评价指标及毒性分级	(35)
2.3.2	TDI 实验毒性	(36)
2.3.3	MDI 实验毒性	(42)
2.3.4	PAPI 实验毒性	(44)
2.3.5	其它二异氰酸酯实验毒性	(46)
2.3.6	MIC 实验毒性	(48)
2.3.7	各类二异氰酸酯的毒性比较	(48)
第三章	异氰酸酯的职业卫生问题	(50)
3.1	异氰酸酯对人健康的影响	(50)
3.1.1	对呼吸系统的影响	(50)
3.1.2	对其它系统的影响	(69)
3.2	异氰酸酯职业性疾病的诊断方法、标准及处理原则	(73)
3.2.1	异氰酸酯急性中毒	(73)
3.2.2	异氰酸酯哮喘	(75)
3.2.3	异氰酸酯过敏性肺炎	(77)
3.2.4	异氰酸酯职业性哮喘的病因诊断	(79)
3.2.5	异氰酸酯眼灼伤	(91)
3.2.6	异氰酸酯皮肤灼伤	(91)
3.2.7	异氰酸酯接触性皮炎	(92)
3.3	异氰酸酯作业人员的健康监护和急救原则	(92)
3.3.1	健康检查	(92)
3.3.2	建立健康监护档案	(94)
3.3.3	健康状况分析	(94)
3.3.4	劳动能力鉴定	(96)

3.3.5	急救与专业医疗护理的原则	(97)
3.4	异氰酸酯的职业流行病学(群体效应).....	(97)
3.4.1	概述	(97)
3.4.2	TDI	(98)
3.4.3	MDI	(107)
3.4.4	HDI	(108)
3.5	空气中异氰酸酯的采样分析方法	(109)
3.5.1	概述	(109)
3.5.2	盐酸萘乙二胺比色法	(110)
3.5.3	纸带法	(114)
3.5.4	色谱法	(115)
3.5.5	7100 型异氰酸酯自动监测仪简介	(119)
3.6	异氰酸酯化合物的卫生标准	(121)
3.6.1	现行卫生标准介绍	(121)
3.6.2	标准制订的依据	(125)
第四章	异氰酸酯生产的职业安全问题	(133)
4.1	概述	(133)
4.2	暴露的预防与控制	(134)
4.2.1	工程控制	(135)
4.2.2	个人防护	(138)
4.3	安全生产的其它问题	(149)
4.3.1	燃烧与爆炸的预防	(149)
4.3.2	泄漏物的清理与无害化	(152)
4.3.3	贮存与运输的注意事项	(154)
4.3.4	采样及原料数据测定中的安全问题	(157)
4.3.5	敞开结构中的有害物料的处理	(159)
第五章	光气中毒与防治	(162)
5.1	理化性质	(162)
5.1.1	物理性质	(162)
5.1.2	化学性质	(164)

5.2	生产与使用	(166)
5.3	毒理作用	(167)
5.3.1	中毒途径和毒性	(167)
5.3.2	中毒机理	(168)
5.3.3	损伤作用和病理变化	(170)
5.4	急性光气中毒	(173)
5.4.1	临床表现	(173)
5.4.2	诊断	(176)
5.4.3	预后	(179)
5.4.4	急救和治疗	(180)
5.5	光气作业人员的健康监护	(185)
5.6	预防	(186)
5.7	分析方法简介	(188)
5.7.1	比色分析法	(188)
5.7.2	容量分析法	(192)
5.7.3	物理化学分析法	(192)
第六章	其它原材料的职业危害及防治	(194)
6.1	氯	(194)
6.1.1	理化性质	(194)
6.1.2	生产与使用	(195)
6.1.3	毒理作用	(195)
6.1.4	安全与卫生措施	(199)
6.1.5	急救措施	(202)
6.1.6	氯的测定分析方法	(202)
6.1.7	诊断与治疗原则	(202)
6.2	一氧化碳	(205)
6.2.1	理化性质	(205)
6.2.2	生产与使用	(205)
6.2.3	毒理作用	(206)
6.2.4	毒作用表现	(212)

6.2.5	诊断	(214)
6.2.6	处理原则	(214)
6.2.7	职业卫生与安全措施	(216)
6.3	二硝基甲苯(DNT)	(218)
6.3.1	理化性质	(218)
6.3.2	生产与使用	(218)
6.3.3	急性毒性	(219)
6.3.4	慢性毒性	(220)
6.3.5	DNT 生产的环境保护问题	(223)
6.3.6	职业卫生与安全措施	(224)
6.3.7	慢性中毒的诊断与处理原则	(225)
6.4	2,4-甲苯二胺(TDA)	(225)
6.4.1	理化性质	(225)
6.4.2	实验毒性	(226)
6.4.3	安全与卫生措施	(229)
6.4.4	泄漏及事故情况下的急救措施	(230)
6.5	环氧丙烷	(231)
6.5.1	理化性质	(231)
6.5.2	生产与使用	(231)
6.5.3	毒理作用	(232)
6.5.4	职业暴露对人体的影响	(236)
6.5.5	职业卫生与安全防护	(237)
6.5.6	急性中毒处理原则	(237)
第七章	事故现场救护原则	(240)
7.1	组织机构和人员配备	(241)
7.2	联络与急救	(242)
7.3	预防措施	(243)
7.4	设备与器材	(246)
附录 A	有关职业中毒诊断标准及处理原则选编	(250)
A.1	中华人民共和国国家标准:职业性化学性眼灼伤诊断	

标准及处理原则(报批稿)	(250)
A. 2 中华人民共和国国家标准:职业性化学性皮肤灼伤诊断标准及处理原则(报批稿)	(252)
A. 3 中华人民共和国国家标准:职业性接触性皮炎诊断标准及处理原则 GB7806—87	(256)
A. 4 中华人民共和国国家标准:职业性急性光气中毒诊断标准及处理原则 GB8787—88	(259)
A. 5 中华人民共和国国家标准:职业性急性氯气中毒诊断标准及处理原则 GB4866—85	(262)
A. 6 中华人民共和国国家标准:职业性急性一氧化碳中毒诊断标准及处理原则 GB8781—88	(266)
A. 7 中华人民共和国国家标准:职业性急性苯的氨基、硝基化合物中毒(三硝基甲苯除外)诊断标准及处理原则 GB8788—88	(271)
附录 B 异氰酸酯、光气医学问题西文文献索引	(274)
B. 1 异氰酸酯医学问题 1965~1993 年西文部分文献摘要	(274)
B. 2 异氰酸酯医学问题 1960~1981 年西文文题索引	(324)
B. 3 光气医学问题 1982~1993 年西文部分文献摘要	(331)
B. 4 光气医学问题 1960~1989 年西文文题索引	(352)