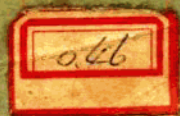


# 高分子化合物的毒性和防护

上海市劳动卫生职业病防治院  
上海第一医学院卫生系、华山医院、中山医院 合编  
上海市化工局职业病防治所

人民卫生出版社



## 前 言

在毛主席革命路线指引下，我国工人阶级和革命科技人员，发扬“自力更生”、“艰苦奋斗”的革命精神，研究和制造了多种高分子化合物。经过无产阶级文化大革命和批林整风运动，很多高分子化合物扩大投产，品种增多。特别是随着石油化工的兴起，高分子化工得到了更迅速的发展，它对工农业、交通运输、国防建设和人民生活等方面发挥了更大的作用。

为了适应高分子化工发展的需要，更好地开展高分子化合物生产中劳动卫生和职业病的防治工作，我们自1972年5月起着手编写本书，作为基层医药卫生人员及有关人员实际工作的参考。

高分子化合物的范围很广。这次我们重点就三大合成（塑料、合成纤维和合成橡胶）的资料进行了汇编，共计二十九个品种。由于高分子化工飞速发展，新化学物质不断出现，同时，工艺路线日新月异，使用原料也经常更换变动，本书内容势必跟不上生产的发展，有待今后补充修订。

大部分高分子化合物的生产历史尚短，而国内外对这一领域的卫生学、毒理学和临床医学各方面的防治研究还缺乏比较系统完整的文献。遵照毛主席关于“洋为中用”的教导，我们在编写时，除尽量收集我国实际经验外，也采用了一些国外资料，供作参考。世界上的任何事物都是可以被认识的。我们既然能够掌握高分子化合物的生产技术，也一定能够摸清它对人体的影响，找出诊断、治疗和预防的有效办

法。为此，医药卫生人员必须面向生产，深入基层，发动群众，群防群治，摸索高分子化合物生产和加工过程中有关危害的防护规律，为保护工人同志的健康，促进高分子化工的进一步发展贡献力量。

本书的编写过程，也是我们一次再学习的过程。我们到工厂和有关单位，向工人阶级学习，向一切内行的人学习，以期尽量做到理论联系实际。很多单位的同志热情地提供资料、给予指导或审阅初稿。

参加本书审稿、提供资料或现场指导的单位主要有：

上海市：高桥化工厂、燎原化工厂、电化厂、树脂厂、上海化工厂、溶剂厂、染化二厂、中国电工厂、东海化工厂、力车胎厂、杨浦区卫生防疫站、杨浦区中心医院、吴泾医院、上海第二医学院瑞金医院及新华医院、塑料研究所、合成纤维研究所、橡胶制品研究所等。

青岛市：化工厂、橡胶六厂、青岛市卫生防疫站等。

没有他们的指导帮助，本书的编写任务是难以完成的，对此，我们表示衷心的感谢。限于我们的政治与业务水平，本书肯定还存在不少缺点甚至错误，望读者随时提出宝贵意见，以便改进。

编 者

1972年

# 目 录

## 总 论

|                            |    |
|----------------------------|----|
| 第一章 高分子化合物的一般介绍 .....      | 1  |
| 第一节 高分子化合物的发展概况 .....      | 1  |
| 第二节 高分子化合物的分类 .....        | 1  |
| 第三节 高分子化合物原料的综合利用 .....    | 2  |
| 第四节 高分子化合物的应用 .....        | 3  |
| 第二章 高分子化合物的毒性概述 .....      | 5  |
| 第一节 毒性评价的特点 .....          | 5  |
| 第二节 毒性评价指标和毒性分级 .....      | 6  |
| 第三节 毒性资料的实际应用 .....        | 9  |
| 附：高分子化合物的某些单体或原料毒性简表 ..... | 10 |
| 第三章 临床表现和急救治疗 .....        | 24 |
| 第一节 急性中毒 .....             | 24 |
| 第二节 慢性影响 .....             | 29 |
| 第三节 皮肤反应 .....             | 33 |
| 第四章 防护 .....               | 36 |

## 各 论

|                 |    |
|-----------------|----|
| 第五章 塑料 .....    | 50 |
| 第一节 聚氯乙 烯 ..... | 52 |
| 氯乙 烯 .....      | 53 |
| 乙 烯 .....       | 58 |
| 第二节 聚苯乙 烯 ..... | 59 |

|                   |    |
|-------------------|----|
| 苯乙烯               | 60 |
| 第三节 聚碳酸酯          | 63 |
| 碳酸二苯酯             | 64 |
| 双酚 A              | 65 |
| 光气                | 66 |
| 氯苯                | 69 |
| 第四节 聚甲醛树脂         | 70 |
| 三聚甲醛              | 72 |
| 二氧五环              | 72 |
| 三氟化硼              | 73 |
| 双氰胺               | 74 |
| 第五节 氯化聚醚          | 74 |
| 三氯乙烷              | 76 |
| 第六节 聚苯醚           | 77 |
| 第七节 聚砜            | 78 |
| 第八节 有机氟           | 79 |
| 第九节 丙烯酸树脂         | 83 |
| 甲基丙烯酸甲酯           | 84 |
| 丙酮氰醇              | 85 |
| 第十节 聚氨酯           | 87 |
| 2,4-甲苯二异氰酸酯       | 87 |
| 第十一节 环氧树脂及固化剂、稀释剂 | 90 |
| 环氧氯丙烷             | 92 |
| 二氯丙醇              | 93 |
| 氯丙烯               | 95 |
| 乙二胺               | 96 |
| 二乙烯三胺             | 97 |
| 三乙烯四胺             | 97 |
| 三乙胺               | 98 |

|                            |     |
|----------------------------|-----|
| 间苯二胺·····                  | 98  |
| 苯基醚·····                   | 99  |
| 丁基醚·····                   | 99  |
| 第十二节 酚醛树脂与氨基树脂·····        | 99  |
| 酚·····                     | 102 |
| 甲醛·····                    | 104 |
| 第十三节 聚酰亚胺·····             | 106 |
| 聚酰胺羧酸树脂·····               | 107 |
| 均苯四甲酸二酐·····               | 108 |
| 4,4'-二氨基二苯醚·····           | 108 |
| 二甲基乙酰胺·····                | 109 |
| 第十四节 有机硅·····              | 111 |
| 第六章 合成纤维·····              | 115 |
| 第一节 锦纶(聚酰胺纤维)·····         | 116 |
| 甲、锦纶-6(聚酰胺-6)纤维·····       | 116 |
| 己内酰胺·····                  | 117 |
| 二尼纶(联苯-联苯醚)·····           | 118 |
| 环己烷·····                   | 120 |
| 环己酮·····                   | 121 |
| 乙、锦纶-66(聚酰胺-66)纤维·····     | 122 |
| 己二胺·····                   | 123 |
| 糠醛·····                    | 124 |
| 丙、锦纶-1010(聚酰胺-1010)纤维····· | 126 |
| 蓖麻油和蓖麻·····                | 126 |
| 第二节 涤纶(聚酯纤维)·····          | 127 |
| 对苯二甲酸二甲酯·····              | 128 |
| 邻苯二甲酸酐·····                | 129 |
| 对苯二甲酸·····                 | 131 |
| 乙二醇·····                   | 132 |

|                         |     |
|-------------------------|-----|
| 氯乙醇·····                | 134 |
| 甲醇·····                 | 135 |
| 第三节 腈纶 (聚丙烯腈纤维)·····    | 138 |
| 丙烯腈·····                | 139 |
| 聚丙烯腈·····               | 145 |
| 依康酸·····                | 146 |
| 硫氰酸钠·····               | 147 |
| 二甲基亚砷·····              | 148 |
| 二甲基甲酰胺·····             | 149 |
| 乙腈·····                 | 150 |
| 第四节 维纶 (聚乙烯醇缩甲醛纤维)····· | 152 |
| 醋酸乙烯·····               | 153 |
| 第五节 丙纶 (聚丙烯纤维)·····     | 153 |
| 丙烯·····                 | 154 |
| 第七章 合成橡胶·····           | 156 |
| 第一节 氯丁橡胶·····           | 157 |
| 氯丁二烯·····               | 157 |
| 第二节 丁苯、丁腈、丁钠和顺丁橡胶·····  | 161 |
| 丁二烯·····                | 162 |
| 第三节 丁基橡胶和异戊橡胶·····      | 164 |
| 异丁烯·····                | 165 |
| 异戊二烯·····               | 165 |
| 第四节 聚硫橡胶·····           | 166 |
| 二氯乙烷·····               | 166 |
| 二氯乙醚·····               | 168 |
| 第八章 附加剂的毒性和防护·····      | 169 |
| 第九章 空气中有毒物质的测定方法·····   | 184 |
| 一、氯乙烯·····              | 184 |
| 二、苯乙烯·····              | 185 |

|                         |     |
|-------------------------|-----|
| 三、甲基丙烯酸甲酯·····          | 186 |
| 四、甲苯二异氰酸酯·····          | 188 |
| 五、环氧氯丙烷·····            | 190 |
| 六、己内酰胺·····             | 192 |
| 七、二尼尔多·····             | 196 |
| 八、环己酮·····              | 202 |
| 九、己二胺·····              | 205 |
| 十、糠醛·····               | 207 |
| 十一、丙烯腈·····             | 208 |
| 十二、二甲基甲酰胺·····          | 213 |
| 十三、丙烯·····              | 214 |
| 十四、氯丁二烯·····            | 216 |
| 附录 车间空气中有害物质最高容许浓度····· | 218 |



# 总 论

## 第一章 高分子化合物的一般介绍

### 第一节 高分子化合物的发展概况

高分子化合物具有巨大的分子量。凡分子量高达几千至几百万，由千百个原子以共价键相互连结而成的物质都属于高分子化合物。

1900 年第一次人工合成了酚醛塑料，得到了实际应用，1910 年合成了丁钠橡胶，1930 年合成了锦纶-66 纤维。1935 年以后，高分子化合物的品种和数量有了飞速的发展。

1958 年以来，我国工人阶级遵循毛主席关于“自力更生”、“艰苦奋斗”的教导，通过不断实践，成功地生产了三大合成产品（塑料、合成纤维、合成橡胶），使我国的合成高分子工业从无到有，蓬勃发展。目前，民用或军用的主要品种，国内都有了生产或试制，某些产品的生产技术已赶上世界先进水平。

### 第二节 高分子化合物的分类

高分子化合物可分为两大类：一类是天然的，如天然纤维（棉、麻、羊毛、蚕丝等）和天然橡胶。另一类是合成的，其中最主要的为三大合成产品。现将我国较常见的品种简述如下：

一、塑料：常见的有数十种。目前国内使用较普遍、产量较多的塑料有聚氯乙烯、聚苯乙烯、聚氨酯、环氧树脂、酚醛树脂、有机玻璃、有机氟、有机硅、聚酰亚胺、聚乙烯醇缩醛、聚丙烯腈、聚酰胺、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚甲醛、聚碳酸酯等。

二、合成纤维的主要品种有聚酰胺纤维（锦纶）、聚酯纤维（涤纶）、聚乙烯醇缩甲醛纤维（维纶）、聚丙烯腈纤维（腈纶）、聚氯乙烯纤维（氯纶）、聚丙烯纤维（丙纶）以及耐高温纤维如聚四氟乙烯纤维、石墨纤维、聚酰亚胺纤维等。

三、合成橡胶的主要品种有丁苯橡胶、丁腈橡胶、氯丁橡胶、丁钠橡胶、丁基橡胶、聚硫橡胶、氟丁橡胶、硅橡胶、氟硅橡胶、顺丁橡胶、异戊橡胶、乙丙橡胶等。

### 第三节 高分子化合物原料的综合利用

合成高分子化合物的原料，过去是以煤为基础的焦油化学工业和电石工业的产物为主。1950年以后，由于石油化学工业的迅速发展，为合成高分子提供了大量基本化工原料。由石油裂解制成的物质有六千多种。其中最基本的化工原料是三烯（乙烯、丙烯、丁二烯）和三苯（苯、甲苯、二甲苯）。它们有很活泼的反应能力，主要作为三大合成的基本化工原料。

此外，蓖麻油、松节油等农、林副产品也可用作三大合成的基本原料。

我国的煤、石油、天然气和农、林副产品资源丰富，为三大合成提供了雄厚的物质基础。

现将常见的高分子化合物原料的综合利用表示如下（图1）：

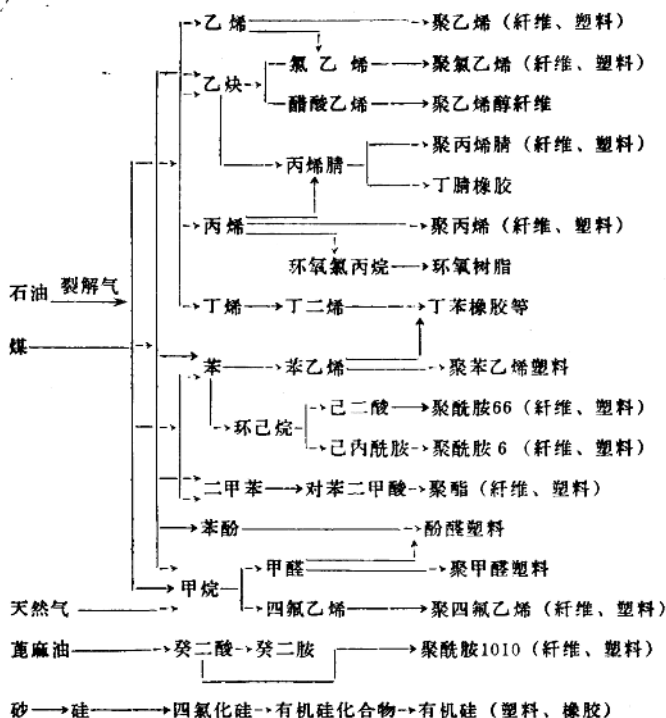


图1 高分子化合物原料的综合利用示意图

## 第四节 高分子化合物的应用

各种高分子化合物，如酚醛树脂、聚氯乙烯等塑料，锦纶、涤纶等合成纤维，丁苯、氯丁等合成橡胶以及各种胶合剂、润滑油、离子交换树脂等的相继出现，为工农业生产、国防工业，以及日常生活用品提供了性能优异的材料。

一、在工农业生产上的应用，主要是利用其高强度、耐磨擦、低吸水率、耐腐蚀、电绝缘性、弹性好、质量轻、保

暖性好等特性。例如电器工业上用高分子绝缘材料，制造体积小而功率高的发电机和马达；化学工业中用塑料制成耐腐蚀的管道、反应器等；交通运输业中用合成橡胶制轮胎，用增强塑料作船体外壳、车厢等。在农业方面用塑料薄膜育秧可以透光保温，效果如温室，目前已广泛采用。

二、在国防工业上的应用，主要是利用其耐高温和耐辐射性能，如用合成纤维作高空降落伞、飞行服，以及飞机、导弹和雷达的绝缘材料，原子能工业方面的特殊防护材料（如过滤放射性物质的超细纤维制的特殊防护服等）。有机氟耐高温、不怕电火花，绝缘性能好，用作短波无线电、雷达、潜水艇的电讯装置。

三、在生活用品方面，主要是利用其强度高、质轻、易洗快干、保暖性好、不会霉蛀等特性。如锦纶的耐磨性好，可制成弹力袜；腈纶与羊毛相似，可制成人造毛等。酚醛塑料可制成各种电料及日常用品。聚乙烯塑料薄膜可作食品袋等。

在医疗卫生方面，某些塑料可制成人造的心脏瓣膜及血管；合成纤维可用作外科缝线、医疗卫生用布等。

## 第二章 高分子化合物的毒性概述

### 第一节 毒性评价的特点

高分子化合物的毒性主要决定于所含游离单体的量及助剂的品种，而聚合物的毒性一般较低。例如脲醛树脂（电玉粉）对皮肤的刺激作用较酚醛树脂（电木粉）为强，因为前者所含游离单体——甲醛较后者为多。助剂如增塑剂、稳定剂和颜料等，大多与聚合物的高分子仅是机械结合，因此这类化合物就很容易从聚合物内部逐步移行至表面，从而接触人体或污染水和食品等。由于污染的量少，人们往往又长期接触，所以对某些高分子材料，如塑料制品进行卫生学评价时，应注意它们的慢性毒性。

高分子化合物与空气中的氧气接触，并受热、紫外线及机械作用，可被氧化，其感观性状、机械性能和化学组成均可发生改变。例如聚四氟乙烯从 $510\sim 700^{\circ}\text{C}$ ，热氧分解产物中全氟异丁烯的比例可从微量增至33%，分解产物的毒性也随之增加（全氟异丁烯的毒性比单体四氟乙烯大6,820倍）。这说明某些高分子化合物在热分解过程中可以生成比所用原料毒性更大的产物。所以有时聚合物的各组成成分的毒性不能完全阐明整个聚合物在不同条件（例如不同温度）下的毒性和危害。

高分子化合物在燃烧过程中受到破坏。有人研究了三聚氰胺树脂、聚丙烯腈、纤维素和橡胶等18种产品的热分解过程，认为天然的和合成的聚合物在分解时主要危险是一氧

化碳和缺氧。而含有氮和卤族元素的聚合物，尚可放出氰化氢、光气和卤化氢等。

高分子化合物的生产过程，一般可以分为四部分：生产基本的化工原料、单体的聚合或制成树脂塑料、聚合物的加工塑制和制品的应用。例如锦纶生产中先制造己内酰胺单体、经聚合成聚己内酰胺再纺丝，最后制成各种织物。一般说来，前二个过程中，工人接触毒物的机会较多。在对生产环境作卫生评价时，除单体和各种助剂外，还应注意到聚合物生产中的原料、中间体和溶剂的毒性及对工人健康的影响。而原料、中间体及助剂的化学成分则与所选工艺路线密切相关。

总之，高分子化合物的毒性评价，必须根据生产和使用的具体条件来进行，并须注意几种毒物的联合作用。

## 第二节 毒性评价指标和毒性分级

要了解某化学物质是否有毒，毒性大小，一般可先查阅有关资料。本书介绍了高分子化合物生产中所遇到的部分化合物的毒性资料。这些资料绝大多数是动物实验的结果，包括急性毒性和慢性毒性。半数致死剂量  $LD_{50}$  (或浓度  $LC_{50}$ )，最大耐受剂量  $LD_0$  (或浓度  $LC_0$ )<sup>①</sup>，最小致死剂量  $MLD$  (或浓度  $MLC$ )<sup>②</sup>，绝对致死剂量  $LD_{100}$  (或浓度  $LC_{100}$ )<sup>③</sup> 及致死剂量，大致致死剂量<sup>④</sup> 等，均表示急性毒性。引起机体发生某些反应的最小剂量 (或浓度)，称为阈剂量 (或浓度)，例

①  $LD_0$  ( $LC_0$ )——最大耐受剂量 (或浓度)，表示一组受试动物中不引起死亡的最大剂量 (浓度)。

②  $MLD$  ( $MLC$ )——最小致死剂量 (浓度)，表示在一组受试动物中，仅引起1只动物死亡的剂量 (浓度)。

③  $LD_{100}$  ( $LC_{100}$ )——绝对致死剂量 (浓度)，即引起全组受试动物死亡的最小剂量 (浓度)。

④ 致死剂量、大致致死剂量，乃笼统地表示可引起受试动物死亡的剂量。

如引起上呼吸道刺激、条件反射改变、出现麻醉作用和某些生化或病理形态改变的阈浓度等。一次染毒所得的阈作用浓度称为急性阈浓度，长期多次染毒所得的称为慢性阈浓度。致死浓度与急性阈浓度以及急性阈浓度与慢性阈浓度之间的浓度差距，分别对了解发生急性与慢性中毒的危险性有很大意义。前者的差距愈大，急性中毒的危险性愈小，后者的差距愈大，慢性中毒的危险性愈大。而根据嗅觉阈或刺激阈，可估计工人能否及时发现生产环境中毒物的存在。

急性毒性的指标通常用  $LD_{50}$  (或  $LC_{50}$ ) 来表示，意思是一次给药 (吸入) 后，引起半数实验动物死亡的剂量 (浓度)。 $LD_{50}$  的单位为毫克/公斤体重， $LC_{50}$  为毫克/立方米或毫克/升。它们是根据实验资料，经数理统计求得，所以重复性较大，波动范围小，多用以比较各种化学物质急性毒性的大小，即  $LD_{50}$  数值愈大，毒性愈小；反之则毒性愈大。查得某化合物的  $LD_{50}$  以后，即可参照毒性分级表 (见表 1)，判断其毒性大小。其它一些致死量的数据，也可在评价化合物急性毒性时作参考。多数毒物的 MLD 较  $LD_{50}$  小 1~2 倍。

表 1 化合物的急性毒性分级

| 毒性分级 | 大鼠一次口服<br>$LD_{50}$<br>(毫克/公斤) | 6只大鼠吸入4<br>小时死亡2~4<br>只的浓度 (百万<br>分之几或 ppm) | 兔涂皮时<br>$LD_{50}$<br>(毫克/公斤) | 人的可能<br>致死剂量<br>(克) |
|------|--------------------------------|---------------------------------------------|------------------------------|---------------------|
| 剧毒   | 1 或 < 1                        | < 10                                        | 5 或 < 5                      | 0.06                |
| 高毒   | 1~50                           | 10~100                                      | 5~43                         | 4                   |
| 中等毒  | 50~500                         | 100~1,000                                   | 44~340                       | 30                  |
| 低毒   | 500~5,000                      | 1,000~10,000                                | 350~2,810                    | 250                 |
| 实际无毒 | 5,000~15,000                   | 10,000~100,000                              | 2,820~22,590                 | 1,200               |
| 基本无害 | 15,000及以上                      | > 100,000                                   | 22,600及以上                    | > 1,200             |

不少高分子化合物如环氧树脂、脲醛树脂和酚醛树脂等都能对粘膜、皮肤发生刺激或致敏作用。例如环氧氯丙烷家兔经皮  $LD_{50}$  约为 1,040 毫克/公斤，经皮毒性属于低毒类，但它的浓溶液可强烈刺激皮肤，甚至引起局部坏死。又如脲醛塑料所致的甲醛过敏性皮炎也是这样。相反，有些毒物能经皮吸收，引起全身中毒，如丙烯腈，兔经皮  $LD_{50}$  为 250 毫克/公斤，但对局部作用不明显。所以在估计某化合物对人的粘膜、皮肤作用时，除考虑其经皮  $LD_{50}$  等的的数据外，还应根据它对粘膜皮肤刺激、致敏等情况作具体分析。

最高容许浓度，在我国是指工人在该浓度下长期进行生产劳动，不引起急性或慢性职业性危害的一个限量值<sup>①</sup>。它是衡量生产环境污染程度的卫生标准，也是评价卫生技术措施的依据。一般说来，车间空气中毒物在最高容许浓度以下，工人不会发生慢性吸入中毒。但是，有些新制订的最高容许浓度，尚未经过较长时间的现场考验，所以还须依靠广大医务人员根据车间空气中毒物浓度与工人定期体检资料综合分析加以修订，以确保工人健康。

本书所列最高容许浓度，除我国的以外，还介绍了国外资料。使用最高容许浓度估计生产环境中毒物的危害程度时应注意以下几点：

① 毒物浓度的表示方法，我国用标准状况下每立方米空气中含有毒物的毫克数（毫克/立方米）来表示，苏联用 毫克/升 表示。英美等国家对气体和蒸气采用在 25°C，760 毫米汞柱大气压下，一百万分容积的空气中毒物所占的分数，即百万分之几（ppm）来表示。两种单位可通过下列公式换算：

$$\text{ppm} = \text{毫克/立方米} \times \frac{24.45}{\text{某毒物的分子量}}$$

$$\text{毫克/立方米} = \text{ppm} \times \frac{\text{某毒物的分子量}}{24.45}$$

式中 24.45 系在 25°C，760 毫米汞柱下的克分子体积，如果两种单位均指标准状况，则此值应为 22.4。



1. 它是预防慢性吸入中毒的一个卫生标准,所以必须根据反复多次测定的结果综合评价,不能根据1~2次测定结果下结论。

2. 资本主义国家的最高容许浓度,在概念上和数值上都与我国的不同。如美国的数值,一般都比我国的高,所以只供参考,决不作为依据。

3. 对有些易经皮肤侵入人体的毒物,除应尽力控制空气中毒物含量使其低于最高容许浓度外,尚须加强皮肤的防护。

4. 两种以上毒物同时存在时,应考虑其联合作用。此时,各毒物浓度更应降低。

### 第三节 毒性资料的实际应用

如何应用毒性资料指导职业中毒的防治工作,及如何将动物实验资料应用于对人的毒性的估计,是大家所关心的。

一般来说,人对多数毒物较动物敏感,即人的中毒剂量低于动物,而多数麻醉剂对人和动物的有效作用剂量非常接近。因此,估计对人的中毒剂量时可按较敏感动物的实验资料,用人的平均体重(50~60公斤)推算。

例如,丙烯腈经口  $LD_{50}$  大鼠约为78毫克/公斤;大鼠吸入4小时的致死浓度为1,380毫克/立方米,在280毫克/立方米时,仅出现一时性的轻度作用,估计大鼠吸入4小时的  $LC_{50}$  在280~1,380毫克/立方米之间;兔经皮  $LD_{50}$  为250毫克/公斤。对照毒性分级表,丙烯腈经口、吸入、经皮毒性均属中等毒一类,但考虑到小鼠经口  $LD_{50}$  为25毫克/公斤,经皮  $LD_{50}$  为35毫克/公斤,所以对人的毒性可能属高毒类。此外,经皮与经口的  $LD_{50}$  (最好以经皮与静脉或腹腔注射的  $LD_{50}$  相比) 非常接近,表示丙烯腈易透过皮肤,