化工百科全书

19

油墨——X射线技术

you—X she

K
21372
TQ-61
19

化工百科全书

第 19 卷

油墨—X射线技术

you—X she

3KC35/2

国科学
化学工业出版社
1999.2 北京

（京）新登字039号

图书在版编目（CIP）数据

化工百科全书（第19卷）/《化工百科全书》编辑委员会，化学工业出版社《化工百科全书》编辑部编．—北京：化学工业出版社，1998.9
ISBN 7-5025-2066-X

Ⅰ.化… Ⅱ.①化… ②化… Ⅲ.化学工业-百科全书
Ⅳ.TQ-61

中国版本图书馆CIP数据核字（98）第04500号

化工百科全书
第19卷
《化工百科全书》编辑委员会
化学工业出版社《化工百科全书》编辑部 编
化学工业出版社出版发行
（北京市朝阳区惠新里3号 邮政编码100029）
新华书店北京发行所经销
化学工业出版社印刷厂印刷
化学工业出版社印刷厂装订
*
开本787×1092毫米 1/16 印张75½ 字数2698千字
1998年9月第1版 1998年9月北京第1次印刷
印 数：1—5200
ISBN 7-5025-2066-X/TQ·1018
定 价：137.00元

版权所有 违者必究
该书如有缺页、倒页、脱页者，本社发行部负责调换

编 辑 委 员 会

主　任　陈冠荣

副主任　陈镒远　时　钧　朱亚杰

委　员　（以姓氏汉语拼音为序）

陈冠荣　原化学工业部，中国科学院院士

陈镒远　原化学工业部，中国科学院院士

陈敏恒　华东理工大学，中国科学院院士

成思危　中国民主建国会中央委员会

戴行义　中国科学院上海有机化学研究所

郭丰文　国家医药管理局科学技术信息研究所

蒋兰荪　上海市原化工局

林文新　原化学工业部北京化工研究院

马福康　中国有色金属总公司

闵恩泽　中国石油化工总公司石油化工科学研究院，中国科学院院士，中国工程院院士

申葆诚　中国科学院生态环境研究中心

时　钧　南京化工大学，中国科学院院士

孙亦樑　北京大学

汪家鼎　清华大学，中国科学院院士

王　夔　北京医科大学，中国科学院院士

王梦蛟　原化学工业部北京橡胶工业研究设计院

王　震　原化学工业部沈阳化工研究院

魏文德　原化学工业部北京化工研究院

许志宏　中国科学院化工冶金研究所

印德林　中国国际信托投资公司天津工业发展公司

余国琮　天津大学，中国科学院院士

俞福良　中国轻工总会

袁晴棠　中国石油化工总公司，中国工程院院士

44145

袁　一　大连理工大学
张建侯　天津大学
张建秋　中国石油化工总公司北京燕山石油化工公司研究院
张孝文　国家教育委员会　清华大学
周春晖　浙江大学
朱康福　中国石油化工总公司石油化工规划院
朱亚杰　石油大学（北京），中国科学院院士
朱曾惠　原化学工业部中国化工信息中心

特　约　编　审

（以姓氏汉语拼音为序）
白庚辛　原化学工业部北京化工研究院
蔡建新　原化学工业部中国化工信息中心
陈士元　中国石油化工总公司发展部
陈五平　大连理工大学
戴元法　原化学工业部上海化工研究院
傅积赉　原化学工业部中国化工信息中心
高　榕　原化学工业部沈阳化工研究院
郭寿源　上海市原化工局
贺英侃　原化学工业部北京化工研究院
居滋善　原化学工业部化工司
李仁利　北京医科大学
李宗成　原化学工业部沈阳化工研究院
李祖彭　北京合成纤维厂
林兆安　山西省化工研究所
吕百龄　原化学工业部北京橡胶工业研究设计院
吕允文　清华大学
苏健民　清华大学

汪有明　北京有色金属研究总院
吴东棣　华东理工大学
夏求真　原化学工业部化学肥料工业技术开发中心
萧成基　原化学工业部北京化工研究院
熊尚彬　原化学工业部天津化工研究院
徐昌运　原化学工业部晨光化工研究院
许文思　国家医药管理局上海医药工业研究院，中国工程院院士
尹宗伦　中国食品发酵工业研究所
应圣康　华东理工大学
俞俊棠　华东理工大学
张椿年　国家医药管理局上海医药工业研究院
朱启亨　原化学工业部化学肥料工业技术开发中心
朱惟雄　中国石油化工总公司石油化工科学研究院

Y

油砂 见焦油砂
油脂 见脂肪和脂油
有机玻璃 见甲基丙烯酸系聚合物
有机颜料 见颜料 2. 有机颜料
釉料 见陶瓷颜料
愈创木酚 见烷基酚
愈创树脂 见天然树脂
原电池 见电池
原子发射光谱 见分析方法
原子能 见核能技术
原子吸收光谱 见分析方法
月桂醇 见醇
月桂酸 见高级脂肪酸

Z

杂硼烷 见硼化合物 2. 有机硼化合物
再生胶 见橡胶的回收利用
在役检测 见维修；无损检测
增塑溶胶 见乙烯基聚合物
樟脑 见萜和萜类化合物
镇静剂 见安眠剂、镇静剂
镇咳药 见祛痰、镇咳及有关药物
镇痛、退热、消炎剂 见镇痛药，解热镇痛和抗炎药
止吐药 见胃肠道药物
止泻药 见胃肠道药物
指示剂 见氢离子活度；试剂
制动垫 见摩阻材料
质谱分析 见分析方法
中成药 见中药
中药材 见中药
终止剂 见聚合用助剂
重过磷酸钙 见磷酸、磷酸盐和磷肥
重量分析 见分析方法
朱砂 见颜料 2. 无机颜料
苎麻 见麻
状态方程 见相平衡
浊度和浊度测定法 见分析方法
紫铜 见铜合金
紫外和可见光谱 见分析方法
紫外线吸收剂 见光稳定剂
自增强复合材料 见液晶高分子
阻聚剂 见聚合用助剂
G 酸 见萘衍生物
H 酸 见萘衍生物
J 酸 见萘衍生物
X 射线分析 见分析方法；X射线技术
X 射线衍射 见分析方法；X射线技术
X 射线荧光光谱法 见分析方法

本 卷 撰 稿 人

（以姓氏汉语拼音为序）

陈　涛　中国药科大学中药学院（中药）
陈馥衡　中国农业大学应用化学系（植物生长调节剂）
陈屏刚　华南理工大学（蔗糖）
陈舜胜　上海水产大学（鱼和水产制品）
褚乃林　北京有色金属研究总院（锗和锗化合物）
冯裕庭　原化学工业部职业安全卫生研究院（职业卫生）
郭祀远　华南理工大学（蔗糖）
郭永康　上海航天设备制造总厂（杂环化合物）
何宏贤　中国药科大学中药学院（中药）
胡修慈　河北工业大学（蒸发）
黄凤兴　原化学工业部北京化工研究院（酯化）
黄仕华　南京化工大学（蒸汽）
姜子文　原化学工业部感光化工研究院（增感染料）
蓝利雄　北京化工厂（有机过氧化物和过氧化合物）
李　靖　南开大学元素有机化学研究所（有机金属化合物）
李乔生　中国石油化工总公司上海石油化工研究院（有机异氰酸酯）
李仁利　北京医科大学药学院（组胺和组胺拮抗药）
李中正　南京林业大学（纸浆）
廖　斌　江苏省药品检验所（甾族化合物）
廖清江　中国药科大学药学院（甾族化合物）
刘　华　南开大学元素有机化学研究所（有机金属化合物）
刘卓宝　上海化工职业病防治研究所（职业卫生）
骆肇菟　上海水产大学（鱼和水产制品）
马庆麟　北京红狮涂料公司（脂肪和脂油）
欧育湘　北京理工大学化工与材料学院（炸药，阻燃剂）
潘孝仁　华东理工大学（真空技术）
彭毓秀　南京林业大学（纸）
祁公任　中国药科大学中药学院（中药）
钱家麟　石油大学（北京）（油页岩）
任文堂　北京市劳动保护科学研究所（噪声）
邵美成　北京大学化学系（X射线技术）
沈尧曾　国家专利局（专利）
石秉聪　中国林业科学研究院资源昆虫研究所（紫胶）
石万聪　河北省轻工业厅（增塑剂）
唐赛珍　中国轻工业信息中心（阻透聚合物）

田方田　天津大学石油化工科技开发中心（有机酯）
王自齐　原化学工业部技术监督司（职业卫生）
王剑秋　石油大学（北京）（油页岩）
吴绪礼　北京有色金属研究总院（锗和锗化合物）
夏俭英　石油大学（华东）石油工程系（油田化学剂）
夏润身　核工业北京化工冶金研究院（铀和铀化合物）
冼海生　上海油墨厂（油墨）
肖人卓　南京化工大学化学工程系（质量传递）
谢庆兰　南开大学元素有机化学研究所（有机金属化合物）
谢舜韶　南京化工大学化学工程系（质量传递）
徐静宜　中国化纤总公司（再生纤维素纤维）
徐通明　南京化工大学（蒸汽）
严景锡　原化学工业部感光化工研究院（增感染料）
杨溥臣　天津纺织工学院（中空纤维膜）
杨用娟　中国石油化工总公司上海石油化工研究院（有机异氰酸酯）
姚玉英　天津大学化学工程系（蒸馏）
余国琮　天津大学化学工程研究所（蒸馏）
余贻骥　原轻工总会科学研究院（纸）
郁永章　西安交通大学化学工程学院（制冷技术）
曾　阳　原化学工业部西南化工研究院（脂肪族酰胺）
张国高　武汉同济医科大学（职业卫生）
张力田　华南理工大学（蔗糖）
张明森　原化学工业部北京化工研究院（脂肪族二元胺和多元胺）
张亚初　国家建材局科技教育委员会（云母）
仉文升　北京医科大学药学院
赵福麟　石油大学（华东）石油工程系（油田化学剂）
赵金垣　北京医科大学第三医院（职业卫生）
赵荣义　清华大学热能工程系（增湿和减湿）
赵淑娥　天津染料化学三厂（直接染料）
朱德宝　中国石油化工总公司上海石油化工研究院（有机异氰酸酯）
朱圣光　中国制浆造纸工业研究所（制浆造纸助剂）
竺迺愷　中国科学院生态环境研究中心（致癌化学物质）

本 卷 审 稿 人

参加本卷审稿工作的除编委和特约编审外，还有：

（以姓氏汉语拼音为序）

陈文瑛	冯　霄	姜祥祺	罗益锋	马栩泉
潘永康	戎培康	田　珍	王书玉	吴振球
杨英劣	于永忠	余贻骥	张　式	张有衡
周亭近	朱大有			

包合物 见笼合物和笼合作用
苯酚磺酸 见磺酸
苯酐 见苯二甲酸及其他苯多羧酸
苯磺酸 见磺酸
苯醌 见醌
β-苯乙醇 见苯甲醇和β-苯乙醇
苯乙酸 见苯甲醇和β-苯乙醇；香精和香料
苯乙酮 见酮
比色法 见颜色；分析方法
吡哆醇 见维生素
避孕药 见计划生育药物
苄基氯 见氯代烃
表面硬化 见金属表面处理
冰染染料 见显色染料
丙胺 见胺
丙醇胺 见烷醇胺
丙纶 见聚烯烃纤维
丙炔 见乙炔衍生物
丙烷 见烃
丙烯腈聚合物 见丙烯腈系纤维；苯乙烯系塑料
丙烯酸酯橡胶 见橡胶 2. 合成橡胶
玻璃陶瓷 见微晶玻璃
薄层色谱 见分析方法
不饱和醇 见乙炔衍生物
不饱和聚酯 见聚酯 2. 不饱和聚酯

C

测量仪表 见过程检测和控制
苯碱类药 见平喘药
掺混肥料 见复混肥料
超纯物质 见高纯物质
超级合金 见高温合金
超滤 见膜技术
沉降 见液固分离
赤铜矿 见铜
虫胶 见紫胶
除漆剂 见涂料
传热介质 见热交换技术
垂体激素 见激素
纯碱 见碳酸钠
醇醛缩合 见醛；酮
瓷 见陶瓷 1. 传统陶瓷
磁选 见颗粒技术
粗陶 见陶瓷 1. 传统陶瓷
促排卵药物 见计划生育药物
醋酯纤维和三醋酯纤维 见纤维素醋酸酯
催干剂 见金属皂
催泪剂 见化学战剂

D

单糖 见碳水化合物
蛋氨酸 见氨基酸
氮肥 见肥料；铵化合物；尿素；氰胺类化合物
镝 见放射性药物；超导材料
德银 见铜合金
涤纶 见聚酯纤维
萘衍生物 见荧光增白剂
碘化氢 见碘化合物
碘值 见脂肪和脂油；羧酸
电工陶瓷材料 见陶瓷 2. 精细陶瓷
电化学分析 见分析方法
电泳沉积 见涂装过程
电子探针 见分析方法
电子自旋共振谱 见分析方法
淀粉酶 见酶 2. 工业酶
淀粉酶制剂 见酶 2. 工业酶
丁苯橡胶 见橡胶 2. 合成橡胶
丁二酸 见二元羧酸
丁基橡胶 见橡胶 2. 合成橡胶
丁腈橡胶 见橡胶 2. 合成橡胶
丁酸 见羧酸
丁烷 见烃
铥 见稀土元素
氪 见氦系气体
毒杀芬 见杀虫剂
毒重石 见钡和钡化合物
独居石 见稀土元素；钍和钍化合物
短杆菌酪酞 见抗生素
对氨基苯磺酸 见磺化与硫酸盐化；苯胺及其衍生物

对苯二甲酸　见苯二甲酸及其他苯多羧酸
多粘菌素　见抗生素
多糖　见碳水化合物

E

锇　见铂族金属
蒽　见稠环芳烃
蒽醌染料　见蒽醌及其衍生物；还原染料；分散染料；酸性染料
儿茶酚　见苯二酚
二苯甲酮　见酮
二苯甲烷及三苯甲烷　见染料及染料中间体；阳离子染料及碱性染料
二苯醚　见醚
二芳基胺　见联苯胺和其他联苯系二胺
二甘醇　见乙二醇及缩乙二醇
二甲基甲酰胺　见甲酸及其衍生物；脂肪族酰胺
二氯甲苯　见氯代烃
二糖　见碳水化合物
二性霉素　见抗生素
二氧化硫　见硫化合物
二乙醇胺　见烷醇胺

F

发生炉煤气　见煤的气化
阀门　见管道系统及长输管道
钒钾铀矿　见铀和铀化合物
反应器　见化学反应工程
方铅矿　见铅
芳胺　见苯胺及其衍生物；苯二胺和甲苯二胺；联苯胺和其他联苯系二胺；萘衍生物
钫　见放射性（天然放射性）
防火与灭火　见工厂安全；阻燃剂
防老剂　见光稳定剂；聚合用助剂；抗氧剂和抗臭氧剂；热稳定剂；橡胶配合剂
防衰老药　见记忆增强剂和防衰老药
仿制食品　见非常规食品
放射化学分析　见分析方法
放射免疫测定　见放射性药物
废热回收　见能源
沸石　见分子筛
费-托合成　见合成气化学
吩嗪　见抗氧剂和抗臭氧剂；酸性染料；硫化染料
吩噻嗪　见酸性染料；精神病治疗药物
酚醚　见醚
粉末涂料　见涂料
氟硅酸镁　见氟化合物　1. 无机氟化合物
氟化氢　见氟化合物　1. 无机氟化合物
氟聚合物　见聚四氟乙烯和其他含氟聚合物
氟塑料　见聚四氟乙烯和其他含氟聚合物
浮选　见颗粒技术
复合肥料　见复混肥料
富马酸　见顺丁烯二酸、反丁烯二酸及顺酐
富营养化　见环境污染

G

钙镁磷肥　见磷酸、磷酸盐和磷肥
干冰　见二氧化碳
甘露糖醇　见多元醇
甘露糖醇六硝酸酯　见炸药
甘油酯　见干性油；脂肪和脂油
感光材料　见摄影
刚玉　见磨料；铝化合物　1. 无机铝化合物
钢渣磷肥　见磷酸、磷酸盐和磷肥
高碘酸和高碘酸盐　见碘化合物
高锰酸钾　见锰化合物
高温电池　见电池
工程食品　见非常规食品
工业炉　见燃烧炉；废物焚烧
功能流体　见液压流体
汞合金　见汞
汞齐　见汞
汞齐法　见汞；金和金化合物
共混　见混合；聚合物共混物
共聚物　见聚合物

古马隆-茚树脂　见烃类树脂
谷氨酸　见氨基酸
谷氨酸一钠　见氨基酸
固体废弃物污染及防治　见污染防治
寡糖　见碳水化合物
冠醚　见螯合剂；醚
光电化学　见太阳能
光电化学电池　见太阳能
光卤石　见钾化合物
光敏材料　见敏感材料
光能转换　见太阳能
光声光谱法　见分析方法
光致变色现象　见生色物质
硅树脂　见聚硅氧烷
硅酸盐　见硅化合物　1. 无机硅化合物
硅烷　见硅化合物　2. 有机硅化合物
硅烷醇　见硅化合物　2. 有机硅化合物
硅线石　见耐火材料
硅橡胶　见聚硅氧烷
硅油　见聚硅氧烷
硅砖　见耐火材料
癸酸　见羧酸
过硫酸盐　见无机过氧化物和过氧化合物
过滤　见气固分离；液固分离
过敏介质阻释药　见平喘药
过氧化苯甲酰　见有机过氧化物和过氧化合物
过氧化乙酰　见有机过氧化物和过氧化合物

H

焊条与焊剂　见焊接
航空煤油　见喷气燃料
核磁共振　见分析方法
核反应堆　见核能技术
核黄素　见维生素
褐煤　见煤
红丹　见铅化合物
红霉素　见抗生素
红外光谱　见分析方法
红外检测器　见光电检测材料和器件；红外技术
胡椒醛　见醛
琥珀　见天然树脂
化工陶瓷　见陶瓷　2. 精细陶瓷
化工文献　见信息及检索系统；专利
化工原理　见单元操作；化学工程
化工自动化　见过程检测和控制
化学气相沉积　见气相沉积
化学清洗　见金属表面处理
环丁砜　见砜和环丁砜
环己烷　见烃
环境工程　见大气污染与防治；水污染及防治；污染防治
环境质量标准　见环境管理
环氧化物　见环氧丙烷；环氧乙烷
环氧聚合物　见聚醚；橡胶　2. 合成橡胶
缓释药物　见控释给药系统
缓效肥料　见肥料
换热器　见热交换技术
黄麻　见麻
黄蒽酸　见蒽衍生物
黄铜　见铜合金
黄原胶　见树胶；微生物多糖
磺胺类药　见合成抗菌药物
磺化　见磺化与硫酸盐化
磺烷基化　见磺化与硫酸盐化
混凝土　见水泥和混凝土
活性染料　见反应染料
活性污泥　见水污染及防治；污染防治
火焰光度法　见分析方法
火焰喷射器　见化学战剂
钬　见稀土元素

J

己酸　见羧酸
己烷　见烃
季戊四醇　见多元醇
加氢精制　见石油炼制
加氢裂化　见石油炼制
甲胺　见胺
甲胺磷　见杀虫剂
甲苯二胺　见苯二胺和甲苯二胺

甲酚　见烷基酚
甲酚定　见烷基酚
甲基对硫磷　见杀虫剂
甲基乙炔　见乙炔衍生物
甲基异丁基酮　见酮
甲硫氨酸　见氨基酸
甲烷　见烃
甲酰胺　见脂肪族酰胺
钾肥　见肥料；钾化合物
减湿　见增湿和减湿
碱性染料　见阳离子染料及碱性染料
间氨基苯磺酸　见苯胺及其衍生物
降胆固醇药物　见心血管疾病药物
降糖药　见糖尿病药物
降血脂药物　见心血管疾病药物
酱油　见调味料
胶带　见橡胶制品
胶管　见橡胶制品
胶合板　见木基复合材料
胶乳加工　见橡胶制品——乳胶制品
焦棓酚　见烷基酚
焦炉气　见煤的焦化
焦炭　见煤的焦化
蕉麻纤维　见纤维　1. 天然纤维
搅拌　见混合
解热消炎剂　见镇痛、退热、消炎剂
金刚石　见碳　2. 金刚石
金刚烷　见烃
金属π络合物　见有机金属化合物
金属茂　见有机金属化合物
金属切削　见金属加工
金属热处理　见金属加工
金属陶瓷　见复合材料　2. 非纤维增强复合材料
锦纶　见聚酰胺纤维
浸取　见萃取　1. 固-液萃取
菁染料　见增感染料
腈纶　见丙烯腈系纤维
精馏　见蒸馏
精神兴奋剂　见兴奋剂
精神药物　见精神病治疗药物
精细陶瓷　见陶瓷　2. 精细陶瓷
酒精　见乙醇
酒石酸　见羟基羧酸及其衍生物
聚苯硫醚　见含硫聚合物
聚苯醚　见聚醚
聚苯乙烯　见苯乙烯系塑料
聚丙烯　见聚烯烃
聚丙烯腈　见苯乙烯系塑料；丙烯腈系纤维
聚丙烯纤维　见聚烯烃纤维
聚丁二烯橡胶　见橡胶　2. 合成橡胶
聚对苯二甲酸丁二酯　见聚酯
聚对苯二甲酸乙二酯　见聚酯　1. 饱和聚酯
聚砜树脂　见含硫聚合物
聚环氧丙烷　见聚醚
聚降冰片烯　见聚双环庚烯及相关聚合物
聚硫橡胶　见橡胶　2. 合成橡胶
聚醚橡胶　见橡胶　2. 合成橡胶
聚乙烯　见聚烯烃
军用毒气　见化学战剂
军用化学品　见化学战剂

K

咖啡因　见兴奋剂
卡介苗　见免疫药物
康铜　见镍和镍合金
抗癌药　见抗肿瘤药
抗胆碱能药　见平喘药
抗动脉粥样硬化药物　见心血管疾病药物
抗高血压药物　见心血管疾病药物
抗坏血酸　见维生素
抗焦虑药　见精神病治疗药物
抗精神分裂症药　见精神病治疗药物
抗丝虫病药　见寄生虫感染化疗药物
抗绦虫病药　见寄生虫感染化疗药物
抗心绞痛药物　见心血管疾病药物
抗心率失常药　见心血管疾病药物
抗休克药　见心血管疾病药物
抗血栓药物　见心血管疾病药物
抗忧郁药　见精神病治疗药物；兴奋剂

钪 见稀土元素
苛性钠 见烧碱
颗粒分离 见颗粒技术；矿物分选
氪 见氦系气体
矿棉 见耐火纤维
奎宁 见生物碱

L

拉曼光谱测定法 见分析方法
镧 见稀土元素
铹 见锕系元素和锕系后元素
铑 见铂族金属
雷酸盐 见炸药
镭 见放射性（天然放射性）
类酯 见天然药物；脂肪和脂油
离合器材片 见摩阻材料
离心分离 见液固分离
利福平 见抗生素
联甲苯胺 见联苯胺和其他联苯系二胺
炼焦 见煤的焦化
链霉素 见抗生素
钌 见铂族金属
裂化 见石油炼制
邻氨基苯甲酸 见苯甲酸
磷肥 见磷酸、磷酸盐和磷肥
磷光体 见发光材料；电池；光电检测材料和器件
磷矿 见磷酸、磷酸盐和磷肥
磷酸铵类肥料 见复混肥料；铵化合物；磷酸、磷酸盐和磷肥
硫化汞 见颜料 1. 无机颜料
硫化氢 见硫化合物
硫氰酸盐 见硫化合物
硫酸铵 见肥料；铵化合物
硫酸钾 见钾化合物
硫铁矿 见铁；硫；硫酸和三氧化硫
镥 见稀土元素
氯代酸 见醋酸及其衍生物
氯丁橡胶 见橡胶 2. 合成橡胶
氯化铵 见肥料；铵化合物
氯化钾 见钾化合物
氯化钠 见钠化合物
氯磺化聚乙烯橡胶 见橡胶 2. 合成橡胶
氯霉素 见抗生素
轮胎 见橡胶制品
络合剂 见螯合剂

M

麻黄碱 见平喘药
马来酸 见顺丁烯二酸、反丁烯二酸及顺酐
马氏体 见金属表面处理；钢
吗啡 见镇痛、退热、消炎剂
吗啉 见胺
牻牛儿醇 见萜和萜类化合物
煤气 见煤的焦化；煤的气化
镅 见锕系元素和锕系后元素
钔 见锕系元素和锕系后元素
萘 见多甲基苯
蜜胺 见氰胺类化合物
蜜胺树脂 见氨基树脂与塑料
灭螺药 见寄生虫感染化疗药物
木浆 见纸浆

N

镎 见锕系元素和锕系后元素
氖 见氦系气体
耐火泥 见耐火材料
耐火砖 见耐火材料
萘胺 见萘衍生物
萘啶酸及其他喹诺酮羧酸类 见合成抗菌药物
萘酚 见萘衍生物
萘羧酸 见萘衍生物
萘烷 见萘
β-内酰胺酶抑制剂 见抗生素
β-内酰胺类抗生素 见抗生素
尼龙 见聚酰胺纤维
拟交感神经药 见兴奋剂
粘胶 见人造丝

尿囊素　见尿酸
脲醛树脂　见氨基树脂与塑料
柠檬醛　见香精和香料；萜和萜类化合物
钕　见稀土元素
锘　见锕系元素和锕系后元素

O

偶氮染料　见染料及染料中间体；酸性染料；直接染料

P

哌啶　见吡啶及其衍生物
哌嗪　见胺
硼酐　见硼化合物　1. 无机硼化合物
硼砂　见硼化合物　1. 无机硼化合物
硼烷　见硼化合物　2. 有机硼化合物
膨润土　见陶土和瓷土
皮革染料　见染料的应用和评价
漂白剂　见漂白
钋　见放射性（天然放射性）
钜　见稀土元素
脯氨酸　见氨基酸
镁　见锕系元素和锕系后元素
普通过磷酸钙　见磷酸、磷酸盐和磷肥
镨　见稀土元素

Q

齐格勒-纳塔催化剂　见催化和催化剂；聚烯烃
起爆药　见炸药
气溶胶　见分散和分散体系
气相色谱　见分析方法
汽车尾气净化　见大气污染与防治
汽液平衡　见相平衡
铅白　见颜料　1. 无机颜料
铅中毒和防治　见铅化合物
嵌缝密封料　见密封胶
强心药　见心血管疾病药物
羟胺　见烷醇胺
亲和色谱　见分析方法
青霉素　见抗生素
氢甲酰化　见羰基合成
氢醌　见苯二酚
氢溴酸　见溴化合物
氢氧化钠　见烧碱
清漆　见涂料　1. 综述
氰亚铁酸盐　见铁化合物
球蛋白　见血液　2. 血液分离
驱避剂　见杀虫剂
去甲肾上腺素　见神经调节剂
炔醇　见醇
炔属二醇　见醇

R

燃料电池　见电池
热分析　见分析方法
热敏材料　见敏感材料
热塑性弹性体　见橡胶　2. 合成橡胶
热污染　见环境污染
人造宝石　见人工晶体
人造丝　见再生纤维素纤维
人造血管　见人工器官与体内植入器件
壬二酸　见二元羧酸
容量分析　见分析方法
容器　见包装器材；压力容器
溶剂抽提　见萃取　2. 液-液萃取；石油炼制
乳化和乳化剂　见乳状液
乳腈　见氰醇
乳酸　见羟基羧酸及其衍生物

S

三苯甲烷染料　见阳离子染料及碱性染料
三嗪烷　见甲醛
1,3,5-三甲苯　见多甲基苯
三聚氰胺　见氰胺类化合物
三聚氰酸　见氰尿酸和异氰尿酸
三聚乙醛　见乙醛
三氯甲苯　见氯代烃
三羟甲基丙烷　见多元醇
三羟甲基乙烷　见多元醇
三乙醇胺　见烷醇胺
扫描电子显微镜　见分析方法
色氨酸　见氨基酸
杀螟松　见杀虫剂
晒蓝图　见印刷方法
山梨醇　见醇
肾上腺皮质激素　见激素

渗氮　见金属表面处理；金属涂层
渗铝　见金属表面处理；金属涂层
渗碳　见金属表面处理；金属涂层
渗析　见膜技术
升压药　见心血管疾病药物
生物降解聚合物　见塑料（可环境降解）
生育酚　见维生素
十二烷酸　见高级脂肪酸
十六烷值　见柴油
石灰氮　见钙化合物
石蜡　见石油炼制
石墨　见碳　3. 石墨
石英　见二氧化硅
石油树脂　见烃类树脂
食品杀菌　见消毒剂和防腐剂
铈和铈化合物　见稀土元素
水玻璃　见硅化合物　1. 无机硅化合物
水铝石　见铝化合物　1. 无机铝化合物
水压试验　见压力容器
顺酐　见顺丁烯二酸、反丁烯二酸及顺酐
四聚乙醛　见乙醛
四氯乙烷　见氯代烃
松香及其衍生物　见萜和萜类化合物
松香酸　见萜和萜类化合物
松脂制品　见萜和萜类化合物
苏合香脂　见天然树脂
酸洗　见金属表面处理
蒜糖醇　见醇

T

肽　见生物多聚体
钛铁矿　见钛
碳酸氢铵　见肥料；铵化合物；合成氨
碳一化学　见合成气化学
铽　见稀土元素
调节剂　见聚合用助剂
调节器　见过程控制仪表
萜烯树脂　见烃类树脂
桐油　见干性油
铜镍锌合金　见铜合金
头孢菌素　见抗生素
透射电子显微镜　见分析方法
涂层技术　见金属涂层；薄膜沉积技术
涂料印花　见染料的应用和评价
吐氏酸　见萘衍生物
脱氟磷肥　见磷酸、磷酸盐和磷肥
脱氢　见加氢和脱氢

W

烷基金属　见有机金属化合物
微量营养元素肥料　见肥料
维纶　见聚乙烯醇纤维
味精　见氨基酸；调味料
稳定性同位素　见同位素
乌头酸　见柠檬酸
污染物排放标准　见环境管理
无电镀　见化学镀
无机耐火纤维　见耐火纤维
无机颜料　见颜料　1. 无机颜料
戊胺　见胺
戊二酸　见二元羧酸
戊烷　见烃

X

吸气剂　见真空技术
烯丙基氯　见烯丙基化合物
稀有气体　见氦系气体
洗涤剂　见表面活性剂和洗涤剂
纤维板　见木基复合材料
氙　见氦系气体
氙化合物　见氦系元素化合物
香茅醛　见萜和萜类化合物；香精和香料
香叶醇　见萜和萜类化合物
硝基呋喃　见合成抗菌药物
硝基甲苯　见硝基芳烃
硝酸胺　见铵化合物；肥料
硝酸磷肥　见复混肥料
泻药　见胃肠道药物
辛二酸　见二元羧酸
辛酸　见高级脂肪酸
辛烷值　见汽油
锌白铜　见铜合金

新戊酸 见羧酸
信号烟雾 见化学战剂
性激素 见激素
溴化氢 见溴化合物
蓄电池 见电池
旋风分离器 见气固分离
血管扩张药 见心血管疾病药物
血吸虫感染化疗药物 见寄生虫感染化疗药物
血纤维蛋白原 见血液 2. 血液分离
熏蒸剂 见农药；杀虫剂

Y

压敏材料 见敏感材料
亚硫酸盐 见硫化合物
亚氯酸盐 见氯的含氧酸及其盐
亚麻 见麻
亚麻布 见纤维 1. 天然纤维
亚麻油 见干性油；脂肪和脂油
亚油酸和亚麻酸 见高级脂肪酸
氩 见氦系气体
盐酸 见氯化氢
氧氯化 见氯乙烯和多氯乙烯；氯化
药物剂型和制备 见药物
页岩油 见油页岩
液体肥料 见肥料；合成氨
液相色谱 见分析方法
铱 见铂族金属
胰蛋白酶 见酶 4. 药用酶
胰岛素 见糖尿病药物
遗传工程 见基因工程
乙苯 见二甲苯和乙苯
乙丙橡胶 见橡胶 2. 合成橡胶
乙醇胺 见烷醇胺
乙醇酸 见羟基羧酸
乙二醛 见二醛；乙二醇及缩乙二醇
乙腈 见腈
乙硫醇 见硫醇
乙炔化 见乙炔
乙酸 见醋酸
乙酸苄酯 见有机酯
乙酸丁酯 见有机酯
乙酸甘油酯 见甘油
乙酸甲酯 见醋酸及其衍生物；有机酯
乙酸戊酯 见有机酯
乙烷 见烃
乙烯基苯 见苯乙烯及其衍生物
乙烯醚 见醚
乙酰胺 见脂肪族酰胺
N-乙酰苯胺 见苯胺及其衍生物
乙酰胆碱 见胆碱
乙酰氟 见氟化合物 2. 有机氟化合物
乙酰氯 见醋酸及其衍生物
乙酰乙酸及其酯 见烯酮及其衍生物
钇 见稀土元素
异丙醇胺 见烷醇胺
异丁烯醛 见丙烯醛及其衍生物
异佛尔酮 见酮
异喹啉 见喹啉和异喹啉
异氰脲化合物 见氰尿酸和异氰尿酸
异戊橡胶 见橡胶 2. 合成橡胶
异亚丙基丙酮 见酮
镱 见稀土元素
引发剂 见聚合用助剂
茚 见煤焦油及其产品
萤石 见氟化合物 1. 无机氟化合物
硬脂酸 见高级脂肪酸

凡　例

1. 条目分主词条和参见条。按条目标题汉语拼音字母顺序排列。同音时，按四声（阴平ˉ、阳平ˊ、上声ˇ、去声ˋ）顺序排列；音调相同时，按笔画顺序排列；笔画相同时，按起笔笔形一（横）、丨（竖）、丿（撇）、丶（点）、乛（折，包括亅、乁、乚、㇀等）顺序排列。首字相同时，按第二字，余类推。

2. 主词条由条目标题（上标汉语拼音并附常用英文名称）、目录、释文和文献组成。有下列情况之一者，设立参见条：(1) 其内容已在主词条中作了较详细阐述，但读者需要经常寻检者。例如“碳酸氢铵”已在主词条“铵化合物”中作了全面、详细的阐述，但鉴于碳酸氢铵是中国一个常用的肥料品种，读者检索频率较高，故另设“碳酸氢铵”参见条。(2) 同一产品、名词术语或概念的其他称谓。如“乙醇”列为主词条，“酒精”列为参见条。

3. 当主词条所述内容涉及其他条目内容并需其他条目释文补充时，采用文内“参见”方式。所参见的条目标题用楷体字排印，用圆括号加“见”或“另见”标出。

例如：金属离子与生物大分子生成的螯合物起着重要作用（见配位化合物）。

4. 本书采用中华人民共和国法定计量单位。表达量值时，图、表、公式及正文叙述中一律采用单位的国际符号。括号内的数据系原引用的非法定计量单位的量值，某些原引的非法定计量单位的图未换算，仅在图注中给出了换算系数。

5. 文献分参考文献和基本参考文献。参考文献指明释文引述的论点、方法、数据、图、表等的出处和根据，并可指引读者进一步查阅详细资料，用加方括号的阿拉伯数字顺序编号，与正文内容相呼应；基本参考文献为涉及主题的综合性基本文献，不与正文内容呼应，用不加括号的阿拉伯数字表示。

6. 作为主词条名称的化合物以及在释文中出现的该化合物的重要衍生物均用方括号注出 CAS 登录号，以便于用 CA 检索。

染料条目涉及染料名称时注出染料索引号 CI，用圆括号标出。

例如：硫化橙 I（CI 53050）[1326-49-4]

7. 化合物命名采用中国化学会 1980 年公布的《无机化学命名原则》和《有机化学命名原则》。其他专业名词术语按国家标准。没有国家标准的按行业标准称谓，力求全书统一。

用于构成十进倍数和分数单位的词头

词头符号	词头名称	所表示的因数	词头符号	词头名称	所表示的因数
E	艾［可萨］	10^{18}	d	分	10^{-1}
P	拍［它］	10^{15}	c	厘	10^{-2}
T	太［拉］	10^{12}	m	毫	10^{-3}
G	吉［咖］	10^{9}	μ	微	10^{-6}
M	兆	10^{6}	n	纳［诺］	10^{-9}
k	千	10^{3}	p	皮［可］	10^{-12}
h	百	10^{2}	f	飞［母托］	10^{-15}
da	十	10^{1}	a	阿［托］	10^{-18}

常见非法定计量单位和换算系数

单位名称	符号	换成法定计量单位的换算系数	备注
长度			
英寸	in	0.025 4 m	
英尺	ft	0.304 8 m	12 in
英里	mile	1 609.344 m	1.609 km
密耳	(mil)	25.4×10^{-6} m	10^{-3} in
埃	Å	10^{-10} m	0.1 nm
面积			
平方英寸	in^2	$6.451\ 6\times10^{-4}$ m^2	
平方英尺	ft^2	0.092 903 m^2	144 in^2
平方英里	$mile^2$	$2.589\ 99\times10^{6}$ m^2	2.590 km^2
体积			
立方英寸	in^3	$1.638\ 71\times10^{-5}$ m^3	
立方英尺	ft^3	0.028 316 8 m^3	1 728 in^3
英加仑	UK gal	4.546 09 dm^3	
美加仑	US gal	3.785 41 dm^3	
石油桶	bbl	158.987 dm^3	42 US gal
温度			
华氏度	°F	$x\ °F=\frac{5}{9}(x-32)\ ℃$	
质量、重量			
磅	lb	0.453 592 37 kg	
短吨		907.185 kg	2 000 lb
长吨		1 016.05 kg	2 240 lb
线密度			
旦尼尔，旦	(den)	1/9 tex	1 tex=1 g/km
力、重力			
达因	dyn	10^{-5} N	1 g·cm/s^2

续表

单位名称	符号	换成法定计量单位的换算系数	备注
千克力	kgf，kp	9.806 65 N	
磅达	pdl	0.138 255 N	1 lb·ft/s²
磅力	lbf	4.448 22 N	32.174 0 pdl
压力、应力			
达因每平方厘米	dyn/cm²	0.1 Pa	
巴	bar	10^5 Pa	10^6 dyn/cm²
千克力每平方厘米	kgf/cm²，kp/cm²	98.066 5 kPa	又称工程大气压 at
磅力每平方英寸	lbf/in² (psi)	6 894.76 Pa	144 lbf/ft²
工程大气压	at	98 066.5 Pa	1 kgf/cm²，1 kp/cm²
标准大气压	atm	101 325 Pa	760 mmHg
毫米汞柱	mmHg	133.322 Pa	1 Torr（在0℃）
毫米水柱	mmH_2O	9.806 65 Pa	1 kgf/m²，1 kp/m²
托	Torr	133.322 Pa	
表面张力			
达因每厘米	dyn/cm	10^{-3} N/m	10^{-3} J/m²
尔格每平方厘米	erg/cm²	10^{-3} N/m	10^{-3} J/m²
动力粘度			
泊	P	10^{-1} Pa·s	
厘泊	cP	10^{-3} Pa·s	1 mPa·s
运动粘度			
斯托克斯	St	10^{-4} m²/s	1 cm²/s
厘斯	cSt	10^{-6} m²/s	1 mm²/s
功、能、热			
尔格	erg	10^{-7} J	1 dyn·cm
千克力米	kgf·m，kp·m	9.806 65 J	
国际蒸汽表卡	cal，cal_{IT}	4.186 8 J	
热化学卡	cal_{th}	4.184 0 J	
英热单位	Btu，Btu_{IT}	1 055.06 J	
热化学英热单位	Btu_{th}	1 054.35 J	
功率			
尔格每秒	erg/s	10^{-7} W	1 dyn·cm/s
千克力米每秒	kgf·m/s	9.806 65 W	
英马力	hp	745.700 W	
千卡每小时	kcal/h	1.163 W	
米制马力		735.499 W	75 kgf·m/s
电工马力		746 W	
其他			
伦琴 (röntgen)	R	2.58×10^{-4} C/kg	照射量
拉德 (rad)	rad，rd	10 mGy	吸收剂量
雷姆 (rem)	rem	10 mSv	剂量当量
居里 (curie)	Ci	37 GBq	放射性活度
德拜 (debye)	D	$3.335\ 64\times10^{-30}$ C·m	电偶极矩
麦克斯韦 (maxwell)	Mx	10^{-8} Wb	磁通量

续表

单位名称	符号	换成法定计量单位的换算系数	备注
高斯 (gauss)	G, Gs	10^{-4} T	磁通密度
奥斯特 (oersted)	Oe	79.577 5 A/m	磁场强度
吉伯 (gilbert)	Gb	0.795 775 A	磁通势
尼特 (nit)	nt	1 cd/m^2	光亮度
辐透 (phot)	ph	10^4 lx	光照度

常见缩略语

ABS	acrylonitrile-butadiene-styrene 丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物
ACS	American Chemical Society 美国化学学会
Alk	alkyl 烷基
ANSI	American National Standard Institute 美国国家标准学会
APHA	American Public Health Association 美国公共卫生协会
aq	aqueous 水溶液
Ar	aryl 芳基
ASTM	American Society for Testing and Materials 美国材料和试验学会
Bé	Baume 波美度
BOD	biochemical (biological) oxygen demand 生化需氧量
BS	British Standard 英国标准
Bu	butyl 丁基
CA	Chemical Abstracts 化学文摘
CI	Colour Index 染料索引
cis-	顺 (式)
COD	chemical oxygen demand 化学需氧量
d-	dextro-; dextrorotatory 右旋 (的)
DIN	Deutsche Industrie-Norm (Federal Republic of Germany) 德国工业标准 (联邦德国)
dl-; DL-	racemic 外消旋的
EDTA	ethylene diamine tetraacetic acid 乙二胺四乙酸
EPR	electron paramagnetic resonance 电子顺磁共振
ESR	electron-spin resonance 电子自旋共振
Et	ethyl 乙基
FAO	Food and Agriculture Organization (United Nations) 联合国粮农组织
FDA	Food and Drug Administration 食品和药物管理局 (美国)
GLC	gas-liquid chromatography 气-液色谱
GPC	gel-permeation chromatography 凝胶渗透色谱
i-	iso- 异
ICT	International Critical Table 国际标准数据表
IR	infrared spectroscopy 红外 (线) 光谱
ISO	International Organization for Standardization 国际标准化组织
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry 国际纯粹与应用化学联合会

JIS	Japanese Industrial Standard 日本工业标准
Kirk-Othmer	Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, John Wiley & Sons, Inc., New York-Chichester-Brisbane-Toronto Kirk-Othmer 化学工艺大全
l-	levo-, levorotatory 左旋（的）
LC_{50}	concentration lethal to 50% of the animals tested（试验动物）半数致死浓度
LD	lethal dose 致死剂量
LD_{50}	dose lethal to 50% of the animals tested（试验动物）半数致死量
m-	meta- 间（位）
max	maximum 最大
Me	methyl 甲基
MIC	minimum inhibiting concentration 最小抑制浓度
min	minimum 最小
MLD	minimum lethal dose 最小致死量
MS	mass spectrum 质谱
N	normal concentration 当量浓度
N-	表示与氮原子连接
n-	normal 正
NMR	nuclear magnetic resonance 核磁共振
O-	表示与氧原子连接
o-	ortho- 邻位
OPEC	Organization of Petroleum Exporting Countries 欧佩克（石油输出国组织）
OSHA	Occupational Safety and Health Administration 劳工部职业安全卫生管理局（美国）
O/W	oil in water 水包油
p-	para- 对位
Ph	phenyl 苯基
PMR	proton mangnetic resonance 质子核磁共振
Pr	propyl 丙基
R	一价烃基
S-	表示与硫原子连接
sec-	secondary 仲
sym-	symmetric(al) 对称的，均
t-, *tert-*	tertiary 叔
TLG	thin layer chromatography 薄层色谱
TLV	threshold limit values 阈极限值，允许浓度
trans-	反式
Ullmann	Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th ed., VCH Verlagsgesellschaft Ullmann 工业化学大全
UV	ultroviolet 紫外
WHO	World Health Organization (United Nations) 联合国世界卫生组织
W/O	water in oil 油包水

专利文献中的国家、地区和组织缩写

AT	Austria	奥地利
AU	Australia	澳大利亚
BE	Belgium	比利时
BG	Bulgaria	保加利亚
BR	Brazil	巴西
CA	Canada	加拿大
CH	Switzerland	瑞士
CN	China①	中国
CS	Czechoslovakia	前捷克斯洛伐克
DD	German Democratic Republic	前德意志民主共和国
DE	Federal Republic of Germany (and Germany Before 1949)②	前德意志联邦共和国（以及1949年前的德国）
DK	Denmark	丹麦
EP	European Patent Office②	欧洲专利组织
ES	Spain	西班牙
FI	Finland	芬兰
FR	France	法国
GB	United Kingdom	英国
GR	Greece	希腊
HU	Hungary	匈牙利
ID	Indonesia	印度尼西亚
IL	Israel	以色列
IN	India	印度
IT	Italy	意大利
JP	Japan③	日本
LU	Luxembourg	卢森堡
NL	Netherlands②	荷兰
NO	Norway	挪威
NZ	New Zealand	新西兰
PL	Poland	波兰
PT	Portugal	葡萄牙
RO	Romania	罗马尼亚
SE	Sweden	瑞典
SU	Soviet Union	前苏联
US	United States of America	美国
WO	World Intellectual Property Organization	世界知识产权组织
YU	Yugoslavia	南斯拉夫
ZA	South Africa	南非

① 中国发明和专利分为发明专利、实用新型专利和外观设计专利三种，其表示方法分别为CN-ZL（专利申请授权），CN-GK（专利申请公开），CN-SD（专利申请审定）和CN-GG（专利申请公告）。

② 欧洲、德国和荷兰专利的表示方法分别为：EP（专利），EP-A（申请）；DE（专利），DE-OS（公开），DE-AS（展出）；NL（专利），NL-A（申请）。

③ 西文中出现的日本专利的表示方法为：JP（特許公報）；JP-Kokai（公開特許公報）。

目　　录

主 词 条

Y

油墨 …… 1
油田化学剂 …… 17
油页岩 …… 63
铀和铀化合物 …… 81
有机过氧化物和过氧化合物 …… 119
有机金属化合物 …… 151
有机异氰酸酯 …… 197
有机酯 …… 229
鱼和水产制品 …… 251
云母 …… 267

Z

杂环化合物 …… 285
甾族化合物 …… 303
再生纤维素纤维 …… 335
噪声 …… 349
增感染料 …… 375
增湿和减湿 …… 387
增塑剂 …… 397
炸药 …… 461
锗和锗化合物 …… 509
蔗糖 …… 519
真空技术 …… 543
镇痛药，解热镇痛和抗炎药 …… 553
蒸发 …… 595
蒸馏 …… 623
蒸汽 …… 661
脂肪和脂油 …… 681
脂肪族二元胺和多元胺 …… 701
脂肪族酰胺 …… 715
职业卫生 …… 741
直接染料 …… 755
植物生长调节剂 …… 769
纸 …… 797
纸浆 …… 815
酯化 …… 843
制浆造纸助剂 …… 859
制冷技术 …… 897
质量传递 …… 915
致癌化学物质 …… 929
中空纤维膜 …… 937
中药 …… 953
专利 …… 975
紫胶 …… 999
阻燃剂 …… 1009
阻透聚合物 …… 1083
组胺和组胺拮抗药 …… 1115
X射线技术 …… 1147

1～18卷总目录

主 词 条

第 1 卷

A

锕系元素和锕系后元素 …… 1
安眠药、镇静药 …… 23
氨基苯酚 …… 35
氨基磺酸和氨基磺酸盐 …… 45
氨基树脂与塑料 …… 57
氨基酸 …… 73
铵化合物 …… 105
胺 …… 121
胺化 …… 147
螯合剂 …… 171

B

版权 …… 187
半导体 …… 193
包装器材 …… 263
钡和钡化合物 …… 273
焙烤食品 …… 293
苯 …… 305
苯胺及其衍生物 …… 327
苯二胺和甲苯二胺 …… 339
苯二酚 …… 351
苯二甲酸及其他苯多羧酸 …… 369
苯二甲酸酯 …… 417
苯酚 …… 435
苯甲醇和 β-苯乙醇 …… 447
苯甲醛 …… 457
苯甲酸 …… 467
苯乙烯及其衍生物 …… 479
苯乙烯系塑料 …… 497
泵 …… 547
吡啶及其衍生物 …… 577
吡咯及其衍生物 …… 599
吡唑、吡唑啉和吡唑啉酮 …… 613
铋和铋合金 …… 625
铋化合物 …… 633
蓖麻油 …… 649
表面分析 …… 659
表面活性剂和洗涤剂 …… 687
丙醇 …… 733
丙二酸及其衍生物 …… 745
丙醛 …… 761
丙酸 …… 767
丙酮 …… 775
丙烯 …… 787
丙烯腈 …… 805
丙烯腈系纤维 …… 821
丙烯醛及其衍生物 …… 843
丙烯酸及其衍生物 …… 857
丙烯酸系聚合物 …… 871
丙烯酰胺 …… 889
丙烯酰胺聚合物 …… 895

第 2 卷

玻璃 …… 1
玻璃层压材料 …… 45
玻璃态金属 …… 51
铂族金属 …… 65
铂族金属化合物 …… 83
薄膜沉积技术 …… 105

钚和钚化合物 …… 129

C

材料可靠性 …… 147
蚕丝 …… 183
草酸 …… 193
层压和增强塑料 …… 213
茶 …… 225
柴油 …… 247
产品标准化 …… 257
产品责任 …… 277
厂址选择 …… 287
超导材料 …… 295
超临界流体 …… 325
超声 …… 341
超细粉末 …… 361
称重和配料 …… 373
重氮化合物 …… 393
稠环芳烃 …… 405
臭氧 …… 421
除草剂 …… 439
传递过程 …… 521
醇 …… 535
醇燃料 …… 559
醇酸树脂 …… 585
磁带 …… 599
磁盘 …… 611
磁性材料 1. 综论 …… 627
磁性材料 2. 薄膜磁性材料 …… 637
磁性材料 3. 非晶态磁性材料 …… 651
磁性材料 4. 块状磁性材料 …… 661
醋 …… 693
醋酐 …… 701
醋酸及其衍生物 …… 713
醋酸乙烯 …… 747
催化和催化剂 …… 761
萃取 1. 固-液萃取 …… 793
萃取 2. 液-液萃取 …… 807

D

大气污染与防治 …… 833
单元操作 …… 869
胆碱 …… 877
胆碱酯酶抑制剂 …… 883
蛋白质 …… 889
蛋和蛋制品 …… 929
氮 …… 941
氮化物 …… 951

第 3 卷

刀具材料 …… 1
氘和氚 …… 19
导电聚合物 …… 41
等离子体技术 …… 71
地热能 …… 83
碲和碲化合物 …… 101
碘 …… 113
碘化合物 …… 119
电池 …… 133
电镀 …… 237
电发光材料及器件 …… 271
电化学生产过程 …… 295
电解机械加工 …… 345
电绝缘 …… 355
电连接器 …… 393
电炉 …… 407
电渗析 …… 429
电石 …… 439
电线电缆被覆层 …… 447
电子化工材料 …… 465
电子陶瓷材料 …… 515
淀粉和淀粉制品 …… 527
丁醇 …… 543
丁二醇类 …… 555
丁二烯 …… 573
γ-丁内酯 …… 591
丁醛 …… 599
丁烯 …… 621
丁烯醛 …… 647
丁烯酸 …… 657

豆和豆制品 …… 665
毒理学 …… 699
多甲基苯 …… 729
多肽 …… 741
多元醇 …… 759
多元酚 …… 779
多组分纤维 …… 789

E

噁唑类化合物 …… 805
蒽醌及其衍生物 …… 825
二甲苯和乙苯 …… 881
二甲苯聚合物 …… 901
二聚酸 …… 911
二硫化碳 …… 921
二醛 …… 933
二氧化硅 …… 941
二氧化碳 …… 1009
二元醇 …… 1021
二元羧酸 …… 1037

F

发电 …… 1069

第 4 卷

发光材料 …… 1
发酵 …… 41
法化学 …… 61
钒和钒合金 …… 73
钒化合物 …… 81
反渗透 …… 93
反应染料 …… 111
芳烃馏分加工 …… 135
芳香族聚酰胺纤维 …… 151
防冻液和除冰液 …… 195
防水剂和抗油/水剂 …… 207
仿革材料 …… 221
纺织品 …… 235
放射防护剂 …… 273
放射性（天然放射性） …… 287
放射性示踪物 …… 305
放射性药物 …… 313
非常规食品 …… 319
非织造布 …… 345
肥料 …… 383
肥皂 …… 447
废物焚烧 …… 463
分散和分散体系 …… 481
分散剂 …… 493
分散染料 …… 511
分析方法 …… 561
分子筛 …… 803
酚醛树脂 …… 845
酚醛纤维 …… 861
粉末冶金 …… 871
粉碎 …… 901
砜和环丁砜 …… 935
缝合线 …… 945
呋喃及其衍生物 …… 955
弗里德尔-克拉夫茨反应 …… 981
氟 …… 1013

第 5 卷

氟化合物 1. 无机氟化合物 …… 1
氟化合物 2. 有机氟化合物 …… 91
辐射交联 …… 181
腐蚀和防腐蚀 …… 195
复合材料 1. 纤维增强复合材料 …… 219
复合材料 2. 非纤维增强复合材料 …… 245
复混肥料 …… 261
复印 …… 289

G

钙和钙合金 …… 329
钙化合物 …… 339

干扰素 …… 355
干洗和湿洗 …… 381
干性油 …… 391
干燥 …… 405
干燥剂 …… 435
甘油 …… 457
感光性高分子 …… 471
钢 …… 511
高纯物质 …… 591
高级烯烃 …… 603
高级脂肪醇 …… 623
高级脂肪酸 …… 643
高温合金 …… 675
高温结构陶瓷 …… 715
高压技术 …… 735
锆和锆合金 …… 763
锆化合物 …… 777
格利雅反应 …… 789
隔热 …… 807
镉和镉合金 …… 815
镉化合物 …… 825
铬和铬合金 …… 849
铬化合物 …… 857
工厂安全 …… 881
工厂布置 …… 897
工程塑料 …… 911
工业防霉剂 …… 929
工业溶剂 …… 959

第 6 卷

功能性色素 …… 1
汞 …… 67
汞化合物 …… 77
钴和钴合金 …… 93
钴化合物 …… 103
固氮 …… 113
胍和胍基化合物 …… 127
管道系统及长输管道 …… 145
光导纤维及其制品 …… 187
光电检测材料和器件 …… 207
光化学技术 …… 235
光盘 …… 249
光气和双光气 …… 265
光稳定剂 …… 279
光学活性药物 …… 301
硅 …… 323
硅化合物 1. 无机硅化合物 …… 345
硅化合物 2. 有机硅化合物 …… 363
硅藻土 …… 417
过程成分分析和物性检测 …… 427
过程检测和控制 …… 455
过程节能 …… 483
过程控制系统 …… 535
过程控制仪表 …… 567
过程模拟与设计 …… 605
过程热力学分析 …… 619
过程研究和开发 …… 631
过氧化氢 …… 641

H

铪和铪化合物 …… 661
海水淡化 …… 671
海洋原料 …… 691
氦系气体 …… 707
氦系元素化合物 …… 731
含硫聚合物 …… 741
焊接 …… 793
合成氨 …… 819
合成浆 …… 913
合成抗菌药物 …… 927
合成毛皮 …… 973
合成气化学 …… 981

第 7 卷

核能技术 …… 1
痕量与残留物分析 …… 49

红外技术 …… 77
滑石 …… 103
化工单元控制 …… 109
化工基础数据 …… 173
化工计算 …… 217
化工热力学 …… 229
化工系统工程 …… 249
化学镀 …… 265
化学发光 …… 281
化学反应工程 …… 303
化学工程 …… 333
化学灌浆材料 …… 345
化学战剂 …… 353
化妆品 …… 373
还原染料 …… 393
环己醇和环己酮 …… 413
环境管理 …… 431
环境监测和分析 …… 447
环境污染 …… 475
环烷酸 …… 491
环戊二烯和双环戊二烯 …… 493
环辛二烯和环十二碳三烯 …… 503
环氧丙烷 …… 513
环氧化 …… 535
环氧氯丙烷 …… 551
环氧树脂 …… 567
环氧乙烷 …… 595
缓蚀剂 …… 615
黄原酸盐 …… 637
磺化与硫酸盐化 …… 645
磺酸 …… 671
混合 …… 681
火柴 …… 707

J

基因工程 …… 713
激素 …… 757
集成电路 …… 821
己二酸 …… 853
己内酰胺 …… 877
计划技术 …… 895
计划生育药物 …… 907
计算机辅助管理 …… 941
计算机辅助设计 …… 953
计算机技术 …… 973

第 8 卷

计算机控制系统 …… 1
计算机软件 …… 19
记忆增强剂和防衰老药 …… 37
技术服务 …… 45
技术经济评价 …… 51
技术预测 …… 63
季铵化合物 …… 69
寄生虫感染化疗药物 …… 83
加氢和脱氢 …… 111
镓和镓化合物 …… 121
甲苯 …… 135
甲醇 …… 153
甲基丙烯酸及其衍生物 …… 171
甲基丙烯酸系聚合物 …… 191
甲基叔丁基醚 …… 213
甲醛 …… 223
甲酸及其衍生物 …… 251
甲乙酮 …… 271
甲状腺和抗甲状腺制剂 …… 283
钾 …… 297
钾化合物 …… 303
建筑防水材料 …… 327
交联剂和固化剂 …… 353
胶 …… 385
胶粘剂 …… 391
胶乳 …… 417
胶乳配合 …… 451
胶体 …… 483
焦油砂 …… 495
酵母 …… 507
结晶 …… 531
金和金化合物 …… 561

金属表面处理 …… 581
金属基层压板材料 …… 611
金属加工 …… 623
金属涂层 …… 647
金属纤维 …… 679
金属阳极 …… 695
金属有机聚合物 …… 703
金属皂 …… 727
腈 …… 737
精神病治疗药物 …… 781
精细化学品 …… 817
肼及其衍生物 …… 839
静电复印 …… 861
聚氨酯 …… 897
聚醋酸乙烯 …… 921
聚电解质 …… 931
聚硅氧烷 …… 943

第 9 卷

聚合机理和方法 …… 1
聚合物 …… 23
聚合物测试 …… 55
聚合物共混物 …… 71
聚合用助剂 …… 95
聚甲醛树脂 …… 105
聚氯乙烯 …… 117
聚醚 …… 145
聚双环庚烯及相关聚合物 …… 199
聚四氟乙烯和其他含氟聚合物 …… 213
聚碳酸酯 …… 283
聚烯烃 …… 309
聚烯烃纤维 …… 393
聚酰胺 …… 407
聚酰胺纤维 …… 455
聚酰亚胺和其他芳杂环聚合物 …… 475
聚乙烯醇 …… 517
聚乙烯醇缩醛 …… 529
聚乙烯醇纤维 …… 545
聚酯 1. 饱和聚酯 …… 561
聚酯 2. 不饱和聚酯 …… 571
聚酯纤维 …… 585
决策技术 …… 597

K

咖啡 …… 611
抗病毒药物 …… 623
抗癫痫药 …… 655
抗静电剂 …… 667
抗生素 …… 691
抗氧剂和抗臭氧剂 …… 835
抗原虫药物 …… 865
抗真菌药和抗立克次氏体药 …… 893
抗肿瘤药 …… 903
颗粒技术 …… 939
空间化学 …… 965

第 10 卷

空气调节 …… 1
控释给药系统 …… 13
口腔卫生用品 …… 23
矿物分选 …… 29
矿物质营养素 …… 57
喹啉和异喹啉 …… 139
醌 …… 155
扩散分离 …… 169

L

蜡和蜡制品 …… 195
铼和铼化合物 …… 213
离子交换和离子交换树脂 …… 223
离子交联聚合物 …… 239
离子选择电极 …… 269
离子注入 …… 279
锂和锂化合物 …… 303
利尿药 …… 321
沥青 …… 351

联苯胺和其他联苯系二胺 …… 367
联苯和联三苯 …… 381
量纲分析 …… 389
量热法 …… 403
磷 …… 421
磷化合物 1. 无机磷化合物 …… 431
磷化合物 2. 有机磷化合物 …… 459
磷酸、磷酸盐和磷肥 …… 527
流变现象 …… 617
流量检测 …… 641
流态化 …… 661
流体力学 …… 699
硫 …… 719
硫醇 …… 739
硫代硫酸盐 …… 747
硫化合物 …… 757
硫化染料 …… 779
硫回收 …… 795
硫酸和三氧化硫 …… 815
笼合物和笼合作用 …… 855
铝 …… 869
铝合金 …… 891
铝化合物 1. 无机铝化合物 …… 937
铝化合物 2. 有机铝化合物 …… 971
氯 …… 983
氯苯和多氯苯 …… 1019
氯代醇 …… 1025

第 11 卷

氯代烃 …… 1
氯的含氧酸及其盐 …… 83
氯丁二烯 …… 131
氯酚 …… 151
氯化 …… 157
氯化氢和盐酸 …… 175
氯化石蜡 …… 189
氯磺化 …… 207
氯磺酸及其衍生物 …… 217
氯甲酸酯 …… 225
氯乙烯和多氯乙烯 …… 233
卵磷脂 …… 271
轮胎帘子线 …… 279

M

麻 …… 293
麻醉剂 …… 305
媒染染料 …… 329
煤 …… 349
煤的焦化 …… 373
煤的气化 …… 391
煤的液化 …… 415
煤焦油及其产品 …… 433
煤油 …… 465
酶 1. 综论 …… 471
酶 2. 工业酶 …… 477
酶 3. 固定化酶 …… 495
酶 4. 药用酶 …… 527
镁 …… 537
镁合金 …… 555
镁化合物 …… 563
锰和锰合金 …… 585
锰化合物 …… 605
醚 …… 629
咪唑及其衍生物 …… 679
密封件 …… 697
密封胶 …… 715
棉 …… 733
免疫药物 …… 741
灭火剂 …… 759
灭菌技术 …… 775
敏感材料 …… 785
明胶 …… 809
膜 1. 聚合物分离膜 …… 823
膜 2. 无机分离膜 …… 841
膜技术 …… 855
摩阻材料 …… 917
磨料 …… 933
模具 …… 959

第 12 卷

木材和林产化学品 …… 1
木基复合材料 …… 21
木质素 …… 43
钼和钼合金 …… 53
钼化合物 …… 67

N

钠和钠合金 …… 79
钠化合物 …… 89
耐火材料 …… 119
耐火纤维 …… 143
耐热聚合物 …… 151
萘 …… 191
萘衍生物 …… 207
内源性类阿片物质 …… 275
能源 …… 305
铌和铌合金 …… 333
铌化合物 …… 355
尿素 …… 367
尿酸 …… 391
镍和镍合金 …… 399
镍化合物 …… 423
柠檬酸 …… 437
农药 …… 451
农药的安全评价 …… 477

P

泡沫和发泡剂 …… 491
泡沫塑料 …… 511
配位化合物 …… 537
喷气燃料 …… 551
硼 …… 567
硼化合物 1. 无机硼化合物 …… 571
硼化合物 2. 有机硼化合物 …… 601
硼氢化反应 …… 661
皮革 …… 697
皮革化学品 …… 715
铍和铍合金 …… 727
铍化合物 …… 743
啤酒 …… 749
偏（二）氯乙烯及其聚合物 …… 775
漂白 …… 801
平喘药 …… 815

Q

气固分离 …… 831
气相沉积技术 …… 849
气液传质设备 …… 867
汽油 …… 891
铅 …… 905
铅合金 …… 923
铅化合物 …… 935
前列腺素 …… 957

第 13 卷

羟基苯甲醛 …… 1
羟基羧酸及其衍生物 …… 15
巧克力和可可 …… 37
禽和禽制品 …… 45
氢 …… 49
氢化物 …… 73
氢离子活度 …… 85
氢能 …… 95
氰胺类化合物 …… 115
氰醇 …… 135
氰化物 …… 141
氰尿酸和异氰尿酸 …… 165
氰碳化合物 …… 175
氰乙基化 …… 185
巯基乙酸 …… 191
区域精炼 …… 203
祛痰、镇咳及有关药物 …… 217
取样 …… 239
全息照相术 …… 255
醛 …… 275

R

燃料油 …… 305
燃烧炉 …… 323
染料的应用和评价 …… 345
染料及染料中间体 …… 361
染料加工后处理 …… 397
热泵 …… 413
热电能转换 …… 433
热管 …… 449
热交换技术 …… 463
热量传递 …… 507
热稳定剂 …… 529
人工晶体 …… 551
人工器官与体内植入器件 …… 581
人工智能 …… 617
溶剂回收 …… 629
肉桂酸、肉桂醛和肉桂醇 …… 639
肉和肉制品 …… 651
铷和铷化合物 …… 663
乳和乳制品 …… 669
乳状液 …… 695
软饮料 …… 713
润滑和润滑剂 …… 753

S

噻吩与苯并噻吩 …… 813
铯和铯化合物 …… 829
杀虫剂 …… 837
杀菌剂 …… 893
杀鼠剂 …… 935
山梨酸 …… 951

第 14 卷

商标 …… 1
烧碱 …… 15
烧蚀材料 …… 25
烧嘴技术 …… 39
摄影 1. 综述 …… 65
摄影 2. 黑白摄影 …… 79
摄影 3. 彩色摄影 …… 93
摄影 4. 直接成像彩色摄影 …… 129
砷和砷合金 …… 141
砷化合物 …… 153
深冷技术 …… 189
神经调节剂 …… 231
肾上腺素及去甲肾上腺素 …… 259
生漆 …… 269
生色物质 …… 283
生物多聚体 …… 299
生物化学工程 …… 323
生物技术 …… 369
生物碱 …… 423
生物质化学品 …… 509
生物质能 …… 517
石膏 …… 563
石灰和石灰石 …… 575
石棉 …… 599
石油 …… 621
石油焦 …… 665
石油炼制 …… 671
食品包装 …… 763
食品保藏 …… 781
食品毒素 …… 795
食品加工 …… 811
食品添加剂 …… 825
食品污染 …… 913
食品、药品及化妆品用着色剂 …… 929
食用纤维 …… 951
食欲抑制剂 …… 959
试验设计 …… 979
兽药 …… 985
书写和绘画材料 …… 1009
蔬菜和蔬菜制品 …… 1021
树胶 …… 1031
数据库技术 …… 1055
双酚 A …… 1065
水 …… 1087

第 15 卷

水产养殖 …… 1
水处理 …… 9
水处理剂 …… 49
水果和水果制品 …… 61
水泥和混凝土 …… 73
水溶性树脂 …… 89
水污染及防治 …… 111
水资源及水资源管理 …… 151
顺丁烯二酸、反丁烯二酸及酒酐 …… 181
锶和锶化合物 …… 203
饲料和饲料添加剂 …… 215
塑料薄膜和片材 …… 241
塑料（可环境降解） …… 267
塑料测试 …… 289
塑料回收 …… 317
塑料加工 …… 325
塑料建筑用品 …… 353
酸性染料 …… 367
羧酸 …… 381

T

钽和钽化合物 …… 401
太阳能 …… 413
钛 …… 483
钛白粉 …… 493
钛合金 …… 521
钛化合物 1. 无机钛化合物 …… 539
钛化合物 2. 有机钛化合物 …… 551
弹性体纤维 …… 585
钽和钽合金 …… 609
钽化合物 …… 635
碳 1. 综论 …… 645
碳 2. 金刚石 …… 659
碳 3. 石墨 …… 671
碳 4. 炭黑 …… 699
碳 5. 活性炭 …… 723
碳 6. 球烯 …… 741
碳化物 …… 751
碳水化合物 …… 773
碳酸钠 …… 837
碳酸酯 …… 859
碳（石墨）纤维及其织物 …… 865
羰基合成 …… 875
搪瓷 …… 889
糖尿病药物 …… 901
陶瓷 1. 传统陶瓷 …… 917
陶瓷 2. 精细陶瓷 …… 935
陶瓷颜料 …… 953
陶土和瓷土 …… 971
特种动物毛 …… 987
锑和锑合金 …… 991
锑化合物 …… 999
提取冶金 …… 1015
天然气 …… 1033
天然染料 …… 1057
天然树脂 …… 1073

第 16 卷

天然药物 …… 1
填料 …… 51
调味料 …… 65
萜和萜类化合物 …… 135
铁 …… 157
铁化合物 …… 183
铁氧体 …… 201
烃 …… 215
烃类树脂 …… 267
烃氧化 …… 279
通风机和鼓风机 …… 311
同位素 …… 333
铜 …… 355
铜合金 …… 389
铜化合物 …… 439
酮 …… 451
涂层织物 …… 475
涂料 1. 综述 …… 483

涂料 2. 工业涂料 …… 501
涂料 3. 功能涂料 …… 519
涂料 4. 建筑和家用涂料 …… 543
涂装过程 …… 553
钍和钍化合物 …… 565
推进剂 …… 577
脱模剂和润滑剂 …… 619

W

烷醇胺 …… 629
烷基酚 …… 645
烷基化 …… 661
微晶玻璃 …… 675
微生物多糖 …… 687
微生物转化 …… 697
维生素 …… 707
胃肠道药物 …… 901
温度检测 …… 935
污染防治 …… 957
钨 …… 991
钨合金 …… 1007
钨化合物 …… 1033
无机过氧化物和过氧化合物 …… 1041

第 17 卷

无机聚合物 …… 1
无损检测 …… 17
戊醇 …… 39
物位检测 …… 51

X

吸附 …… 67
吸收 …… 83
硒和硒化合物 …… 109
烯丙基单体和聚合物 …… 127
烯丙基化合物 …… 135
烯酮及其相关物 …… 151
稀土元素 …… 167
锡和锡合金 …… 185
锡化合物 …… 209
纤维 1. 天然纤维 …… 239
纤维 2. 化学纤维 …… 245
纤维素 …… 259
纤维素醋酸酯 …… 275
纤维素衍生物 …… 287
显色染料 …… 317
香豆素 …… 337
香精和香料 …… 345
香兰素 …… 369
相平衡 …… 379
相转移催化 …… 403
橡胶 1. 综述 …… 413
橡胶 2. 合成橡胶 …… 457
橡胶 3. 天然橡胶 …… 695
橡胶测试 …… 719
橡胶的回收利用 …… 745
橡胶加工 …… 777
橡胶配合 …… 811
橡胶配合剂 …… 849
橡胶制品 …… 891
消毒剂和防腐剂 …… 1017
消泡剂 …… 1037
硝化 …… 1047
硝基芳烃 …… 1063
硝基烷烃 …… 1083
硝酸 …… 1105
心血管疾病药物 …… 1117

第 18 卷

锌和锌合金 …… 1
锌化合物 …… 29
信息及检索系统 …… 39
兴奋剂 …… 79
形状记忆合金 …… 93
溴 …… 109

溴苯和溴苯酚 …… 121
溴化合物 …… 125
血液 1. 综述 …… 145
血液 2. 血液分离 …… 151
血液 3. 促凝剂、抗凝剂和溶栓剂 …… 169
血液 4. 血液代制品 …… 183

Y

压力检测 …… 199
压力容器 …… 217
压缩机 …… 237
牙科材料 …… 269
亚砜 …… 307
亚甲基丁二酸 …… 313
N-亚硝胺 …… 321
烟草和烟草制品 …… 335
烟火技术 …… 373
研究与开发管理 …… 387
盐卤水制化学品 …… 395
颜料 1. 无机颜料 …… 421
颜料 2. 有机颜料 …… 457
颜色 …… 487
羊毛 …… 501
阳离子染料及碱性染料 …… 517
氧 …… 529
氧化胺 …… 547
药理学 …… 557
药物 …… 585
液固分离 …… 615
液化石油气 …… 651
液晶 …… 655
液晶高分子 …… 681
一氧化碳 …… 703
医疗诊断试剂 …… 715
乙醇 …… 729
乙二醇及缩乙二醇 …… 753
乙内酰脲及其衍生物 …… 769
乙醛 …… 787
乙炔 …… 801
乙炔衍生物 …… 823
乙烯 …… 849
乙烯基聚合物 …… 889
异丙苯 …… 907
异戊二烯 …… 921
疫苗技术 …… 939
铟和铟化合物 …… 951
银和银合金 …… 959
银化合物 …… 971
吲哚及其衍生物 …… 981
印染助剂 …… 989
印刷方法 …… 1003
荧光增白剂 …… 1047
营销管理 …… 1065
硬度 …… 1081
硬质合金 …… 1091

参 见 条

A

阿司匹林	见心血管疾病药物
阿托品	见平喘药
矽	见放射性（天然放射性）
安定	见安眠药、镇静药
安息香酸	见苯甲酸
氨合物	见配位化合物
氨基醇	见烷醇胺
氨基磺酸盐	见氨基磺酸和氨基磺酸盐
氨基萘酚	见萘衍生物
氨基乙酸	见氨基酸
氨解	见胺化
氨氧化	见丙烯腈

B

巴豆醛	见丁烯醛
巴豆酸	见丁烯酸
巴氏合金	见轴承材料
钯	见铂族金属
白铜	见铜合金
白钨矿	见钨

youmo

油 墨 Printing Ink

冼海生 上海油墨厂

1. **概述** …… 2
2. **性能** …… 2
2.1. 颜色 …… 2
2.1.1. 颜色的检验与表征 …… 2
2.1.2. 三色或四色套印油墨的标准 …… 2
2.1.3. 三原色胶版油墨的评价 …… 2
2.1.4. 着色力 …… 3
2.2. 流变性 …… 3
2.2.1. 粘度 …… 3
2.2.2. 屈服值 …… 3
2.2.3. 粘性 …… 3
2.2.4. 触变性 …… 3
2.2.5. 流动性及相关性能 …… 3
2.3. 干燥性 …… 4
2.3.1. 渗透干燥 …… 4
2.3.2. 挥发干燥 …… 4
2.3.3. 沉淀干燥 …… 4
2.3.4. 氧化干燥 …… 4
2.3.5. 胶化干燥 …… 4
2.3.6. 冷固着干燥 …… 4
2.3.7. 射线固化干燥 …… 4
2.3.8. 红外线干燥 …… 4
2.3.9. 微波干燥 …… 4
2.4. 其他物理化学性能 …… 5
2.4.1. 细度 …… 5
2.4.2. 光泽 …… 5
2.4.3. 渗色性 …… 5
2.4.4. 各项耐抗性 …… 5
3. **原料** …… 5
3.1. 着色料及填充料 …… 5
3.1.1. 颜料 …… 5
3.1.2. 染料 …… 6
3.1.3. 填充料 …… 6
3.2. 植物油 …… 6
3.3. 溶剂 …… 6
3.4. 树脂 …… 7
3.5. 添加剂 …… 7
4. **生产工艺过程** …… 8
4.1. 连结料的种类和生产 …… 8
4.1.1. 油型连结料 …… 8
4.1.2. 溶剂型连结料 …… 9
4.2. 油墨成品生产工艺 …… 9
4.2.1. 直接制成品法 …… 9
4.2.2. 基墨法 …… 9
4.2.3. 成线的生产工艺 …… 9
5. **典型油墨产品** …… 9
5.1. 平版油墨 …… 9
5.1.1. 胶版油墨 …… 10
5.1.2. 无水胶印油墨 …… 10
5.1.3. 干胶印油墨 …… 10
5.1.4. 珂罗版油墨 …… 10
5.2. 凸版油墨 …… 10
5.2.1. 凸版书刊油墨 …… 10
5.2.2. 凸版轮转书刊油墨 …… 10
5.2.3. 凸版轮转印报油墨 …… 11
5.2.4. 铜版油墨 …… 11
5.2.5. 柔性版油墨 …… 11
5.3. 凹版油墨 …… 11
5.3.1. 雕刻凹版油墨 …… 11
5.3.2. 照相凹版油墨 …… 12
5.4. 丝网版油墨 …… 12
5.4.1. 誊写油墨 …… 12
5.4.2. 非渗透干燥型丝网版油墨 …… 12
5.5. 特种油墨 …… 13
5.5.1. 射线固化油墨 …… 13
5.5.2. 软管油墨 …… 13
5.5.3. 滚涂油墨 …… 13
5.5.4. 荧光油墨 …… 13
5.5.5. 金属油墨 …… 13
5.5.6. 磁性油墨 …… 13
5.5.7. 安全油墨 …… 14
5.5.8. 盖销油墨 …… 14

5.5.9. 发泡油墨 …… 14
5.5.10. 转移油墨 …… 14
5.5.11. 喷印油墨 …… 14
5.6. 典型油墨的配方 …… 14
6. 环保与安全 …… 15
7. 包装、贮存与运输 …… 15
参考文献 …… 15

1. 概 述

油墨是一种用来通过一定的印刷或其他工艺在不同的承印物上印出文字、图像的材料。

大多数学者认为油墨的制造和应用始于中国。早在公元868年，中国唐朝的王玠就用印刷方法印成了雕版书[1,2]；公元1041～1048年间毕昇又发明了活字版。现今种类众多的油墨就是随着印刷术的不断发展和印件的新要求而相应发展起来的。

近代的油墨在各种不同承印物上已不仅是要求印出文字和图像，而是根据需要兼具装饰、标志、保护和改变承印物的性能以及交换信息等功能。这就使油墨在文化、艺术和工商业等领域起着重要的作用。世界的油墨产量自80年代最后4年开始，以平均每年4.2%的速度在增长，到1990年世界的油墨年产量已经达到2.60Mt[3]。

油墨是由着色料、连结料及各种辅助料以溶解或分散的方法制成的。国际上通常把油墨按印刷时所用印版版式分成平版油墨、凸版油墨、凹版油墨和丝网版油墨4大类；根据油墨的物态，还常简单地归纳成液体油墨和浆状油墨2类。另外，由于同一类印版的印刷机械有印单张承印物和印卷筒承印物的不同，因而所用油墨也常冠以“单张供纸（件）”或“卷筒供纸（件）”以示区别。卷筒承印物用的油墨在中国常称为“轮转”油墨。

有些油墨在使用时并不采用印版，或者习惯上未被列入4大类油墨中，一般将这些油墨都归入特种油墨，并给以自成体系的名称，例如滚涂油墨、紫外线固化油墨等。

2. 性 能

2.1. 颜 色

油墨颜色实际是指在承印物上墨层受可见光或特定光源照射下所反映的色彩，它是墨层对照射光进行选择性吸收、反射和透射的结果。油墨颜色对印刷的重要性在于必须能真实地复现所印图文的原稿颜色。色彩鲜艳、叠色效果好和不同批次的颜色一致是印刷者对油墨颜色的基本要求。

2.1.1. 颜色的检验与表征

油墨颜色的检验方法有目测法和仪器法。目测法是生产上使用最普遍的方法，主要是将两种需要对比的油墨并排地用刮刀在纸上刮成薄层，再凭视觉判断二者颜色是否一致[4]。仪器法的优点是可以用数据来表征颜色。常用来表征油墨颜色的基础是CIE（国际照明委员会）的三刺激值或色度座标[5]，它可以用来求得颜色的主波长、纯度（饱和度）和明度数据；也可以用来按CIE1976匀色空间系统的表色法求得颜色的明度（L^*）、色度（a^*、b^*）和两种颜色的色差（ΔEab）[6,7]，二者都是国际上流行和规范的方法。

2.1.2. 三色或四色套印油墨的标准

国际上已经审定的油墨颜色标准只有由CEPE（欧洲油漆、油墨和绘画颜料制造者协会）在经过ETC（欧洲油墨技术委员会）审定后颁布的《欧洲多色印刷颜色标准》较新，并受到推崇。该标准规定了三色成套胶版单张纸油墨的颜色标准，其色度值见表1[8]。

表1 成套单张纸胶版油墨颜色标准色度值
（2°视场，光源D_{65}）

油墨颜色	CIE					公 差
	X	Y	Z	x	y	
黄	67.16	75.49	6.77	0.4495	0.5052	$3.8\Delta E^*ab$
品红	34.40	17.85	23.45	0.4544	0.2357	$4.8\Delta E^*ab$
青	18.83	25.64	68.49	0.1667	0.2270	$3.2\Delta E^*ab$

2.1.3. 三原色胶版油墨的评价

GATF（美国印刷技术基金会）提出了沿用至今的评价三原色胶版油墨颜色的实用方法[9,10]。此法是先在颜色密度计上用红、绿和蓝（紫）色滤色片测出成套三色油墨各单色印样的最高密度值H、中等密度值M和最低密度值L，然后以相关算式求得一些指标的数据来表征三原色胶版油墨颜色适合套印要求的程度。

（1）强度 以测得的最高密度值直接用来表示油墨的强度，两种叠印在一起的墨层颜色会偏向强度大的颜色。

（2）色调误差 计算依据是以百分比表示受测油墨偏离理想三原色的程度，得到最低密度值时所用滤色片的颜色就是受测油墨色调误差所偏向的颜色。公式如下：

$$\text{色调误差}=\frac{M-L}{H-L}\times 100\%$$

（3）灰度 按下列公式计算之，以百分比表示受测

油墨灰度，即发暗的程度。

$$\text{灰度}=\frac{L}{H}\times 100\%$$

（4）效率　以百分比表示受测油墨应用在三色套印时的匹配效率。效率越高，在制版及印刷时颜色纠正工作量越少。

$$\text{效率}=\left(1-\frac{L+M}{2H}\right)\times 100\%$$

2.1.4. 着色力

这是判断两种同色油墨颜色浓度（强度）的一项常规指标。方法是往对比的两种油墨中分别加入一定倍数量的标准白油墨，并用刮样法比较二者颜色的深浅。通常以其中之一作基准，计算另一受测油墨对基准的百分浓度。着色力是用来评价颜料在油墨中的含量或分散程度的方法[11]。

2.2. 流变性

油墨是一种粘稠的流体，它的许多性能属专门研究物质的流动和形变的流变学范畴。油墨的流变性是直接影响油墨是否适用于印刷操作的最重要性能之一。被引用来描述油墨流变性的常规项目有粘度、屈服值、触变性、粘性和一些与流动性相关的指标。

2.2.1. 粘　度

流体流动的内阻力被定义为流体的粘度。但油墨在流体分类中通常属非牛顿流体，因而油墨粘度实际是随剪切速率变化的[12]，在特定的剪切速率下测得的粘度称为表观粘度。

对于浆状油墨的粘度测定，国际上用得最普遍的是落棒粘度计中的 Laray 粘度计[13,14]，用此仪器在剪切速率为 2500/s 下测得的表观粘度常用来表征这类油墨的粘度[13]。

对于液体油墨的粘度，实用上只测定条件粘度，亦即测定体积的受测油墨从特定容器下部规定直径的小孔中流出的时间（以 s 计）。常用的这类条件试验仪器以涂 4 杯[15]和柴恩氏（Zahn）粘度杯为主[16,17]。

另外一些如 Brookfield 粘度计、Shirley Ferranti 锥板粘度计和 HAAK 流变仪等，由于可测出除粘度以外的其他流变特性，故也常被采用。一些典型油墨的参考粘度范围见表 2。

2.2.2. 屈服值

使油墨开始流动的最小剪切应力就是油墨的屈服值。国际上大多采用 Laray 粘度计在测得油墨粘度的同时计算出其屈服值[13]。一些典型油墨的屈服值参考范围也见表 2。

表 2　25℃时典型油墨的粘度和屈服值参考范围[18~22]

油墨品种	粘度范围 Pa·s (P)	屈服值范围 N/m² (dyn/cm²)
柔性版油墨	0.02～0.2 (0.2～2)	0～2 (0～20)
轮转凸版油墨	0.2～5 (2～50)	5～100 (50～1000)
凸版印书墨	10～80 (100～800)	200～1500 (2000～15000)
凸版彩色油墨	20～100 (200～1000)	200～1500 (2000～15000)
照相凹版油墨	0.02～0.3 (0.2～3)	0～2 (0～20)
雕刻凹版油墨	500～800 (5000～8000)	>1000 (10000)
胶版单张纸油墨	10～100 (100～1000)	100～2000 (1000～20000)
胶版卷筒纸油墨	4～40 (40～4000)	100～1500 (1000～15000)

2.2.3. 粘　性

浆状油墨在印刷机上的墨辊、印版和承印物之间形成薄层，并不断受压和强制分离以达到传递的目的。就在油墨薄层分离时，油墨分子内部所产生的阻止分离的包括粘性和弹性的综合阻力，在油墨工业中被称为粘性（tack）。国际上油墨粘性的传统测定仪器是油墨粘性仪（inkometer）[14,23,24]。欧洲则使用与传统粘性仪原理基本一致但都已电子数字化了的 tack-o-scope 以及 Prüfbau ink-o-meter 较多。所有这些仪器都不是应力大小的直接量度，它们所测得的粘性值只是固定条件下的一种相对粘性大小，且都没有单位。不同粘性仪所测得的粘性值也各不相同，但粘性仍然是表征一些浆状油墨使用性能的重要指标。

2.2.4. 触变性

油墨在一定温度下受外力持久作用时，粘度会随时间的延长而逐步下降至某一定值，但当外界作用力停止并静置相当时间后，又会逐步恢复到初始粘度，这种性质叫做油墨的触变性。油墨触变性的测定方法很多[25~27]，但在生产中常用的是粘度比法[28]。

2.2.5. 流动性及相关性能

用来描述油墨流动性及相关性能的常见指标还有下列几个。

（1）流动度　这是中国和前苏联[29]使用的一项在一定程度上描述油墨流动性的重要生产指标，流动度越大油墨越稀软。测定方法是将定体积的油墨放在水平放置的两块玻璃板之间，在一定温度和加重下静置 15min 后

测量油墨的扩展直径，以此表示油墨的流动度[30]。

（2）流动值 测定原理同流动度，不同的是在油墨体积、加重和时间上有区别，且是在平行板粘度计上进行测定的。中国为了区别于流动度，特称为流动值[31]；日本则称之为流动[17]。

（3）油墨特性线的斜率和截距 在平行板粘度计上测出一系列特定时刻的油墨扩展直径，以时间的对数对扩展直径作图，可得一油墨特性线。此油墨特性线的斜率常用来表示油墨的丝头长短[32,33]，数字越大丝头越长，它的大小对油墨在印刷机上是否能均匀下墨有影响。油墨特性线的截距则与油墨的软硬有关，截距越大油墨越软。此项表征油墨相关流动性的方法在中国和日本较盛行[17,31]。

（4）短度 大多数欧美国家都用油墨屈服值同粘度的比值来表征油墨的丝头长短，并将此比值称为短度。此数值越大则油墨丝头越短[34]。

2.3. 干燥性

油墨在承印物上由原来的流体转变为固体或不再沾污与之接触的另一承印物的性能叫做油墨的干燥性。它是油墨极其重要的基本性能，由所用原料和配方设计来决定。一般是通过渗透、挥发、沉淀、氧化、聚合、胶化和射线照射等方式来达到在印刷过程中所需的干燥要求。油墨的干燥也可以通过两种或两种以上的干燥方式来完成。

2.3.1. 渗透干燥

油墨印在具有微孔表面的承印物上，部分油墨连结料通过毛细管作用渗入承印物，其余连结料带着颜料等组分固着在承印物上的干燥方式称为渗透干燥。油墨渗透干燥质量取决于连结料的渗透能力和承印物的吸收能力。

2.3.2. 挥发干燥

在油墨干燥时溶剂自连结料中释放并挥发掉，剩下的树脂等其他组分在承印物表面形成固体墨膜，这种干燥方式叫挥发干燥。它受干燥温度、溶剂的蒸气压、操作现场溶剂蒸气去除效率和所用树脂的溶剂释放性影响。

2.3.3. 沉淀干燥

油墨连结料中由于对所用树脂具有较好溶解性的某些溶剂的减少，而使树脂及其他原料带着颜料在承印物上沉淀，并形成固态墨膜，这种干燥过程就是沉淀干燥。要使承印物上墨膜中溶解性好的溶剂减少，通常有两种方法。一是使某些对树脂具有较好溶解性的亲水溶剂在水蒸气喷射下与水雾混溶，并从墨膜中游离出来或逸去；二是承印物将油墨连结料中溶解性较好的溶剂吸收掉，造成墨膜中树脂带着颜料等沉淀在承印物上。这种干燥方式多用于蒸汽固着油墨。

2.3.4. 氧化干燥

油墨能与氧结合并通过化学反应形成干墨膜的过程叫氧化干燥。具有这种氧化干燥能力最典型的油墨连结料组分是干性植物油。为了加速氧化干燥型油墨的结膜过程，常需加入以钴、锰等金属盐为主的干燥剂。在配方设计时还要注意不同颜料会对油墨的氧化起阻碍或促进作用，从而影响干燥速度。

2.3.5. 胶化干燥

当油墨连结料为一胶质分散体时，通过承印物对墨膜中连结料低粘度组分的吸收，使油墨瞬间形成一种胶化物，并在一定温度下干燥至硬，这种油墨的干燥方式称为胶化干燥。用于油墨的前期干燥如胶版快固着油墨的固着较普遍。

2.3.6. 冷固着干燥

冷固着干燥型油墨一般在常温下是固态的，印刷进行时印刷机上有一系列加热油墨的装置以使之熔化传递，经印到承印物表面后，油墨骤然降温固化而干燥，此过程谓之冷固着干燥。

2.3.7. 射线固化干燥

从广义范围来讲，射线固化可以包括紫外线固化和电子束固化，二者都是通过自由基来聚合固化的。紫外线固化是依靠紫外光使油墨组分中的光引发剂产生自由基并进一步引发其他组分中的不饱和基团之间的快速加成聚合而固化干燥的。电子束则是一种离子化的辐射线，墨膜中激发了的电子同连结料分子相互作用导致裂解而形成自由基，并进一步与不饱和基团反应固化。显然电子束固化无需像紫外线固化那样依靠外部的光引发剂来得到自由基。但紫外线固化设备较简单，成本也较低，故应用较广。

2.3.8. 红外线干燥

红外线干燥是利用红外线电磁波的照射来使墨膜干燥的。油墨连结料对红外线电磁波的吸收特性常需与所用红外线波长范围相匹配才能取得最高效率的干燥。此种干燥多用在热固油墨和挥发性溶剂型油墨的领域。

2.3.9. 微波干燥

微波干燥是利用微波的照射而使油墨连结料中极性分子产生振动，温度随之升高来干燥墨膜的。微波也是一种电磁波，它的穿透力强，可使油墨受热表里一致，干燥快且均匀，特别适用于水基油墨。

2.4. 其他物理化学性能

2.4.1. 细　度

油墨的细度是用来衡量生产时颜料等组分在连结料中研磨分散是否达到要求的一项重要指标。如果油墨细度不好，会使印版损坏或印件质量降低。国际上几乎都使用刮板细度计来作油墨细度的生产性检验[17,35]。检验结果虽然是以微米数来表示的，但更准确的油墨细度分析研究一般都需采用显微镜或粒度分布仪。

2.4.2. 光　泽

油墨除特殊要求无光的以外，它的光泽对于不再罩光或覆膜的印刷品都是重要的。油墨光泽的测定以反射光泽计为主，一般是在选定角度的入射光照射下测量油墨印迹表面反射光量，以此反射光量对仪器标准板反射光量的百分比表示油墨的光泽[35,38]。

2.4.3. 渗色性

油墨的渗色性是指油墨中的着色料扩散或溶解在油墨连结料中，并向承印物上印迹周围的空白部位渗出颜色的现象[37]。油墨渗色现象达到一定程度时会使印迹模糊或影响承印物反面的印迹清晰，故一般应尽量避免。

2.4.4. 各项耐抗性

油墨耐抗性包括许多内容，对耐抗性的要求随印件用途的不同而异。油墨的耐抗性测试一般都先要把油墨印到承印物上，然后对印件进行测试。为此，在作各项耐抗性测试前先要制作油墨的标准印样，ISO 2438—81 标准对此作了规定。中国则在油墨各该耐抗性检验标准中都列有试验样张的制作方法。

有不少油墨的耐抗性如耐摩擦等的测试方法往往随所用仪器的不同而不同；也有一些是借用其他工业标准的，不一定有统一的规定。

表 3 列出了油墨常见耐抗性检验的相关标准。

表 3　油墨耐抗性检验相关标准

油墨耐抗性	相关标准号
耐光性	ISO 2835—74
耐水性	QB 568—83；QB 569—83；ISO 2836—74
耐溶剂性	QB 568—83；QB 569—83；ISO 2837—74
耐碱性	QB 568—83；QB 569—83；ISO 2838—74
耐酸性	QB 568—83；QB 569—83
耐皂性	ISO 2839—74
耐去污剂	ISO 2840—74
耐干酪	ISO 2841—74
耐食用油脂	ISO 2842—74
耐蜡或石蜡浸渍	ISO 2843—74
耐香料	ISO 2844—74
抗粘连	GB/T 13217.8　91

3. 原　料

3.1. 着色料及填充料

着色料是使油墨带色的主要原料，它也是影响油墨流变性和各项耐抗性的重要因素之一。油墨着色料一般以颜料和染料为主。填充料有时又叫体质料，除用来调整油墨的流变性和使用性能外，也用作增量剂以降低成本。这些材料中的具体品种常随生产时间、工艺和后处理的不同而在晶形、粒径、色泽和分散性等方面有所不同，故需根据油墨或印件的要求来加以选择。

3.1.1. 颜　料

油墨用颜料包括无机颜料和有机颜料，都是重要的着色料。表 4 列出了油墨常用的无机颜料及其典型用途，另见颜料　1. 无机颜料。

表 4　油墨常用无机颜料及其典型用途

常用名	CI 编号	CAS 登录号	典型用途						
			胶版油墨	凸版油墨	出版物凹版油墨	包装凹版油墨	柔性版油墨	印铁油墨	水性油墨
浅铬黄	颜料黄 34（77603）	[1344-37-2]		+		+		+	
中铬黄	颜料黄 34（77600）	[1344-37-2]		+		+		+	
钼桔红	颜料红 104（77605）	[12656-85-8]	+	+		+		+	
铁蓝	颜料蓝 27（77510）	[25869-98-1]	+	+	+	+		+	
锌氧粉	颜料白 4（77947）	[1314-13-2]	+	+					
立德粉	颜料白 5（77115）	[1345-05-7]	+	+					
钛白粉	颜料白 6（77891）	[62338-64-1]	+	+		+	+	+	+
炭黑	颜料黑 7（77266）	[1333-86-4]	+	+	+	+	+	+	+
铝银粉	金属颜料 1（77000）	[7429-90-5]	+	+		+	+		+
铜金粉	金属颜料 2（77400）	[7440-50-8]	+	+		+	+		+

表5 油墨常用有机颜料及其典型用途

常用名	CI编号	CAS登录号	典型用途						
			胶版油墨	凸版油墨	出版物凹版油墨	包装凹版油墨	柔性版油墨	印铁油墨	水性油墨
耐晒黄G	颜料黄1（11680）	[2512-29-0]	+	+	+	+	+		+
耐晒黄10G	颜料黄3（11710）	[6486-23-3]	+	+	+	+	+		+
联苯胺黄GTNS	颜料黄12（21090）	[6358-85-6]	+	+	+				
联苯胺黄GR	颜料黄13（21100）	[5102-83-0]	+	+	+	+	+	+	+
永固黄GG	颜料黄17（21105）	[4531-49-1]	+	+		+	+	+	+
永固黄HR	颜料黄83（21108）	[5567-15-7]	+	+		+	+	+	+
永固桔黄G	颜料桔黄13（21110）	[3520-72-7]	+	+	+	+	+	+	+
永固桔黄RL	颜料桔黄34（21115）	[15793-73-4]	+	+		+			
耐晒红2BY	颜料红48：1（15865：1）	[7585-41-3]	+	+	+	+	+		+
永固红F5R	颜料红48：2（15865：2）	[7023-61-2]	+	+	+	+	+		+
耐晒大红G	颜料红48：4（15865：4）	[5280-66-0]	+	+	+				
立索尔大红	颜料红49：1（15630：1）	[1103-38-4]	+	+	+	+	+		
立索尔深红	颜料红49：2（15630：2）	[1103-39-5]	+	+	+		+		
金光红C	颜料红53：1（15585：1）	[5160-02-1]	+	+	+	+	+		+
洋红6B	颜料红57：1（15850：1）	[5281-04-9]	+	+	+	+	+		
桃红色原	颜料红81：1（45160：1）	[12224-98-5]	+	+	+				
永固红FGR	颜料红112（12370）	[6535-46-2]	+	+			+		+
永固红FBB	颜料红145（12485）	[5280-68-2]	+	+		+			
永固洋红HF4C	颜料红185（12516）	[61951-98-2]	+	+		+		+	
玫瑰色原	颜料紫1（45170：2）	[1326-03-0]	+	+	+				
耐晒射光青莲	颜料紫3（42535：2）	[1325-82-2]	+	+		+	+		
品蓝色原	颜料蓝1（42595：2）	[1325-87-7]	+	+					
酞菁蓝B	颜料蓝15：1（74160：1）	[12339-87-1]	+	+	+	+	+	+	+
酞菁蓝BGS	颜料蓝15：3（74160：3）	[147-14-8]	+	+	+	+	+	+	+
射光蓝B	颜料蓝61（42765：1）	[1324-76-1]	+	+					
酞菁绿G	颜料绿7（74260）	[1328-53-6]	+	+	+	+	+	+	+

表中所列各类铬黄和钼桔红因含有害重金属而在应用上受到限制，特别是不允许用于与儿童玩具及食品等接触的油墨中。

有机颜料是各类彩色油墨中用量最大的。油墨常用的有机颜料及其典型用途见表5。此外，荧光颜料也是重要的油墨用有机颜料，另见颜料 2. 有机颜料。

3.1.2. 染 料

油墨有直接用染料作着色料的，例如需要高透明度的柔性版和凹版油墨、要求整色以增加黑度的凸版印报油墨、食品（包括药品）用油墨等。油墨用染料以盐基染料以及与金属络合的醇溶染料居多；用来与金属络合的染料则以《染料索引》中溶剂染料较多见。凸版轮转印报墨整色用染料一般都是具油溶性的苯胺染料。在《染料索引》中还专门有一类食品染料，食品用油墨大都使用这类染料。

3.1.3. 填充料

经典的油墨填充料有氢氧化铝、氧化铝、碳酸钙和硫酸钡。这些化合物一般都必须是极细的，且有不少是经过表面处理以改善分散性和在油墨中的流变性的。较典型的是用沉淀法生产的胶质碳酸钙，因它在油墨中具有印刷适性好、性能稳定和优良的光泽，故目前在胶、铅印油墨中是用得最多的一种填充料。在细度要求不高或者能满足性能上特殊需要的油墨中，常以天然的碳酸钙、硫酸钡（重晶石）和高岭土磨成细粉来应用。

3.2. 植物油

植物油是油型油墨的重要原料之一。用得最普遍的干性植物油有亚麻仁油、苎油（又叫苏子油）、梓油（又叫柏籽油）和桐油；半干性植物油有大豆油和菜籽油；不干性油则有蓖麻籽油和椰子油。各类植物油一般都要经过精制并加工制成调墨油或合成树脂才能应用，仅菜籽油和大豆油有直接使用经过脱色的油来制油墨的，其中大豆油近年来还被广泛用于胶印油墨中。

3.3. 溶 剂

习惯上除植物油外用来溶解树脂类成膜物质以供配制油墨的有机液体统称之为溶剂，显然它包括起助溶和稀释作用的有机液体。对于以挥发干燥为主的液体油墨

用溶剂范围很广，表 6 列出了常用品种和重要参数。对于浆状油墨，特别是胶、铅印油墨则多使用窄馏程的石油系溶剂。馏程在 235～270℃左右的一般用于热固卷筒纸胶印油墨；馏程在 260～290℃左右的多用于单张纸胶印油墨，这类溶剂又叫油墨油。由于环境保护的限制，低芳烃含量的石油系溶剂已被开发和广泛应用。所有溶剂的选择都应考虑对油墨印刷适性、干燥速度、价格和气味的影响；此外，所用成膜物质的溶解度参数是否与溶剂相匹配以及对溶剂的释放性也应予以考虑。

表 6　挥发干燥型油墨常用溶剂的重要参数

类　别	名　称	沸点 ℃	相对挥发速率（乙酸丁酯=1）	溶解度
醇类	乙醇	78.3	3.40	12.7
	异丙醇	82.4	2.30	11.5
	正丙醇	97.2	1.30	11.9
	仲丁醇	99.5	1.20	10.8
	异丁醇	108.0	0.83	10.7
	正丁醇	117.9	0.45	11.4
烷烃类	己烷	68.7	＞7	7.3
	庚烷	98.4	＞7	7.5
芳烃类	甲苯	110.6	2.40	8.9
	二甲苯	144.0	0.63	8.8
酯类	乙酸甲酯	57.0	10.40	9.1
	乙酸乙酯	77.6	6.15	9.1
	乙酸异丙酯	88.5	5.00	8.4
	乙酸正丙酯	101.6	2.76	8.8
	乙酸异丁酯	117.2	1.45	8.3
	乙酸正丁酯	126.5	1.00	8.2
	乙酸戊酯	146.0	0.42	8.5
二醇醚类	甲基溶纤剂	125.0	0.47	10.8
	丁基溶纤剂	171.0	0.06	8.9
	溶纤剂	135.0	0.32	9.9
	丙二醇甲醚	120.1	0.71	10.2
二醇醚酯类	溶纤剂乙酯	156.4	0.21	8.7
	丙二醇甲醚乙酸酯	145.8	0.35	9.2
	二丙二醇甲醚乙酸酯	209.3	＜0.01	8.6
酮类	丙酮	56.2	11.60	10.0
	甲乙酮	79.5	5.72	9.3
	甲基异丁酮	115.1	1.65	8.4
	环己酮	155.7	0.23	9.9
	异佛尔酮	215.3	0.03	9.1
其他	2-硝基丙烷	120.3	1.10	10.2

3.4.　树　脂

树脂在油墨中是作为成膜物质的重要组分。油墨的许多性能如影响印刷适性的流变性、光泽、各项耐抗性等在很大程度上受所用合成树脂的制约。油墨用合成树脂很多，表 7 列出了油墨常用合成树脂及其典型用途。

表 7　油墨常用合成树脂及其典型用途

合成树脂名称	典型用途								
	胶版油墨	凸版油墨	出版物凹版油墨	包装凹版油墨	柔性版油墨	丝网版油墨	印铁油墨	滚涂油墨	水性油墨
松香改性酚醛树脂	+	+	+			+	+	+	
多元醇松香酯	+	+	+				+		
顺丁烯二酸改性松香	+	+	+						+
松香皂			+			+			
醇酸树脂	+	+	+	+		+	+		+
聚酰胺树脂				+	+	+			+
硝酸纤维素				+	+	+			
乙基纤维素			+	+	+	+			
乙基羟乙基纤维素				+	+	+			
丙烯酸树脂				+	+	+		+	+
氯乙烯-乙酸乙烯共聚树脂				+		+		+	
氯化聚丙烯				+					
聚氨酯树脂			+	+	+	+	+	+	+
脲醛及三聚氰胺树脂				+	+	+		+	
石油树脂	+	+	+			+			
环氧树脂	+	+				+		+	
环化橡胶	+	+	+	+		+			
酮树脂			+	+	+	+		+	
香豆酮-茚树脂	+	+							

3.5.　添 加 剂

添加剂又叫辅助剂，主要是用来提高油墨加工过程中的生产效率或者改善包括流变性等油墨性能的材料。油墨用添加剂的针对性很强，因而种类非常多。常用的油墨添加剂有下列几种。

（1）干燥剂　又叫催干剂，对氧化干燥的油型油墨有加速干燥或者使干燥彻底的作用。这类干燥剂大都是铅、钴、锰、锆、铈、钙和锌等金属的金属皂或盐类。金属皂中的有机酸有亚麻油酸、大豆油酸、环烷酸、辛烷酸等，目前以辛酸（2-乙基己酸）皂最受欢迎。钴皂是用得最普遍的一种，但往往只是表面干得快，实际应用时多与锰、锆等其他金属皂合并使用，以使表里都干得较好。另外，铅为有害重金属，许多国家已禁用。

（2）抗氧剂　又叫抗结皮剂，主要在氧化干燥型油墨中用来防止表面过快结皮或控制干燥。有些树脂如聚酰胺树脂等在应用时也有用抗氧剂来作稳定剂的。常用的抗氧剂有 2,6-二叔丁基对甲酚、丁香酚、丁醛肟等[38～40]。在油墨工业中，抗氧剂常与干燥剂共用，但使

用时二者的比例必须适当，以免影响干燥。

（3）润湿剂 主要是用来促进连结料对其他组分特别是固体组分加以润湿的一种有机化合物。一种良好的润湿剂能缩短油墨加工的过程，使固体组分能与连结料更易形成均匀的分散体。故润湿剂有时也叫分散剂。在大多数情况下，润湿剂还具有改善油墨流动性、着色力和流平性等性能。从化学结构看，润湿剂必须具有两种基团，一种是亲连结料组分的基团，另一种是亲被分散物质如颜料等的基团。由于油墨连结料中所含树脂、溶剂（包括水）都不尽相同，润湿剂中亲连结料组分的基团亦不同，因而实际的油墨用润湿剂的种类是很多的。油型油墨中所用润湿剂以特殊结构的有机胺效果比较好；在水型液体油墨中因为润湿剂具有亲水基团的特别多，使用时常需通过试验来加以选定。

（4）偶联剂 偶联剂在油墨中所起的作用实际是将油墨组分中不易结合的不同基料通过偶联剂的表面处理功能使之结合得更好，若选用得当，它除了可帮助分散外还能改善诸如减少甚至消除油墨中颜料和填料的絮凝、沉淀并增加油墨对承印物的附着牢度等性能。硅烷偶联剂和70年代发展起来的钛酸酯偶联剂是油墨中用得较多的。由于偶联剂的种类很多，一般都要根据油墨组分和承印物的特点，通过试验选用。

（5）成胶剂 这是控制油型油墨特别是胶印、铅印油墨流变性的重要辅助剂。它还有助于提高油墨的光泽、颜料的分散度和干燥速度。油墨用成胶剂以铝的有机化合物为主，早期的成胶剂大都是铝皂，2-乙基己酸铝是用得最普遍的一种，直到现在仍有应用。其后，铝螯合物几乎取代了铝皂，但铝螯合物在应用时需要预先溶解在溶剂中并应严格控制成胶温度，否则会局部成胶而使制成的连结料产生不易除去的胶粒。近几年市场上已生产出新的螯合的醇铝化合物（chelated aluminium alkoxide），能有效地克服过去的铝螯合物的缺点[41]。

（6）蜡 蜡在油墨中应用是很普遍的，它对油墨的流变性、粘性、印刷时的拉纸毛和耐摩擦等往往能起一定的改进作用。早期常用的蜡有蜂蜡、巴西棕榈蜡（canauba wax）、石蜡等。这些蜡在加入油墨前一般都要预先将它分散在油类、连结料或凡士林等材料中。自从烯烃类聚合物大量发展以后，一定分子量的聚乙烯蜡、聚四氟乙烯蜡已被油墨行业广泛采用，同时这些蜡已向微晶化方向发展，它可以直接加入油墨中而无须制成预制品。要注意的是蜡用量不能过多，否则其结果会适得其反。

除上面提到的各种添加剂外，消泡剂、防霉剂、增滑剂、防滑剂、去光剂等其他添加剂在油墨生产中也有应用。

4. 生产工艺过程

油墨的生产工艺过程可以包括油墨连结料生产和油墨成品生产两个重要组成部分。

4.1. 连结料的种类和生产

油墨连结料是具有一定粘稠度和特性的流体，随油墨的不同用途而有很多品种，但一般可以归纳成油型连结料和溶剂型连结料两大类。

4.1.1. 油型连结料

（1）植物油型连结料 植物油型连结料是指用于油型油墨并以亚麻仁油、梓油为代表的干性植物油的聚合油和氧化油。聚合油是将经过精制脱色的植物油加热到300℃左右聚合而成的制品。随聚合程度的不同，在英、美、日等国都有各自不同的规格[42]，中国把这类聚合油称为调墨油，表8列出了中国植物油型调墨油的规格。由于油墨用合成树脂的不断发展，调墨油已很少单独用来制油墨，但在制树脂和树脂型连结料时仍有应用[43,44]。氧化油是将精制脱色的干性植物油通过氧化反应制得的。反应温度一般是在150℃左右，其粘度以通氧量和温度来控制，都是根据使用要求来确定的。氧化油在配制雕刻凹版油墨时以其具有稠度大、粘度小和易从版上不应有油墨的部位擦去的特点而常被采用。

表8 中国植物油型调墨油规格

油 号	粘度（25℃） Pa·s	加德纳色度	酸 值
0号调墨油	>100	≤10	≤15
1号调墨油	80～100	≤10	≤15
2号调墨油	13.1～14.1	≤10	≤10
3号调墨油	6.2～6.5	≤8	≤9
4号调墨油	2.6～2.8	≤7	≤8
5号调墨油	0.8～0.9	≤7	≤7
6号调墨油	0.14～0.16	≤6	≤7

（2）树脂型连结料 树脂型连结料又称树脂调墨油，在中国有专指含树脂的油型连结料之意，以用于属油型油墨的胶、铅印油墨为主。这类连结料大多由固体树脂、干性植物油和油墨油（或其他矿物油）组成。松香衍生树脂、石油树脂等都是常用树脂；在连结料组分中加入干性植物油改性的醇酸树脂和铝成胶剂有助于提高油墨光泽和印刷适性。

树脂型连结料有两种生产方法。一种是热溶保温法，即按设计好的原料加入次序和选定的阶段温度、时间进行加热或保温操作以制成连结料。另一种是分散法，除预留稀释剂外，将原料一次投入高速搅拌器中，在高速搅拌下自然升温至180℃左右加以混溶并稀释成连结料。热溶保温法生产的连结料一般在光泽和墨性上都较好，但固着稍慢；分散法则有节能和固着稍快的优点。

4.1.2. 溶剂型连结料

溶剂型连结料通常是指靠挥发干燥为主的连结料。它的生产工艺比较简单，选定的树脂和溶剂可以在反应釜中以安全的温度加热溶解，也可以在高速搅拌器中搅拌溶解来制成连结料。由于使用溶剂型连结料的油墨不仅有凹版、柔性版和网孔版等区别，且承印物也有纸、金属、塑料的不同，连结料中所选用的树脂应对承印物有符合要求的附着牢度；同时溶剂除了对所用树脂要有适当的溶解性外，还应考虑对印版是否有害以及油墨的干燥性和印刷适性。

4.2. 油墨成品生产工艺

4.2.1. 直接制成品法

油墨成品生产工艺中的直接制成品法是将颜料等粉状原料直接与连结料配成墨料进行加工的一种方法，批量较小的油墨生产多采用此法。它包括了配料、预分散、研磨、调整与包装 5 个工艺过程。在预分散和研磨过程中，对所加工墨料的稀稠常有不同的要求，预留部分连结料或溶剂可使各加工过程达到较高的效率。所有油墨的预分散以采用圆盘形搅拌桨的高速搅拌机效果最好，它能把配好的墨料预先分散成均匀和易于研磨的物料。

研磨过程的主要作用是将墨料中粉状原料的絮凝粒子加以粉碎并进一步均匀分散在连结料中。浆状油墨的研磨设备以三辊研磨机和珠磨机为主。液体油墨目前几乎都采用各种结构和类型的砂磨机，只有极少数工厂仍采用横式球磨机。

油墨的调整过程就是将研磨好的墨料通过添加余料或添加剂来把油墨的流变性、颜色、干燥性等指标调整至合格的过程。只有通过调整、检验合格的成品才能进行包装。

油墨的包装包括成品装入容器和贴标牌两个过程。装入包装容器有直接在研磨设备上用手工进行的；也有通过过滤后在专用灌装设备上进行的；还有采用真空包装设备进行的，视生产批量和产品要求而定。真空灌装只适用于浆状油墨，可减少油墨结皮损耗并延长贮存期。

4.2.2. 基墨法

在油墨工业中，把颜料事先以高含量分散在连结料或溶剂中所制得的颜料浓浆称为基墨（basic ink）。基墨可以是油墨生产厂自产的半制品，也可以是专业厂生产的基墨商品。用基墨法生产油墨实际就像在直接制成品法中从调整工艺过程开始生产油墨一样，它的优点是常可使油墨成品具有更好的光泽、着色力、透明度和墨性。

基墨可以用直接制成法来生产。为了最大限度地提高基墨中的颜料含量，常需在基墨配方中加入适当的表面活性剂。但更多的基墨生产方法是以挤水法（flushing），即通过捏和机将大量含水的颜料浆（自生产颜料时得到）直接把颜料转入连结料中而排出大部分水分，最后用抽真空的办法除去未排尽的水。这种挤水法生产的基墨在基墨法生产油墨的领域中占有非常重要的地位。

在溶剂型油墨生产中，还有在加热条件下预先把颜料与固体树脂捏和并轧成色片（chip），制墨时只需把色片用搅拌机溶解在适当的溶剂中便可制成油墨成品。这种生产工艺实际是基墨法生产油墨的延伸，它与用直接制成法生产同样具有更好的光泽等性能。

4.2.3. 成线的生产工艺

随着生产规模的不断扩大，越来越多的工厂把各工艺过程的单机生产设备组合成生产线来进行大批量的连续生产。最早连成生产线进行生产的是粘度较低的液体油墨，把自动化了的配料计量和用计算机控制的泵和管阀将两个可以交替使用的高速搅拌槽、一台或数台连续的砂磨机、调整槽、过滤和灌装等设备连接起来进行成线生产。这种成线的生产对提高劳动生产率是很有效的，许多大型工厂还把合格成品存贮在具有搅拌装置的大贮槽内，需要时用槽车送给用户，这对产品的均一性起很大作用。

近年来，这种成线的油墨生产也扩展到粘稠度较高的胶、铅印浆状油墨。一般是把产量相匹配的高速搅拌机、粗珠磨机、细珠磨机、三辊机、调整槽和过滤等装置连接起来生产。有些粘度较低的轮转油墨还有把三辊机在连线时去掉，而对于用基墨生产的油墨甚至连珠磨机等研磨设备也去掉，其效率显然会更高。

5. 典型油墨产品

5.1. 平版油墨

平版油墨是油墨产品中的一大类。在平版印刷所用的印版上，要印到承印物上的图文部分与空白的非图文部分几乎是在同一平面上，故有平版之称。属于平版油墨的有石印油墨、珂罗版油墨和胶版油墨。石印油墨应用于以平面石板为印版的平版印刷，珂罗版油墨应用于以平面玻璃板为印版的平版印刷，二者在使用时都是把油墨从印版上直接压印到承印物上。胶版油墨在使用时需先把金属印版上的油压印到特制的橡皮布（blanket）上，然后再转印到承印物上。平版油墨的一个重要特征是它必须有良好的对水的适应性。这是因为油墨每次被滚到印版上印出图文之前都需先用润版液（fountain solution）将版上非图文部分加以润湿，使之在版子上墨时不沾油墨。当平版油墨在印刷过程中不断与润版液接触时，会吸收一定量的水而乳化。所谓对水有良好的适应性就是指

油墨吸水量要适当，更重要的是油墨吸定量水乳化后的流变性和其他使用性能应仍能满足印刷工艺的要求。

5.1.1. 胶版油墨

（1）胶版快固着油墨 胶版快固着油墨是通过纸张吸收连结料中的低粘度液体组分，而使墨膜瞬间在纸上能初步干燥成基本上不沾污堆叠起来的印张背面的一种油墨。它的最终干燥靠氧化干燥。在单张供纸胶印机上普遍用来印刷书籍、广告招贴、各种包装纸和业务表格等。

（2）胶版亮光油墨 它是应用于胶版印刷的油墨。对印迹能最大限度地留在承印物表面，且具有良好连续性和流平性以形成高光泽墨膜的油墨常称之为胶版亮光油墨。这类油墨所用连结料以采用热溶保温法工艺生产的较多。其组分除含植物油量比快固着油墨略多外，还常加入约10%的长油度醇酸树脂以提高光泽。它广泛用于印件要求有高光泽且不再罩光或覆膜的胶版印刷中。

（3）胶版四色油墨 胶版四色油墨是适用于在胶印机上用黄、品红、青、黑四色印刷工艺来再现印件原稿所有颜色的成套油墨。油墨中4种颜色最常见的配套颜料为联苯胺黄（CI颜料黄12或13）、洋红6B（CI颜料红57：1）、酞菁蓝B（CI颜料蓝15：3）和炭黑。绝大部分的单张彩色印件都可使用胶版四色油墨。

（4）胶版轮转书报油墨 胶版轮转书报油墨以印刷无涂料卷筒纸（如新闻纸）为主，报纸、教科书、杂志的正文和电话号码簿等都是这类油墨的印刷对象。一般以渗透干燥为主，油墨组分中含有较多的油墨油，所用树脂的软化点稍低，配方设计原理接近胶版快固着油墨。

（5）胶版轮转热固油墨 胶版轮转热固油墨印刷后需经印刷机上的加热装置来使墨膜干燥，多用于杂志的封面与插图、商品目录和广告等的印刷。油墨组分中含较多沸点稍低的油墨油，印件加热时一部分油墨油在瞬间挥发以达到墨膜干燥的目的。所用树脂软化点较高。新型的这类油墨可以在加热温度100～110℃下干燥[45]。

（6）胶版印铁油墨 胶版印铁油墨在中国有时简称为印铁油墨，是专指印镀锡铁皮（马口铁）用的油墨，属于油型油墨的一种。油墨在印件上需经加热始能干燥。加热温度常在120～180℃范围内，视印刷设备而异。对白色和浅色印铁油墨，连结料中常加入脱水蓖麻油醇酸树脂等以防止墨膜在烘干过程中变黄。用于印制食品罐头的印铁油墨还要考虑它的耐蒸煮消毒，这不仅要注意连结料的性能，还要注意选择具有适当的耐蒸煮、耐光等耐抗性的颜料。

5.1.2. 无水胶印油墨

无水胶印油墨是为适应胶印中不用水而开发的品种。在应用时所用印版的非图文部分目前多采用硅橡胶材料，它可以在感光后不需润版液便具有拒墨性能[46]。无水胶印油墨身骨一般较普通胶版油墨稍硬，粘度也高一点；由于高分子材料的发展，溶剂多已由硅酮类改为α-烯烃类[47]。

5.1.3. 干胶印油墨

干胶印油墨习惯上被列入胶版油墨范畴，但实际是凸版转印油墨。油墨是先涂布于印版上微凸的图文部分，经压印到橡皮布后再转印到承印物上的。显然这类油墨无需具有对水的适应性，称之为干胶印油墨是为了区别于在平版上不用润版液的无水胶印油墨。这类油墨的组成与流变性大致与普通胶版油墨相同。

5.1.4. 珂珞版油墨

珂珞版油墨大多是用来印刷书画艺术品如中国字画等印件的。由于印刷时所用印版的耐印力较差，故不适于用它来印大批量印刷品。珂珞版油墨组分中的颜料量一般比普通平版墨多，且对颜料耐光性要求也较高。这类油墨的身骨稠厚而丝头短，粘性也小一些。

5.2. 凸版油墨

应用于凸版印刷的油墨总称为凸版油墨。凸版印刷是指印刷时印版上需要着墨的图文部分是凸出于版基的，油墨从印版凸出部分直接压印到承印物上。凸版书刊油墨、凸版轮转书刊油墨、凸版轮转印报油墨、铜版油墨和柔性版油墨在按版型分类时都被列入凸版油墨范畴。除柔性版油墨为溶剂型液体油墨外，其余都是油型浆状油墨。浆状油型凸版油墨应用时由于所用印版的材料曾长期采用以铅为主的金属，故在中国至今仍有称之为"铅印油墨"的。

5.2.1. 凸版书刊油墨

凸版书刊油墨是一类适用于平台凸版印刷机的油墨，一般都是以单张供纸的形式用来印刷书籍、杂志、广告、说明书等印件的。这类油墨的性能要根据纸张的吸收性来定。印吸收性大的纸张时，油墨以渗透干燥为主，具有中等身骨，粘性也小一点，凸版印书油墨即是典型的例子。印吸收性小的纸张时，油墨则以氧化干燥为主，凸版彩色油墨便属此类油墨，与胶版单张纸油墨相比，具有略稠的身骨和较低的着色力，粘度和粘性则可稍大。这类油墨多用来印小批量的零星书面和说明书等印件。

5.2.2. 凸版轮转书刊油墨

凸版轮转书刊油墨适用于在印版和压印装置都是圆筒式的凸版印刷机上使用卷筒纸进行连续印刷。它属于印刷速度较慢的凸版轮转油墨，一般适用于印速在10～250m/min纸张的范围内。这类油墨除特殊设计成加热干燥的以外，均以渗透干燥为主，也可带一点氧化干燥的

成分；在流变性上粘度和粘性都小于凸版黑色印书墨，而流动性则略大一点。它在书籍、杂志正文、商用文件和包装纸等的印刷领域都有应用。

5.2.3. 凸版轮转印报油墨

俗称凸版新闻油墨，是适用于印速较快的凸版轮转印刷机的油墨，印速最高时约可达680m/min[46]，主要供印刷报纸之用。这类油墨以渗透干燥为主，大都具有可以倾侧流动的流动性，粘度也较低，常随印刷机上印版的旋转速度的不同而把油墨粘度在0.5～2.5Pa·s范围内分成2个或3个区间，并在凸版轮转印报油墨名称前冠以高速、中速、低速等字样。

5.2.4. 铜版油墨

铜版油墨是在平台凸版印刷机上印刷较精细图画所用的油墨，以印版材质是铜金属为主而得名，多用来在铜版纸等高级涂料纸上印精美印件。这类油墨以氧化干燥为主，一般要求快固着和高光泽，其流变性近似凸版书刊油墨，颜色品种以黑色和红、黄、青三原色较多见，所用颜料同胶版油墨。

5.2.5. 柔性版油墨

近代的柔性版油墨实际上已是专指包括水在内的溶剂型柔性版油墨了，它适于在柔性凸版印刷机上使用，以所用印版为柔性材料如橡胶或合成柔软弹性物质而得名。最早的柔性版油墨是以苯胺系染料作着色料的，故曾有苯胺油墨（aniline ink）之称，但现今的柔性版油墨已大量采用颜料作着色料了。这类油墨属粘度很低和易流动的液体油墨，靠连结料中溶剂挥发来干燥。它常根据配方中所含主树脂或原料而分成以下一些不同的系列。

（1）柔性版聚酰胺系油墨 这是印聚烯烃塑料薄膜最具代表性的油墨，以其优异的光泽和附着牢度而广泛用于塑料薄膜的表面印刷。因许多溶剂对柔性印版有易溶胀或损坏之弊，故用于此系列油墨的聚酰胺树脂以醇溶和水溶的品种为主。醇溶型聚酰胺树脂与硝酸纤维素有较好的相容性，它们的并用有利于改善油墨的性能和印刷适性。所用树脂和溶剂的选择除应使油墨具有适宜的干燥性外，还应注意使油墨具有久置或低温下不凝冻的性能，至少要做到凝冻后易于解冻。

（2）柔性版硝酸纤维素系油墨 这类油墨以使用醇溶型硝酸纤维素为主，为了改善油墨性能常与聚酰胺、聚酯等树脂并用。溶剂则大多使用乙醇、异丙醇等醇类和乙酸乙酯、乙酸丙酯等酯类以及乙二醇醚类或丙二醇醚类。所用溶剂的品种和比例是根据印刷所要求的干燥速度和印刷适性来决定的。柔性版硝酸纤维素系油墨可用于纸张、玻璃纸、金属箔、聚酯和聚苯乙烯等塑料的印刷。其光泽一般比聚酰胺系油墨差，但如采用硝酸纤维素与颜料事先制成的色片来生产，则油墨光泽可有较大的提高。硝酸纤维素同聚氨酯树脂并用可制得供复合用的柔性版油墨。

（3）柔性版丙烯酸系油墨 近年来，有很大一部分本来用柔性版硝化纤维素系油墨的印刷品都改用丙烯酸系油墨了。但也有在丙烯酸系油墨组分中与硝化纤维素共用的，以其耐热性较好而被应用于热复合材料的印刷。柔性版丙烯酸系油墨所用的丙烯酸树脂大都是由丙烯酸及其衍生酯类制得的。常见的此系油墨有以乙醇等低碳醇类为主要溶剂的溶剂型墨和以水及低碳醇类为主要溶剂以及以丙烯酸水乳液聚合物为主的水基油墨两大类。其中水性丙烯酸类油墨是目前应用最广的一种，它的光泽一般比硝化纤维素系油墨差些，但墨膜通常较坚硬并有较好的摩擦牢度，故多用于瓦楞纸面的印刷。

（4）柔性版染料型油墨 这是柔性版油墨中历史最久远的一类油墨。虫胶、丙烯酸树脂等都是常用的成膜物质。为了提高油墨的耐水性和渗色性，在使用盐基染料作着色料时常加入能与染料反应的色淀化剂（如单宁酸）或色淀化连结料组分（如酚醛树脂）。柔性版染料型油墨主要用于透明度要求高的铝箔等承印物的印刷。这类油墨也有染料和颜料并用的。

生产厂还常根据承印物的种类或使用要求来命名柔性版油墨，例如柔性版塑料薄膜油墨、柔性版瓦楞纸油墨、柔性版复合油墨等。柔性版油墨的粘度常在生产时做得比实际需要高一点。干燥速度方面则有快干和慢干的混合溶剂供应，用户都可根据各自的印刷条件加以调节。柔性版油墨在许多国家已发展到用来印报纸了，且是水性的，因而在包括各类油墨的总产量中有上升趋势[49,50]。

5.3. 凹版油墨

当印刷过程中所采用的印版为凹版时，所用的油墨就总称之为凹版油墨。所谓凹版是指在印版上要印到承印物上的图文部分是低于印版平面的。印刷进行时先在整块印版上滚上油墨，随即采用擦或刮的设备将凸起的非图文平面上的油墨全部除去，然后把留在版上凹下部分的油墨压印到承印物上。

凹版油墨有雕刻凹版油墨和照相凹版油墨两大分支。

5.3.1. 雕刻凹版油墨

雕刻凹版油墨属于较稠厚的浆状油墨，主要用来印钞票、邮票、股票和税花等有价证券。这类油墨的干燥形式有以氧化干燥为主的和紫外线固化的两类。在以氧化干燥为主的雕刻凹版油墨连结料中，干性植物油、醇酸树脂和松香改性酚醛树脂是用得最普遍的成膜物质。紫外线固化型的油墨则大多数使用丙烯酸及其衍生物的共聚

树脂作成膜物质。

雕刻凹版油墨在流变性上一般要求有一定的触变性，这样可使印迹不会因过分流平而产生点、线扩大并导致图文不清晰；同时还要求油墨丝头短和粘性不能太大，以免版上非图文部分的油墨不易除净而造成印迹不清或图文边缘带毛刺。

5.3.2. 照相凹版油墨

照相凹版油墨属低粘度易流动的液体油墨，为挥发干燥型油墨。纸张、纸板、各种塑料薄膜和铝箔等承印物都可用照相凹版油墨来印刷。为了与承印物匹配并使之满足印刷设备和印件的要求，照相凹版油墨常根据所用成膜物质的种类等内容加以分类。有些国家还用固定的英文字母来命名照相凹版油墨的类别，目的是帮助用户避免误将不同类的油墨混用而使油墨变质。比较常见和通用的字母分类类别如下[51~53]。

(1) A型凹版油墨 这是一类廉价的出版物照相凹版油墨，以使用脂肪烃类溶剂为主。能溶于这类溶剂的成膜物质如松脂酸钙、松脂酸锌、沥青等是用得较普遍的，近年来丙烯酸系树脂也有应用。一般用来印报纸或比报纸稍好的产品目录等印件。

(2) B型凹版油墨 这类油墨的基本用途与A型墨相同，但溶剂中含芳烃类溶剂较多，因而可供选择的成膜物质范围有所扩大，除松脂酸金属盐类外，乙基纤维素、乙基羟乙基纤维素也都有应用。B型凹版油墨多用于在涂料纸上印层次较好的印件。

(3) C型凹版油墨 这是成膜物质以硝酸纤维素为主的一类凹版油墨。为了改善油墨的印刷适性和墨膜性能，以松香为基础的合成树脂和醇酸树脂等也常与之并用，其中醇酸树脂有时可用来代替应加入的增塑剂。溶剂以醇类、酯类和芳烃类为主。C型油墨用途较广，纸张、纸板、玻璃纸、铝箔及其复合纸、塑料薄膜等都可印刷。

(4) D型凹版油墨 这类照相凹版油墨是以聚酰胺树脂为基础的，专指使用共溶剂的聚酰胺树脂制成的油墨。所用溶剂以醇类和芳烃类为主。对于各种塑料薄膜特别是经表面处理的聚乙烯和聚丙烯薄膜以及铝箔、玻璃纸等承印物有较好的附着牢度，是一类用途很广的照相凹版油墨。

(5) E型凹版油墨 这也是一类以硝酸纤维素及其衍生物如乙基纤维素等为主要成膜物质的油墨，但属醇溶油墨，以采用醇类和酯类溶剂为主。为了改善这类油墨的印刷适性和墨膜性能，常以其他醇溶树脂如松香改性树脂等配合使用。E型凹版油墨一般印膜气味较低，特别适用于印件要求残留气味低的场合。

(6) T型凹版油墨 这类照相凹版油墨以氯化橡胶为主要成膜物质，也有用其他树脂如醇酸树脂、松香改性酚醛树脂等以及增塑剂来改善墨性的；溶剂以芳烃类和乙酸酯类为主。由于这类油墨具有很好的摩擦牢度、耐碱性和耐皂性，特别适用于印香烟、肥皂、洗衣粉等包装材料。

(7) V型凹版油墨 这是一类以乙烯系单体如氯乙烯、偏氯乙烯、乙酸乙烯等的共聚物为主要成膜物质的照相凹版油墨。溶剂一般以酮类和烃类为基础，大多用来印耐油、耐脂的包装印件。

(8) W型凹版油墨 这是一类水基凹版油墨。有代表性的成膜物质是许多高酸价树脂如顺丁烯二酸改性松香树脂、丙烯系单体的共聚物等用氨水或乙醇胺类中和后的制品。另外，丙烯酸系单体乳液共聚的胶乳在W型凹版油墨中也是近年来用得较多的。虽然这类油墨的溶剂中含水，干燥速度相对较慢，但出于环境保护的原因，在纸张和塑料薄膜的印刷上都有广泛的应用。

(9) X型凹版油墨 凡是不属于上面提到的各型照相凹版油墨的，习惯上都被列入这类油墨中。例如，以聚氨酯等树脂为主要成膜物质的塑料薄膜复合凹版油墨便是比较重要的一种。

5.4. 丝网版油墨

丝网版油墨又叫网孔版油墨，所谓丝网版是指印版上图文部分由缕空丝网组成的印版。印刷进行时，油墨从印版上面用滚压或刮的方法穿过缕空的网孔漏印到版下的承印物上。丝网版油墨印到承印物上的墨层厚度是所有油墨最厚的一种，其平均厚度可达30～60μm[54]，因而印件上的墨层丰厚，遮盖力和立体感强。丝网版油墨适用的承印物范围很广，在纸张、塑料、织物、金属、陶瓷、木制品、皮革、橡胶等材料上都可印制印刷标记、图案等。

丝网版油墨在流变性上一般要求低粘度和低粘性，但应有一定的稠度，丝头很短。在油墨中常审慎地加入碳酸钙、二氧化硅、膨润土等以与连结料配合起来达到要求。

5.4.1. 誊写油墨

这是用于办公文件和各种资料复制的一类丝网版油墨。随着制版速度和质量以及印刷设备的不断提高，誊写油墨至今仍被普遍采用。这类油墨以渗透干燥为主。脂肪酸与松香混合物的钙皂常用来作成膜物质，溶剂大多是矿油和润滑油，连结料中有时也用一点调墨油以改善墨性。现今在誊写油墨中引入水或水乳化物的连结料已非常普及。

5.4.2. 非渗透干燥型丝网版油墨

许多没有或者很少吸收性的承印物如金属、玻璃、塑料、皮革等材料在采用丝网版油墨印刷时，所用油墨属非渗透干燥型油墨。这类丝网版油墨的主要干燥形式常用来作进一步细分类的依据，下面是用得较多的几类。

(1) 氧化干燥型丝网版油墨 这是最早的一种丝网版油墨，现今多用来印纸张。一般用醇酸树脂、松香改性酚醛树脂和调墨油等能氧化干燥的材料作连结料，稀释也有用溶剂的，印件用自然干燥或热风干燥的都有。

(2) 挥发干燥型丝网版油墨 这类油墨在干燥时同样可以采用自然干燥或热风干燥，常用来印纸张和塑料等承印物。只要把油墨的流变性调节到符合丝网版的印刷要求，各类型照相凹版所用的成膜物质都可以考虑用来制这类丝网版油墨，所用溶剂也大致相同，但通常要根据印刷条件和印件干燥要求加以选择。

(3) 反应固化型丝网版油墨 这类油墨对承印物有很高的粘附性，有单组分和双组分之分。反应固化型丝网版单组分油墨常是加热固化的，而双组分油墨则有自然干燥和加热固化。环氧树脂、反应性丙烯酸乳液等是常用的成膜物质。其中双组分油墨大多把环氧树脂作为一个组分制成带色的油墨主体，另一个组分则是以环氧树脂的固化剂如胺类或高胺值的聚酰胺树脂制成的，用户须将两种组分调在一起后使用。不便之处是如调好的油墨经久不用，便会硬化而不能使用，但因它对承印物有特别好的附着牢度，应用仍很多。

5.5. 特种油墨

5.5.1. 射线固化油墨

(1) 紫外线固化油墨 紫外线固化油墨的主要组成包括紫外线固化的预聚物（齐聚物）、稀释剂、颜料、填充料和光引发剂。紫外线固化预聚物的种类很多，比较有代表性的为环氧丙烯酸酯类、聚酯丙烯酸酯类、聚氨酯丙烯酸酯类等。稀释剂大都是反应性的或者更多的是光聚合性单体，也用多官能度单体如三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、季戊四醇三丙烯酸酯等。光引发剂种类也很多，二苯甲酮及其衍生物（如米蚩酮）、噻吨酮及其衍生物（如二甲基噻吨酮）和苯偶姻及其衍生物（如苯偶姻乙醚）等是常用的。不同的预聚物和稀释剂所用的光引发剂要经过筛选使用，也可几种并用以提高光固化速度。

由于油墨的种类很多，因而许多类型的油墨如单张纸和卷筒纸的胶版油墨、干胶印油墨、印铁油墨、丝网版油墨、雕刻凹版油墨和柔性版油墨等都有相应的紫外线固化型的油墨。各类型的紫外线固化油墨在流变性等性能上都必须符合各自的印刷工艺需要。

(2) 电子束固化油墨 电子束辐射线的能量比紫外线的高，故在电子束固化油墨中无需加入光引发剂。由于环保和成本的原因，用电子束固化油墨远比紫外线固化油墨应用少，目前只有电子束固化的单张纸胶版油墨、滚涂纸用和塑料用罩光油墨是比较多见的，这些电子束固化油墨的配方都可以用对应的紫外线固化油墨配方为起始配方。

(3) 红外线固化油墨 油墨连结料组分中含有红外线能使之产生交联作用并形成加成聚合物的油墨叫红外线固化油墨。常规的不饱和脂肪酸油类或由其改性的醇酸树脂可用作这类油墨的组分[55]。其连结料中若存在螯合剂或能加强螯合性能的三聚氰胺树脂还有助于释放溶剂，释放出来的溶剂可以通过挥发或承印物的吸收而使红外线固化油墨固着更快。

5.5.2. 软管油墨

软管油墨在中国是专指在金属软管如牙膏管上印图文的油墨。虽然软管油墨印在承印物上都要经过烘干装置烘干，但仍以氧化干燥居多。这类油墨实际是先通过凸版转印到橡胶板上再压印到承印物上的，故流变性接近胶版油墨，但颜料一般要选用经过130℃左右烘烤不变色、不变暗的。

5.5.3. 滚涂油墨

滚涂油墨一般是指油墨直接通过带墨辊筒滚涂到承印物上的油墨，属溶剂型油墨，以溶剂挥发和热固形式达到干燥的目的。印马口铁或软管时满版底色（包括白色和彩色）和罩光油大都采用滚涂油墨或滚涂涂料。承印物上滚涂好的油墨在加热固化后常需经受住进一步的冲压成型或蒸煮消毒，因而滚涂油墨必须考虑它的各项应用耐抗性。醇酸树脂与三聚氰胺树脂的配合使用以及聚烯烃类衍生树脂等常用作滚涂油墨的主要成膜物质。

5.5.4. 荧光油墨

荧光油墨是指采用荧光颜料作着色料的各类油墨，其印刷品在颜色鲜艳度和光亮度上都很突出，因而在标志、广告、包装等方面应用很广。荧光油墨随印刷方法的不同而有胶印和铅印荧光油墨、溶剂型荧光油墨（包括柔性版和凹版油墨）以及丝网版荧光油墨3大类，其连结料及成品的流变性等性能须符合各该类油墨的使用要求。

5.5.5. 金属油墨

这是专指使用金属颜料的一类油墨，其中典型的就是所谓金墨和银墨，它通常按所采用的印刷方法来分类。油墨中所用金属颜料除色相上的要求外，胶印、铅印油墨用金属颜料细度要求最高（一般$<10\mu m$）；溶剂型金属油墨次之；丝网版金属油墨可以相对较粗。金属油墨所用连结料除要有较高粘度来分散好相对较粗的颜料颗粒外，酸价应尽量低，且不应含硫，否则会导致油墨在贮存或使用时颜色变暗。金属油墨还流行“两罐装”，即将金属颜料与油墨连结料分开包装，用户在使用时自行调和，以避免金属颜料在油墨中久置颜色变暗。

5.5.6. 磁性油墨

磁性油墨是用磁性氧化铁类粉末作着色料，与树脂

型连结料一起制成的。它在银行票证及邮政业务的分类、检索、辨认等方面应用颇广。这类油墨一般都制成符合胶、铅印印刷要求的油墨，但由于着色料过硬或过粗等原因，可能出现印刷适性差的现象，故在选用磁性氧化铁时需注意其密度不宜过大，且要求具有所需的磁特性。磁性油墨可用于胶版、凸版、凹版和丝网版印刷，大都要求有较好的耐摩擦性能。

5.5.7. 安全油墨

安全油墨是指印刷品可以防止涂改或防止伪造的油墨，应用于胶、铅印及雕刻凹印中较普遍。防止涂改的安全油墨大多是采用盐基染料的水基油墨，连结料大多是在水、甘油、乙二醇中溶入阿拉伯树胶、糊精等干后无耐水性的材料制成的。用这类油墨印浅色地纹的支票等有价证券，在印迹上书写文字后一经涂改，地纹便会被破坏。防止伪造的油墨较多见的是在油墨中加入热致变色或在特定光线如紫外线等照射下显现颜色的防伪助剂，从而使油墨印迹具有可鉴别真伪的特性。

5.5.8. 盖销油墨

盖销油墨是加在印台上，印章在印台上沾上油墨后再打印到承印物上的一种油墨。通常盖销油墨是专指供邮局在邮票或信封上印收发日期用的那一种。它属渗透干燥类油墨，故所用连结料或溶剂不能自身结膜或在印台上挥发干燥。具有一定粘度的矿油、乙二醇等都可用作这类油墨的溶剂。着色料可用油溶染料或颜料，一般以红、黑色为主。

5.5.9. 发泡油墨

发泡油墨就是印迹经过处理(一般是加热处理)后会发泡隆起而使印迹有浮雕感的油墨。为使发泡油墨发泡隆起，可在油墨中加入发泡剂(例如加入偶氮二异丁腈类发泡剂)，当印迹加热时发泡剂便会分解而产生气体使墨层隆起。也有将挥发性液体均匀分散而封入连结料的热可塑性树脂中，待加热时气体外逸而发泡。由于承印物上墨膜越厚发泡效果越显著，故把发泡油墨制成凹版油墨或丝网版油墨的较多。

5.5.10. 转移油墨

转移油墨是将油墨印在特制纸张或塑料薄膜上，其印迹再通过简单的水湿、加热等加工方法转移到需要图文的材料上，最后以涂膜或覆膜等方法加以固定。根据图文所需厚度等要求可将其分别制成胶版、凸版或丝网版油墨。由于印刷时所用特制纸张或塑料薄膜一般不吸收油墨，故这类油墨都以氧化干燥或挥发干燥为主。应用最广的转移油墨为贴花油墨和热转移油墨。

贴花油墨可以转移到金属、陶瓷等材料上。转移到金属上的贴花油墨所用着色料大多采用耐光、耐溶剂和耐化学药品较好的颜料。转移到陶瓷上的贴花油墨则用陶瓷色料，转移到陶瓷表面的油墨印迹要经过高温烧结才能与陶瓷结合并显色。陶瓷贴花油墨所用连结料要求较高，既要能润湿和分散好较粗的陶瓷彩料，又要在烧结后全部烧掉而不影响色泽。

热转移油墨是先印在特制的纸上，然后通过加热加压印到承印物上。承印物一般以合成纤维如涤纶、腈纶等织物为主，也有对涤纶及其真空涂铝薄膜等进行转移印刷的。这类油墨可以制成胶版、凸版、水基丝网版和醇溶性凹版油墨，所用连结料常以各该油墨用的树脂为成膜物质，着色料主要采用能在160～220℃温度下升华的分散染料[56]。

5.5.11. 喷印油墨

喷印油墨是用于喷墨印刷(又叫喷射印刷)的油墨，它属于粘度较低的液体油墨。喷墨印刷因没有与油墨相接触的印版而被称为无版印刷，其印刷过程主要是把经过控制的墨滴流根据所给的信号或指令使它喷射到承印物表面并形成所需的文字或图形。喷墨印刷对墨滴流的控制有充电控制式、脉冲控制式和离心式等[57]。所用油墨一般略有不同，但也有将其制成通用式的[58]。喷印油墨有水型和溶剂型两种，溶剂型大多使用乙醇、异丙醇及多元醇等醇类。在水或溶剂中能溶解的染料或常规颜料都可用作这类油墨的着色料。至于这类油墨所用树脂除要求在水或溶剂中能溶解外，一般还要能使油墨干后有一定的耐水性和耐摩擦性。

5.6. 典型油墨的配方

(1) 单张纸胶版四色红墨 其配方百分比如下：

洋红6B颜料	22
改性烷基酚树脂调墨油	60
胶质油	10
聚乙烯微晶蜡	2
抗结皮剂	1
钴干燥剂	3
油墨油	2

(2) 胶版轮转书报黑墨 其配方百分比如下：

改性石油树脂调墨油	60
色素炭黑	20
射光蓝	2
油墨油	16
聚乙烯微晶蜡	2

(3) 胶版轮转热固蓝墨 其配方百分比如下：

酞菁蓝BGS	18
改性酚醛树脂热固调墨油	71.5
聚四氟乙烯蜡	0.5
十三烷醇	2

油墨油	8

（4）单张纸胶版紫外线固化蓝墨　其配方百分比如下：

环氧丙烯酸树脂	45
四甘醇二丙烯酸酯	23
二苯甲酮	5
安息香二甲醚	4
2-氯代硫杂蒽酮	3
酞菁蓝 BGS	18
聚乙烯微晶蜡	2

（5）柔性版水基黑墨　其配方百分比如下：

色素炭黑	16
丙烯酸酯树脂	26
氨（28%）	4
酞菁蓝 B	1
乙二醇	0.5
异丙醇	1.5
水	50
消泡剂	1

（6）凹版聚酰胺型塑料薄膜红墨　其配方百分比如下：

BK 宝红颜料	10
聚酰胺树脂	23
异丙醇	25
甲苯	23
丁醇	4
硝化棉（1/4s）	3.5
醋酸乙酯	10
聚乙烯微晶蜡	1.5

（7）印铁白涂料　其配方百分比如下：

钛白（金红石型）	30
丙烯酸树脂	28
氯化橡胶	5
甲苯	21
苯甲醇	9
环己酮	5
白炭黑	2

6. 环保与安全

油墨中所用原料涉及化学制品的许多领域，因而油墨对环境保护和安全的影响面也是较宽的。在油墨生产、贮存和使用中必须十分注意这一问题。

油墨组分中的溶剂有不少是对人体有一定毒害的（如苯系溶剂），在自然或强制挥发时是造成环境污染的重要来源之一。为了减少污染，除生产设备和容器要求尽可能密闭外，印刷时如有溶剂大量外逸，通常采用收集回收后焚烧的方法加以处理，回收的混合溶剂可返回到油墨生产厂再利用。水基油墨在固化前有许多都具有水可稀释性，生产和使用单位常以水来冲洗设备和场地，这也是一种不可忽视的环境污染。

此外，颜料、填充料等的粉尘；各种合成树脂生产过程中产生的废气、废水；紫外线固化油墨所用树脂和光引发剂；油墨生产和使用单位的油墨下脚等也都被认为是油墨对环境的污染源，对此一直在进行研究解决。

油墨的安全重点放在防燃防爆和毒性两方面。溶剂型油墨除必须按易燃易爆的等级规范确定其所属等级并按有关规定处理外，在生产、使用现场既要考虑所用溶剂在大气中燃爆的极限浓度，又要考虑所用设备的静电消除。

关于油墨的毒性，国际上常引伸使用非专门针对油墨毒性的法规，例如比较重要的油墨重金属含量规定就是引伸使用玩具标准的。油墨中可溶重金属含量小于下列指标才能用于玩具及其包装的印刷[59,60]：

锑 250mg/kg
砷 100mg/kg
钡 500mg/kg
镉 100mg/kg
铬 100mg/kg
铅 250mg/kg
汞 100mg/kg

欧美许多国家的环保卫生部门都要求油墨包装上有识别危险物品类别的标志，同时还要求油墨生产单位向销售对象提供物品安全资料单。在该资料单上应写明油墨的危险组分、物理数据、保健资料、着火及爆炸参考数据、渗漏处理、特殊防护知识、贮运条件等安全内容。

7. 包装、贮存与运输

油墨的包装视其容量的多少而定，对油型浆状油墨在2.5kg以下的多用马口铁罐装，也有用可抽真空以防止氧化结皮的铁罐装的。10～200kg的则多以铁桶装。如果是溶剂型液体油墨，要注意铁桶不应渗漏。大批量的溶剂型油墨在公路方便的地方还有用槽车直接从工厂运至使用单位，并存入贮槽待用的。对小罐装的油墨，常按搬运工人能安全提得起来的量用瓦楞纸箱再加以包装，也有把单罐或单箱油墨堆叠起来用塑料薄膜缠绕在托板上成一整体，再单独或装入集装箱中运输的。

油墨一般不要露天存放，且库房必须干燥、通风、防止受潮并远离火源。

各个国家和地区对不同运输工具大都制定了贮运危险物品的相应条例，因而油墨的贮运首先要确定其属于何种危险等级，然后按照所属危险等级的有关规定执行。

参考文献

[1] Wolf, H. J., "Printing and Lithol Inks", 6th ed., p. 22, MacNair-Dola Ind. Co., New York, 1967.
[2] 顾昔，印刷杂志，总82(1)，27～29(1988)。

[3] Kawamura, S., *World Surface Coatings Abstracts*, **65** (604), 1893 (1992).
[4] GB/T 14624.1—93。
[5] 荆其诚等编著，《色度学》，93页，中国科学出版社，北京，1979年。
[6] 同 [5]，100～104页。
[7] McLarn, K., Rigg, B., *J. Soc. Dyers Col.*, **92** (9), 337, 338 (1976).
[8] CEPE 颁布，魏欣等译，印刷标准化，(1)，35～43 (1993)。
[9] Preacil, F. M., *Inland Printer*, **35** (6), 56～57; **35** (7), 60～67 (1957).
[10] Preacil, F. M., *American Ink Maker*, **35** (10), 37～40, 60 (1957).
[11] GB/T 14624.2—93。
[12] E. K. 弗歇尔著，徐日新等译，《胶态分散体》，164页，中国工业出版社，北京，1965年。
[13] ASTM D 4040—91.
[14] JIS K 5701—1980.
[15] GB/T 13217.4—91。
[16] 周志强，印刷杂志，总 **118** (1)，19 (1994)。
[17] Sward, G. G., "Paint Testing Manual", 134th ed., p. 185, ASTM, Philadelphia, 1972.
[18] 董明达、王城编著，《纸张，油墨的印刷适性》，127页，印刷工业出版社，北京，1988年。
[19] 李荣兴，《油墨》，763页，印刷工业出版社，北京，1986年。
[20] 相原次郎著，姚义贤、曹嘉晶译，《印刷油墨入门》，76～77页，1987年。
[21] Apps, E. A., "Printing Ink Technology", p. 281, Leonard Hill Ltd., London, 1958.
[22] 同 [12]，222页。
[23] GB/T 14624.5—93。
[24] ASTM D 4361—84.
[25] 高晶、江辽东编著，《印刷材料》，452页，印刷工业出版社，北京，1987年。
[26] 同 [21]，p. 279.
[27] 同 [19]，763～770页。
[28] 印刷インキ工業連合会，《印刷インキハンドブック》，p. 133, 1978.
[29] Б. Н. 毕莱静著，侯焕良译，《印刷工作者对于油墨应有的知识》，61～62页，中华书局，上海，1956年。
[30] GB/T 14624.3—93。
[31] GB 577—83。
[32] 田中久雄，色材協会誌，**35** (1)，32 (1962)。
[33] 同 [18]，185页。
[34] Rosted, C. O., *J. of Oil & Colour Chemists Association*, **56** (6), 525 (1971).
[35] 同 [19]，1078～1081页。
[36] QB 573—83。
[37] 《油墨制造工艺》编写组编，《油墨制造工艺》，215页，轻工业出版社，北京，1987年。
[38] 钱逢麟、竺玉书编，《涂料助剂》，272～273页，化学工业出版社，北京，1990年。
[39] 同 [19]，246页。
[40] 同 [20]，54页。
[41] Testa, C., *J. of Oil & Colour Chemists Association*, **76** (1), 40～45 (1993).
[42] 同 [19]，200页。
[43] JP 067377 (1990), (Toyo Ink Manufacturing Co.).
[44] JP 222472 (1990), (Dainippon Ink & Chemicals Inc.).
[45] 同 [20]，99页。
[46] 同 [19]，973页。
[47] 刘安琪译，印刷杂志，总 **99** (6)，30～33 (1990)。
[48] 同 [19]，921页。
[49] Benemelis, R., *World Surface Coatings Abstracts*, **64** (589), 5262 (1991).
[50] Podhajny, R. M., *American Ink Maker*, **6** (2), 10 (1991).
[51] OCCA, "Surface Coating", p. 337, 1974.
[52] 同 [19]，987页。
[53] Ernest, W. Flick, "Printing Ink and Overprint Varnish Formulations", p. 27, p. 55, Noyes Publications, Park Ridge, New Jersey, 1990.
[54] 陆伟民，印刷杂志，总 **85** (4)，9～10 (1988)。
[55] 同 [25]，420页。
[56] 同 [25]，424页。
[57] 费振原等编著，《条码技术及应用》，47～52页，上海科学技术文献出版社，上海，1992年。
[58] EP—A 465124 (1992), (XERO Corp.).
[59] GB 6675—86。
[60] ASTM F693—86.

yousha

油 砂 Oil Sand

见焦油砂。

youtian huaxueji

油田化学剂 Oilfield Chemicals

赵福麟 石油大学(华东)石油工程系(统稿,2.,3.)
夏惠英 石油大学(华东)石油工程系(1.)

1. 钻井用化学剂 …… 19
1.1. 钻井液pH值控制剂 …… 19
1.1.1. 氢氧化钠 …… 19
1.1.2. 氢氧化钾 …… 19
1.1.3. 碳酸钠 …… 20
1.1.4. 碳酸氢钠 …… 20
1.2. 钻井液除钙剂 …… 20
1.2.1. 沉淀型除钙剂 …… 20
1.2.2. 络合(螯合)型除钙剂 …… 20
1.3. 钻井液消泡剂 …… 20
1.3.1. 硬脂酸钙 …… 20
1.3.2. 甘油聚醚 …… 20
1.4. 钻井液起泡剂 …… 21
1.4.1. 十二烷基苯磺酸钠 …… 21
1.4.2. 烷基硫酸钠 …… 21
1.4.3. 椰子油单乙醇酰胺磺化丁二酸酯二钠盐 …… 21
1.5. 钻井液乳化剂 …… 21
1.5.1. 油包水型乳化剂 …… 21
1.5.2. 水包油型乳化剂 …… 21
1.6. 钻井液降粘剂 …… 22
1.6.1. 分散型钻井液降粘剂 …… 22
1.6.2. 聚合物钻井液降粘剂 …… 22
1.7. 钻井液增粘剂 …… 22
1.7.1. 羟乙基纤维素 …… 23
1.7.2. 钠羧甲基纤维素 …… 23
1.7.3. 黄胞胶 …… 23
1.7.4. 二元共聚物 …… 23
1.7.5. 四元共聚物 …… 23
1.8. 钻井液降滤失剂 …… 23
1.8.1. 钠羧甲基纤维素 …… 24
1.8.2. 磺甲基酚醛树脂 …… 24
1.8.3. 水解聚丙烯腈盐 …… 24
1.8.4. 含磺酸基的共聚物 …… 24
1.9. 钻井液絮凝剂 …… 24
1.9.1. 聚丙烯酰胺 …… 24
1.9.2. 丙烯酰胺-丙烯酸钠共聚物 …… 25
1.9.3. 乙酸乙烯酯-顺丁烯二酸酐共聚物 …… 25
1.10. 页岩抑制剂(防塌剂) …… 25
1.10.1. 无机盐 …… 25
1.10.2. 聚合物 …… 25
1.10.3. 沥青 …… 25
1.11. 钻井液缓蚀剂 …… 25
1.11.1. 消除腐蚀源的缓蚀剂 …… 25
1.11.2. 形成保护膜的缓蚀剂 …… 25
1.12. 钻井液润滑剂 …… 26
1.12.1. 表面活性剂型润滑剂 …… 26
1.12.2. 固体小球型润滑剂 …… 26
1.13. 解卡剂 …… 26
1.13.1. 油基解卡剂 …… 26
1.13.2. 水基解卡剂 …… 26
1.14. 温度稳定剂 …… 26
1.15. 加重材料 …… 26
1.15.1. 重晶石粉 …… 26
1.15.2. 石灰石粉 …… 27
1.15.3. 钛铁矿粉 …… 27
1.16. 堵漏材料 …… 27
1.16.1. 树脂堵漏材料 …… 27
1.16.2. 纤维堵漏材料 …… 27
1.16.3. 水泥堵漏材料 …… 27
1.16.4. 矿石粉堵漏材料 …… 27
1.16.5. 果壳颗粒堵漏材料 …… 27
2. 采油用化学剂 …… 27
2.1. 驱油剂 …… 27
2.1.1. 聚合物驱用的化学剂 …… 27
2.1.2. 碱驱用的化学剂 …… 27
2.1.3. 表面活性剂驱用的化学剂 …… 28
2.1.4. 复合驱 …… 28

2.2. 水井调剖剂 …… 29
2.2.1. 渗滤面调剖剂 …… 29
2.2.2. 近井地带调剖剂 …… 30
2.2.3. 远井地带调剖剂 …… 31
2.3. 油井堵水剂 …… 32
2.3.1. 选择性堵水剂 …… 32
2.3.2. 非选择性堵水剂 …… 34
2.4. 防砂固剂 …… 34
2.4.1. 防砂桥接剂 …… 35
2.4.2. 防砂胶结剂 …… 35
2.5. 防蜡剂与清蜡剂 …… 36
2.5.1. 防蜡剂 …… 36
2.5.2. 清蜡剂 …… 38
2.6. 防垢剂与除垢剂 …… 38
2.6.1. 防垢剂 …… 38
2.6.2. 除垢剂 …… 40
2.7. 粘土稳定剂 …… 40
2.7.1. 粘土防膨剂 …… 41
2.7.2. 粘土微粒防运移剂 …… 41
2.8. 注蒸汽用化学剂 …… 42
2.8.1. 水的缓蚀处理 …… 42
2.8.2. 结垢的防止 …… 42
2.8.3. 管柱的隔热 …… 43
2.8.4. 砾石溶蚀的减少 …… 43
2.8.5. 蒸汽注入剖面的调整 …… 43
2.8.6. 稠油的化学降粘 …… 43
2.8.7. 粘土膨胀的抑制 …… 44
2.8.8. 界面性质的改变 …… 44
2.9. 示踪剂 …… 44
2.9.1. 水示踪剂 …… 44
2.9.2. 油示踪剂 …… 44
2.9.3. 气体示踪剂 …… 45
2.9.4. 油水分配示踪剂 …… 45
2.10. 酸化用化学剂 …… 45
2.10.1. 酸化用酸 …… 45
2.10.2. 潜在酸 …… 46
2.10.3. 酸化用添加剂 …… 46
2.11. 压裂用化学剂 …… 46
2.11.1. 压裂液 …… 46
2.11.2. 压裂用添加剂 …… 47
3. 集输用化学剂 …… 48
3.1. 乳化原油破乳剂 …… 48
3.1.1. 油包水乳化原油破乳剂 …… 48
3.1.2. 水包油乳化原油破乳剂 …… 49
3.2. 原油消泡剂 …… 50
3.2.1. 溶剂型原油消泡剂 …… 50
3.2.2. 表面活性剂型原油消泡剂 …… 50
3.2.3. 聚合物型原油消泡剂 …… 51
3.3. 原油降凝剂 …… 51
3.3.1. 表面活性剂型原油降凝剂 …… 51
3.3.2. 聚合物型原油降凝剂 …… 51
3.4. 原油减阻剂 …… 52
3.5. 原油乳化降粘剂 …… 52
3.6. 天然气处理剂 …… 53
3.6.1. 天然气脱水处理剂 …… 53
3.6.2. 天然气净化处理剂 …… 53
3.7. 油田污水处理剂 …… 54
3.7.1. 除油剂 …… 54
3.7.2. 絮凝剂 …… 55
3.7.3. 除氧剂 …… 55
3.7.4. 杀菌剂 …… 55
3.7.5. 缓蚀剂 …… 56
3.7.6. 防垢剂 …… 56
3.8. 海面浮油清除剂 …… 56
3.8.1. 海面浮油收集剂 …… 56
3.8.2. 海面浮油分散剂 …… 57
参考文献 …… 57
基本参考文献 …… 62

油田化学剂（又称油田化学品）是解决油田钻井、采油和集输过程中化学问题时所使用的药剂。

在各种油田化学剂中，若按作用，可分成三类：一类是功能型化学剂，它是通过化学剂一种或多种功能，达到一个或多个目的，如钻井液降粘剂、水井调剖剂、油井堵水剂、原油降凝剂、原油降阻剂等；一类是预防型化学剂，它是通过抑制某种不利效应，达到防止某一危害发生的目的，如页岩抑制剂、防蜡剂、防垢剂等；还有一类是消除型化学剂，它是通过化学剂一种或多种作用，消除一个或多个危害，如钻井液除钙剂、油井清蜡剂、海面浮油清除剂等。

在各种油田化学剂中，若按化学剂间的相互关系，则可分为主剂和添加剂（或称助剂）。主剂决定着油田化学剂的主要性能，而添加剂是为了保持、完善、提高主剂的性能或减小主剂对油水井和地层伤害而加入其中的物质，如钻井液中加入的降滤失剂、润滑剂、页岩抑制剂、温度稳定剂，驱油剂中加入的牺牲剂，防砂胶结剂中加入的稀释剂、增韧剂、偶合剂，在酸液中加入的缓速剂、缓蚀剂、铁稳定剂、防乳化剂、粘土稳定剂、助排剂、防淤渣剂、润湿反转剂、转向剂等。

虽然在 20 世纪 20 年代前已提出许多解决油田化学问题的方法（如 1895 年 H. Frasch 提出的油层酸化法，1917 年 F. Squires 提出的碱驱采油法等），但油田化学剂的大量使用是在 20 世纪 30 年代以后，如 30 年代用磷酸盐降粘剂配制了细分散钻井液，用盐酸酸化了地层；40 年代用油基压裂液压裂了地层；50 年代进行了聚合物驱的矿物试验；60 年代用聚合物配制了不分散钻井液，并进行了泡沫驱的矿场试验；70 年代进行了表面活性剂驱的矿场试验，并用石灰乳和交联聚合物进行了水井调剖和油井堵水；80 年代至今，完善、改进了各种油田化学剂，扩大了它们的原料来源，研究了它们的优化组合和作用机理，开发了在苛刻条件（如在高温、高矿化度、低渗透地层）下使用的油田化学剂。

1. 钻井用化学剂

钻井液是旋转钻进中使用的流体，也叫泥浆。它在钻井过程中的主要功用是：(1) 携带、悬浮岩屑和加重材料；(2) 冷却和润滑钻头及钻柱；(3) 形成滤饼，保护井壁；(4) 控制与平衡地层压力；(5) 提供所钻地层的有关资料（地质录井）；(6) 将水功率传给钻头等。

钻井液在使用过程中不断发展完善，其发展过程大致经历了五个阶段。

(1) 自然造浆阶段　该阶段是用清水作循环流体，利用混入的地层粘土造浆进行钻进所形成的体系叫浑水浆。

(2) 细分散钻井液阶段　即在浑水浆中加入烧碱、纯碱、单宁、褐煤等具有分散作用的处理剂，使粘土颗粒变小，进入胶体颗粒范围，提高浑水浆的稳定性，改进钻井效果。

(3) 粗分散钻井液阶段　即在加入分散剂的基础上再加入适量的无机絮凝剂，如石灰、石膏等，保持粘土颗粒在适度絮凝状态，提高抗污染能力。

(4) 不分散钻井液阶段　即在钻井液中加入适量的有机絮凝剂（如聚丙烯酰胺）絮凝钻屑，使粘土和钻屑不水化分散，以利于沉淀和清除。不分散钻井液具有好的剪切稀释特性，满足喷射钻井工艺的要求，有效地提高钻井速度。

(5) 无固相（无粘土相）钻井液阶段　即在配制钻井液时不加膨润土，钻进过程中不产生钻屑积累，钻井液中的聚合物可改善其防塌性能和流变性。这种钻井液在提高钻速和保护油气层方面起重要作用。近年来，阳离子有机絮凝剂的使用促进了这种钻井液的发展。

此外，对复杂地层和低压油气层等的钻井，还使用了油基钻井液、泡沫流体和充气钻井液。

为了满足钻井工程的要求，改善钻井液的性能，在配制、处理和维护各种钻井液时要用到各种处理剂（添加剂）。钻井液的发展过程是以处理剂的开发应用为前提的。没有处理剂的发展，钻井液的发展是不可能的。根据处理剂在钻井液中的功用，将其分为 pH 值控制剂等 18 类，总数 200 多种，经常使用的约 20 种，逐类进行简要说明。

1.1. 钻井液 pH 值控制剂

钻井液的 pH 值是钻井液的重要指标，对钻井液的性能有如下重要影响。

(1) 影响粘土和钻屑的分散度，由此影响钻井液的粘度、切力和滤失量。

(2) 影响井壁的稳定性[1~4]。

(3) 影响钻井液处理剂的溶解度，从而影响其作用效果。

(4) 影响钻井液对钻具的腐蚀作用。

因此，在配制、处理和维护钻井液时都要对钻井液的 pH 值进行控制。用于控制钻井液 pH 值的化学剂叫钻井液 pH 值控制剂。

常用的钻井液 pH 值控制剂有水溶性碱（如氢氧化钠）和盐（如碳酸钠）。

1.1.1. 氢氧化钠

氢氧化钠（烧碱）控制钻井液 pH 值及由此影响钻井液和处理剂性能的重要反应如下。

(1) 溶于水中，提供高浓度 Na^+ 和 OH^-。

$$NaOH \longrightarrow Na^+ + OH^-$$

其中，OH^- 用于调节钻井液的 pH 值，Na^+ 可使钙膨润土转变成钠膨润土，有利于土的造浆。

(2) 遇高价阳离子可形成难溶的氢氧化物，控制高价阳离子的浓度。

$$Ca^{2+} + 2OH^- \longrightarrow Ca(OH)_2\downarrow$$

$$Mg^{2+} + 2OH^- \longrightarrow Mg(OH)_2\downarrow$$

(3) 变难溶有机酸为易溶于水的盐（如配制单宁碱液、煤碱液等）。

$$R{-}COOH + NaOH \longrightarrow R{-}COONa + H_2O$$

(4) 与 Na_2CO_3 配合，将天然钙膨润土变成钠膨润土，提高土的造浆率。

用 NaOH 控制钻井液 pH 值的缺点是 Na^+ 促进粘土水化分散，对井壁的稳定不利[5]。

1.1.2. 氢氧化钾

氢氧化钾（苛性钾）有类似氢氧化钠的作用，但有它的特点，因 K^+ 的水化能低及其刚能进入粘土晶格空间的离子直径，可防止钻屑和地层粘土分散，有利于清除钻屑和井壁稳定[6~9]。

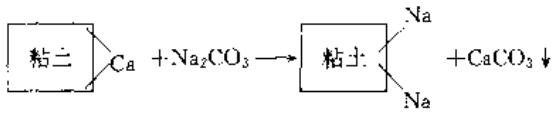
1.1.3. 碳酸钠

碳酸钠（纯碱）的重要反应如下。

(1) 调节钻井液pH值的水解反应（可使pH达11.8）。

$$Na_2CO_3+H_2O \longrightarrow NaHCO_3+NaOH$$

(2) 降低钙离子浓度的沉淀反应。



$$Ca(OH)_2+Na_2CO_3 \longrightarrow CaCO_3\downarrow+2NaOH$$

$$CaSO_4+Na_2CO_3 \longrightarrow CaCO_3\downarrow+Na_2SO_4$$

通过离子交换和沉淀作用使钙膨润土变成钠膨润土，促进粘土的水化和分散，使钻井液粘度和切力增大，滤失量降低。也用于处理水泥侵和石膏侵(指水泥和石膏侵入钻井液)。

含钠羧基（—COONa）的有机处理剂因受钙离子影响而降低处理效果时，可加入碳酸钠使其恢复功能。

1.1.4. 碳酸氢钠

碳酸氢钠的重要反应与碳酸钠类似，但用碳酸氢钠处理水泥侵时，其对pH值的控制作用（可达8.3）比碳酸钠更合适。

1.2. 钻井液除钙剂

在钻水泥塞或钻遇石膏层时，大量钙离子侵入钻井液中，使钻井液的性能变坏，减少了含钠羧基有机处理剂的溶解度，甚至使其失效。此外，若用咸水或海水配制钻井液时，大量的钙离子（包括镁离子）的存在影响粘土的造浆。因此需要将钙离子除去。能除去钻井液中钙离子的化学剂叫钻井液除钙剂。

钻井液除钙剂主要通过沉淀和络合(螯合)的机理除去钻井液中的钙离子。

重要的钻井液除钙剂分两类，即沉淀型除钙剂和络合（螯合）型除钙剂。

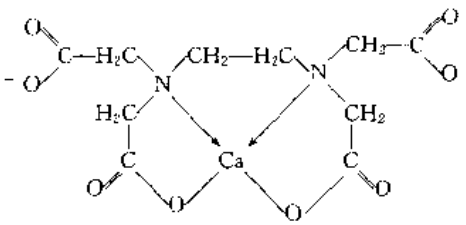
1.2.1. 沉淀型除钙剂

碳酸钠、碳酸氢钠和氢氧化钠等属此类除钙剂，这些除钙剂常复配使用，取得更好的除钙效果。

1.2.2. 络合（螯合）型除钙剂

乙二胺四乙酸（EDTA）和二亚乙基三胺五乙酸(DTPA)及其盐属这类除钙剂[10,11]。

例如EDTA与钙离子可形成如下的螯合结构将其除去：



虽然六偏磷酸钠属沉淀型除钙剂，但当其浓度大于或等于1/3钙离子mol/L时，则可通过如下的络合反应生成水溶性络离子，成为络合型除钙剂：

$$Ca^{2+}+(NaPO_3)_6 \longrightarrow [CaNa_2(PO_3)_6]^{2-}+4Na^+$$

考虑到除钙剂的成本，络合（螯合）型除钙剂不如沉淀型除钙剂重要。

1.3. 钻井液消泡剂

当地层气侵或使用易起泡的磺化处理剂（如铁铬木质素磺酸盐、磺化沥青等)时，钻井液中会产生大量气泡，降低钻井液的密度，由此可引起井壁坍塌，在严重时可造成井喷事故。因此，需要采取各种措施消泡。用于消除钻井液中气泡及降低起泡作用的化学剂称为钻井液消泡剂。硬脂酸铝、聚醚等是常用的钻井液消泡剂。

1.3.1. 硬脂酸铝[12]

硬脂酸铝是由硬脂酸和硫酸铝反应产生。

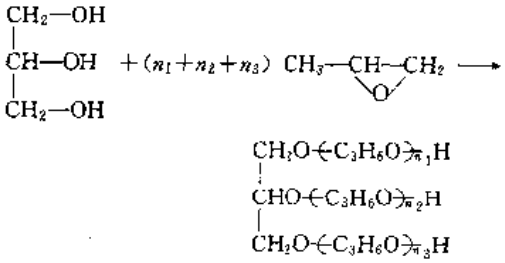
$$6CH_3(CH_2)_{16}COOH+Al_2(SO_4)_3 \longrightarrow 2[CH_3(CH_2)_{16}COO]_3Al+3H_2SO_4$$

硬脂酸铝

硬脂酸铝为白色或黄白色粉末，不溶于水和乙醇，溶于碱溶液和油，通常溶于少量柴油或煤油中使用。

1.3.2. 甘油聚醚[13]

甘油聚醚是由甘油与环氧丙烷反应生成。



甘油聚醚

甘油聚醚为无色或微黄色粘稠状透明液体。羟值44～56mg KOH/g，酸值小于或等于0.2mg KOH/g。浊点高于或等于17℃，难溶于水，能溶于苯和乙醇。

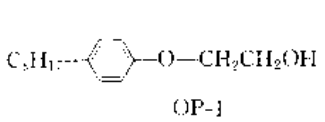
此外，下列结构的化学剂也可用作钻井液消泡剂。

$$CH_3(CH_2)_5CH(OH)-CH_3$$

2-辛醇

$$CH_3(CH_2)_3CH(C_2H_5)_2-CH_2OH$$

2-乙基-1-己醇



OP-4　　聚二甲基硅氧烷

非离子表面活性剂

钻井液消泡剂常复配使用，如甘油聚醚与硬脂酸铝复配。复配消泡剂通常比单一消泡剂有更好的消泡效果。

1.4. 钻井液起泡剂

在钻低压油气层时，可采用泡沫钻井液，以降低钻井液的密度，保护油气层。当钻经低压漏失层需要降低钻井液密度时，可采用充气钻井液。这两种情况下都需要用到钻井液起泡剂。

能促使形成稳定泡沫钻井液和充气钻井液的化学剂叫钻井液起泡剂。该剂为表面活性剂，主要通过在气液界面上吸附，形成有一定机械强度的保护膜起稳定泡沫的作用。

现场常用的钻井液起泡剂有十二烷基苯磺酸钠、烷基硫酸钠和椰子油单乙醇酰胺磺化丁二酸酯二钠盐等[14]。

1.4.1. 十二烷基苯磺酸钠

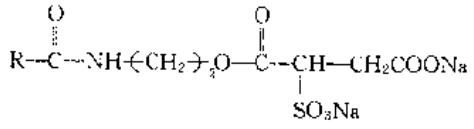
十二烷基苯磺酸钠（$C_{12}H_{25}$—⬡—SO_3Na）是白色或浅黄色粉状固体，易溶于水。对碱、稀酸和硬水都较稳定。降低表面张力能力强，产生泡沫量大，是常用的钻井液起泡剂。

1.4.2. 烷基硫酸钠

烷基硫酸钠（$ROSO_3Na$，$R=C_{12}\sim C_{18}$）为白色或浅黄色固体，易溶于水。对碱、弱酸、硬水都稳定。起泡能力强，应用范围与十二烷基苯磺酸钠相同。

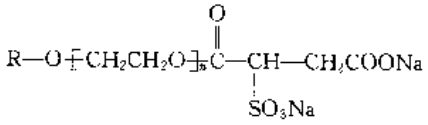
1.4.3. 椰子油单乙醇酰胺磺化丁二酸酯二钠盐

该起泡剂的结构式为：



常用于配制高含钙地层钻进用的泡沫钻井液，具有耐盐、耐钙、抗原油、起泡量大、稳定性好等特点。

另一种结构相似的钻井液起泡剂为脂肪醇醚磺化丁二酸酯二钠盐，其结构式为：



若将上述两种结构相似的钻井液起泡剂复配使用，可取得更好的起泡效果。

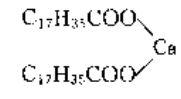
1.5. 钻井液乳化剂

钻井液乳化剂是指能使两种不相溶液体形成稳定乳化钻井液的化学剂。该剂主要为表面活性剂，可通过在油水界面上吸附，形成有一定机械强度的保护膜起稳定乳化钻井液作用。

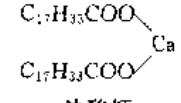
钻井中用到两类乳化钻井液：一类为油包水乳化钻井液，另一类为水包油乳化钻井液。前者用于钻复杂地层（如易水化膨胀的泥页岩层和大段岩盐层），也适用于钻深井和水平井；后者用于需使用低密度钻井液的低压油气层。为了配制这两类乳化钻井液，需使用两种类型的乳化剂，即油包水型乳化剂和水包油型乳化剂。

1.5.1. 油包水型乳化剂

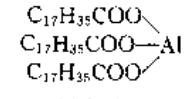
为了形成稳定的油包水乳化钻井液，这类乳化剂分子必须满足亲油性稍大于亲水性的要求，即亲水亲油平衡值（HLB）在 3.5～6.0 范围。符合这要求的乳化剂主要有如下几种。



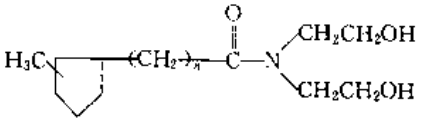
硬脂酸钙



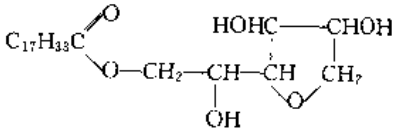
油酸钙



硬脂酸铝



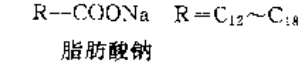
环烷酸二乙醇酰胺[15～17]



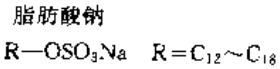
山梨糖醇酐单油酸酯，Span80

1.5.2. 水包油型乳化剂

为了形成稳定的水包油乳化钻井液，这类乳化剂分子必须满足亲水性稍大于亲油性的要求，即 HLB 在 8～18 的范围。符合这要求的乳化剂主要有如下几种。



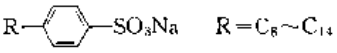
脂肪酸钠



烷基硫酸钠

$R-SO_3Na$ $R=C_{12}\sim C_{18}$

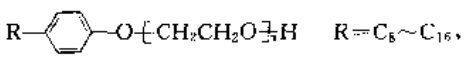
烷基磺酸钠



烷基苯磺酸钠

$R-O-(CH_2CH_2O)_nH$ $R=C_{12}\sim C_{20}$，$n=15\sim30$

聚氧乙烯烷基醇醚



聚氧乙烯烷基酚醚

$R-O-(CH_2CH_2O)_nCH_2COONa$ $R=C_{12}\sim C_{20}$，$n=1\sim20$

聚氧乙烯烷基醇醚羧酸钠

$R-O-(CH_2CH_2O)_nCH_2SO_3Na$ $R=C_{12}\sim C_{20}$，$n=1\sim20$

聚氧乙烯烷基醇醚磺酸钠

$R-O-(CH_2CH_2O)_nSO_3Na$ $R=C_{12}\sim C_{20}$，$n=1\sim20$

聚氧乙烯烷基醇醚硫酸酯钠盐

上述两类配制乳化钻井液的乳化剂都是复配使用，通过乳化剂的协同效应提高乳化效果。

1.6. 钻井液降粘剂

常用的钻井液有两大类：一类为分散型钻井液，另一类为聚合物钻井液。

配制这两类钻井液所用的粘土为片状晶体颗粒，其表面带负电荷，但粘土颗粒边面由于断键而局部带正电荷。当钻井液受到无机电解质（如 NaCl、$CaSO_4$）侵污时，由于电解质的作用，使粘土表面和边面的电性减少，溶剂化膜变薄，从而使它们连结起来形成空间网络结构，使钻井液的粘度和切力提高。此外，在聚合物钻井液中，聚合物与粘土及聚合物间的相互作用也可形成空间网架结构，使钻井液粘度和切力提高。

能降低钻井液粘度和切力的化学剂叫钻井液降粘剂（稀释剂）。

钻井液降粘剂主要是阴离子型处理剂，它与粘土颗粒边面带正电荷部分作用，减少了该部分与另一粘土颗粒表面的静电吸力，使粘土颗粒空间网络结构破坏而起降粘作用[18]。对聚合物钻井液，降粘剂通过与聚合物作用，破坏聚合物与粘土及聚合物间的空间网络结构而起作用[19]。

根据钻井液的类型，降粘剂可分为分散型钻井液降粘剂和聚合物钻井液降粘剂两类。

1.6.1. 分散型钻井液降粘剂[20]

这类降粘剂都是低分子量的阴离子型处理剂，常用的有如下几种。

（1）单宁酸钠（NaT） 单宁酸钠是五倍子单宁与氢氧化钠按各种比例（2∶1、1∶1或1∶2）配制而成，在一定条件下有好的降粘作用。此外，单宁酸钠的水解产物双五倍子酸钠和五倍子酸钠也有降粘作用。

单宁酸钠耐温至120℃，而且不抗无机电解质污染，所以只适用于淡水钻井液。

若对单宁进行磺甲基化处理，可得到磺甲基单宁，其耐温、抗污染能力明显高于单宁酸钠。

（2）铁铬木质素磺酸盐（FCLS）[21,22] 铁铬木质素磺酸盐（简称铁铬盐）由经发酵并浓缩的亚硫酸纸浆废液与硫酸亚铁和重铬酸钠反应而成。喷雾干燥后可得黑色或棕褐色的铁铬盐粉末。

铁铬盐具有耐温（至150℃）和抗污染能力，可用于淡水、海水和饱和盐水及各种钙处理钻井液中。

铁铬盐主要的缺点是易于起泡，成分含铬，而且必须在高pH值条件下使用，影响井壁稳定。

（3）聚丙烯酸钠[23,24] 聚丙烯酸钠是由丙烯酸钠在氧化-还原体系作用下通过自由基链式聚合反应制得，分子量约5000。这种降粘剂耐温至150℃，有一般的抗盐、抗钙能力。

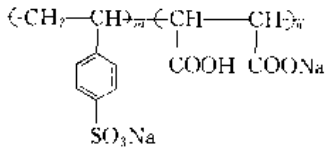
（4）丙烯酸钠-丙烯磺酸钠共聚物 该共聚物在类似聚丙烯酸钠的聚合条件下由相应的单体共聚而成，分子量约2300。分子中丙烯磺酸钠链节为聚合物总量的5%～20%（摩尔）。

由于共聚物中引进磺酸基团，因此耐温和抗盐、抗钙能力都优于聚丙烯酸钠。

1.6.2. 聚合物钻井液降粘剂

常用的聚合物钻井液降粘剂有如下几种。

（1）磺化苯乙烯-顺丁烯二酸酐共聚物（SSMA）[25] SSMA是由苯乙烯与顺丁烯二酸酐共聚合后磺化而成[26]。其结构式为：



从分子结构可以看到，SSMA带有高密度的负电荷，因此有优异的降粘性能。由于分子主链由—C—C—键组成，并带有苯环和磺酸基，所以具有很好的热稳定性，可耐温至260℃。

（2）两性离子聚合物降粘剂（XY-27） XY-27分子链中既含有阴离子基团（如羧基、磺酸基），又含有阳离子基团，在聚合物钻井液中有好的降粘效果。

这些聚合物降粘剂对分散型钻井液也有降粘作用。

1.7. 钻井液增粘剂

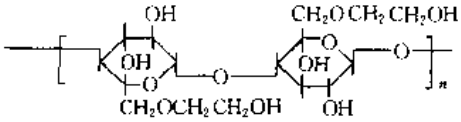
粘度是钻井液性能的重要指标，它与钻井液携带和悬浮岩屑的能力密切相关。钻井液的粘度主要由其中的粘土含量决定。为了保护油气层，需要尽可能减少钻井液中的粘土含量。由此引起钻井液粘度的减小需要用一类化学剂将它提高。能提高钻井液粘度的化学剂叫钻井液

增粘剂(稠化剂)。该剂主要是高分子量的水溶性聚合物。它是通过聚合物分子的溶剂化和形成网络结构的机理提高钻井液的粘度。

重要的钻井液增粘剂有羟乙基纤维素、钠羧甲基纤维素、黄胞胶和烯类单体共聚物。

1.7.1. 羟乙基纤维素

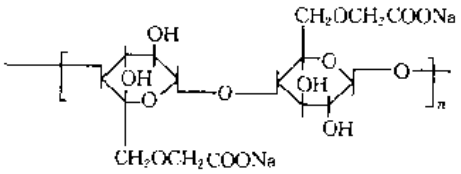
羟乙基纤维素（HEC）是以纤维素为原料，经碱化和羟乙基化（用环氧乙烷或氯乙醇）制得，其结构式为：



HEC 是一种高分子量的水溶性非离子型聚合物，它有耐盐、耐剪切和酸溶性好[27]等特点，是配制无固相和低固相钻井液的理想增粘剂[28,29]。

1.7.2. 钠羧甲基纤维素

钠羧甲基纤维素（Na-CMC）是以纤维素为原料，经碱化和羧甲基化（用氯乙酸）制得，其结构式为：



Na-CMC 是一种高分子量的水溶性阴离子型聚合物，它有 HEC 同样的特点，但耐温性能优于 HEC。

Na-CMC 通常分为高粘、中粘和低粘三种型号。钻井液增粘剂应选用高粘的 Na-CMC。

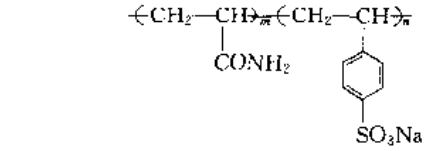
1.7.3. 黄胞胶

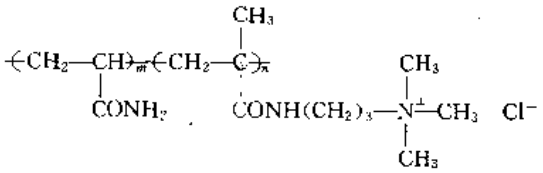
黄胞胶（XC）是重要的生化聚合物[30]，它是由黄单胞杆菌属细菌在发酵液中发酵制得，分子量约为 2×10^6。其结构如式（1）所示。

由于黄胞胶每个链节都有长的侧链，使主链有较伸直的构象，因此黄胞胶具有增粘能力强、耐盐、耐剪切、粘温性能好等特点。由于黄胞胶耐温性能较差，所以它主要用作低温地层钻井液的增粘剂。

1.7.4. 二元共聚物

下列高分子量的水溶性烯类单体二元共聚物，可用作钻井液增粘剂。





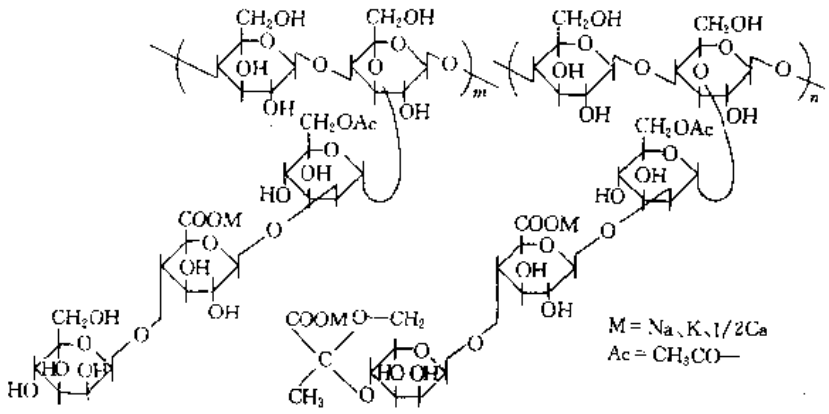
上述二元共聚物的分子量最好在 $5\times10^4\sim10\times10^4$ 范围。若将它们按重量比 1∶1 复配使用，可比同条件下使用单一二元共聚物有更好的增粘效果[30]。

1.7.5. 四元共聚物

四元共聚物（PAC_{141}）是由丙烯酸、丙烯酰胺、丙烯酸钙和丙烯酸钠四种单体共聚制得。分子量在 $1.2\times10^6\sim3.0\times10^6$ 范围。该四元共聚物具有耐温、抗盐、抗钙等特点，可用于淡水、海水及饱和盐水钻井液。

1.8. 钻井液降滤失剂

钻井过程中，在钻井液压力与地层压力差的作用下，使钻井液向地层渗滤（即滤失）。钻井液滤失会引起井壁坍塌和油气层的各种损害。为了保护井壁和油气层，必须降低滤失。能降低钻井液滤失的化学剂叫钻井液降滤失剂。该剂主要使用水溶性聚合物。这些聚合物在水中是溶剂化了的，它吸附在粘土颗粒表面后形成可压缩的吸附层。带有此吸附层的粘土颗粒可在地层的渗滤面上形成致密的滤饼[31]，再加上聚合物中的难溶部分的封堵作



M = Na、K、1/2Ca
Ac = CH_3CO—

(1)

用，使滤饼渗透性进一步降低，有效地降低钻井过程中钻井液的滤失。

常用的降滤失剂有钠羧甲基纤维素、磺甲基酚醛树脂、水解聚丙烯腈盐、含磺酸基的共聚物等。

1.8.1. 钠羧甲基纤维素

用作钻井液降滤失剂的主要是中粘型的钠羧甲基纤维素（Na-CMC）[32]。这种降滤失剂是通过聚合物分子链上的羟基和醚氧在粘土表面起吸附作用，而通过钠羧基起溶剂化作用，由此产生良好的降滤失效果。

若在纤维素改性过程中选用高聚合度的纤维原料，在分子链中引入数量较多、分布较均匀的钠羧基，则可得性能优于常用的Na-CMC的降滤失剂。这种降滤失剂叫聚阴离子纤维素。

由于这类降滤失剂分子链中有苷键，所以可使用温度不高，Na-CMC可用至140℃，聚阴离子纤维素可用至150℃。

1.8.2. 磺甲基酚醛树脂

这类降滤失剂可通过两种方法合成。一种是先在酸性条件下制备酚醛树脂，然后磺化得到产品；另一种是通过将所有原料混合，在碱性条件下边缩聚边磺化的一步法得到产品。

这类降滤失剂是通过聚合物分子链上的酚羟基在粘土表面起吸附作用，而通过钠磺酸基起溶剂化作用。

由于苯环和钠磺酸基的作用，使磺甲基酚醛树脂具有耐温（可用至180℃）、耐盐（可用至饱和浓度）、耐钙（可用至2×10^3mg/L）等特点。

1.8.3. 水解聚丙烯腈盐

这类降滤失剂是由腈纶废丝水解产生。由于生产条件不同，水解聚丙烯腈盐可分为钠盐、钙盐和铵盐三类。

水解聚丙烯腈钠盐是由原料在氢氧化钠作用下水解产生。由于—C—C—链的分子主链上带有钠羧基、酰胺基和氰基，所以具有耐温、耐盐和抗菌等特点。

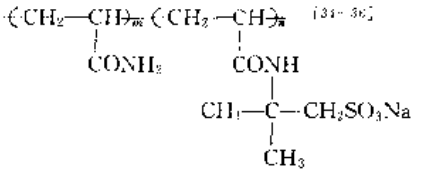
水解聚丙烯腈钙盐是由水解聚丙烯腈钠盐与氯化钙反应产生。由于分子链中引入钙羧基，使它具有较好的耐钙能力，可用于海水钻井液中。

水解聚丙烯腈铵盐[33]是高温、高压下水解产生。这种降滤失剂除了有水解聚丙烯腈钠盐所具有的特点外，还由于分子链上有铵羧基，使它具有稳定井壁粘土的特点。现场的使用证实，这种降滤失剂有良好的降滤失作用，但不提高钻井液粘度，这优点是其他降滤失剂所没有的。

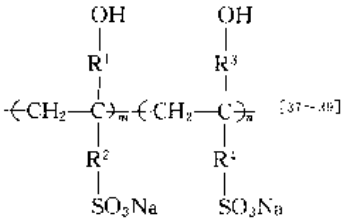
1.8.4. 含磺酸基的共聚物

这类降滤失剂是由烯类单体共聚产生，其中要求至少有一种单体含磺酸基。

下列两种结构的产品属这类降滤失剂：



[34~36]



[37~40]

由于这类降滤失剂含有耐盐、耐钙（包括镁）的磺酸基，而且该基都处在支链的末端，对主链的蜷曲有位阻作用，所以上述结构的降滤失剂都有耐盐（直到饱和盐水）、耐钙（直到7.5×10^4mg/L）、耐镁（直到1.0×10^5mg/L）、耐温（达200℃）等特点。

1.9. 钻井液絮凝剂

钻井过程中产生的钻屑是由钻井液从井眼带出的。为使钻屑尽快从钻井液中分离出来，需要使用钻井液絮凝剂和相应的固控设备。

能使钻井液中悬浮的钻屑聚集、沉降下来的化学剂叫钻井液絮凝剂。

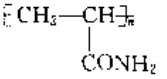
钻井液絮凝剂主要用高分子量的水溶性聚合物。这些聚合物通过其分子链上的吸附基团（如羟基和酰氨基）与多个钻屑表面上的氧和氢氧形成氢键而桥接，再通过聚合物分子链的内旋转，将钻屑颗粒聚集起来，形成絮状团块下沉，使钻屑与钻井液分开。

钻井液中起调节钻井液性能的粘土为膨润土。尽管膨润土具有钻屑表面类似的结构，但由于其表面带电量高于钻屑表面的带电量，所以当聚合物中带负电链节超过一定数量时，就具有仅絮凝钻屑，而不絮凝膨润土的选择性絮凝作用。当上述条件不具备时，则聚合物对钻屑与膨润土都产生絮凝作用。

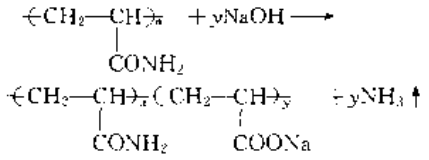
重要的钻井液絮凝剂有聚丙烯酰胺、丙烯酰胺-丙烯酸钠共聚物、乙酸乙烯酯-顺丁烯二酸酐共聚物等。

1.9.1. 聚丙烯酰胺

聚丙烯酰胺（另见丙烯酰胺聚合物）是丙烯酰胺在引发剂的作用下聚合产生[41~42]，其结构式为：



在碱的作用下，聚丙烯酰胺可水解成含有丙烯酰胺和丙烯酸钠链节的聚合物[43~45]：



部分水解聚丙烯酰胺

控制水解条件可产生不同丙烯酸钠链节含量的部分水解聚丙烯酰胺。通常丙烯酸钠链节含量在5%～35%范围，其中以30%左右的絮凝效果最好，而且丙烯酸钠含量越高，选择性絮凝效果越明显。

1.9.2. 丙烯酰胺-丙烯酸钠共聚物

这种钻井液絮凝剂由丙烯酰胺和丙烯酸钠在引发剂的作用下共聚生成。它的结构与部分水解聚丙烯酰胺相同，可产生同样好的絮凝效果和选择性絮凝作用。

1.9.3. 乙酸乙烯酯-顺丁烯二酸酐共聚物

这种钻井液絮凝剂是由乙酸乙烯酯与顺丁烯二酸酐在引发剂作用下共聚生成。该共聚物在钻井液的碱性条件下水解产生乙烯醇和顺丁烯二酸钠链节。由于这种共聚物负电量大，因此具有选择性絮凝钻屑而不絮凝膨润土的特点。

1.10. 页岩抑制剂（防塌剂）

页岩是富含粘土矿物的硅铝酸盐岩。它在水中膨胀和分散有许多危害：(1) 引起井壁坍塌；(2) 引起钻屑水化分散，影响钻井液性能；(3) 引起油气层渗透率降低。

能抑制页岩水化、膨胀、分散的化学剂叫页岩抑制剂，可分成无机盐、聚合物和沥青等三大类。

1.10.1. 无机盐

使用最广泛、效果最好的无机盐是钾盐（如氯化钾）。钾盐是通过钾离子下列机理起抑制作用[48~49]：(1) 若钾离子吸附在页岩表面时，则由于钾离子水化膜薄，可减少页岩的水化；(2) 由于钾离子大小适中，它可进入由硅氧四面体共用氧原子所组成的六元环。若钾离子有条件进入该六元环，则可有效地减小页岩表面的负电性，抑制了页岩的膨胀和分散。

由于铵离子有类似钾离子的作用，所以铵盐（如硫酸铵）也是良好的页岩抑制剂[50]。

1.10.2 聚合物

使用最广泛、效果较好的聚合物有聚丙烯酸钾盐[51]、水解聚丙烯腈钾盐、聚丙烯酰胺及其水解体[52~54]、阳离子型聚丙烯酰胺等。

这些聚合物主要是通过分子链上吸附基团在页岩表面进行多点吸附，抑制了页岩的膨胀和分散[55,56]。同时，聚合物也有降滤失作用，可减少滤液的侵入，防止页岩膨胀和分散。

1.10.3. 沥青

可用氧化沥青[57,58]、磺化沥青作页岩抑制剂。这类抑制剂主要通过封堵微裂缝和润湿反转的机理起作用[59]。这些机理都可防止钻井液的滤液进入页岩引起它的膨胀和分散。

上述三类页岩抑制剂通常是复配使用的[60]。

此外，腐殖酸钾[61]、沥青与碱化褐煤的反应产物[62]、褐煤与磺化酚醛树脂的反应产物，都是有效的页岩抑制剂。

1.11. 钻井液缓蚀剂

钻井过程中，钻具是在钻井液中工作的。在下列情况下，钻井液可对钻具产生腐蚀：(1) 钻井液循环过程中带入的溶解氧；(2) 从地层侵入钻井液中的硫化氢和二氧化碳；(3) 高温下，含硫处理剂分解产生腐蚀的腐蚀源。能抑制钻井液中存在的或外侵的腐蚀源对钻具腐蚀的化学剂叫钻井液缓蚀剂。这些缓蚀剂可分成两类：一类是消除腐蚀源的缓蚀剂，如除氧剂、除硫剂和除二氧化碳剂；另一类是在钻具表面形成保护膜的缓蚀剂。

1.11.1. 消除腐蚀源的缓蚀剂

由于腐蚀源主要为氧、硫化氢和二氧化碳，所以这类缓蚀剂还可分成三类。

(1) 除氧剂　除氧剂都是还原剂，它们通过氧化-还原反应将溶解氧除去。例如可用亚硫酸钠和亚硫酸铵除氧[63]。

(2) 除硫剂　除硫剂主要通过沉淀反应将 H_2S 除去。如碱式碳酸锌和海绵铁。它们可通过下列反应除去硫化氢：

$$3Zn(OH)_2 \cdot ZnCO_3 + 4H_2S \longrightarrow 4ZnS\downarrow + CO_2 + 7H_2O$$

碱式碳酸锌

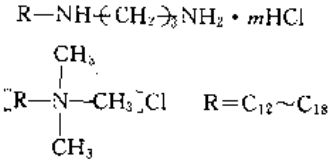
$$Fe_3O_4 + 4H_2S \longrightarrow 3FeS\downarrow + 4H_2O + S\downarrow$$

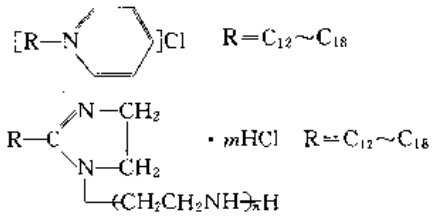
海绵铁

(3) 除二氧化碳剂　除二氧化碳剂主要是碱，如氢氧化钠和氢氧化钙。

1.11.2. 形成保护膜的缓蚀剂

这类缓蚀剂主要是含氮化合物。下列结构的含氮化合物都可在钻具表面形成保护膜[12,64,65]：





1.12. 钻井液润滑剂

为了提高钻井速度和防止粘附卡钻的发生，可在钻井液中加入钻井液润滑剂，降低钻井液的流动阻力和井壁滤饼摩阻系数。

常用的钻井液润滑剂分成两类：一类是表面活性剂型的润滑剂；另一类是固体小球型的润滑剂。

1.12.1. 表面活性剂型润滑剂

这类润滑剂主要是水溶性的表面活性剂，如可用烷基磺酸钠、烷基苯磺酸钠、脂肪酸甘油酯、磺化妥尔油、聚氧乙烯烷基醇醚、聚氧乙烯烷基苯酚醚等。

这类润滑剂是通过吸附在钻具和粘土的表面产生烃基朝外的低摩阻系数的吸附层而起润滑作用。

为了提高润滑剂的润滑效果，上述的表面活性剂都是复配使用的。

1.12.2. 固体小球型润滑剂

这类润滑剂是加在钻井液中的固体小球。例如可用苯乙烯-二乙烯苯共聚物所制得的小球。这种小球具有耐温、耐碱、抗压、化学惰性等特点，可适用于各类钻井液。

也可用玻璃小球代替上述的固体小球。这种玻璃小球虽然成本较低，但抗压强度不高。

上述小球可将钻具与井壁滤饼之间的滑动摩擦变成滚动摩擦，从而减小钻具上下提放的阻力和旋转所需的扭矩而起作用。

1.13. 解卡剂

在钻井的停钻过程中，静止的钻具由于钻井液与地层的压差而被粘附在井壁的滤饼上，产生了粘附卡钻。能渗入钻具与井壁滤饼之间的粘附部位，降低粘附力以解除卡钻的化学剂叫解卡剂。

可用两类解卡剂解除粘附卡钻：一类是油基解卡剂；另一类是水基解卡剂。

1.13.1. 油基解卡剂[66]

油基解卡剂为油包水乳状液。配乳状液的油为用沥青稠化的柴油，水为淡水或盐水，其中溶有用于调整乳化剂HLB值的水溶性表面活性剂（如聚氧乙烯烷基醇醚），乳化剂为油酸钙和环烷酸钙。当将这类解卡剂泵至粘附部位时，油相的表面活性剂通过吸附，可使粘附部位中的孔隙表面反转为亲油的表面，使解卡剂通过毛管作用，渗透入钻具与滤饼之间，消除压差，解除卡钻。

1.13.2. 水基解卡剂[67]

由于油基解卡剂的油相（包括柴油和沥青）含荧光物质，影响录井和测井的资料解释，因此发展了水基解卡剂。该剂主要由磺酸盐型表面活性剂，低分子醇和无机盐组成。当将这类水基解卡剂泵至粘附部位时，低分子醇和无机盐可使粘附部分的滤饼脱水收缩，形成裂缝，使解卡剂渗入钻具与滤饼之间，消除压差，解除卡钻。解卡剂中的表面活性剂在渗入的裂缝表面上吸附可起减摩阻系数的作用。

为使这两类解卡剂具有不同的使用密度，需在解卡剂中加入加重材料和相应的悬浮剂。

1.14. 温度稳定剂

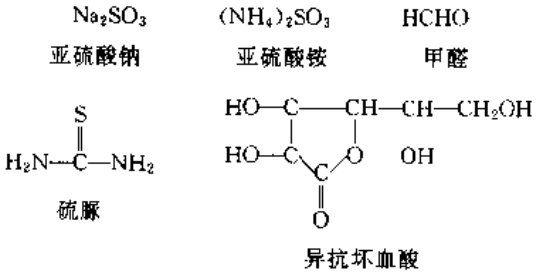
随着井越钻越深，地层温度越来越高，钻井液及其添加剂需要工作在高温条件下。

在高温条件下，钻井液聚合物添加剂易于发生氧化降解。随着氧化降解的进行，添加剂的使用性能逐渐变差，甚至完全丧失，使它不能用于高温。

能提高聚合物添加剂使用温度的化学剂叫温度稳定剂。

温度稳定剂是通过除去钻井液中的溶解氧从而提高聚合物添加剂的使用温度的。

可用下列化学剂作温度稳定剂：



1.15. 加重材料

由于地层有不同的压力，因此需要钻井液有不同的密度，使它的液柱压力能与地层压力平衡。若液柱压力大于地层压力，则促使钻井液向地层滤失，引起地层损害；相反，若液柱压力小于地层压力，则可引起井壁坍塌、井涌甚至井喷等事故。

为了平衡地层压力，通常需要提高钻井液的密度。能提高钻井液密度而不影响其使用性能的材料叫加重材料。这些加重材料都是高密度物质。

1.15.1. 重晶石粉[68]

重晶石粉是以硫酸钡为主要成分的天然矿石经粉

碎、研磨而成。密度大于或等于4.2g/cm³。这种加重材料可将钻井液的密度提高到2.0g/cm³。

1.15.2. 石灰石粉[69]

石灰石粉是以碳酸钙为主要成分的天然矿石经粉碎、研磨而成，密度大于或等于2.7g/cm³。由于密度较低，只可将钻井液密度提高到1.5g/cm³左右，这种加重材料可用酸除去，使其对地层的损害可以消除。

1.15.3. 钛铁矿粉

钛铁矿粉是以$TiO_2 \cdot Fe_3O_4$为主要成分的天然矿石经粉碎、研磨而成。密度大于或等于4.7g/cm³。由于密度大于重晶石粉，并可酸溶，所以常用作深井钻井液的加重材料。

此外磁铁矿粉、方铅矿粉、镜铁矿粉、钒钛铁矿粉、菱铁矿粉等都可用作钻井液的加重材料。

1.16. 堵漏材料

当钻经高渗透地层和有裂缝、溶洞的地层时，会引起钻井液漏失。为使钻井正常进行，需封堵地层的漏失带。能封堵地层漏失带的材料，叫堵漏材料。堵漏材料可分为树脂堵漏材料、纤维堵漏材料、水泥堵漏材料、矿石粉堵漏材料、果壳颗粒堵漏材料等。

1.16.1. 树脂堵漏材料

这类堵漏材料可用热固性的酚醛树脂和脲醛树脂。注入漏失带的树脂可在地层温度作用下固化，将漏失带堵住。

1.16.2. 纤维堵漏材料

这类堵漏材料包括木质纤维和石棉纤维。这些纤维主要用于封堵裂缝。由于纤维材质柔顺，所以可在压差下变形进入裂缝起封堵作用。

1.16.3. 水泥堵漏材料

这类堵漏材料可将水泥与水混合配成水泥浆，并根据漏失带的条件加入适当的水泥添加剂。注入漏失带的水泥浆固化后，即可将漏失带堵住。

1.16.4. 矿石粉堵漏材料

这类堵漏材料包括粘土粉、石灰石粉、珍珠岩粉、石棉粉等，主要用于封堵孔隙型的漏失带。若要这类堵漏材料产生好的封堵作用，应要求它的平均粒径小于孔隙的平均孔径，但大于其三分之一[12]。

1.16.5. 果壳颗粒堵漏材料

这类堵漏材料主要用粉碎成不同粒度的核桃壳、棉籽壳、花生壳等颗粒，用于封堵裂缝漏失带。

2. 采油用化学剂

采油中遇到各种问题，严重地影响油田高产、稳定开发。这些问题中有油层的问题，有油水井的问题。前者集中表现在采收率不高，后者概括起来是砂、蜡、水、稠、低五个方面的问题，即油水井出砂、油井结蜡、油井出水、稠油采不出来、油水井由于种种原因所引起的低产量、低注入量等。

解决这些问题，多用化学方法，因此采油中用到各种化学剂如驱油剂、水井调剖剂、油井堵水剂、防砂用化学剂、防蜡剂与清蜡剂、防垢剂与除垢剂、粘土稳定剂、金属缓蚀剂、水处理剂、注蒸汽用的化学剂、示踪剂、酸化用化学剂与压裂用化学剂等。

2.1. 驱油剂

原油采收率不高，但可用各种驱油剂提高原油采收率。

驱油剂是指为了提高原油采收率而从油田的注入井注入油层将油驱至油井的物质。

二次采油时向地层注入的水就是驱油剂。以水作驱油剂的驱动叫水驱。

为了提高水驱效果，可在水中加入各种化学剂。在水中加入各种化学剂后的驱动叫化学驱。

由于加入水中的化学剂主要为聚合物、碱和表面活性剂，所以化学驱通常分为聚合物驱、碱驱和表面活性剂驱。

2.1.1. 聚合物驱用的化学剂

聚合物是聚合物驱的主剂，它通过提高水的波及系数提高原油采收率[70]。

有两类聚合物已用于现场。

一类聚合物为部分水解聚丙烯酰胺（HPAM），另一类聚合物是黄胞胶（XC）。此外，羟乙基纤维素（HEC）和硬葡聚糖（SG）有较好的应用前景。

聚合物驱的助剂是除氧剂如亚硫酸钠、亚硫酸氢钠、甲醛、硫脲等。它可除去水中的氧，防止聚合物的氧化降解。

2.1.2. 碱驱用的化学剂

碱是碱驱用的主剂。它通过与原油中酸性物质反应产生表面活性剂而起提高原油采收率作用。所用的碱包括氢氧化钠、原硅酸钠、硅酸钠、氨和碳酸钠等。

已进行的矿场试验主要用氢氧化钠、原硅酸钠和碳酸钠作碱驱用碱。这些碱易与原油中的酸性成分（如环烷酸，沥青质酸）反应产生表面活性剂，并在一定条件下使油水界面张力达到超低界面张力（小于10^{-2}mN/m的界

面张力），见图1。

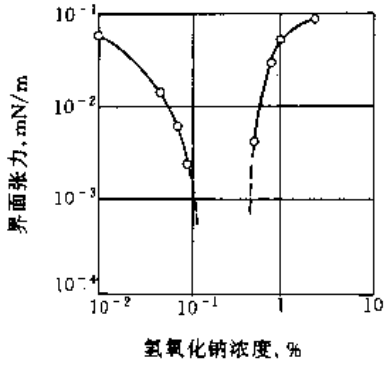


图1 一种原油的界面张力与氢氧化钠的浓度关系

由于碱耗是碱驱存在的重要问题，而碱耗与碱的碱性强弱直接相关，因此比氢氧化钠、原硅酸钠碱性更弱的碱，如碳酸钠和碳酸氢钠等将是更有应用前景的碱[71,72]。

碱驱的助剂是盐，主要是氯化钠。碱驱产生的表面活性剂的亲水亲油平衡是用盐去调整的。在最佳盐含量下，碱的低界面张力区可以加宽。

有些盐还可以减少碱耗，如在碱液中加入1%～5%硫酸钠或硫酸铵就可通过同离子效应抑制地层矿物硫酸钙对碱的消耗[73]。

2.1.3. 表面活性剂驱用的化学剂

表面活性剂是表面活性剂驱用的主剂。它主要通过降低油水界面张力，提高毛管数而起提高原油采收率的作用。

在驱油中，表面活性剂可配成低浓度体系（如活性水、胶束溶液）和高浓度体系（如上相微乳、中相微乳和下相微乳）使用。前者浓度低于2%，后者浓度大于2%。

由于砂岩地层表面通常带负电，所以驱油用的表面活性剂主要使用阴离子型表面活性剂，而且大部分是磺酸盐型表面活性剂[74]。

石油磺酸盐是一类重要的磺酸盐型表面活性剂。它可用磺化剂（如三氧化硫）将芳香烃含量高的石油或石油馏分磺化再用碱中和制成[75]：

$$RArH+SO_3 \longrightarrow RArSO_3H$$
$$RArSO_3H+NaOH \longrightarrow RArSO_3Na$$

石油磺酸盐

合成磺酸盐是另一类重要的磺酸盐型表面活性剂。可由相应的烃类（如烷烃、烷基苯、烷基甲苯、烷基二甲苯等）用相应的合成方法制得[76,77]。烷基磺酸盐、烷基芳基磺酸盐、α-烯烃磺酸盐等属这一类磺酸盐。

在合成磺酸盐中，α-烯烃磺酸盐特别耐盐、耐高价金属离子。

耐盐、耐高价金属离子的表面活性剂，除α-烯烃磺酸盐外还有阴离子-非离子型表面活性剂，如：

$$R-O-(CH_2-\underset{CH_3}{CH}-O)_m-(CH_2CH_2O)_nR'SO_3M \quad [78,79]$$

$$R-O-(CH_2-\underset{CH_3}{CH}-O)_m-(CH_2CH_2O)_nR'COOM \quad [80]$$

$$R-O-(CH_2-\underset{CH_3}{CH}-O)_m-(CH_2CH_2O)_nSO_3M \quad [81]$$

$$R-O-(CH_2-\underset{CH_3}{CH}-O)_m-(CH_2CH_2O)_nPO_3M_2 \quad [82]$$

表面活性剂驱用到两种助剂：一种是助表面活性剂，另一种是电解质。

助表面活性剂主要用醇（如异丁醇）和醇醚（如二乙二醇丁醚）。它是通过改变油、水的极性从而改变表面活性剂的亲水亲油平衡而起作用。

电解质包括酸、碱、盐，但主要用盐，而且多用氯化钠。它可减小表面活性剂的亲水性，改变表面活性剂的亲水亲油平衡而起作用。

在表面活性剂驱中，为了减小表面活性剂的损耗，可用牺牲剂。牺牲剂是指以自己损耗来减少其他化学剂损耗的廉价化学剂。在表面活性剂驱中，可用下列牺牲剂：

（1）碱性物质 如氢氧化钠、碳酸钠、硅酸钠等。这类牺牲剂可与地层水中或与从粘土矿物交换下来的高价金属离子反应产生沉淀，从而减小高价金属离子对表面活性剂的影响；碱性物质处理后，可使地层表面的负电性增加，从而减少阴离子型表面活性剂和阴离子-非离子型表面活性剂的吸附。

（2）多元羧酸及其盐[83] 如草酸、丙二酸、柠檬酸、苹果酸及其盐。这类牺牲剂也是通过与高价金属离子反应和增加地层表面负电性而起保护表面活性剂的作用。

（3）低聚物与高聚物 低聚物如聚乙二醇[84]、聚丙二醇[85]、聚乙烯醇硫酸酯钠盐、聚乙烯吡咯烷酮、磺化聚乙烯吡咯烷酮、磺化聚苯乙烯[86]等；高聚物如羧甲基淀粉、羧甲基纤维素等。这些牺牲剂是通过在地层表面吸附点上的竞争吸附而起作用。有些高聚物还可通过多点吸附，在小孔隙（其内表面积很大，吸附点很多）的进口处产生堵塞，阻止表面活性剂进入小孔隙，减少表面活性剂的损耗。

（4）木质素磺酸盐 木质素磺酸盐的基本部分是酚基丙烷单元，它主要通过对高价金属离子的螯合、竞争吸附等作用减少表面活性剂的损耗。

2.1.4. 复合驱

这里的复合驱仅指两种或两种以上化学驱主剂组合

起来的驱动。它们可按不同的方式组成各种复合剂，例如碱＋聚合物叫稠化碱驱[87]，表面活性剂＋聚合物叫稠化表面活性剂驱[88]，碱＋表面活性剂叫碱强化表面活性剂驱或表面活性剂强化碱驱[89,90]，碱（A）＋表面活性剂（S）＋聚合物（P）叫ASP三元复合驱[91]。

复合驱通常比单一的驱动有更高的采收率。图2是碱＋聚合物的驱动与单纯碱驱、单纯聚合物驱、先碱驱后聚合物驱和先聚合物驱后碱驱的比较[92]。从图2可以看到，碱＋聚合物驱的剩余油采收率是碱驱的5倍，是聚合物驱的3倍。

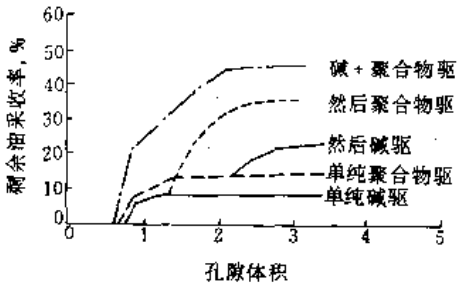


图2　驱动方式的对比

体积是倍数，为相对值

原油粘度为180mPa·s，聚合物为聚丙烯酰胺，碱为原硅酸钠

复合驱之所以有更好的驱油效果，主要由于复合驱中的聚合物、表面活性剂和碱有协同效应。例如表面活性剂与碱的复配，有高的界面活性（见表1）；聚合物对驱油介质的稠化，可减小表面活性剂和碱的损耗；碱可与Ca^{2+}、Mg^{2+}反应或与粘土进行离子交换，保护了聚合物和表面活性剂。此外，碱还可通过增加砂岩表面的负电性，减少聚合物和表面活性剂在砂岩表面的吸附损失等。

表1　表面活性剂与碱的协同效应

溶　液	浓度，%	界面张力①，mN/m
石油磺酸盐	0.1	5.5
氢氧化钠	0.8	2.1
石油磺酸盐	0.1	0.02
氢氧化钠	0.8	

① 原油的密度为0.9g/cm³。

复合驱的主要问题是成分多了，地层对驱油剂的色谱效应更严重了。此外，复合驱只适合于低浓度体系，因为浓度高了，成分间的配伍问题就很突出。

2.2.　水井调剖剂[93]

地层是不均质的，注入的水常沿高渗透层突入油井，所以注水地层吸水剖面很不均匀。为了提高注入水的波及系数，需要封堵高渗透层，使注水地层不均匀的吸水剖面得到调整。能调整注水地层吸水剖面的物质叫调剖剂。

由于调剖剂可设置在注水地层的渗滤面、近井地带和远井地带，所以调剖剂可分为渗滤面调剖剂、近井地带调剖剂和远井地带调剖剂。

2.2.1.　渗滤面调剖剂

渗透面调剖剂是指用于封堵注水地层渗滤面的调剖剂，它只适用于高渗透层之间有致密隔层的地层或垂直渗透率远小于水平渗透率的地层。

渗滤面调剖剂是一大类固体分散体的悬浮体[94]。

可细分为分散体的固体很多，如石英、氧化镁、氧化钙、碳酸镁、碳酸钙、硅酸镁（滑石，$3MgO \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O$）、水泥、粘土、地层采出的微粒、炭黑、各种塑料、果壳、水膨体等。

几种重要的渗滤面调剖剂如下。

（1）氧化钙　氧化钙可在水中生成氢氧化钙。氢氧化钙在水中溶解度小。若将氧化钙磨成粉末，然后分散在水中，配成约5%的悬浮体（即石灰乳），注入地层，就可将高渗透层堵住。

由于氢氧化钙溶解度随温度升高而减小，所以适用于封堵高温地层。

若需要解除封堵时，可用盐酸将这种调剖剂除去。

（2）水泥　调剖用水泥主要适用于不同井深（500～1500m、1500～2500m、2500～3500m）的油井水泥。

水泥与水混合成的均匀浆体叫水泥浆。调剖用的水泥浆的密度一般控制在1.6～1.8g/cm³的范围。为了配得此密度范围的水泥浆，可在100kg水中加入50～80kg水泥。

可用外加剂改变水泥浆的使用性能。

为了延长水泥浆的初凝时间，可用缓凝剂如酒石酸和磺化单宁等，用量在0.1%～1.5%范围，它是通过吸附从而延缓水泥表面的水化反应而起作用。

为了改善水泥浆的流动性，可用减阻剂如烷基芳基磺酸盐和木质素磺酸盐等，用量在0.2%～1.0%范围，它也是通过吸附从而破坏水泥颗粒所形成的结构而起作用。

（3）粘土　粘土分钠土和钙土，这是由粘土晶格上可交换阳离子来决定的。天然产出的粘土主要是钙土，可用碳酸钠将它转变为钠土。当用粘土作渗滤面调剖剂时，可将粘土与水配成悬浮体注入地层。由于钠土对水有很强的稠化能力，所以通常配成5%～7%使用，而钙土对水的稠化能力较差，所以通常配成10%～30%使用。

（4）水膨体　水膨体是一类适当交联遇水膨胀而不溶解的聚合物。例如在丙烯酰胺聚合过程中加入少量交联剂*N*,*N*′-亚甲基双丙烯酰胺，聚合后干燥、磨细，就可得到聚丙烯酰胺水膨体。这种水膨体在水中膨胀速度快、膨胀倍数高（见图3），但对水的矿化度十分敏感

(见表2)。

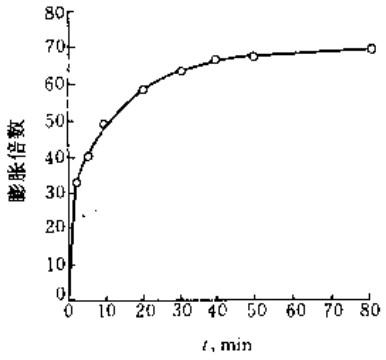


图3 聚丙烯酰胺水膨体在水中的膨胀倍数随时间的变化(30℃)

表2 聚丙烯酰胺水膨体在不同矿化度水中的膨胀倍数

矿化度 10^4mg/L	0.068	0.50	1.00	2.00	4.00	8.00	32.00
膨胀倍数	70	46	38	30	25	21	21

所有适当交联的水溶性聚合物都可制得水膨体，如聚乙烯醇水膨体、聚氨酯水膨体、丙烯酰胺-淀粉水膨体[95]和丙烯酸-淀粉水膨体等[96]。

可用携带介质将水膨体送至地层的渗滤面。有三类可供选用的携带介质：一类是非极性物质(如煤油)；一类是半极性物质(如乙醇、异丙醇)；还有一类是电解质溶液(如NaCl、HCl、$CaCl_2$、$FeCl_3$等的溶液)。最后一类携带介质中，有些是通过去溶剂化和压缩水膨体扩散双电层而起抑制膨胀的作用(如NaCl溶液)，有些则通过与水膨体中的 $-COO^-$ 反应产生弱亲水能力的基团来抑制水膨体的膨胀(如HCl、$CaCl_2$、$FeCl_3$等溶液)。

此外，水膨体也可在聚合交联后不经干燥而直接在携带介质中磨细使用。由于这时的水膨体是一种弹粘体，它可在高渗透层渗滤面上通过变形而产生致密的封堵层，控制水的进入，起调剖作用[97]。

2.2.2. 近井地带调剖剂

这类调剖剂用于封堵注水井井眼附近(约5m以内)的注水地层。由于用量少，要求调剖剂从可流动状态到产生堵塞状态的时间短，所以通常使用单液法调剖剂。

单液法调剖剂是指只用一种工作液，但它随后变成封堵物质的调剖剂。由于地层是按渗透率的高低吸收调剖剂的，所以当调剖剂变成封堵物质时，渗透率高的地层就产生较大的封堵，使吸水剖面得到改善。

这类调剖剂使用时，只需将各成分混合好，就可注入地层。

重要的单液法调剖剂如下。

(1) 硫酸[98] 硫酸是利用地层中的钙、镁源产生调剖物质。将浓硫酸或含浓硫酸的化工废液注入井中，硫酸先与井眼附近地层中的碳酸盐反应，增加了注水井的吸收能力，而产生的硫酸钙、硫酸镁将随酸液进入地层，然后饱和析出并在适当位置(如孔隙结构的喉部)沉积下来，形成堵塞。由于高渗透层进入硫酸多，产生的硫酸钙、硫酸镁也多，所以主要的堵塞发生在高渗透层。

(2) 硅酸凝胶[98,100] 硅酸凝胶是将水玻璃用活化剂活化，经一定时间生成。活化剂是指能将水玻璃首先变成硅酸溶胶，但随后转变为硅酸凝胶的物质。

下列物质可作活化剂：盐酸、硫酸、硝酸、氨基磺酸、氯化铵、碳酸铵、硫酸铵、碳酸氢铵、磷酸二氢钠、醋酸、草酸、氯乙酸、三氯乙酸、柠檬酸、甲醛、苯酚、甲酸乙酯和乙酸乙酯等。最常用的活化剂是盐酸和硫酸铵。

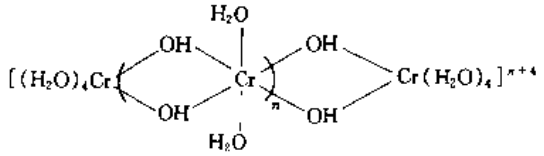
按照水玻璃与活化剂不同的加入顺序，可配得两种硅酸凝胶：一种是酸性硅酸凝胶，它是将水玻璃加到活化剂中配成；另一种是碱性硅酸凝胶，它是将活化剂加到水玻璃中配成。这两种硅酸凝胶都可用于调剖。

(3) 醛冻胶 醛(主要是甲醛)是一种重要的交联剂。由醛交联溶液中的聚合物，产生醛冻胶，用于调剖。醛-聚丙烯酰胺冻胶[101]、醛-氨烷基化聚丙烯酰胺冻胶[102]、醛-部分水解聚丙烯腈冻胶[103]、醛-聚乙烯醇冻胶[104]等属醛冻胶。

用醛交联的冻胶、交联处很短，当交联度增加时，冻胶易产生脱水收缩。若用酚醛树脂代替醛作交联剂，就可克服这一缺点，即可提高冻胶的稳定性和延长成冻时间[105]。

除酚醛树脂外，还可用三聚氰胺-甲醛树脂及其他氨基树脂代替醛作交联剂[106]。

(4) 铬冻胶 铬冻胶是用Cr^{3+}组成的多核羟桥络离子为：



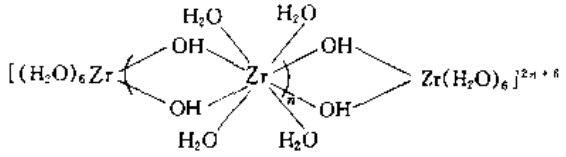
交联溶液中聚合物所产生的冻胶。

为了延长铬冻胶的成冻时间，可用两个方法：一个是通过氧化还原反应，由Cr^{6+}产生Cr^{3+}，使成冻时间延长[107]；另一个是将Cr^{3+}络合，交联时才通过化学反应的平衡移动给出。可用的络合剂有乙酸、草酸、丙二酸、丁二酸、顺丁烯二酸、反丁烯二酸、戊二酸、己二酸等。

铬-聚丙烯酰胺冻胶[108]、铬-木质素磺酸盐冻胶[109]、铬-钠羧甲基纤维素冻胶[110]、铬-黄胞胶冻胶[111]、铬-硬葡聚糖冻胶[112]等属铬冻胶。

(5) 锆冻胶 锆冻胶是由Zr^{4+}组成的多核羟桥络离

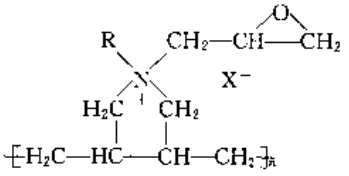
子为：



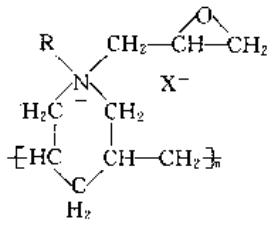
交联溶液中的聚合物所产生的冻胶。

可用络合法延迟锆冻胶的成冻时间。例如将聚合物与锆交联剂和络合剂注入地层，由于络合剂通过络合平衡控制了一部分锆，这部分锆随着聚合物与锆的多核羟桥络离子交联反应的进行而平衡出来起交联作用，延迟了锆冻胶的成冻时间[113]。

(6) 阳离子型聚合物冻胶[114]　由阳离子型聚合物如：



或



和阴离子型聚合物如 CMC、CMHEC、HPAM 或 XC 等交联产生。式中 R 为 C_1～C_4 烷基，X 为卤素。

单液法调剖剂最主要的优点是节省化学剂，因它混合均匀后才注入地层，所以所有化学剂都得到充分利用。

近井地带调剖，除用单液法调剖剂外，还可用下面的双液法调剖剂。只要减少隔离液用量到一定程度，双液法调剖剂就可成为近井地带调剖剂。

2.2.3.　远井地带调剖剂

这类调剖剂用于封堵近井地带以外的注水地层。由于用量大，因此要求调剖剂的可泵时间长。远井地带调剖剂主要使用双液法调剖剂。

双液法调剖剂由相遇后可产生封堵物质的两种工作液（或工作流体）组成。注入时，这两种工作液用隔离液隔开，但随着工作液向外推移，隔离液越来越薄。当外推至一定程度，即隔离液薄至一定程度，它将不起隔离作用，两种工作液相遇，产生封堵地层的物质（见图 4）。由于高渗透层吸入更多的工作液，所以封堵主要发生在高渗透层，达到调剖的目的。

双液法调剖剂有下列几类。

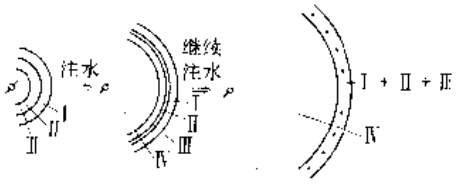


图 4　双液法调剖

Ⅰ—第一工作液；Ⅱ—隔离液；Ⅲ—第二工作液；Ⅳ—注入水；
⌀—注入井；＋—Ⅰ与Ⅲ相遇产生的封堵物质

(1) 沉淀型双液法调剖剂　是指两种工作液相遇可产生沉淀封堵高渗透层的调剖剂。如 1%～25%硅酸钠（第一工作液）与 5%～13%硫酸亚铁（第二工作液）相遇后发生下面反应：

$$Na_2O \cdot mSiO_2 + FeSO_4 \longrightarrow FeO \cdot mSiO_2 \downarrow + Na_2SO_4$$

水玻璃　　硅酸亚铁

生成硅酸亚铁沉淀，封堵高渗透层。

(2) 凝胶型双液法调剖剂　是指两工作液相遇后能形成凝胶封堵高渗透层的调剖剂。例如向地层交替注入水玻璃和硫酸铵，中以隔离液（如水）隔开，两工作液在地层相遇可发生下面的反应：

$$Na_2O \cdot mSiO_2 + (NH_4)_2SO_4 + 2H_2O \longrightarrow mSiO_2 \cdot H_2O + Na_2SO_4 + 2NH_4OH$$

（可由溶胶变成凝胶）

产生凝胶，封堵高渗透层[115]。

(3) 冻胶型双液法调剖剂　是指两工作液相遇后能产生冻胶封堵高渗透层的调剖剂。在这种调剖剂中，通常一种工作液为聚合物溶液，另一种工作液为交联剂溶液。它们在地层相遇后，可产生冻胶封堵高渗透层[116]。例如部分水解聚丙烯酰胺溶液（第一工作液）与柠檬酸铝溶液（第二工作液）相遇后产生铝冻胶；部分水解聚丙烯酰胺溶液（第一工作液）与丙酸铬溶液（第二工作液）相遇后产生铬冻胶等。

(4) 泡沫型双液法调剖剂　若将起泡剂溶于水中，然后与液体二氧化碳交替注入地层，就可在地层（主要是高渗透层）中形成泡沫，产生堵塞。可用的起泡剂包括非离子型表面活性剂如聚氧乙烯烷基苯酚醚、阴离子型表面活性剂如烷基苯磺酸盐[117]。

若将起泡剂溶于硅酸溶胶（由硫酸铵加入水玻璃中配成，pH 值 9.5～11.0）中注入地层中，然后注不冷凝气体（天然气或氮气），则可在地层中先产生以液体为分散介质的泡沫，随后硅酸溶胶胶凝，就可产生以凝胶为分散介质的泡沫。所用的起泡剂为季铵盐型表面活性剂[118]。

双液法调剖剂的主要优点是可以处理远井地带，能

有效地改变流体在地层中的流动剖面。但由于这种调剖剂并不是所有的工作液都可在地层相遇产生堵塞物质，所以它的主要缺点是化学剂不能充分利用。

除双液法调剖剂外，单液法调剖剂也可用于远井地带调剂。例如可用胶体分散体冻胶（CDG）作远井地带调剖剂[119]。CDG是由低浓度的聚合物和低浓度的交联剂配成，前者浓度在0.01%～0.12%范围，前者与后者之比在20∶1～100∶1的范围。由于低浓度，聚合剂与交联剂不足以形成连续的网络，而只能缓慢形成冻胶束（gel bundle）。冻胶束是少量聚合物分子在分子内或分子间由交联剂交联而成，因此CDG是冻胶束的分散体。冻胶束形成以后，CDG的流动阻力增加。若流动压差能克服其流动阻力，则CDG仍能流动；若相反，即当流动压差不能克服其流动阻力，则CDG的流动停止，起封堵作用。由于低浓度、低成本，可大剂量使用，因此CDG适用于远井地带调剖，而且远井地带流动压差小，有利于CDG封堵作用的发挥。可由聚丙烯酰胺和柠檬酸铝[120]或黄胞胶和Cr^{3+}[121]配得此CDG调剖剂。

2.3. 油井堵水剂

油井堵水是指从油井控制水的产出。

油井堵水剂是指从油井注入地层，能减少油井产水的物质。它可分为选择性堵水剂和非选择性堵水剂两类。前者的选择性表现在对水流产生较大阻力，而对油流产生较小的阻力，所以适合封堵油水同层；后者的非选择性表现在对油和水都有封堵作用，所以适合封堵单一水层和高含水层。

2.3.1. 选择性堵水剂[122]

选择性堵水剂是通过油和水、产油层和产水层的差别进行堵水。这类堵水剂可再分为三类，即水基堵水剂、油基堵水剂和醇基堵水剂，它们分别以水、油或醇作溶剂或分散介质配成。

重要的选择性堵水剂如下。

（1）部分水解聚丙烯酰胺（HPAM，水基）[123] HPAM对油和水有明显的选择性，它降低岩石对油的渗透率最高不超过10%，而降低岩石对水的渗透率可超过90%。

在油井，HPAM堵水的选择性表现在它优先进入含水饱和度高的地层，进入地层的HPAM将优先吸附在由于水冲刷而暴露出来的岩石表面，HPAM分子中未吸附部分可在水中伸展，减小地层对水的渗透性，HPAM随水流动时，可为地层孔隙结构的喉部所捕集，产生堵塞。

HPAM这种按含水饱和度的高低进入地层，并按含水饱和度的高低调整地层对流体的渗透性的特点是其他选择性堵水剂所没有的。

（2）部分水解聚丙烯腈（HPAN，水基）[124] HPAN与HPAM的结构大体相同，因此它们的堵水机理基本一样。

HPAN多与交联剂一起使用。可用的交联剂如醛[125]、氯化钙[126]、氯化亚铁和氯化铁[127]。

（3）硬葡聚糖（SG，水基）[128] 这是一种非离子型生物聚合物，具有耐盐、耐剪切、稠化能力强和在地层滞留量大等特点，可用于油井堵水。

SG可配成500～1500mg/L使用，其中加入适当数量的杀菌剂提高它的生物稳定性。

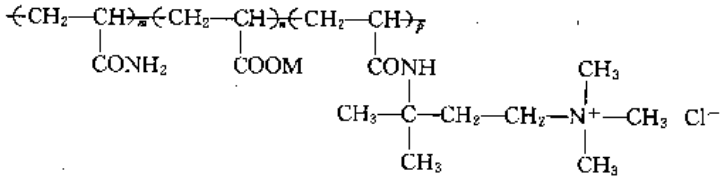
（4）阴阳非三元共聚物（水基） 式(2)是一种阴阳非三元共聚物[129]。从分子式可以看到，这种堵水剂的分子中有阴离子、阳离子和非离子链节。它的阳离子链节可与带负电的砂岩表面产生牢固的化学吸附，它的阴离子、非离子链节除有一定数量吸附外，主要是伸展到水中增加水的流动阻力。因此，它比HPAM有更好的封堵能力。

（5）泡沫（水基）[130] 泡沫以水作外相，它可优先进入出水层，并在出水层稳定存在，通过叠加的贾敏效应（Jamin effect），封堵来水。在油层，按界面能趋于减少的规律，稳定泡沫的表面活性剂将大量移至油水界面而引起泡沫破坏，所以进入油层的泡沫不堵塞油层。因此，泡沫也是一种很好的选择性堵水剂。

泡沫的起泡剂主要用磺酸盐型表面活性剂。为了提高泡沫稳定性，可在起泡剂中加入稠化剂如羧甲基纤维素（CMC）、聚乙烯醇（PVA）、聚乙烯吡咯烷酮（PVP）等。

制备泡沫用的气体可以是空气、氮气或二氧化碳。后面两种气体可由液态转变而来。特别是液体二氧化碳，当温度达到31.0℃（CO_2的临界温度）时就转变为气体，用它制备泡沫，非常方便。氮气也可通过反应产生[131]。例如向地层注NH_4NO_2或能产生此物质的其他物质如$NH_4Cl+NaNO_2$或$NH_4NO_3+KNO_2$，用pH值控制系统（如$NaOH+CH_3COOCH_3$）使体系先碱后酸，即开始时体系为碱性，抑制氮气产生，当体系进入地层，pH值转变为酸性，即可通过下面反应：

$$NH_4NO_2 \longrightarrow N_2\uparrow + 2H_2O$$

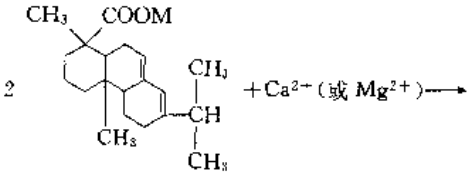


(2)

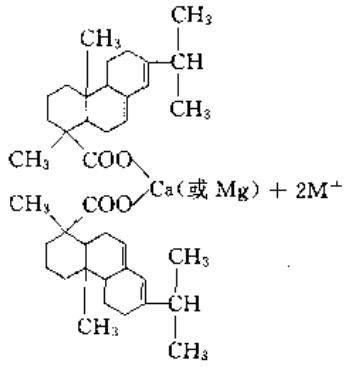
产生氮气，在起泡剂溶液中产生泡沫。

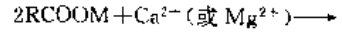
(6) 稠化水玻璃的醇溶液（水基、醇基）[132]　这种堵水剂由水玻璃的醇溶液与部分水解聚丙烯酰胺水溶液混合而成。堵水剂中的水玻璃和部分水解聚丙烯酰胺可与地层水中的 Ca^{2+}、Mg^{2+} 反应生成沉淀，封堵出水层。醇的加入是减小沉淀的溶解度。例如用模数 2.9 的水玻璃乙醇溶液与部分水解聚丙烯酰胺水溶液混合后，配得 20℃粘度为 2.4～2.5mPa·s，pH 值 11.8～12.0 的堵水剂，可用于地层水中高含 Ca^{2+}、Mg^{2+} 地层的油井堵水。

(7) 松香酸皂[133]、脂肪酸皂、环烷酸皂（水基）这些堵水剂也是只用于封堵地层水中高含 Ca^{2+}、Mg^{2+} 的地层，因它们都可与 Ca^{2-}、Mg^{2+} 反应生成沉淀：

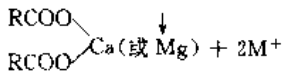


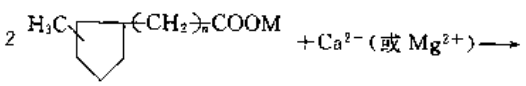
松香酸皂



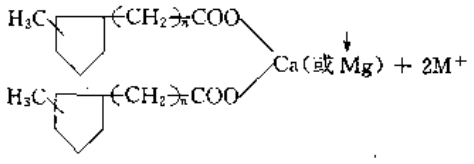


脂肪酸皂





环烷酸皂



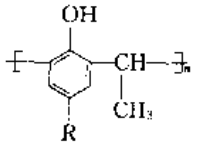
炼厂的碱渣属这类油井堵水剂，其主要成分是环烷酸皂[134]。

(8) 烃基卤代甲硅烷（油基）[135]　通式为 R_nSiX_{4-n}，式中 R 为烃基，X 为卤素，n 为 1～3 整数。如 $(CH_3)_2SiCl_2$ 就是一种。它可与砂岩的羟基化表面反应使烃基朝外，从而使砂岩的亲水表面变成憎水表面。加上它与水反应，生成相应的硅醇，而硅醇中的多元醇很易缩聚，生成聚硅醇沉淀，起堵水作用。

由于烃基卤代甲硅烷是油溶性的，所以它们必须配成油溶液使用。

(9) 油基水泥（油基）[136]　这是水泥在油中的悬浮体。水泥表面亲水，当它进入出水层时，水置换水泥表面的油并与水泥作用，使水泥固化，封堵出水层。所用的水泥为适用于相应井深的油井水泥。所用的油为汽油、煤油、柴油。此外还加表面活性剂（如羧酸盐型表面活性剂、磺酸盐型表面活性剂），以改变悬浮体的流动度。例如在 $1m^3$ 油中加入 300～800kg 油井水泥和 0.1～1.0kg 表面活性剂，配得密度为 1.05～1.65g/cm³ 的油基水泥，可用于油井堵水。

(10) 对烷基酚-乙醛树脂（水基）　这种树脂是用地下合成法产生。例如将对烷基酚（R—C6H4—OH，R 为 C_4～C_8 的烷基）、乙醛和催化剂（如石油磺酸）注入地层，在 100℃左右，产生一种支链型的树脂。



这种树脂溶于油，不溶于水，所以是一种选择性堵水剂。

(11) 聚氨酯（油基）[137]　这种堵水剂是由多羟基化合物和多异氰酸酯聚合而成。聚合时，保持异氰酸基（—NCO）的数量超过羟基（—OH）的数量，即可制得有选择性堵水作用的聚氨酯。聚氨酯中的异氰酸基遇水可产生氨基和二氧化碳，氨基再与异氰酸基作用，生成脲键，脲键上还有活泼氢，可与其他未反应的异氰酸基反应，使聚氨酯固化，将水堵住。

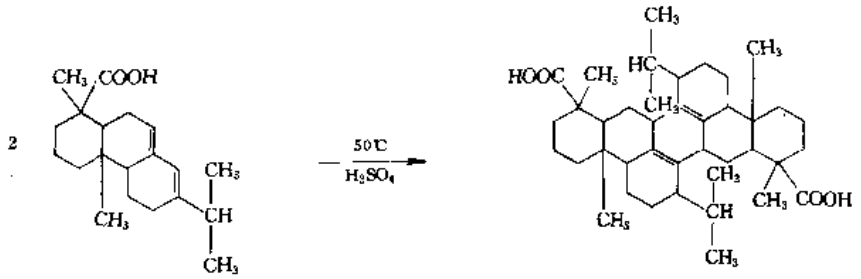
(12) 松香二聚物醇溶液（醇基）　松香可在硫酸作用下生成松香二聚物，见式(3)。这种松香二聚物平均分子量至少为 450，软化点至少为 100℃。

由于松香二聚物易溶于低分子醇（如甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇等）而不溶于水，所以当松香二聚物的醇溶液与水相遇，水即溶于醇中，减小了它对松香二聚物的溶解度，使松香二聚物饱和析出。由于松香二聚物软化点较高，所以它以固体的状态析出，对水层有较强的封堵能力。

在醇溶液中，松香二聚物的含量最好在 40%～60% 的范围。

松香也可以用，但它的软化点不如松香二聚物高，只适用于低温地层。

(13) 山嵛酸钾（水基）[138]　山嵛酸钠在水中不溶，当将水溶性的山嵛酸钾溶液注入地层，遇地层水中的



(3)

Na^+即发生如下反应，产生沉淀，封堵出水层。

$$CH_3(CH_2)_{20}COOK + Na^- \longrightarrow CH_3(CH_2)_{20}COONa\downarrow + K^+$$

山嵛酸钾　　山嵛酸钠

(14) 活性稠油（油基）　这是一种溶有乳化剂的稠油。乳化剂为油包水型乳化剂（如 Span 80），它可使稠油遇水后产生高粘的油包水乳状液。

由于稠油中含有相当数量油包水型乳化剂如环烷酸、胶质、沥青质等，所以也可将稠油直接用于选择性堵水。也可将氧化沥青溶于油中配成活性稠油，这种沥青既是油包水型乳化剂，也是油的稠化剂。

(15) 水包稠油（水基）　这种堵水剂是用水包油型乳化剂将稠油乳化在水中配成。因乳状液是水外相，粘度低，所以易于进入水层。在水层中，由于乳化剂在地层表面吸附，使乳状液破坏，油珠合并为高粘的稠油，产生很大的流动阻力，减少水层出水。水包稠油的乳化剂最好用阳离子型表面活性剂，因它易吸附在带负电的砂岩表面，引起乳状液的破坏。

(16) 偶合稠油（油基）[138]　这种堵水剂是将低聚合度、低交联度的苯酚-甲醛树脂、苯酚-糠醛树脂或它们的混合物作偶合剂溶于稠油中配成。由于这些树脂能与地层表面反应，产生化学吸附，加强了地层表面与稠油的结合（偶合），使它不易排出，延长有效期。

(17) 酸渣（水基）[139]　硫酸精制石油馏分时产生的酸渣可用于选择性堵水。因这种酸渣遇水可析出不溶物质，而且硫酸与地层水中的Ca^{2+}、Mg^{2+}也可产生相应的沉淀，封堵出水层。

在所介绍的选择性堵水剂中，由于水基堵水剂能优先进入出水层（油基堵水剂无此优点），而且比醇基堵水剂便宜，因此与油基堵水剂和醇基堵水剂相比，它是一种更可取的堵水剂。

一些选择性堵水剂同样可作为非选择性堵水剂使用。

2.3.2. 非选择性堵水剂

非选择性堵水剂对油和水都有封堵作用，可用于封堵单一水层和高含水层，主要分为四类。

(1) 树脂型堵水剂　一类由低分子物质通过缩聚反应产生不熔不溶高分子物质的堵水剂。酚醛树脂、脲醛树脂、环氧树脂[140]、糠醇树脂[141,142]、三聚氰胺-甲醛树脂[143]等属这一类堵水剂。

(2) 冻胶型堵水剂　一类由聚合物水溶液用交联剂交联所产生的堵水剂。可用的聚合物包括聚丙烯酰胺、部分水解聚丙烯酰胺、羧甲基纤维素、羟乙基纤维素、羧甲基半乳甘露聚糖、羟乙基半乳甘露聚糖[144]、木质素磺酸钠、木质素磺酸钙等。可用的交联剂多为由高价金属离子所形成的多核羟桥络离子，此外还有醛或醛与其他低分子缩聚得到的低聚合度的树脂。这类堵水剂种类很多，铝冻胶、铬冻胶[145]、锆冻胶、钛冻胶、醛冻胶[146]、铬木素冻胶[147]、硅木素冻胶[148]、酚醛树脂冻胶[149]、脲醛树脂冻胶和三聚氰胺-甲醛树脂冻胶[150]等都属于这一类堵水剂。

(3) 凝胶型堵水剂　一类由溶胶胶凝产生的堵水剂。酸性硅酸凝胶和碱性硅酸凝胶属于这一类堵水剂。

(4) 沉淀型堵水剂　这类堵水剂由两种能反应生成沉淀的物质组成，如：

$$Na_2O \cdot mSiO_2 + CaCl_2$$
$$Na_2O \cdot mSiO_2 + FeSO_4 \quad 等$$
$$Na_2O \cdot mSiO_2 + FeCl_3$$

$Na_2O \cdot mSiO_2$可用 NaOH 在地层产生。例如可注 NaOH 与两性离子（如Al^{3-}）入地层，NaOH 先与地层的石英反应生成$Na_2O \cdot mSiO_2$，然后再与Al^{3-}反应，生成沉淀，堵塞地层。

在油井非选择性堵水剂中，由于冻胶型、凝胶型和沉淀型堵水剂都是水基堵水剂，它们都有水基堵水剂优先进入出水层的特点，因此在油井的选择性堵水中，同样可用到这些非选择性堵水剂[151]。

2.4. 防砂用剂

油水井出砂会严重影响油水井的正常工作。油水井所以出砂，主要由于地层中砂粒胶结不好。砂粒所以胶结不好，或是由于原来胶结物太少（甚至没有）；或是由于胶结物为化学处理用的工作液（如盐酸、土酸）所溶解。此外，胶结不好的砂粒要从地层产出，还必须具有足够小的粒径。若砂粒的粒径小于1/3地层平均孔径，地层流体就可将它带出[152]。

为了防止砂从地层产出，有两种化学方法。一种方法是用防砂桥接剂，将松散砂粒桥接起来（见图 5），防止砂从油、水井产出；另一种方法是用防砂胶结剂，将松散砂粒胶结起来（见图 6），要求这种胶结做到，既能防止地层出砂，又能保持地层的渗透性。



图 5　桥接剂对砂粒的桥接

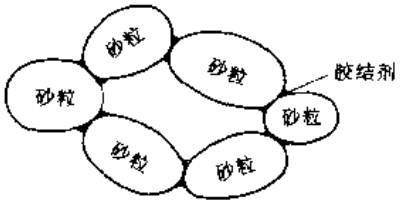


图 6　胶结剂对砂粒的胶结

2.4.1.　防砂桥接剂

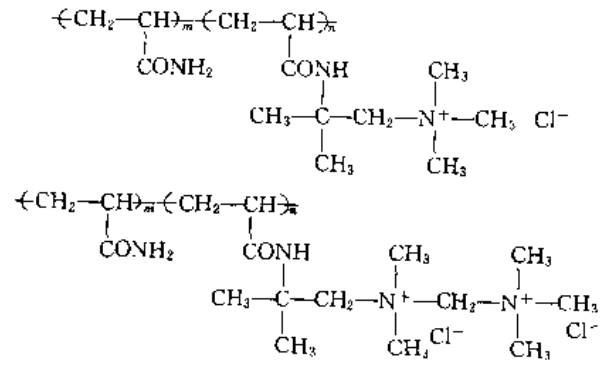
防砂桥接剂是指能将松散砂粒桥接起来的化学剂。防砂桥接剂分两类，即无机阳离子型聚合物和有机阳离子型聚合物。

（1）无机阳离子型聚合物　羟基铝和羟基锆是两种最典型的无机阳离子型聚合物，可作为防砂桥接剂。

羟基铝是由铝盐用碱适度中和至 pH 值 3.2～3.6 制得。由于它们的多核羟桥络离子均为高价无机阳离子，所以可将表面带负电的松散砂粒桥接起来，减少砂从地层产出。

此外，羟基铁、羟基铬、羟基钛等都可用作防砂桥接剂。

（2）有机阳离子型聚合物　支链上有季铵盐结构的有机阳离子型聚合物，如：



等是重要的防砂桥接剂。

这些聚合物可通过其阳离子链节将表面带负电的松散砂粒桥接起来，起防砂作用。

2.4.2.　防砂胶结剂

防砂胶结剂是指可在松散砂粒接触处起胶结作用的化学剂。为使防砂胶结剂不堵塞地层，应在注防砂胶结剂后即注不溶防砂胶结剂的顶替液（这步骤叫增孔，所使用的顶替液叫增孔液，如增孔油、增孔水），将多余的防砂胶结剂推至地层深处，仅留少量的防砂胶结剂在松散砂粒接触处。

重要的防砂胶结剂如下。

（1）硅酸　为了产生胶结砂粒用的硅酸，可依次向砂层注入硅酸钠溶液、增孔油和盐酸，即可在砂粒的接触处产生硅酸，将砂粒胶结起来。

（2）硅酸钙　为了用硅酸钙胶结砂层，可将硅酸钠溶液注入砂层，用油增孔，再注氯化钙溶液固化。

若向地层注入硅酸钠溶液，然后注氯化钙的乙醇溶液，就可生成有渗透性的硅酸钙胶结剂[153]。

胶结用的硅酸钙也可由氢氧化钙与地层粘土或含硅物质反应生成[154]。

（3）冻胶型胶结剂　在地层温度下有一定成冻时间的冻胶，可用于松散砂层的胶结。铬冻胶属这类冻胶。当用它胶结松散砂层时，可先将交联剂（如三氯化铬、醋酸铬等）加入聚丙烯酰胺溶液中，然后注入松散砂层，再用增孔油（如煤油、柴油）增孔，关井一定时间，待冻胶成冻后即可将松散砂层胶结住，又保持一定的渗透性[155]。

在地层温度下立即成冻的冻胶，也可用于松散砂层的胶结。锆冻胶属这类冻胶。当用它胶结松散砂层时，可先将聚丙烯酰胺溶液注入松散砂层，然后注增孔油，再注交联剂（如氧氯化锆）溶液，使存留在砂粒接触处的聚丙烯酰胺交联成冻胶，将松散的砂粒胶结起来。

因此，各种冻胶都可用作防砂胶结剂。

（4）树脂型胶结剂　可使用酚醛树脂、脲醛树脂、环氧树脂和呋喃树脂。

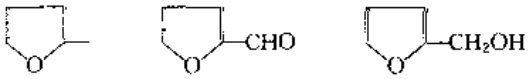
酚醛树脂分热塑性酚醛树脂和热固性酚醛树脂两类。热塑性酚醛树脂的固化除要碱性催化剂外，还要补充一部分醛。对这种树脂，最好用六亚甲基四胺作固化剂，因它的分解，可同时给出甲醛和氢氧化胺。热固性酚醛树脂固化不要外加醛，只要达到一定温度，即可固化。若要加速它的固化，可用酸性催化剂如盐酸、草酸或可产生酸的盐如氯化亚锡。

脲醛树脂与酚醛树脂类似。

环氧树脂是热塑性树脂，使用时要加入稀释剂（如丙酮）降低它的粘度，还要加入固化剂使它固化。固化剂可用多元胺如乙二胺、多乙烯多胺和多元酸酐如顺丁烯二酸酐、邻苯二甲酸酐。

呋喃树脂是用含呋喃环（1）的原料如糠醛（2）、糠

醇（3）制成的树脂。糠酮树脂、糠醛树脂、糠醇树脂、苯酚糠醛树脂等都属呋喃树脂。常用糠醇树脂[155,157]。它是糠醇缩聚而成的热固性树脂。使用时将它注入地层，经增孔后用酸性催化剂（如盐酸）固化。为减小糠醇树脂在砂粒表面上的厚度，提高砂粒胶结后的渗透性，可在松散砂粒表面上先吸附一层酸性催化剂（如氯化锌或氧氯化锆），然后注糠醇树脂，再增孔[158]。也可用糠醇及其低聚物在地层催化聚合，产生糠醇树脂胶结防砂[159]。糠醇树脂耐温、耐酸、耐碱、耐盐、耐有机溶剂，是一种较好的防砂胶结剂。



呋喃环 糠醛 糠醇

（1） （2） （3）

（5）聚氨酯型胶结剂[160] 聚氨酯型胶结剂是由多羟基化合物和多异氰酸酯聚合而成。聚合时，保持异氰酸基（—NCO）的数量超过羟基（—OH）的数量，就可制得防砂用的聚氨酯。使用时，先用水冲洗砂层，用油增孔，然后注聚氨酯的油溶液。由于砂粒表面和砂粒间的水，引发聚氨酯一系列反应：

$$-NCO+H_2O \longrightarrow -NH_2+CO_2\uparrow$$

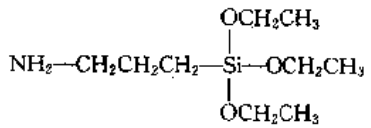
$$-NH_2+-NCO \longrightarrow -NH-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-NH-$$

$$-NH-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-NH- \quad + \quad -NCO \longrightarrow \cdots\cdots$$

使聚氨酯固化，将松散的砂粒胶结起来。

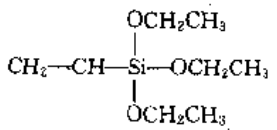
（6）沥青质 为在砂粒间用沥青质及其进一步变化的产物进行胶结，可向砂层注入稠油（即沥青质含量高的油），用水增孔，然后加热井底，将稠油中的轻组分蒸发出来，留下沥青质，继续加热，直至沥青质部分碳化，将松散的砂粒胶结起来[161]。

为了加强防砂胶结剂与砂粒表面的结合，可用偶合剂。在偶合剂的结构中，一部分是亲砂粒表面的，另一部分是亲胶结剂的。γ-氨丙基三乙氧基甲硅烷是一种偶合剂，它的分子式为：

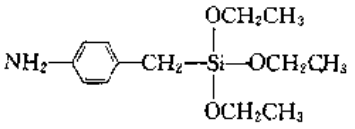


起偶合作用时，它的硅氧部分与砂粒表面结合，其余部分与胶结剂结合，从而提高胶结剂的胶结效果。

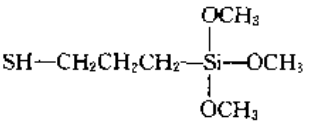
可用的偶合剂还有如下几种。



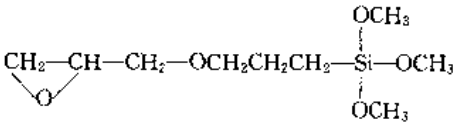
乙烯基三乙氧基甲硅烷



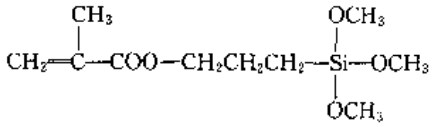
苯胺甲基三乙氧基甲硅烷



γ-巯基丙基三甲氧基甲硅烷



γ-环氧丙醚基丙基三甲氧基甲硅烷



γ-（甲基丙烯酯基）丙基三甲氧基甲硅烷

2.5. 防蜡剂与清蜡剂[162]

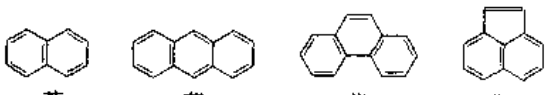
蜡是C_{15}～C_{70}的直链固体烷烃。在地层条件下，蜡是溶解在原油中的。当原油从地层流入井底上升到井口的过程中，由于压力、温度的降低，减小了原油对蜡的溶解度，才引起结蜡。

结蜡过程可分三个阶段，即析蜡阶段、蜡晶长大阶段和沉积阶段，将结蜡过程控制在任何阶段，都可达到防蜡的目的。

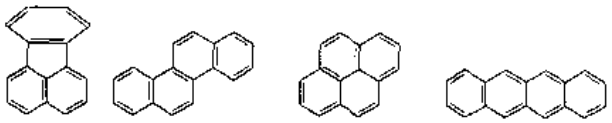
2.5.1. 防蜡剂

防蜡剂是指能抑制原油中蜡晶析出、长大、聚集和（或）在固体表面上沉积的化学剂。防蜡剂有以下3种类型。

（1）稠环芳香烃型防蜡剂 稠环芳香烃是指有两个或两个以上苯环分别共用两个相邻的碳原子而成的芳香烃。例如：



萘 蒽 菲 苊



苯并芘 䓛 芘 并四苯

等都属稠环芳香烃，它们主要来自煤焦油。

稠环芳香烃型防蜡剂主要通过参与组成晶核，从而使晶核扭曲，不利蜡晶的继续长大而起防蜡作用。

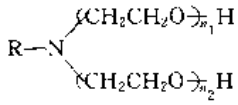
（2）表面活性剂型防蜡剂 这是一类通过表面活性剂在蜡晶表面或结蜡表面上吸附而起防蜡作用的防蜡剂。

这类防蜡剂包括油溶性表面活性剂和水溶性表面活性剂。

油溶性表面活性剂是通过改变蜡晶表面的性质而起防蜡作用的。由于表面活性剂在蜡晶表面吸附使它变成极性表面，不利蜡分子进一步沉积。可用的油溶性表面活性剂主要为石油磺酸盐

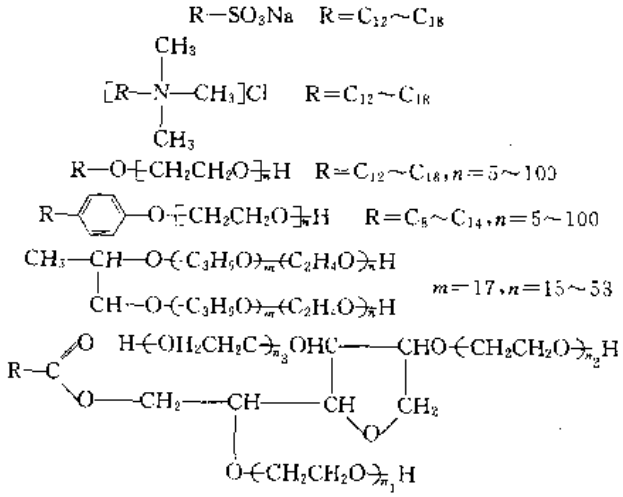
$$RArSO_3M \quad M=\frac{1}{2}Ca、Na、K、NH_4$$

和胺型表面活性剂，如：

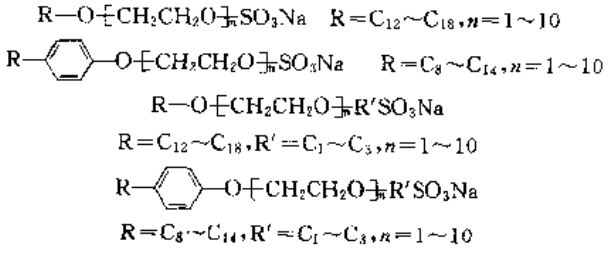


$R=C_{18}\sim C_{22}$，$n_1+n_2=2\sim4$

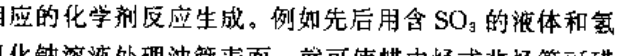
水溶性表面活性剂是通过改变结蜡表面（如油管表面、抽油杆表面和设备表面）的性质起防蜡作用的。由于溶于水的表面活性剂可吸附在结蜡表面，使它变成极性表面并有一层水膜，不利蜡在其上沉积。可用的水溶性表面活性剂如下：



$R=C_{11}\sim C_{17}$，$n_1+n_2+n_3=18\sim26$



$R=C_{12}\sim C_{18}$，$R'=C_1\sim C_3$，$n=1\sim10$

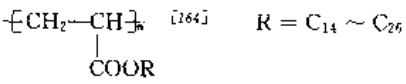


$R=C_8\sim C_{14}$，$R'=C_1\sim C_3$，$n=1\sim10$

水溶性表面活性剂可以不用外加，它可由含蜡油与相应的化学剂反应生成。例如先后用含 SO_3 的液体和氢氧化钠溶液处理油管表面，就可使蜡中烃或非烃等可磺化物质先被磺化，随后为碱中和而生成表面活性剂。这些表面活性剂吸附在油管表面，使它变成不利蜡在其上沉积的水湿表面，达到防蜡的目的[165]。

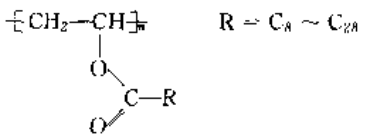
（3）聚合物型防蜡剂　这类防蜡剂是一类能与蜡共同结晶的聚合物。这类聚合物是通过其非极性链节和（或）极性链节中的非极性部分与蜡共同结晶的。由于极性链节使蜡晶的晶型产生扭曲，不利蜡晶长大形成网络结构而起防蜡作用。

一些重要的聚合物型防蜡剂如下：



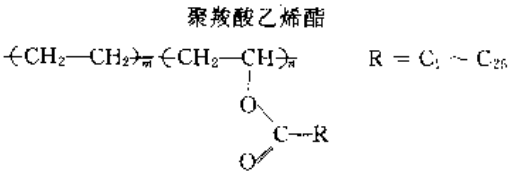
$R=C_{14}\sim C_{26}$

聚丙烯酸酯



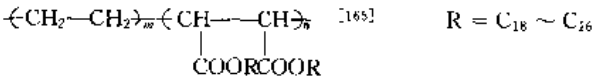
$R=C_8\sim C_{28}$

聚羧酸乙烯酯



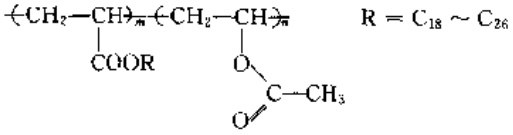
$R=C_1\sim C_{25}$

乙烯与羧酸乙烯酯共聚物



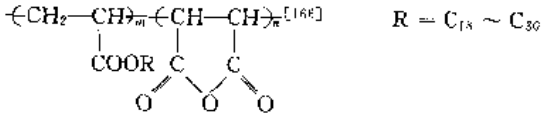
$R=C_{18}\sim C_{26}$

乙烯与顺丁烯二酸酯共聚物



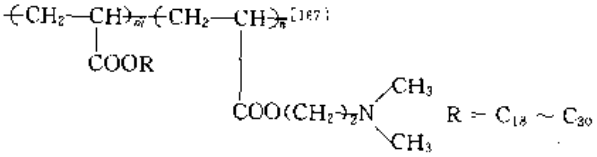
$R=C_{18}\sim C_{26}$

丙烯酸酯与乙酸乙烯酯共聚物



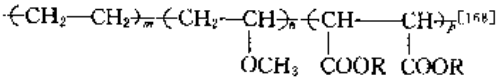
$R=C_{18}\sim C_{30}$

丙烯酸酯与顺丁烯二酸酐共聚物



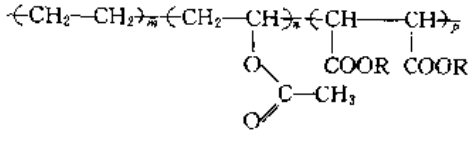
$R=C_{18}\sim C_{30}$

丙烯酸酯与二甲胺基乙基丙烯酸酯共聚物



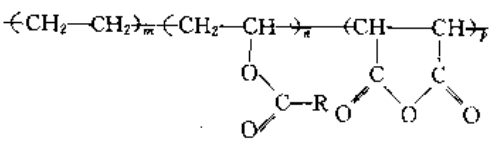
$R=C_{18}\sim C_{34}$

乙烯、乙烯甲基醚与顺丁烯二酸酯共聚物



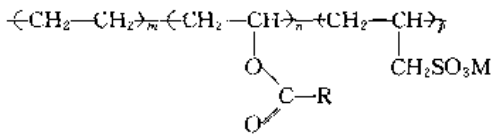
$R=C_8\sim C_{24}$

乙烯、乙酸乙烯酯与顺丁烯二酸酯共聚物



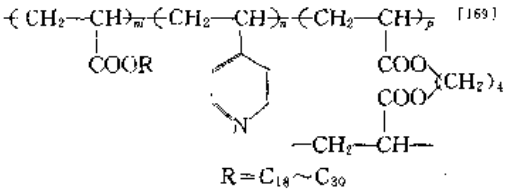
$R=C_{18}\sim C_{24}$

乙烯、羧酸乙烯酯与顺丁烯二酸酐共聚物



$R=C_1\sim C_{25}$，$M=Na$、K、NH_4

乙烯、羧酸乙烯酯与丙烯磺酸盐共聚物



[169]

$R=C_{18}\sim C_{30}$

丙烯酸酯、乙烯吡啶与丁二醇双丙烯酸酯共聚物

上述聚合物型防蜡剂中的支链通常在 $C_{16}\sim C_{34}$ 的范围（主链有石蜡结构链段的除外）。当聚合物支链的平均碳数与原油中蜡的烷烃峰值碳数相近时，有最佳的防蜡效果。

2.5.2. 清蜡剂

能清除蜡沉积物的化学剂叫清蜡剂。清蜡剂有两种类型。

（1）油基清蜡剂 这是一类溶蜡量很大的溶剂，主要为芳香烃，如苯、甲苯、二甲苯、乙苯、异丙苯、均三甲苯等，也可用混合芳香烃，如石油烃的重整馏分、煤油的抽提物和由煤焦油来的芳香烃。通常使用苯、甲苯。此外还可用汽油、煤油、柴油等石油馏分。

二硫化碳、四氯化碳、三氯甲烷等溶剂虽然有优异的清蜡性能，但由于它们可在原油的后加工过程产生严重的腐蚀和催化剂中毒，所以禁止使用。

油基清蜡剂的主要缺点是有毒、易燃，使用起来不够安全。

（2）水基清蜡剂 这是一类以水作分散介质，其中溶有表面活性剂、互溶剂和（或）碱性物质的清蜡剂。

表面活性剂的作用是润湿反转，使结蜡表面反转为亲水表面，有利于蜡从表面脱落。可用的表面活性剂包括水溶性的磺酸盐型、季铵盐型、聚醚型、吐温型、平平加型、OP 型表面活性剂，硫酸酯盐化或磺烃基化的平平加型与 OP 型表面活性剂等。

互溶剂的作用是增加油（包括蜡）与水的相互溶解度。可用的互溶剂有醇（如异丙醇）、醚（如丁醚）、醇醚（如乙二醇丁醚）等。

由于油田蜡中除了固态烷烃外，还含有油质、胶质、沥青质等，所以水基清蜡剂中还加入碱。

碱的作用是使油田蜡中的沥青质易于分散在水中，因沥青质中的—COOH、—SH、--OH 等基团可与碱（如 NaOH）作用转变为—COONa、--SNa、—ONa，提高了它们在水中的分散能力。可用的碱包括氢氧化钠、氢氧化铵、氢氧化钾等一类碱和偏硅酸钠（Na_2SiO_3）、原硅酸钠（Na_4SiO_4）、磷酸钠（Na_3PO_4）、焦磷酸钠（$Na_4P_2O_7$）、六偏磷酸钠（$(NaPO_3)_6$）等一类溶于水中使水呈碱性的盐。

一些水基清蜡剂的示例如下。

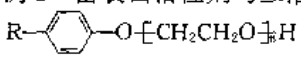
例 1 由表面活性剂与碱配的水基清蜡剂[170]

$R-O\text{-}(CH_2CH_2O)_n\text{-}H$ $R=C_{12}\sim C_{18}$，$n=C_8\sim C_{20}$ 10%

Na_2SiO_3 2%

H_2O 88%

例 2 由表面活性剂与互溶剂配的水基清蜡剂[171]

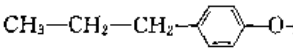


$R=C_6\sim C_{18}$，$n=C_{30}\sim C_{40}$ 20%

CH_3OH 20%

H_2O 60%

例 3 由表面活性剂与复配互溶剂（醇＋醇醚）配的水基清蜡剂



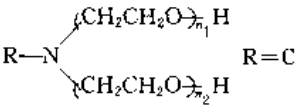
10%

$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-O\text{-}(CH_2CH_2O)_y\text{-}H$ 25%

CH_3OH 25%

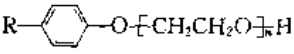
H_2O 40%

例 4 由复配表面活性剂、互溶剂与碱配的水基清蜡剂[172]



$R=C_{12}\sim C_{18}$，$n_1+n_2=6\sim 20$ 15%～65%

$R-O\text{-}(CH_2CH_2O)_n\text{-}SO_3Na$ $R=C_{12}\sim C_{18}$，$n=1\sim 10$ 15%～50%



$R=C_8\sim C_{14}$，$n=4\sim 20$ 15%～50%

$C_4H_9-O-CH_2CH_2OH$ 5%～30%

用碱将水溶液调至碱性。

前面提到先后用含 SO_3 的液体和氢氧化钠溶液处理油井结蜡段的方法，同样有很好的清蜡效果[173]。这种方法应属使用表面活性剂与碱复配水基清蜡剂的方法。

2.6. 防垢剂与除垢剂

在一定条件下从水中析出的溶解度很小的无机物质叫做垢。在油田中最常见的垢是碳酸钙垢、硫酸钙垢、硫酸锶垢和硫酸钡垢[174]。垢在地层表面、管线表面或设备表面的沉积叫结垢。类似结蜡，结垢也分三个阶段，即垢的析出、垢的长大和垢的沉积。

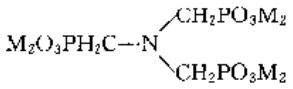
2.6.1. 防垢剂

防垢剂是指能防止或延缓水中盐类成垢沉积的化学剂，主要有下面几类。

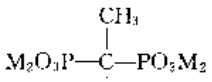
（1）缩聚磷酸盐 可分为链状缩聚磷酸盐（如三聚磷酸盐）和环状缩聚磷酸盐（如六偏磷酸盐）。这类防垢

剂只在低于 50℃下使用，否则可发生部分水解，产生正磷酸盐，能与二价金属离子（如 Ca^{2+}）反应而结垢。

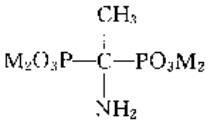
（2）膦酸盐　由多氨基化合物与甲醛和亚磷酸反应，再用碱中和生成。可用下列结构的膦酸盐作防垢剂。



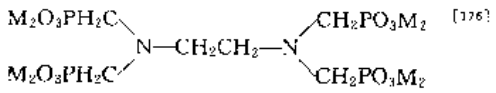
ATMP



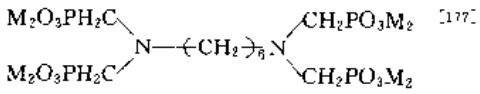
HEDP



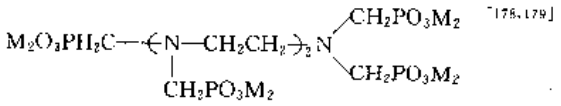
AEDP



EDTMP



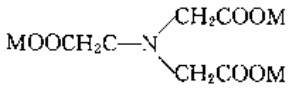
HMDTMP



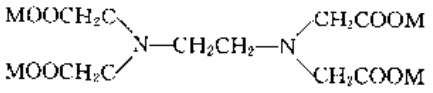
DETPMP

膦酸盐比缩聚磷酸盐的热稳定性好（例如 EDTMP 与 HEDP 可分别用到 200℃和 250℃），用量低（一般在 0.1～30mg/L 范围），是一类理想的防垢剂。

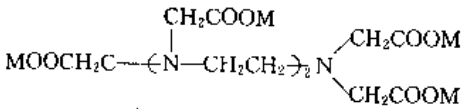
（3）氨基多羧酸盐　由多氨基化合物与氯乙酸在碱性条件下反应生成。可用下列结构的氨基多羧酸盐作防垢剂。



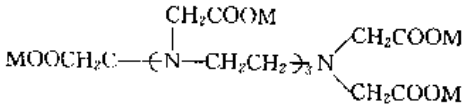
NTA



EDTA



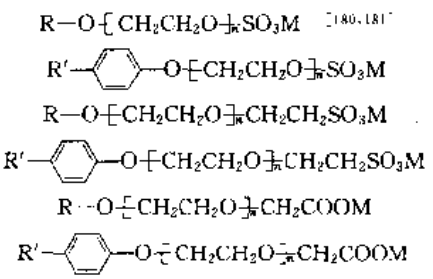
DTPA



TTHA

氨基多羧酸盐也是一种热稳定性较好的防垢剂。

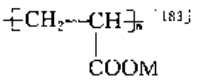
（4）表面活性剂　下列表面活性剂可用作防垢剂。



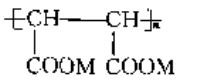
式中　$R=C_{12}\sim C_{18}$；$R'=C_8\sim C_{14}$；$n=2\sim10$；M＝Na、K、NH_4。

在防垢的表面活性剂中，磺酸盐、羧酸盐等类型表面活性剂的热稳定性（至 150℃）明显优于磷酸酯盐、硫酸酯盐型表面活性剂的热稳定性，因前者不会发生后者那样的水解反应。

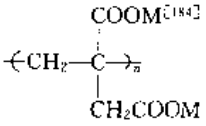
（5）聚合物　低分子量（$<5\times10^4$）的带羧基链节的均聚物和共聚物可用于防垢。下面是一些可用于防垢的聚合物。



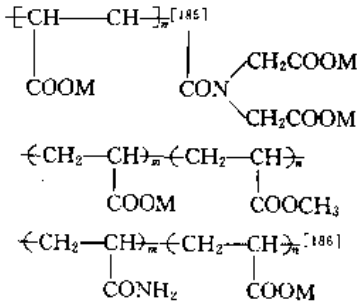
PAA



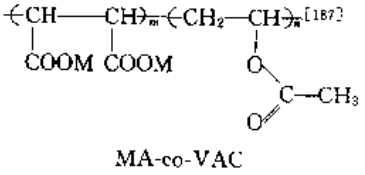
PMA



PIA

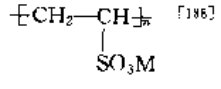


AM-co-AA



MA-co-VAC

还有一些不带羧基的聚合物也可用于防垢，如：



PVS

$$\left[CH_2-CH\right]_n$$
$$CH_2SO_3M$$

聚合物的用量一般在0.1～20mg/L范围。它们都有较好的热稳定性，如PAA可用到120℃，PMA可用到180℃，因此聚合物也是一类理想的防垢剂。

上述各类防垢剂可通过两种与吸附有关的机理起防垢作用。一是晶格畸变机理，这是由于防垢剂的吸附，使垢表面的正常结垢状态受到干扰（畸变），抑制或部分抑制了垢晶体的继续长大，使成垢离子处在饱和状态或形成松散的垢为水流带走；另一是静电排斥机理，这是由于防垢剂（非离子型防垢剂除外）在垢表面吸附，能形成如图7所示的扩散双电层，使垢表面带电，抑制了垢晶体间的聚结，防垢剂也可在结垢表面吸附，形成同样的扩散双电层，使结垢表面也带电，从而使那些不能相互聚结的垢晶体也不能在结垢表面沉积，达到防垢的目的。

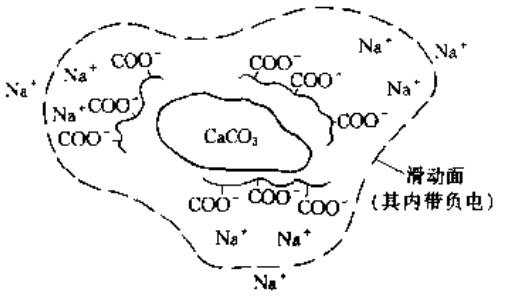


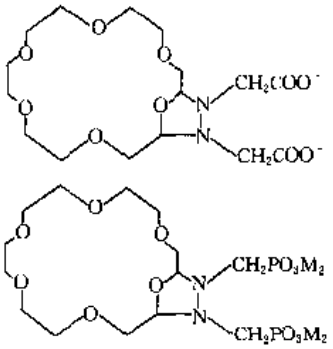
图7 带羧基链节的聚合物在$CaCO_3$表面产生的扩散双电层

2.6.2. 除垢剂

能将垢从结垢表面除去的化学剂叫除垢剂。清除不同垢要用不同的除垢剂。

（1）碳酸钙垢的除垢剂 可用酸（如盐酸）和螯合剂（如EDTA）除去。

（2）硫酸钡垢与硫酸锶垢的除垢剂 可用螯合剂（如DTPA）[190]和冠醚除去。冠醚为一类大单环多元醚。下面是两个可用的结构。



上述结构的冠醚之所以能清除硫酸钡垢和硫酸锶垢，除由于它的螯合结构能螯合Ba^{2+}、Sr^{2+}外，冠醚分子内部还可以包络Ba^{2+}、Sr^{2+}，因而有效地清除硫酸钡垢和硫酸锶垢。

（3）硫酸钙垢的除垢剂 可用螯合剂（如EDTA和DTPA），也可用氯化钠水溶液。因与水相比，硫酸钙垢在氯化钠水溶液中有更大的溶解度（见图8）。

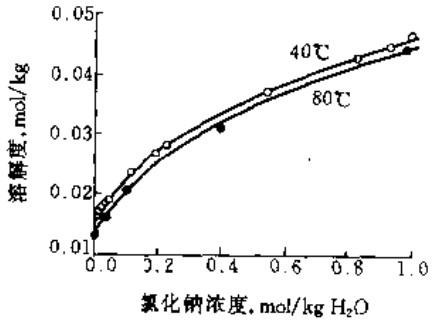


图8 硫酸钙垢的溶解度随氯化钠浓度和温度的变化[173]

但硫酸钙垢最好先用垢转化剂处理，然后用酸除去。能将垢转化为其他易为除垢剂除去的物质的化学剂叫垢转化剂。例如碳酸铵和氢氧化钠是硫酸钙垢的垢转化剂，它们可与硫酸钙垢发生下面的转化反应：

$$CaSO_4+(NH_4)_2CO_3 \longrightarrow CaCO_3\downarrow+(NH_4)_2SO_4$$
$$CaSO_4+2NaOH \longrightarrow Ca(OH)_2\downarrow+Na_2SO_4$$

所产生的碳酸钙和氢氧化钙，很易为盐酸所除去。

（4）硅酸钙垢的除垢剂[191,192] 硅酸钙垢可依次用垢转化剂和螯合剂处理除去。例如可用氢氟酸作垢转化剂，先将硅酸钙垢转化为氟硅酸钙：

$$CaSiO_3+6HF \longrightarrow CaSiF_6+3H_2O$$

然后用螯合剂（如EDTA）将氟硅酸钙除去：

$$CaSiF_6 \longrightarrow Ca^{2+}+SiF_6^{2-}$$
$$Ca^{2+}+H_2(EDTA) \longrightarrow Ca(EDTA)+2H^+$$

除EDTA外，还可用HMDTMP、DETPMP等螯合剂将氟硅酸钙除去。

2.7. 粘土稳定剂

粘土的主体矿物是粘土矿物，地层中的粘土矿物主要有高岭石、蒙脱石、伊利石和绿泥石。

地层中的粘土，带来两个问题。一个是膨胀型粘土矿物（如蒙脱石）遇水膨胀，降低了地层的渗透性；另一个是非膨胀型粘土矿物（如高岭石、伊利石等）的微粒，在流体流速超过一定数值时产生运移，封堵地层孔隙结构的喉部，同样会引起地层渗透性的减小。为了保护地层，必须稳定粘土，其中包括膨胀型粘土矿物的防膨和非膨胀型粘土矿物微粒的防运移。前一个问题，可用粘土防膨

剂解决；后一个问题，则用粘土微粒防运移剂解决。

粘土防膨剂和粘土微粒防运移剂都属粘土稳定剂。

2.7.1. 粘土防膨剂[193]

粘土防膨剂是指能抑制粘土膨胀的化学剂。它主要通过三个机理起防膨作用。一个是减少粘土表面的负电性；另一个是与粘土表面的羟基作用，使它变成亲油表面或将晶层联接起来；还有一个是通过矿物类型的变换，将膨胀型粘土矿物转变为非膨胀性的其他矿物。

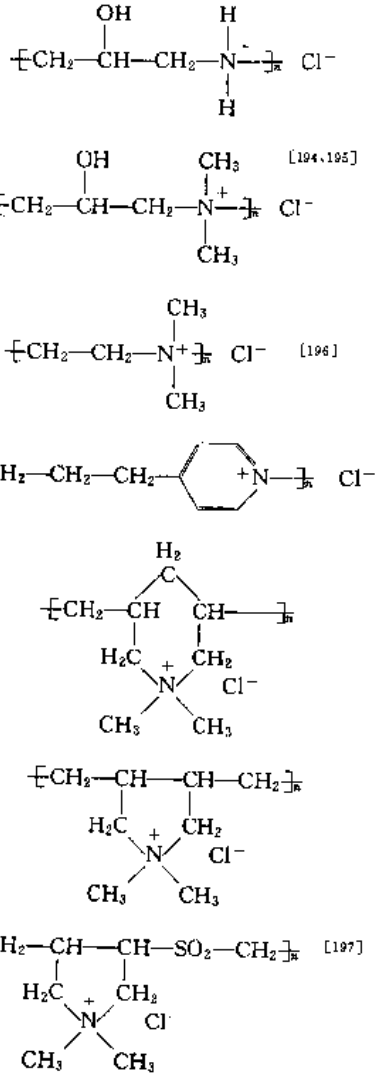
重要的粘土防膨剂如下。

(1) 减少粘土表面负电性的化学剂　这类粘土防膨剂包括盐、阳离子型表面活性剂和阳离子型聚合物。

可用的盐如氯化钠、氯化钾、氯化铵和氯化钙等无机盐及盐酸胍、乙酸胍等有机盐。

可用的阳离子型表面活性剂如胺盐型表面活性剂、季铵盐型表面活性剂、吡啶盐型表面活性剂和咪唑啉盐型表面活性剂。

可用的阳离子型聚合物如下：



上述聚合物的特点是产生阳离子特性的季氮原子（即季铵结构）在主链或主链的环上。

这些聚合物的分子量通常在 10^3～10^6 的范围。地层渗透性越差，越需要选用低分子量的有机阳离子型聚合物进行防膨处理。

作为粘土防膨剂，阳离子型聚合物有许多优点。例如它可用于不同类型的地层（包括含粘土的碳酸盐地层），适用温度范围宽（20～260℃），耐酸处理，耐油、水冲刷，用量少，见效快，有效期长，使用方便等。

(2) 与粘土表面羟基作用的化学剂　最有代表性的是烃基卤代甲硅烷如二甲基二氯甲硅烷、二乙基二氯甲硅烷、二苯基二氯甲硅烷、苯基三氯甲硅烷及它们的混合物等，它们可与粘土表面的羟基反应，使粘土的亲水表面变成亲油表面，抑制它在水中膨胀。同时，烃基卤代甲硅烷还可通过水解、缩聚，产生烃基甲硅醇的缩聚物。这些缩聚物可吸附在粘土晶层之间，抑制它在水中膨胀。

(3) 转变矿物类型的化学剂　在一定温度下，膨胀型粘土矿物可与一些化学剂反应转变为非膨胀性的其他矿物，覆盖在膨胀型粘土矿物表面，达到防膨的目的。

例如温度在 20～85℃的范围内，1%～15%的硅酸钾或 15%～25%的氢氧化钾[198]，可将蒙脱石转变为非膨胀性的钾硅铝酸盐（钾沸石）；温度在 260～310℃范围内，0.5～3.0mol/L 的尿素或甲酰胺水溶液，可使膨胀型粘土矿物失去膨胀性[199]。

2.7.2. 粘土微粒防运移剂

直径小于 37μm 的固体颗粒称为微粒[200]。能抑制粘土微粒运移的化学剂叫粘土微粒防运移剂，它主要通过粘土表面的两个基本性质（带负电、羟基化）或化学键的形成起作用。

最重要的粘土微粒防运移剂是阳离子型聚合物和非离子型聚合物。前者主要通过粘土微粒表面的负电性，后者则主要通过粘土微粒的羟基化表面，将微粒桥接在地层表面（见图 9、图 10）。

在这些聚合物中，侧链带季氮原子或叔氮原子的聚合物有最好的稳定粘土微粒的作用。

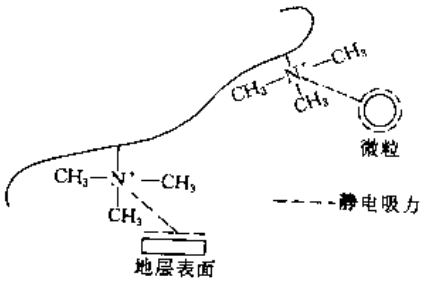


图 9　阳离子型聚合物对粘土微粒的稳定

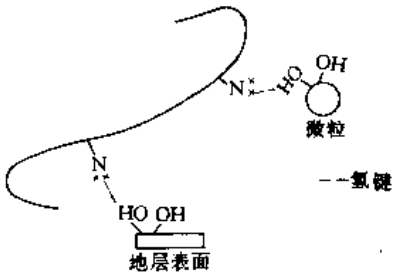
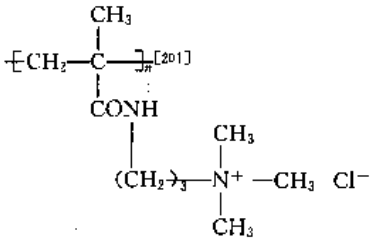


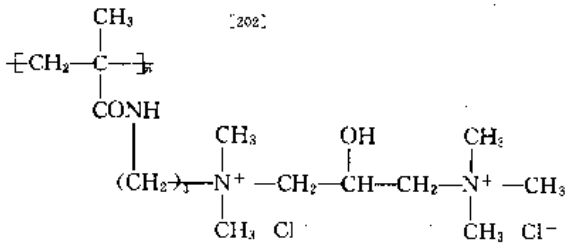
图10 非离子型聚合物对粘土微粒的稳定

一些可用的聚合物如下。

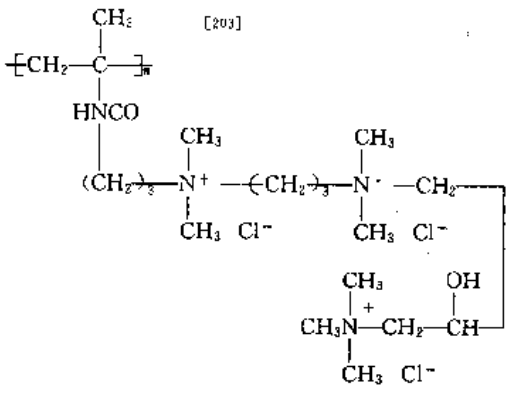
(1) 侧链有季氮原子的聚合物 如：



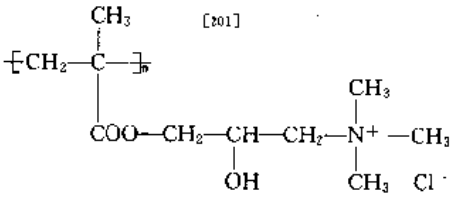
[201]



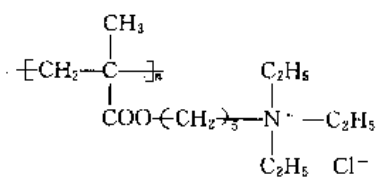
[202]



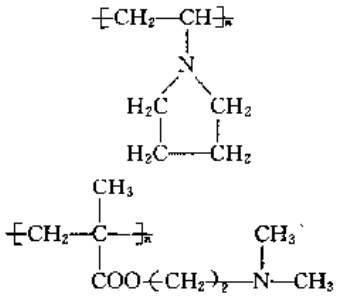
[203]



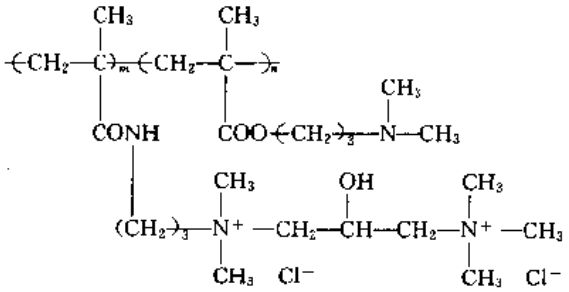
[204]



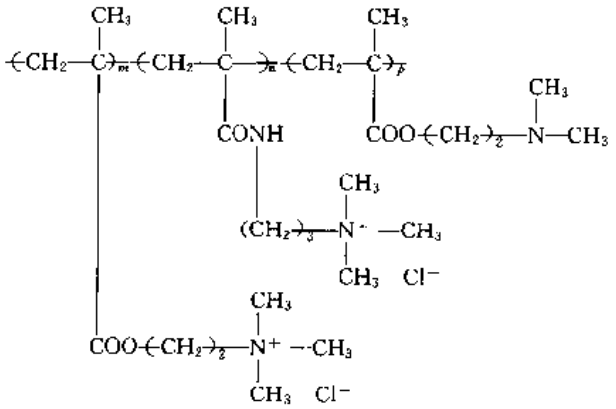
(2) 侧链有叔氮原子的聚合物 如：



(3) 由(1)和(2)构成的二元共聚物 如：



(4) 由(1)和(2)构成的三元共聚物 如：



2.8. 注蒸汽用化学剂

向地层注蒸汽的目的是为了提高地层的温度，降低油的粘度，使油(特别是稠油)易于采出。注蒸汽有两种方式。一种是蒸汽驱，另一种是蒸汽吞吐(即向采油井注入蒸汽，关井一定时间，然后采油)。

向地层注蒸汽会遇到腐蚀、结垢、套管处于高温、充填砾石的溶蚀、蒸汽在地层中指进、粘土膨胀和原油乳化等问题，因此用到各种化学剂。

2.8.1. 水的缓蚀处理

主要是除去水中的溶解氧。可用的除氧剂如亚硫酸钠、亚硫酸氢钠、硫代硫酸钠、连二亚硫酸钠等。为了提高脱氧的速度，可使用催化剂(如Co^{2+}和Cu^{2+}等金属离子)。此外也可用联氨作除氧剂。

2.8.2. 结垢的防止

为了防止结垢，水进锅炉前，要用离子交换树脂处

理，除去二价金属离子（如 Ca^{2+}、Mg^{2+}），使水软化。

由于离子交换树脂处理过的水只能除去绝大部分的二价金属离子，因此还应在其中加入少量的螯合剂（如 EDTA），将剩下的少量的二价金属离子螯合起来，消除它们结垢的可能性。

2.8.3. 管柱的隔热

从井口到油层的注蒸汽管柱可采取隔热措施，降低套管温度和减少热损失。

主要的隔热措施是用隔热油管。这种油管是双层管。双层管的环空有两层铝箔夹着一层硅酸铝纤维。环空中的空气先被抽空再充上氩气或氪气。在这种隔热措施中，铝箔的作用是减小热辐射，硅酸铝纤维的作用是减小热传导和阻止氩气或氪气的热对流，氩气或氪气对空气的取代，除减小腐蚀外，还有减小热传导的作用（见表 3）。

表 3　一些气体的热导率（37.8℃）

气　体	热导率，W/（m·℃）
氢气	0.1921
氧气	0.0276
空气	0.0269
氮气	0.0268
氩气	0.0185
二氧化碳	0.0175
氪气	0.00986

由于油管腐蚀和蒸汽与铁作用：

$$H_2O+Fe \longrightarrow FeO+H_2$$

产生氢气，而氢气可穿过双层管的内管进入环空，降低隔热油管的隔热效果，因此应在环空中放置吸氢剂以消除氢气的影响。一种好的吸氢剂应该满足热稳定性高、活化温度低、吸氢容量大等条件。吸氢剂通常是合金，如钛-钒、锆-钒、钛-钒-铁、锆-钒-铁、钛-钒-铝、锆-钒-铝等合金[204,205]。表 4 是锆-钒-铁吸氢剂各成分的组成范围。

表 4　锆-钒-铁吸氢剂各成分的组成范围

成　分	组成，%（重量）
Zr	45～75
V	20～50
Fe	5～35

2.8.4. 砾石溶蚀的减少

井底充填砾石是为了减少地层砂的产出。由于水中 HCO_3^- 分解：

$$HCO_3^- \longrightarrow CO_2+OH^-$$

使水变成碱性，引起砾石溶蚀[206]。有两种方法减少砾石的溶蚀。一种方法是在锅炉的供水中加入氯化铵或硝酸铵等潜在酸，这些化合物对水的 pH 值影响很小，但可在蒸汽发生时分解：

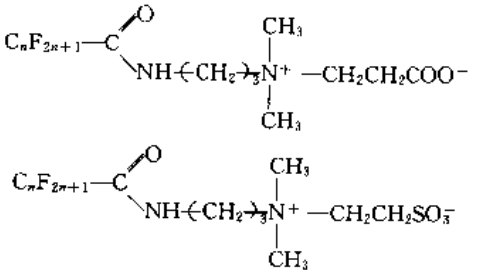
$$NH_4Cl \longrightarrow NH_3\uparrow+HCl$$
$$NH_4NO_3 \longrightarrow NH_3\uparrow+HNO_3$$

使水的酸性增加，中和由 HCO_3^- 分解使水产生的碱性；另一种方法是预处理砾石，例如用酚醛树脂覆盖砾石表面[207]，用烃基卤代甲硅烷与砾石表面反应，或将铝盐如柠檬酸铝、氯化铝溶于水中与热地层水或热盐水一起注入地层，浸泡砾石。

2.8.5. 蒸汽注入剖面的调整

主要用泡沫，利用贾敏效应的叠加，使高渗透层的流动阻力增加，减少蒸汽的指进。为了产生泡沫，需要加入不冷凝气体和耐高温的起泡剂。氮是理想的不冷凝气体。磺酸盐型表面活性剂和磺烃基化的非离子型表面活性剂是热稳定性较好的起泡剂。可用的起泡剂有烷基苯磺酸盐[208]、α-烯烃磺酸盐[209]、石油磺酸盐、磺烃基化的聚氧乙烯烷基醇醚和磺烃基化的聚氧乙烯烷基苯酚醚等。

由于含氟表面活性剂表面活性高（表面张力可低至 12mN/m）、化学稳定（耐酸、耐碱、耐氧化剂）、热稳定（使用温度可达 300℃），而且耐油，所以含氟表面活性剂，如



等是理想的高温起泡剂[210]。

也可用硅酸或硅酸钙封堵产生蒸汽指进的高渗透层。

若将硅酸钠和二氧化碳分别随蒸汽注入，则它们可以通过下面反应：

$$\underset{\text{（硅酸钠）}}{Na_2O\cdot mSiO_2}+CO_2+H_2O \longrightarrow \underset{\text{（硅酸）}}{H_2O\cdot mSiO_2}+Na_2CO_3$$

产生硅酸，封堵高渗透层[211]。

若将硅酸钠水溶液与氯化钙水溶液[212]或醇溶液[213]按双液法的方式注入地层，则它们可在高渗透层通过下面反应：

$$Na_2O\cdot mSiO_2+CaCl_2 \longrightarrow CaO\cdot mSiO_2\downarrow+2NaCl$$

产生硅酸钙沉淀，起调剖作用。

2.8.6. 稠油的化学降粘

在注蒸汽过程中，地层温度可达 150～300℃。若在

这温度范围内，加入少量的催化剂如 $VOSO_4$、$TiOSO_4$、$NiSO_4$、$FeSO_4$ 或 $Al_2(SO_4)_3$ 等，可使稠油中的胶质、沥青质在硫键处断裂，产生如图 11 所示的降粘效果[214,215]。

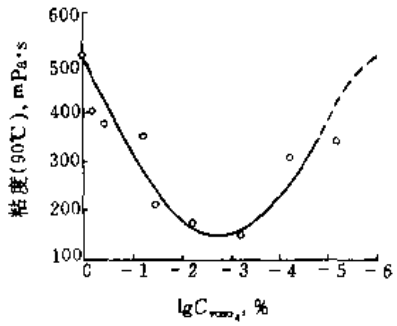


图 11 $VOSO_4$ 浓度对采出稠油粘度的影响

若在注蒸汽过程中，同时加入相当于蒸汽水量 2%～5%（重量）的尿素，则可使稠油的粘度减小过半[216]。这是尿素在高温分解：

$$H_2N-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-NH_2 + H_2O \longrightarrow 2NH_3 + CO_2$$

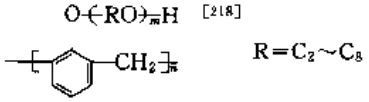
产生氨与二氧化碳所起的作用。

2.8.7. 粘土膨胀的抑制

由于注蒸汽地层的温度高，所以最好用矿物类型转换的方法抑制粘土膨胀。其他在高温下稳定的粘土防膨剂，主要是无机防膨剂如氯化钾、羟基铝、羟基铁、羟基锆等都可应用[217]。

2.8.8. 界面性质的改变

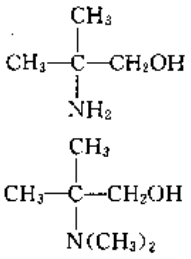
为使分散的油易于通过地层的孔喉结构，或使地层表面的油易被驱出，需用表面活性剂改变界面性质。如向注蒸汽地层注入的薄膜扩展剂就是一种高分子表面活性剂。这种表面活性剂叫氧烷基化酚醛树脂，有如下的结构：



[218]

这种表面活性剂有三个作用。一是可以破坏乳状液，因它可取代乳状液液珠表面的乳化剂（如胶质、沥青质），而组成一个强度很差的保护膜，使乳状液破坏；二是通过吸附，使地层表面反转为亲水；三是降低界面张力，减小贾敏效应，使分散的油易于通过地层的孔喉结构而被采出。

表面活性剂也可通过一些化学剂与活性石油酸（如环烷酸、胶质、沥青质）反应生成。如在蒸汽中加入羟胺：



它与蒸汽及其冷凝物通过地层时，即与活性石油酸反应生成相应的皂，起前面讲到的表面活性剂的作用[219]。

2.9. 示踪剂

示踪剂是指能随流体运动，指示流体的存在、运动方向和运动速度的化学剂。

示踪剂可按不同的标准分类。

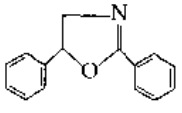
若按所指示的流体分类，示踪剂可分为气体示踪剂和液体示踪剂（水示踪剂和油示踪剂）。

若按在油水相中的分配情况分类，示踪剂可分为油溶性示踪剂、水溶性示踪剂和油水分配示踪剂。

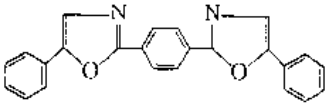
若按浓度分析的依据分类，示踪剂可分为放射性示踪剂和化学示踪剂。前者是按其放射性活度分析其浓度的；后者则是按化学性质分析其浓度的。

2.9.1. 水示踪剂

水示踪剂是最常用的示踪剂，它用于了解注入井与油井的连通情况[220,221]，测定注入剂在地层中的渗流速度，确定地层的分层，判断地层裂缝和断层存在以及评价地层酸化、压裂、调剖、堵水及各种强化采油措施的效果。最可取的水示踪剂有 8 种，即氚水、硫氰酸铵、硝酸铵、溴化钠、碘化钠、氯化钠、四溴荧光素钠、乙醇等[222]。氚水是放射性示踪剂，其余是化学示踪剂。前者的浓度是将水样放在加有闪烁剂（如 POP 或 POPOP）的溶剂中，用液体闪烁计数器测定其放射性活度得到；后者的浓度则用分光光度法和容量分析法测得。



POP



POPOP

2.9.2. 油示踪剂

主要在含油的驱油剂中使用。上相微乳、中相微乳和下相微乳都是含油的驱油剂。

可用的油示踪剂有氚化戊烷（$^3HC_5H_{11}$）、氚化己烷

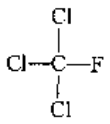
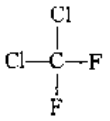
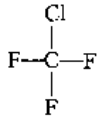
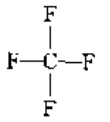
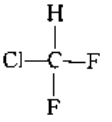
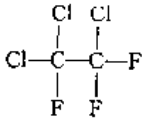
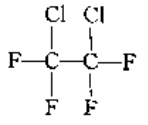
($^3HC_5H_{13}$)、氚化庚烷($^3HC_7H_{15}$)、氚化辛烷($^3HC_8H_{17}$)和氚化甲苯($^3HC_6H_5$)等放射性示踪剂[223]和三氯乙烯、五氯乙烷、五氯苯、六氟苯、四溴乙烯、二氯三溴乙烷和三溴丙烷等化学示踪剂[224]。放射性示踪剂浓度是用液体闪烁计数器分析样品 180℃前馏出液的放射性活度得到；化学示踪剂的浓度是用气相色谱法，通过脉冲式的电子捕获检测器测出。

2.9.3. 气体示踪剂[225~227]

主要在混相驱和蒸汽驱中使用。这两种强化采油法中都用到气体，如混相驱中用到液化石油气、富气、干气、二氧化碳气、氮气，蒸汽驱中用到高压水蒸汽等。

可用的气体示踪剂有氚化氢(^3HH)、氚化甲烷($^3HCH_3$)、氪 85(^{85}Kr)、氙 131(^{131}Xe)等放射性示踪剂和氟利昂（Freon）系列（见表 5）的化学示踪剂。放射性示踪剂的浓度是用气体正比计数器分析样品的放射性活度得到；化学示踪剂的浓度分析法同油示踪剂中的化学示踪剂分析法。

表 5　氟利昂系列示踪剂

名　称	结　构　式	熔点，℃	沸点，℃
氟利昂 11		−111	23.8
氟利昂 12		−158	−29.8
氟利昂 13		−182	−82.0
氟利昂 14		−184	−128.0
氟利昂 22		−160	−40.8
氟利昂 113		−35	47.6
氟利昂 114		−94	4.1

2.9.4. 油水分配示踪剂[228,229]

油水分配示踪剂（简称分配示踪剂）可与水溶性示踪剂一起，测定井间地层的剩余油饱和度。

这种示踪剂在油水相中都有一定数量的分配，所以可用分配常数表征这种示踪剂。分配常数按下式定义：

$$K=\frac{C_o}{C_w}$$

式中　K——分配常数；

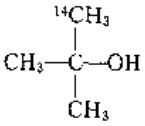
C_o——示踪剂在油相中的浓度；

C_w——示踪剂在水相中的浓度。

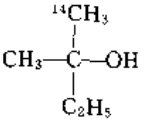
分配常数与地层温度和油、水性质相关。

分配常数是选用分配示踪剂的主要依据。用于测定剩余油饱和度的分配示踪剂的分配常数要求在 1～3 范围。

可用的分配示踪剂有氚化丁醇($^3HC_4H_8OH$)、氚化戊醇($^3HC_5H_{10}OH$)和带碳14的丁醇或带碳14的戊醇



等放射性示踪剂和丁醇、戊醇等化学示踪剂。



2.10. 酸化用化学剂

酸化是油井增产、水井增注的重要措施。酸化用于恢复和改善地层近井地带的渗透性。

2.10.1. 酸化用酸

可用下列酸酸化地层。

(1) 盐酸　盐酸可除去注水地层渗滤面上的腐蚀产物，恢复地层的渗透性，也可溶解灰岩，改善地层的渗透性。

(2) 氢氟酸　氢氟酸可除去注水地层渗滤面的粘土堵塞，恢复地层的渗透性，也可以溶解砂岩，改善地层的渗透性。

氢氟酸通常与盐酸复配使用。氢氟酸与盐酸的混合酸叫土酸。在土酸中，盐酸浓度在 6%～15%的范围，氢氟酸浓度在 3%～15%的范围。

(3) 磷酸[230]　磷酸可解除腐蚀产物的堵塞，也可溶解灰岩。磷酸是中等强度的三元酸，与地层的反应速度比盐酸慢得多，因此可用于酸化深部地层。

(4) 氨基磺酸　氨基磺酸是一种固体酸，以粉末形

式产出，它可溶解堵塞物和灰岩，起酸化地层作用。

(5) 低分子羧酸 如甲酸、乙酸、丙酸或它们的混合物。它们可溶解灰岩起酸化作用。由于低分子羧酸与灰岩地层的反应速度远低于盐酸，所以用于酸化高温地层。

此外酸化还可用硫酸[231]、碳酸、芳基磺酸等。

2.10.2. 潜在酸

潜在酸本身不是酸，但可在地层条件下产生酸。使用潜在酸酸化地层，可减少腐蚀并延缓酸与地层的反应速度。

例如酯（如乙酸乙酯）、卤代烃[232]（如四氯乙烷、四氟乙烷、1,2-二氟-1,2-二氯乙烷）、卤盐（如氯化铵+甲醛、氟化铵+甲醛）、酰卤（如乙酰氯）、酸酐（如乙酸酐）等都是潜在酸。它们可在地层条件水解或相互作用产生低分子羧酸、盐酸、氢氟酸或土酸。

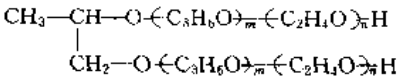
2.10.3. 酸化用添加剂

(1) 缓速剂 是指加在酸中能延缓酸与地层反应速度的化学剂。有两类缓速剂：一类缓速剂是表面活性剂（如脂肪胺盐酸盐、季铵盐、磺烃基化的聚氧乙烯烷基苯酚醚、羧甲基化的聚氧乙烯烷基苯酚醚等），它们是通过吸附起缓速作用的；另一类是聚合物（如XC聚合物[233]、聚*N*-乙烯吡咯烷酮[234]、聚二烯丙基二甲基氯化铵[235]等），它们是通过提高酸的粘度，减小氢离子向地层表面的扩散速度而起作用的。

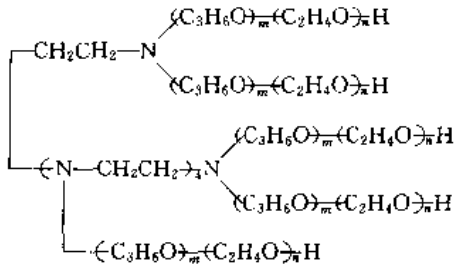
(2) 缓蚀剂 酸液中使用的缓蚀剂决定于地层温度和酸浓度：低温（低于80℃）、低浓度（低于15%）的条件下，可用含氧化合物（如甲醛）作缓蚀剂；低温、高浓度（超过15%）的条件下，可用含氧化合物（如肉桂醛[236]）或含氮化合物（如胺盐、季铵盐）作缓蚀剂；中温（80～120℃）、高浓度的条件下，可用炔醇（如丙炔醇、丁炔醇）与含氮化合物复配作缓蚀剂；高温（120～210℃）、高浓度的条件下，可用曼尼希（Mannich）碱（胺甲基化反应产物如甲基烷基酮、甲醛与二甲胺反应产物）或曼尼希碱与炔醇复配作缓蚀剂。

(3) 铁稳定剂[237] 是指能防止乏酸（酸化后的酸）中铁离子产生二次沉淀的化学剂。它们可分两类。一类是络合剂或螯合剂如乙酸、柠檬酸、次氮基三乙酸等，可将铁离子络合或螯合；另一类是还原剂如甲醛、硫脲、联氨等，可将不稳定的Fe^{3+}还原至稳定Fe^{2+}，而达到稳定铁的目的。

(4) 防乳化剂 是指能防止原油与酸形成乳状液的化学剂。有两类防乳化剂。一类是有分支结构的表面活性剂如：



聚氧乙烯聚氧丙烯丙三醇醚



聚氧乙烯聚氧丙烯五亚乙基六胺

另一类是互溶剂如二乙二醇乙醚、乙二醇丁醚等。

(5) 粘土稳定剂 由于阳离子型聚合物特别耐温、耐酸、耐盐、耐流体冲刷，因此可在酸化中作粘土稳定剂。

(6) 助排剂 是指能使乏酸易从地层排出，减少二次沉淀对地层伤害的化学剂。可用耐酸、耐盐的表面活性剂。如胺盐型表面活性剂、季铵盐型表面活性剂、含氟表面活性剂等助排剂是通过降低油水界面张力起助排作用。

(7) 防淤渣剂 是指能防止酸与原油中某些成分（如胶质、沥青质）形成淤渣的化学剂。可用油溶性表面活性剂（如烷基苯磺酸）[238]或芳香烃溶剂（如苯、甲苯）。前者是防止酸与原油中可产生淤渣成分接触；后者是作预冲洗剂，防止酸与原油直接接触。

(8) 润湿反转剂 是指能改变地层表面润湿性的化学剂。由于酸化缓蚀剂在地层表面吸附，使它转变成亲油表面，减小了地层对油的渗透率。可用表面活性剂（如聚氧乙烯聚氧丙烯烷基醇醚）产生第二吸附层或用互溶剂（如异丙醇）将缓蚀剂吸附层脱吸下来，恢复地层表面的亲水性，提高地层对油的渗透率。

(9) 转向剂 转向剂是暂时堵塞剂，它能暂时封堵高渗透层，使酸液转向低渗透层，提高酸化效果。可分散在酸中的粒状堵剂如苯甲酸、氨基磺酸、硼酸、羧甲基淀粉、羟乙基纤维素、萘、松香、油溶性树脂[239]等都可用作转向剂。酸化后，产液中的油或水可将这些转向剂除去。

2.11. 压裂用化学剂

压裂就是用压力将地层压开，形成裂缝并用支撑剂将它支撑起来，以减小流体流动阻力的增产、增注措施。

2.11.1. 压裂液[240]

压裂液是压裂过程中所用的液体。主要使用下列压裂液。

(1) 水基压裂液 这是以水作溶剂或分散介质的压裂液。稠化水压裂液、水基冻胶压裂液、水包油压裂液和水基泡沫压裂液均属水基压裂液。

稠化水压裂液是将稠化剂溶于水中配成。可用的稠化剂如聚丙烯酰胺、亚甲基聚丙烯酰胺、黄胞胶、硬葡聚糖等。

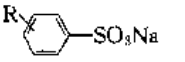
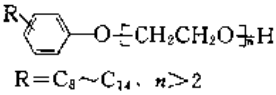
水基冻胶压裂液主要由水、成胶剂、交联剂和破胶剂配成。重要的成胶剂为稠化水压裂液所用的稠化剂。交联剂则决定于稠化剂可交联的基团和交联条件（见表 6）。破胶剂主要用过氧化物，通过氧化降解破胶。

表 6　稠化剂的交联基团和交联条件

稠化剂中可交联基团	稠化剂示例	交联剂	交联条件
—COO⁻	部分水解聚丙烯酰胺 羧甲基纤维素 羧甲基瓜尔胶 褐藻酸钠	$BaCl_2$、$Al(Cl)_3$[241]、$CrCl_2$[242]、$K_2Cr_2O_7+Na_2SO_3$、$KMnO_4+KI$[243]	酸性交联
邻位顺式羟基	瓜尔胶 羧甲基瓜尔胶 聚乙烯醇	硼酸、四硼酸钠、五硼酸钠[244,245]、有机锆、有机钛[246,247]	碱性交联
邻位反式羟基	羟丙基纤维素 羧甲基纤维素	醛、二醛[248]	酸性交联
$—CONH_2$	聚丙烯酰胺 部分水解聚丙烯酰胺	醛、二醛、Zr^{4+}、Ti^{4+}	酸性交联
$—CH_2CH_2O—$	聚乙二醇	木质素磺酸钙[249]、酚醛树脂[250,251]	碱性交联

水包油压裂液[252,253]主要由水、油和乳化剂配成。水可用淡水、盐水和稠化水；油可用原油或其馏分；乳化剂可用离子型、非离子型或两性表面活性剂（见表 7），油与水的体积比一般要求在 50∶50～80∶20 之间。

表 7　水包油压裂液用的乳化剂

表面活性剂	示　　例
离子型	$R—OSO_3Na$　$R=C_{10}\sim C_{18}$ $R—SO_3Na$　$R=C_{10}\sim C_{18}$  $R=C_8\sim C_{14}$ $R—COONa$　$R=C_9\sim C_{17}$ 季铵盐型表面活性剂 吡啶盐型表面活性剂
非离子型	$R—O\text{+}CH_2CH_2O\text{+}_nH$　$R=C_{10}\sim C_{18}$，$n>2$  $R=C_8\sim C_{14}$、$n>2$ 吐温型表面活性剂
两性	$R—O\text{+}CH_2CH_2O\text{+}_nSO_3Na$ $R=C_{10}\sim C_{18}$，$n=3\sim5$ $R—O\text{+}CH_2CH_2O\text{+}_nCH_2SO_3Na$ $R=C_{10}\sim C_{18}$，$n=3\sim5$ $R—O\text{+}CH_2CH_2O\text{+}_nCH_2COONa$ $R=C_{10}\sim C_{18}$，$n=3\sim5$

若用稠化水作外相，以油作内相，可配得稠化水包油压裂液（聚合物乳状液）[254]，这种压裂液能用在比较高的温度（直至 160℃）下，有很好的降阻性能，能自动破乳排液，因为这种压裂液选用阳离子型表面活性剂作乳化剂，易吸附于地层表面引起破乳，或采用浊点低于地层温度的非离子型表面活性剂作乳化剂，当地层温度高于乳化剂浊点时，它即析出，引起破乳，使高粘的乳状液转化为低粘的油和水，易从地层排出。

水基泡沫压裂液主要由水、气和起泡剂配成。水可用淡水、盐水、稠化水；气可用二氧化碳、氮气、天然气；起泡剂可用烷基磺酸盐、烷基苯磺酸盐、烷基硫酸酯盐、季铵盐和 OP 型表面活性剂。

用二氧化碳和氮气进行泡沫压裂时，最好以液态的形式使用。若用二氧化碳，则可控制温度和压力，使二氧化碳处在液态，然后与携砂的起泡剂溶液一起注入地层。当这种混合物的温度超过 31℃（即 CO_2 的临界温度）时，液态二氧化碳转化为气态，产生泡沫[255]。若用液氮，则可用罐车将液氮送至现场，在井口稍稍加热，即得高压（直至 140MPa）氮气，再与携砂的起泡剂溶液混合，产生泡沫[256]。

也可由二氧化碳和氮气两种气体组成的混合气体配制泡沫，这种泡沫更有利于压裂后的排液，因在排液过程中，氮气发挥作用在前，而二氧化碳（溶气驱动）发挥作用在后[257]。

（2）油基压裂液　这是以油作溶剂或分散介质的压裂液。稠化油压裂液和油基冻胶压裂液、油包水压裂液和油基泡沫压裂液等属油基压裂液。

此外还用到醇基压裂液和酸基压裂液，它们是以醇或酸作溶剂或分散介质的压裂液，也有类似水基压裂液和油基压裂液的分类。

2.11.2.　压裂用添加剂

为了提高压裂效果，在压裂中用到许多添加剂，如防乳化剂、粘土稳定剂、助排剂、润湿反转剂、支撑剂、破坏剂、降阻剂、降滤失剂等。前 4 种添加剂与酸化使用的相同，这里仅介绍后 4 种添加剂。

（1）支撑剂　是用压裂液带入裂缝，在压力释放后用以支撑裂缝的物质。一种好的支撑剂应密度低、强度大、化学稳定性好、便宜易得。

支撑剂颗粒大小一般在 0.4～1.2mm 范围。

天然支撑剂有石英砂、铝钒土、氧化铝、锆石和核桃壳等。

高强度的支撑剂有烧结铝钒土（烧结陶粒）[258]、铝合金球和塑料球等。

低密度的支撑剂可用微孔烧结铝钒土（微孔烧结陶粒）及核桃壳等。

一种高强度（可耐压碎压力 69MPa）、低密度

(2.62～2.65g/cm³) 的支撑剂是由硅矾土-高岭土型矿石，再加少量的强度加强剂（如霞石、硅灰石、长石或滑石等），在1200～1650℃下烧结而成[259]。

化学稳定性好的支撑剂有酚醛树脂覆盖的砂粒[260]或有机硅覆盖的砂粒。

若将覆盖砂粒的酚醛树脂全部或部分改为可在超过54℃地层固化的树脂，则支撑剂不仅有好的化学稳定性而且可稳定地固定在裂缝中起支撑作用[261,262]。

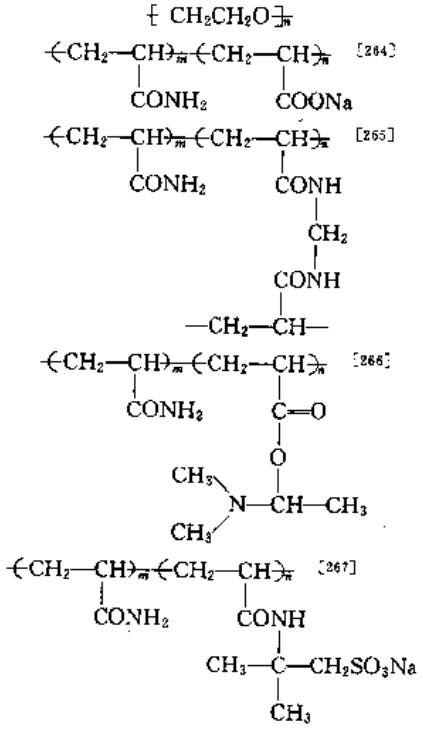
在支撑剂中还可混入一定比例的有特殊用途的固体颗粒。如在油井压裂时加入水膨体、防蜡剂、防垢剂、破乳剂、缓蚀剂等；在水井压裂时加入粘土稳定剂、杀菌剂等。压裂后，这些有特殊用途的固体颗粒，可在采油和注水中逐渐析出，起相应的作用。

(2) 破坏剂 包括破胶剂、破乳剂、降粘剂等。压裂液中加入破坏剂的目的是使压裂液的粘度能在指定时间内减到足够小，便于从地层中排出，减少地层污染。

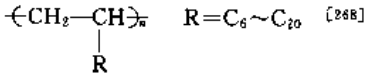
例如水基冻胶压裂液和稠化水压裂液可用过氧化物（如过氧化氢、过硫酸盐、过碳酸盐、过氧异丁醇、过氧乙酸等）、酶（如淀粉酶、纤维酶等）、潜在酸（如乙酸乙酯、苄氯等）和潜在螯合剂（如草酸二甲酯、丙二酰胺等）破坏[263]；乳状液压裂液用反型乳化剂（如水包油乳状液用油包水型乳化剂）破坏等。

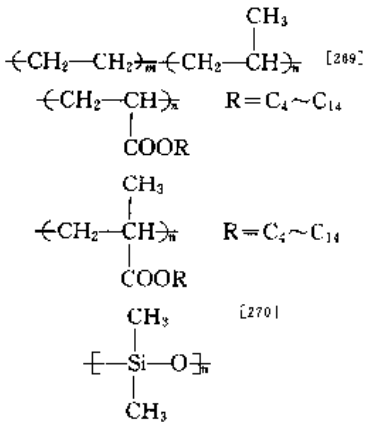
(3) 减阻剂 是通过减少紊流，减少流动时的能量损失来减小压裂液的流动摩阻。

水减阻剂可用下列聚合物。



油减阻剂可用下列聚合物。





(4) 降滤失剂 用于减少压裂液从裂缝中向地层漏失，从而减少压裂液对地层的污染并使压裂时压力迅速提高。降滤失剂在压裂后能被溶掉，不会污染地层。可用的降滤失剂有水溶性降滤失剂（如水溶性聚合物[271]、水溶性皂[272]）、油溶性降滤失剂（如蜡、萘、蒽、松香、松香二聚物、聚苯乙烯、聚异丁烯、苯乙烯与甲苯乙烯共聚物、乙烯与乙酸乙烯酯共聚物[273]）和酸溶性降滤失剂（如石英粉、碳酸钙粉）等。

3. 集输用化学剂

集输中也遇到许多化学问题，如乳化原油的破乳，起泡原油的消泡，原油的降凝、减阻和乳化降粘输送，天然气的脱水与净化，污水的除油、缓蚀和防垢，以及海面浮油的处理等。

解决这些问题，需用到各种化学剂，如乳化原油破乳剂、起泡原油消泡剂、高凝原油降凝剂、原油减阻剂、稠油乳化降粘剂、各种天然气、污水和海面浮油处理剂等。集输中用到的各种化学剂列举如下。

3.1. 乳化原油破乳剂[274]

乳化原油是指以原油作分散介质或分散相的乳状液。以原油作分散介质的乳状液叫油包水乳化原油；以原油作分散相的乳状液叫水包油乳化原油。一次采油和二次采油采出的乳化原油多是油包水乳化原油。三次采油（尤其是碱驱、表面活性剂驱）采出的乳化原油多是水包油乳化原油。

由于乳化原油含水会增加泵、管线和储罐的负荷，引起金属表面腐蚀和结垢，因此乳化原油外输前，都要破乳。

可用破乳剂将乳化原油破乳，将水脱出。

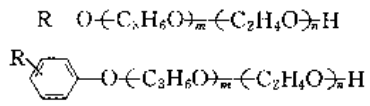
3.1.1. 油包水乳化原油破乳剂

主要使用非离子型高分子表面活性剂。在这些破乳剂的结构中都可找到由引发剂（如丙二醇、丙三醇、二亚乙基三胺、三亚乙基四胺、四亚乙基五胺、酚醛树脂、酚胺树脂等）和环氧化合物（如环氧乙烷、环氧丙烷等）来

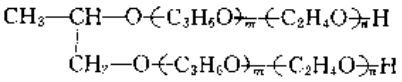
的组成部分。有些破乳剂还有由扩链剂（如二异氰酸酯、二元羧酸等）和封尾剂（如松香酸、羧酸、硫酸等）来的组成部分。

重要的油包水乳化原油破乳剂如下。

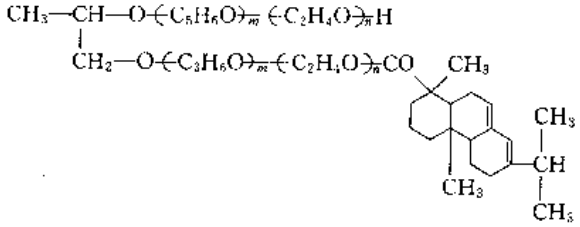
（1）聚氧乙烯聚氧丙烯烷基醇（或苯酚）醚　如：



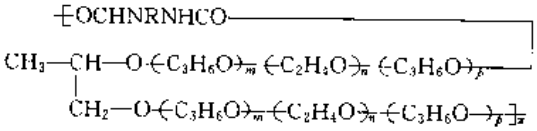
（2）聚氧乙烯聚氧丙烯丙二醇醚（BE 型破乳剂）[275]　如：



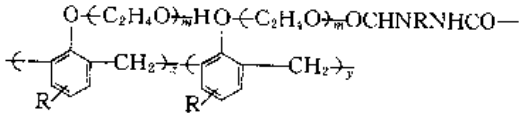
（3）聚氧乙烯聚氧丙烯丙二醇醚松香酸酯　如：



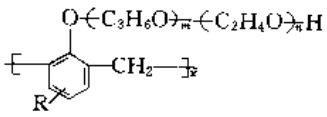
（4）聚氧丙烯聚氧乙烯聚氧丙烯丙二醇醚的二异氰酸酯扩链产物（POI 型破乳剂）　如：



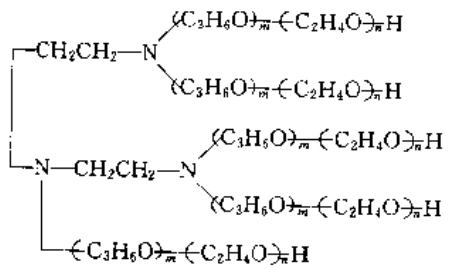
（5）聚氧乙烯烷基苯酚甲醛树脂的二异氰酸酯扩链产物　如：



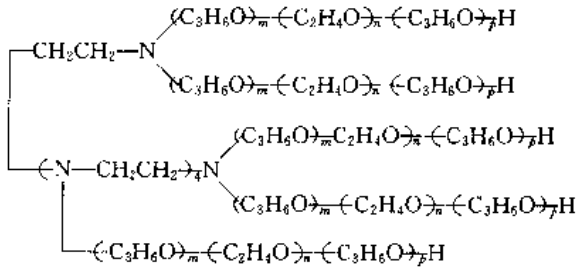
（6）聚氧乙烯聚氧丙烯烷基苯酚甲醛树脂（AR 型破乳剂）　如：



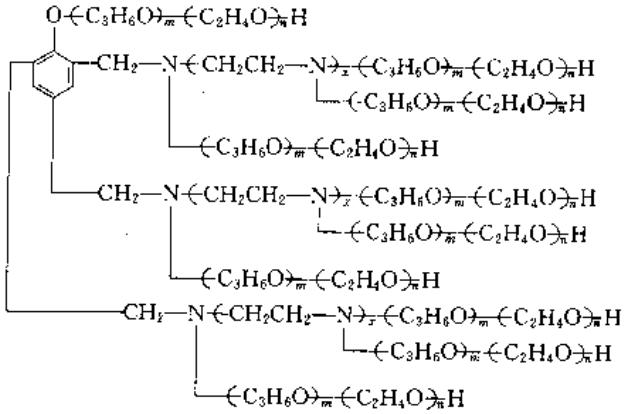
（7）聚氧乙烯聚氧丙烯二亚乙基三胺（AE 型破乳剂）[275]　如：



（8）聚氧丙烯聚氧乙烯聚氧丙烯五亚乙基六胺（AP 型破乳剂）　如：



（9）聚氧乙烯聚氧丙烯酚胺树脂（PFA 型破乳剂）如：



这类破乳剂通过不牢固吸附膜的形成，对水珠的聚结和对乳化剂的增溶起破乳作用。

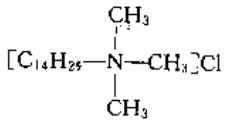
3.1.2.　水包油乳化原油破乳剂

主要分为四类。

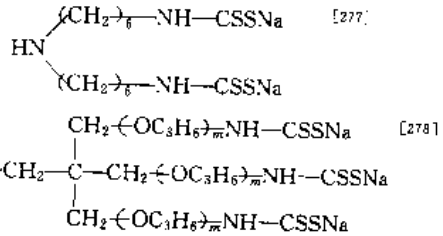
（1）电解质　如盐酸、氯化钠、氯化镁、氯化钙、硝酸铝、氧氯化锆等。

（2）低分子醇　可分成水溶性醇（如甲醇、乙醇、丙醇等）和油溶性醇（如己醇、庚醇等）。

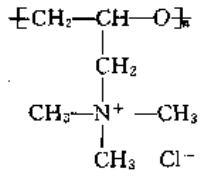
（3）表面活性剂　包括阳离子型表面活性剂，如：



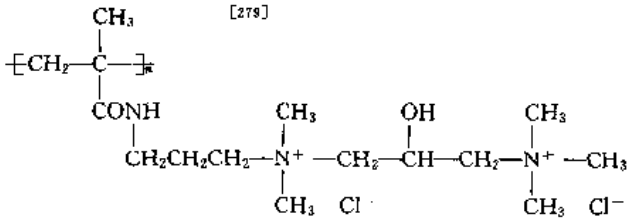
和阴离子型表面活性剂，如：



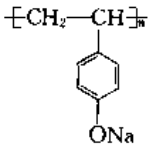
（4）聚合物　可用阳离子型聚合物，如：



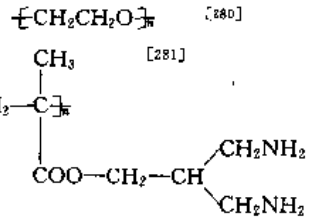
[279]



阴离子型聚合物，如：



和非离子型聚合物，如：



[280]

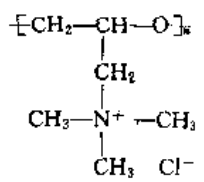
[281]

这些破乳剂通过不同的机理破乳，如电解质是通过减小油珠表面的负电性和改变乳化剂的亲水亲油平衡值起作用；低分子醇是通过改变油水相的极性（使油相极性增加，水相极性减小），使乳化剂移向油相或水相起破乳作用；表面活性剂是通过与乳化剂反应（阳离子型表面活性剂），形成不牢固吸附膜（有分支结构的阴离子型表面活性剂）和抵消作用（油溶性表面活性剂）引起破乳；聚合物主要通过聚结机理起破乳作用等。

由于不同破乳剂有不同的破乳机理，因此破乳剂多是复配使用的。如低分子醇与盐复配使用[262]，石油磺酸盐与盐复配使用，季铵盐型表面活性剂、醇与盐的复配使用[263]等。

表8是一种复配的水包油乳化原油破乳剂。50℃下，在水包油乳化原油中加入150mg/L，即可破乳。若加入相同浓度任何一种单一成分，均达不到破乳的目的。

表8 一种复配的水包油乳化原油破乳剂

成分		70% $ZnCl_2$	97% $CaCl_2$	H_2O	总量
用量，kg	145	355	76	424	1000

3.2. 原油消泡剂

油气分离和原油稳定过程会产生泡沫。在高粘、高含蜡原油和化学驱产出的原油中更易出现这类问题。原油产生泡沫会严重影响油气分离和原油稳定的效果，并使正常的计量工作不能进行。

原油泡沫是由于油气表面上吸附了原油中的表面活性物质（如环烷酸、脂肪酸、胶质、沥青质）形成有一定机械强度的保护膜、使气泡生成的速度大于气泡合并的速度而产生。

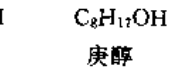
可用消泡剂消除原油泡沫。能消除原油泡沫的化学剂叫原油消泡剂。它可分为溶剂型、表面活性剂型和聚合物型3类。

3.2.1. 溶剂型原油消泡剂

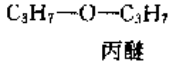
这类消泡剂是指通常作溶剂用的低分子量的醇、醚、醇醚和酯。当将这些消泡剂喷洒在原油泡沫上时，由于它与气的表面张力和与油的界面张力都低而迅速扩展，使液膜局部变薄而导致泡沫的破坏。

可用下列溶剂作消泡剂：

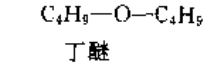
戊醇



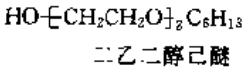
庚醇



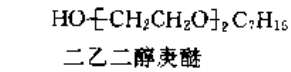
丙醚



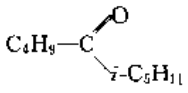
丁醚



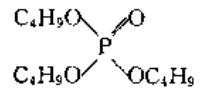
二乙二醇己醚



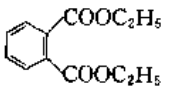
二乙二醇庚醚



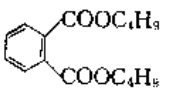
戊酸异戊酯



磷酸三丁酯



邻苯二甲酸二乙酯

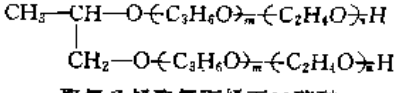


邻苯二甲酸二丁酯

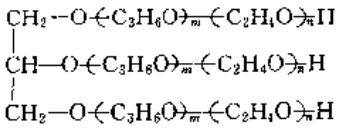
3.2.2. 表面活性剂型原油消泡剂

这类消泡剂是指一些有分支结构的表面活性剂。当将这些消泡剂喷洒在原油泡沫上时，由于它取代原来稳定泡沫的表面活性物质后形成不稳定的保护膜，导致泡沫的破坏。

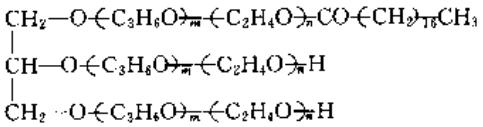
可用下列结构的表面活性剂作消泡剂：



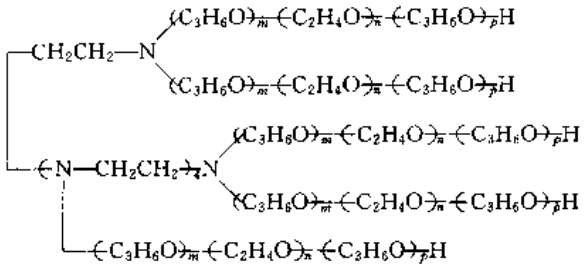
聚氧乙烯聚氧丙烯丙二醇醚



聚氧乙烯聚氧丙烯甘油醚



聚氧乙烯聚氧丙烯甘油醚硬脂酸酯

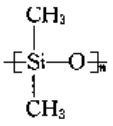


聚氧丙烯聚氧乙烯聚氧丙烯五亚乙基四胺

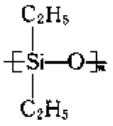
3.2.3.　聚合物型原油消泡剂

这类消泡剂是指其与气的表面张力和与油的界面张力都低的聚合物。它的消泡机理与溶剂型原油消泡剂的消泡机理相同。

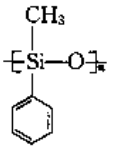
主要用聚硅氧烷，如：



聚二甲基硅氧烷

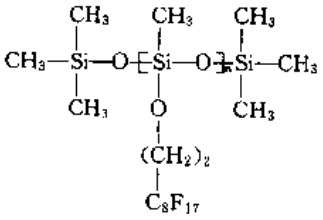


聚二乙基硅氧烷

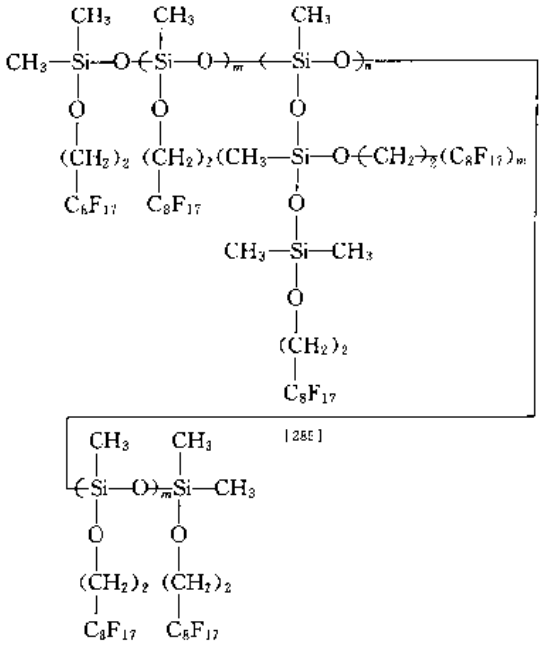


聚甲基苯基硅氧烷

含氟的聚硅氧烷，如：



[284]



[285]

等由于有更高的表面活性，因而有更好的消泡效果。

由于不同消泡剂有不同的消泡机理，因此复配的消泡剂比单一的消泡剂有更好的消泡效果。例如由二乙二醇庚醚、聚二甲基硅氧烷和聚氧丙烯聚氧乙烯聚氧丙烯五亚乙基六胺复配的原油消泡剂比同条件下单一原油消泡剂的效果都好。

3.3.　原油降凝剂

原油凝点是指原油失去流动性的最高温度。在这温度下，蜡晶在整个体系中形成了网络结构，原油含蜡量越多，其凝点越高。原油必须在高于凝点的温度输送，因此高含蜡原油必须用升温或降凝的方法处理。

可在高含蜡量原油中加入降凝剂，达到降低凝点的目的。

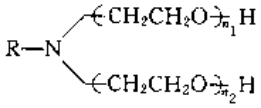
能降低原油凝点的化学剂叫原油降凝剂。有两种通过不同机理起降凝作用的原油降凝剂。

3.3.1.　表面活性剂型原油降凝剂

用于降低原油凝点的表面活性剂应是油溶性表面活性剂。这类表面活性剂是通过在蜡晶表面吸附的机理，使蜡不易形成遍及整个体系的网络结构而起降凝作用。可用下列表面活性剂作原油降凝剂：

$RArSO_3M$　　$M=\frac{1}{2}Ca$、Na、K、NH_4

石油磺酸盐



$R=C_{16}\sim C_{22}$，$n_1+n_2=2\sim4$

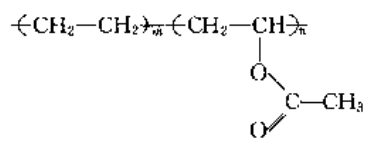
聚氧乙烯烷基胺

3.3.2.　聚合物型原油降凝剂

用于降低原油凝点的聚合物应是油溶性聚合物。这

类聚合物是通过与石蜡共同结晶的机理，使蜡晶的晶型产生扭曲，不利蜡晶长大形成网络结构而起防蜡作用。

在输油中主要使用的原油降凝剂是乙烯与乙酸乙烯酯共聚物（EVA）



它的分子量一般在 $2.0\times10^4\sim2.8\times10^4$ 范围，其中乙酸乙烯酯链节含量在28%～35%范围[286]。

由于EVA中的乙烯链节为非极性链节，与石蜡的结构完全相同，在蜡晶析出时，可与石蜡共同结晶，而乙酸乙烯酯链节为极性链节，它的结构与石蜡不同，它在共聚物中，使析出石蜡的晶型产生扭曲，影响蜡晶的继续长大，不利蜡晶网络的形成，而起降凝作用。

在采油中有防蜡作用的聚合物（见2.5.1.），由于在主链和（或）支链上都有与石蜡共同结晶的非极性部分，也有使石蜡晶型产生扭曲的极性部分，因此都可用作原油降凝剂。

由于聚合物型原油降凝剂中的非极性部分有与蜡相近的平均碳数时，降凝效果最好，因此在不同原油的降凝处理中，除可选择不同的聚合物外，还应优化聚合物中非极性部分的平均碳数。

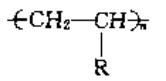
3.4. 原油减阻剂

在长距离管道输送的原油中加入原油减阻剂，可以增输节能。

能降低原油管输阻力的化学剂叫原油减阻剂。它是通过减少流体湍流时，由于旋涡形成所引起的能量消耗而起减阻作用的，因此原油减阻剂只有在原油湍流的条件下使用。

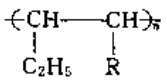
原油减阻剂通常是聚合物。要求这些聚合物满足油溶性能好、减阻效率高、对原油后加工无影响、用量少、成本低等条件。

可用下列聚合物作油减阻剂：



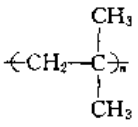
[287] $R=C_6\sim C_{20}$

聚α-烯烃

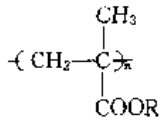


[288] $R=C_2\sim C_{30}$

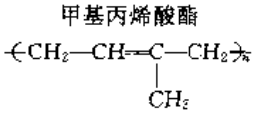
聚乙基α-烯烃



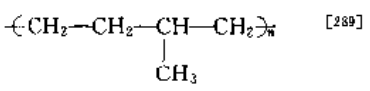
聚异丁烯



甲基丙烯酸酯

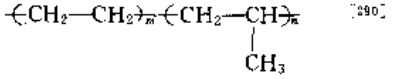


聚异戊二烯



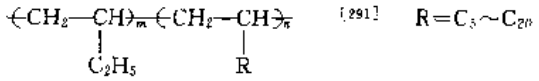
[289]

氢化聚异戊二烯



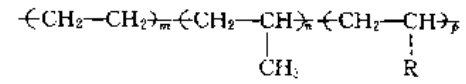
[290]

乙烯与丙烯共聚物



[291] $R=C_3\sim C_{20}$

1-丁烯与α-烯烃共聚物



乙烯、丙烯与α-烯烃共聚物

原油减阻剂的分子结构对其减阻性能有重要的影响，如聚合物分子量不宜过低或过高（一般以10^5数量级为宜），以保证原油减阻剂的油溶性和减阻效率；聚合物主链应有一定数量、一定长度的支链（如乙烯、丙烯与α-烯烃共聚物），使聚合物有适当的柔顺性和支链对主链的保护作用，以提高原油减阻剂的剪切稳定性和减阻效率等。

原油粘度越低，湍流条件越易达到，有利于发挥原油减阻剂的减阻作用。

原油含水会减小原油减阻剂的溶解度，从而影响其减阻效率。

原油减阻剂添加量增加可使减阻效率增加，但超过一定数值后，减阻效率提高得很缓慢，因此，原油减阻剂应有最佳的使用浓度。

3.5. 原油乳化降粘剂

原油乳化降粘剂只用于稠油。稠油是指在油层温度下脱气原油的粘度超过100mPa·s的原油。稠油之所以稠，是由于油中胶质、沥青质含量高。由于稠油粘度高，给集输带来很大困难。可用乳化降粘法输送稠油。当用这种方法输送稠油时，可用原油乳化降粘剂水溶液将稠油乳化成低粘的水包油乳状液。这种乳状液粘度可用理查森（Richardson）公式表示：

$$\mu=\mu_0 e^{k\phi}$$

式中 μ——水包油乳状液的粘度；

μ_0——水的粘度；

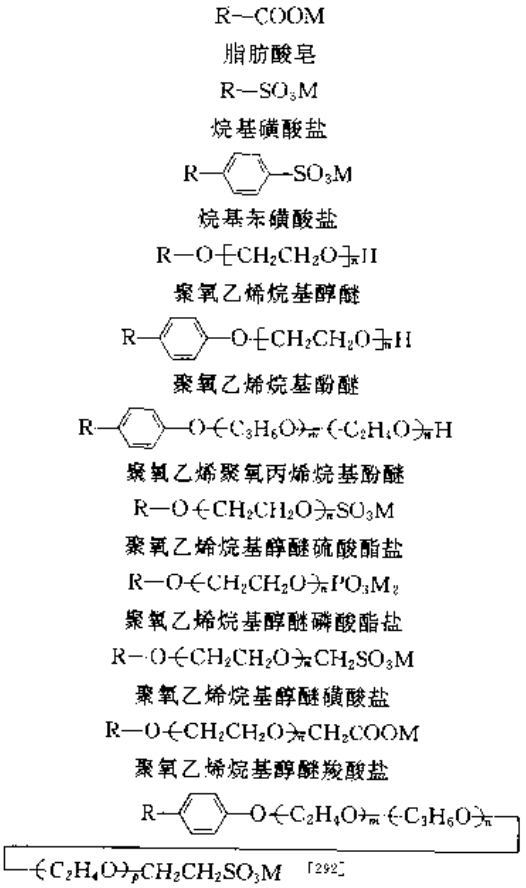
ϕ——油在乳状液中所占的体积分数；

k ——常数，决定于 ϕ。当 ϕ 低于或等于 0.74 时为 7.0，当 ϕ 超过 0.74 时为 8.0；

e ——自然对数的底，即 2.718。

由理查森公式可以看到，水包油乳状液粘度只与水的粘度（很低，50℃时为 0.55mPa·s）和油在乳状液中所占的体积分数有关，而与油的粘度（不管多高）无关。这是由于水处在连续状态，而油处于分散状态。

原油乳化降粘剂可用 HLB 值在 7～18 范围的表面活性剂，例如可用下列结构的表面活性剂（式中 M 为 Na、K、NH_4）：



[292]

也可用它们的混合物，如用聚氧乙烯烷基酚醚与烷基苯磺酸盐混合物[293]、聚氧乙烯烷基酚醚与聚氧乙烯聚氧丙烯丙二醇醚混合物[294]和聚氧乙烯烷基酚醚与聚氧乙烯烷基醇醚硫酸酯钠盐混合物[295]等作乳化降粘剂。

原油乳化降粘剂不一定外加，例如用碱（如氢氧化钠）将原油含有的环烷酸和沥青质酸皂化后，即可作为原油乳化降粘剂使用。

碱也可与表面活性剂混合使用，如将碱与烷基苯磺酸盐或碱与聚氧乙烯烷基酚醚混合使用，可使原油得到好的乳化降粘效果[296]。

稠油乳化降粘形成的乳状液不需要十分稳定，只要达到流动时分散的要求就够了。

原油乳化降粘剂使用浓度在 0.02%～0.5%范围，原油对乳化降粘剂水溶液的体积比，一般在 70∶30～80∶20范围。

3.6. 天然气处理剂

由于天然气组成（如 CH_4，C_2H_6，C_3H_8）可在一定条件下与水蒸气形成堵塞管道的固体水化物（如 $CH_4 \cdot 6H_2O$，$C_2H_6 \cdot 8H_2O$，$C_3H_8 \cdot 17H_2O$），而天然气的酸性气体（如 CO_2 和 H_2S）和有机硫（如 RSH），可对管道产生腐蚀，因此要用相应的化学剂对天然气进行脱水和净化处理。

3.6.1. 天然气脱水处理剂

天然气脱水处理剂是指能除去天然气中水蒸气的化学剂。

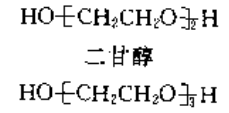
重要的有两类。一类脱水处理剂是吸附剂。可用比表面大、对水有选择性、化学稳定、热稳定、有一定机械强度的固体作吸附剂，例如可用下列固体：

（1）活性氧化铝　无定形多孔体，氧化铝含量超过 90%，比表面在 200～350m^2/g 范围。

（2）硅胶　无定形多孔体，氧化硅含量超过 90%，比表面一般在 550～850m^2/g 范围。

（3）分子筛　晶体多孔体，具有均一微孔结构。如4A 分子筛（$Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot nH_2O$）的微孔直径为 0.45nm，5A 分子筛（$CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot nH_2O$）的微孔直径为 0.55nm。它们的比表面大，一般在 700～900m^2/g 范围。分子筛对分子直径为 0.28nm 的水分子有极强的亲和力，是理想的脱水吸附剂。

另一类脱水处理剂是吸收剂。可用对水溶解性强、化学稳定、热稳定、蒸汽压低的溶剂作吸收剂。下面是两种常用的吸收剂：



这些吸收剂可通过氢键与水结合，产生良好的脱水效果。

3.6.2. 天然气净化处理剂

天然气净化处理剂是指能除去天然气中二氧化碳、硫化氢和有机硫的化学剂。

重要的有两类：一类净化处理剂是吸附剂，又可分为以下几种。

（1）化学吸附剂　如氧化铁（或称海绵铁）、氧化锌、氧化钙等，它们可通过化学吸附，除去天然气中的酸性气体。

（2）物理吸附剂　如分子筛、活性炭、活性氧化铝、硅胶等，它们可通过物理吸附，除去天然气中的酸性

气体。

另一类净化处理剂是吸收剂，也可分为以下几种。

(1) 化学吸收剂 如单乙醇胺 (MEA)。它可通过下列反应，将酸性气体吸收除去：

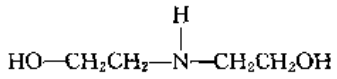
$$2HOCH_2CH_2NH_2+CO_2+H_2O\longrightarrow(HOCH_2CH_2NH_3)_2CO_3$$

单乙醇胺

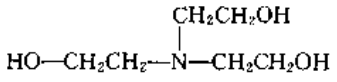
$$2HOCH_2CH_2NH_2+H_2S\longrightarrow(HOCH_2CH_2NH_3)_2S$$

$$HOCH_2CH_2NH_2+RSH\longrightarrow HOCH_2CH_2NH_3SR$$

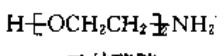
除单乙醇胺外，还可用下列醇胺：



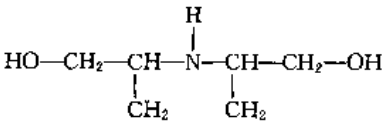
二乙醇胺，DEA



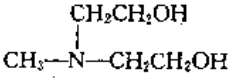
三乙醇胺，TEA



二甘醇胺



二异丙醇胺，DIPA



甲基二乙醇胺，MDEA

和碱性盐，如碳酸钾 (K_2CO_3) 等。

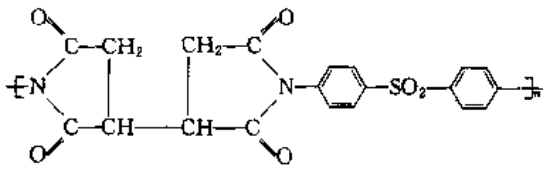
(2) 物理吸收剂 如环丁砜 (SF)、多缩乙二醇甲醚、多缩乙二醇甲基丙基醚等属这类吸收剂，它们只通过溶解作用除去酸性气体和有机硫。

若天然气净化的目的是除去硫化氢，则可用氧化法达到。如可用 Fe (Ⅲ) EDTA 作氧化剂，通过下面反应除去硫化氢：

$$2Fe(Ⅲ)EDTA+S^{2-}\longrightarrow 2Fe(Ⅱ)EDTA+S^0$$

单质硫

若天然气净化的目的是除去二氧化碳，则可用膜分离法达到。如可用下列结构的聚酰亚胺膜：



将二氧化碳从天然气中分离。该膜对二氧化碳有独特的选择性，而且耐温、耐酸、耐油、有一定的机械强度[297]。

3.7. 油田污水处理剂

从油井产液中脱出的水叫污水。由于污水含有固体悬浮物、原油，并有腐蚀、结垢和细菌繁殖等问题，因此需用相应的化学剂处理。这些化学剂总称为油田污水处理剂。

水处理的目的主要有 6 个，即除油、除固体悬浮物、除氧、杀菌、缓蚀、防垢，因此除油剂、絮凝剂、除氧剂、杀菌剂、缓蚀剂、防垢剂等均属水处理剂。

3.7.1. 除油剂

污水中的油是以油珠的形式存在于水中。油珠的表面，由于吸附了阴离子型表面活性物质(如羧酸盐型表面活性物质)，形成如图 12 所示的扩散双电层而带负电。污水中的这些油珠，可通过除油剂的作用，使它们易于聚结、上浮，在除油罐（沉降罐）中除去。

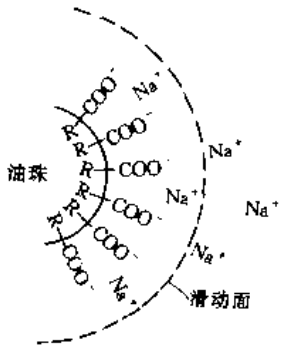
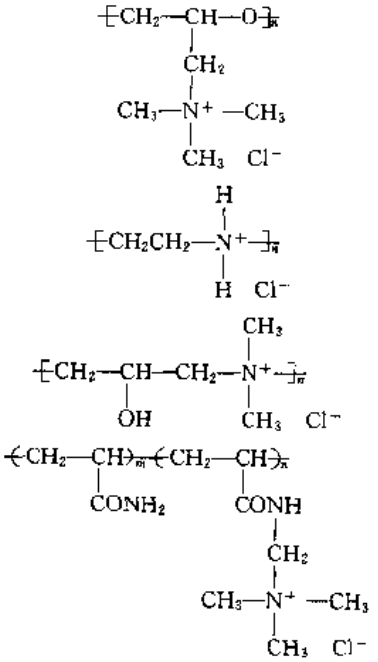


图 12 污水中油珠的带负电表面

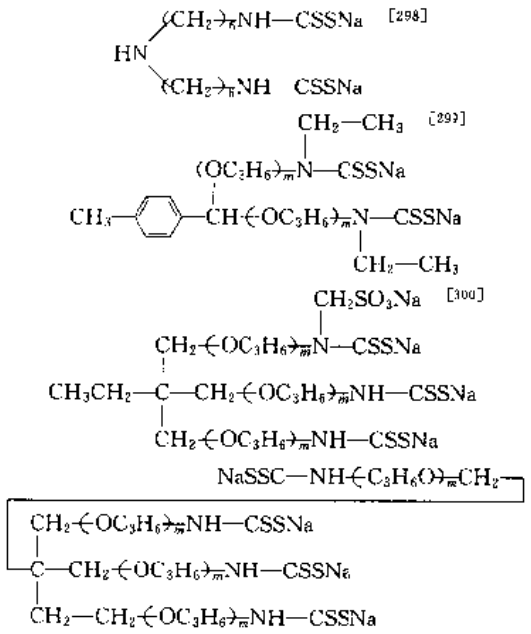
能减少污水中的油含量的物质叫除油剂。除油剂有两类。

(1) 阳离子型聚合物 如下列结构的阳离子型聚合物：



这些阳离子型聚合物有中和油珠表面负电性和桥接油珠的作用，因而有好的除油效果。

（2）有分支结构的表面活性剂　如下列结构的表面活性剂：



这些有分支结构的表面活性剂可取代油珠表面原有的吸附膜，但保护作用大大削弱，从而使油珠易于聚结、上浮，与污水分离。

3.7.2.　絮凝剂

能使水中固体悬浮物形成絮凝物而下沉的物质叫絮凝剂。

由于固体悬浮物主要为粘土颗粒，它们表面带负电，互相排斥，不易聚结、下沉，因此可用下列两种化学剂处理。

（1）混凝剂　指能中和固体悬浮物表面的负电性的化学剂，如羟基铝、羟基铁、羟基锆等。它们可在水中给出高价的多核羟桥络离子，中和固体悬浮物表面的负电性。

此外，也可用三氯化铝、硫酸铝、铝酸钠、钾明矾、铵明矾、三氯化铁、氧氯化锆等化学剂通过水解、络合、羟桥作用，形成多核羟桥络离子，起羟基铝、羟基铁和羟基锆同样的作用。

（2）助凝剂　指能桥接在固体悬浮物表面上，使它们迅速下沉的化学剂。水溶性聚合物，如聚丙烯酰胺、部分水解聚丙烯酰胺、聚乙二醇、聚乙烯醇、羧甲基淀粉、羟乙基淀粉、羧甲基纤维素、羟乙基纤维素、瓜尔胶、羧甲基瓜尔胶、羟丙基瓜尔胶、褐藻胶、黄胞胶等，可用作助凝剂。

高分子量的阳离子型聚合物兼有混凝剂和助凝剂的作用，因此是理想的絮凝剂。

3.7.3.　除氧剂

水中的溶解氧可以增加金属的腐蚀，也可使溶于水中的化学剂（如聚丙烯酰胺）氧化变质（如降解减粘）。

可用加热、气提或抽真空等方法脱出水中的溶解氧，但最常用的方法是使用除氧剂。

能除去水中溶解氧的化学剂叫除氧剂。除氧剂都是还原剂。

重要的除氧剂有亚硫酸钠、亚硫酸氢钠、硫代硫酸钠、低亚硫酸钠、甲醛、联氨[301]、硫脲、异抗坏血酸[302]和氢气等。

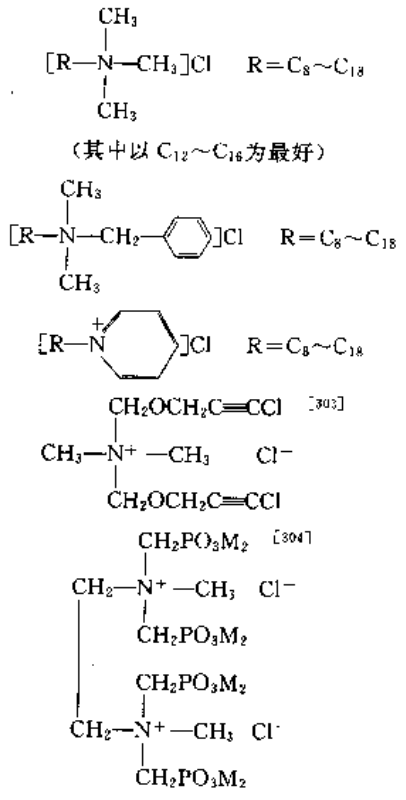
3.7.4.　杀菌剂

在采油中，主要遇到的细菌是硫酸盐还原菌，铁细菌和腐生菌。它们可引起金属腐蚀、地层堵塞和化学剂变质，因此需要杀菌。少量加入就能杀死细菌的物质叫杀菌剂。杀菌剂有两类。

（1）氧化型杀菌剂　这类杀菌剂通过氧化作用杀菌。重要的氧化型杀菌剂有氯、臭氧、次氯酸钠、次氯酸钙、高铁酸钾、高锰酸钾、二氯异三聚氰酸、三氯异三聚氰酸等，它们可在水中产生原子态氧起杀菌作用。

（2）非氧化型杀菌剂　这类杀菌剂，按其主要作用可再分为吸附型杀菌剂和渗透型杀菌剂。

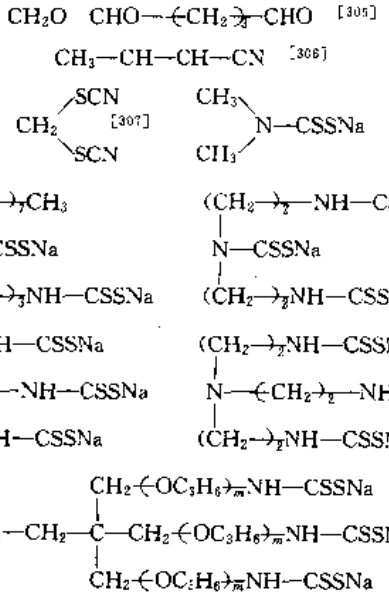
吸附型杀菌剂通过吸附在细菌表面，影响细菌正常的新陈代谢而起杀菌作用。由于细菌表面通常带负电，所以季铵化合物是特别有效的吸附型杀菌剂，下面是一些例子：



在这些杀菌剂中，有些含多个季铵氮，有些为表面活性剂，从而强化了它们的使用效果。此外，有些杀菌剂有

缓蚀、防垢和粘土防膨的结构，因此它们同时有缓蚀、防垢和粘土防膨等作用。

渗透型杀菌剂能渗透入细菌的细胞质中，破坏菌体内的生物酶而起杀菌作用。下面是一些例子：



杀菌剂多复配使用，复配杀菌剂的效果超过单一杀菌剂的效果。

杀菌剂必须交替使用，因长期使用一种杀菌剂会使细菌产生抗药性而显著降低杀菌剂使用效果。

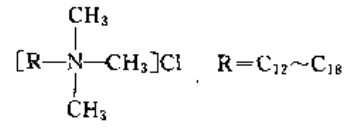
杀菌剂开始使用时浓度要高，在细菌数量处在控制之下时，则可改为较低浓度，即能有效地控制细菌的繁殖。

杀菌剂可连续投放或间歇加入。连续投放时使用浓度一般在10～50mg/L范围，间歇加入时使用浓度一般在100～200mg/L范围[308]。

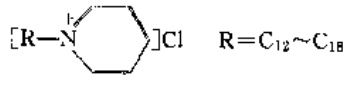
3.7.5. 缓蚀剂

污水的pH值在6～8范围，需用中性介质缓蚀剂。按作用机理，中性介质缓蚀剂还可分为氧化膜型缓蚀剂（如钼酸钠）、沉淀型缓蚀剂（如硅酸钠）和吸附膜型缓蚀剂（一大类含氮的表面活性剂）三类，它们可分别在金属表面形成氧化膜、沉淀膜和吸附膜起缓蚀作用。

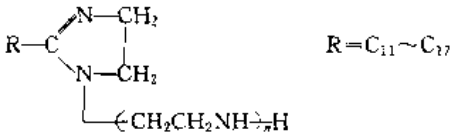
污水处理用的缓蚀剂主要用吸附膜型缓蚀剂，下面是一些常用的例子：



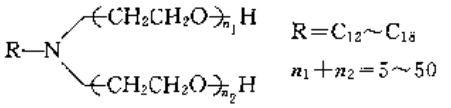
烷基三甲基氯化铵



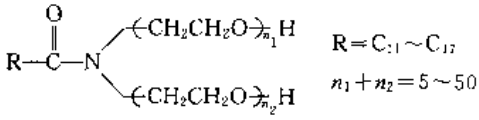
烷基氯化吡啶



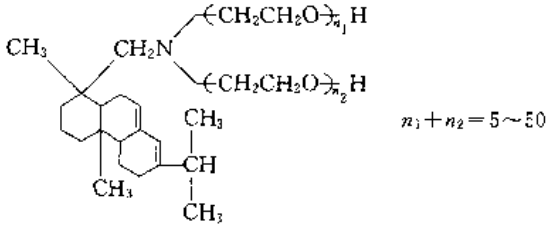
1-聚氨乙基-2-烷基咪唑啉



聚氧乙烯烷基胺



聚氧乙烯酰胺



聚氧乙烯松香胺

3.7.6. 防垢剂

见2.6.1.。

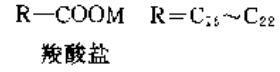
3.8. 海面浮油清除剂

海面浮油是指海上钻井、采油或集输过程中由于意外事故或操作错误而溢至海面的油。海面浮油对自然环境和生态环境构成严重的危害。可用海面浮油清除剂清除海面浮油。海面浮油清除剂分海面浮油收集剂与海面浮油分散剂两类。

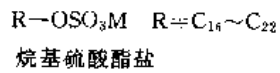
3.8.1. 海面浮油收集剂

可用下列不同的海面浮油收集剂收集海面浮油。

（1）聚油剂 指能使海面浮油聚集的化学剂。该剂是水溶性表面活性剂，可喷洒在浮油边缘的海面上，通过降低海水的表面张力使油聚集而起作用。聚集起来的油，易为收油设备回收。下面是可用的聚油剂：



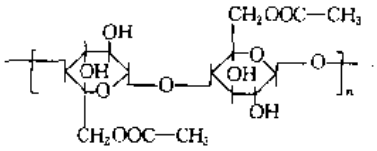
羧酸盐



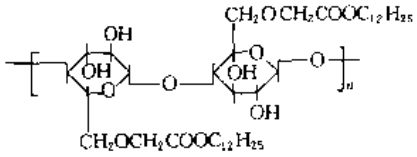
烷基硫酸酯盐

（2）吸油剂 通常指可浮于海面，能大量吸油的孔隙性物质。该剂比表面大、亲油、不溶于水、无毒，可以粉末、纤维或颗粒等形式使用。若将吸油剂洒在为浮油污染的海面后，它可通过毛管作用，使油自动进入孔隙之中。吸于吸油剂中的油可压榨回收。有些回收油后的吸油剂仍可继续使用。

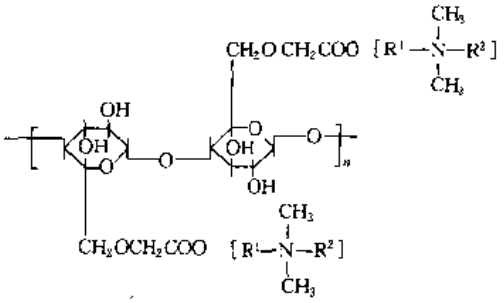
吸油剂可用天然物质如蛭石颗粒[309]和玉米棒颗粒[310]。为使这些天然物质表面亲油，可用聚硅氧烷处理。但目前大多数吸油剂是将天然物质化学改性或化学合成。例如下列化学改性的纤维素有很好的吸油能力[311]。



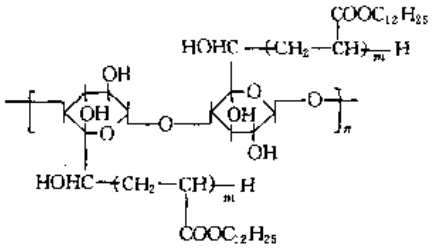
纤维素乙酸酯



纤维素、氯乙酸与十二醇反应产物



羧甲基纤维素与季铵盐反应产物



纤维素与丙烯酸十二醇酯的接枝反应产物

此外，还可用聚氨酯泡沫[312]或脲醛树脂泡沫作吸油剂。

对深海海面的浮油，也可用密度大于水的吸油剂（如空心氧化铝）吸油。这些吸油剂吸油后沉于海底，通过生物作用将它消化。

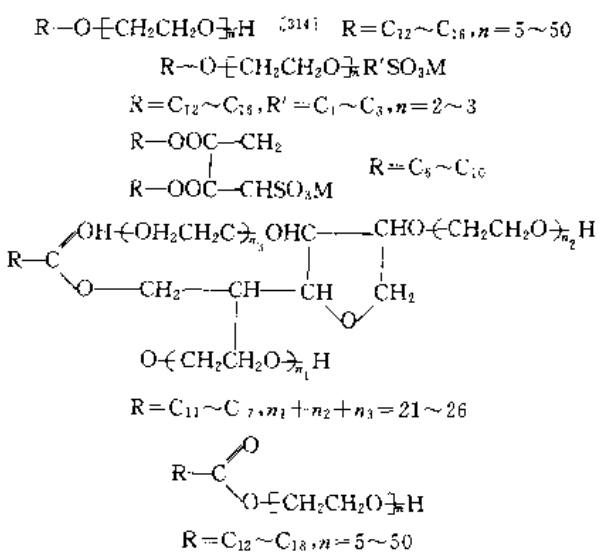
（3）固化剂　指可将浮油固化的物质。为该剂固化的海面浮油易用机械方法移离海面，送炼厂回收。沥青粉末、纤维素十二酸酯或淀粉十二酸酯[313]等属这类收集剂。

3.8.2.　海面浮油分散剂

对不易收集的海面浮油（如海面上的油膜），可用分散剂将它分散在海水中，使它易于通过氧化作用和生物作用消化掉。海面浮油分散剂主要是水包油型乳化剂（HLB 值在 9～12 范围的水溶性表面活性剂）。它可吸附在油水界面上，借助天然或人工的能量，将海面浮油分散成油珠。

考虑到芳香环结构对生物的毒性，海面浮油分散剂不选用带芳香环结构的表面活性剂，而且分散剂也不允许分散或溶解在芳香烃溶剂中使用。

下面是重要的海面浮油分散剂：



海面浮油分散剂，通常也是复配使用的。如将聚氧乙烯山梨糖醇酐单油酸酯与丁二酸二辛基酯磺酸钠盐复配，再用山梨糖醇酐单油酸酯调整其 HLB 值，可得高效的海面浮油分散剂[315]。

参 考 文 献

[1] Browing, W. C., *JPT*, **16**, (10), 1177～1186 (1964).

[2] Johnson, J. R. et al., SPE 17410 (1988).

[3] Thornton, S. D. et al., SPE 13601 (1985).

[4] Mohnot, S. M. et al., SPE 13032 (1984).

[5] Zaitoun, A. et al., SPE 19416 (1990).

[6] Kia, S. F. et al., *J. Colloid and Interface Sci.*, **118** (1), 158～168 (1987).

[7] Vaidya, R. N. et al., SPE 19413 (1990).

[8] Robert, S. D., *JPT*, **36** (9), 1366～1374 (1984).

[9] Holt, C. A. Jr. et al., IADC/SPE, 14755 (1986).

[10] US 5049297 (1991), Morris, R. L. et al. (Mobil Oil Corp.).

[11] US 5068042 (1991), Hen, J. et al. (Mobil Oil Corp.).

[12] Gray, G. R., "Composition and Properties of Oil Well Drilling Fluids", 4th ed., p. 331, Gulf Publishing Company, Houston, 1981.

[13] 钻井手册编写组，《钻井手册（甲方）》，62 页，石油工业出版社，北京，1990 年。

[14] 李克向等，《保护油气层钻井完井技术》，400页，石油工业出版社，北京，1993年。
[15] Нацемкан, Н. С., Нефт. хим., **18** (13), 436～438 (1978).
[16] Атишев, М. Ф., Нефт. хоз., (10), 24～26 (1978).
[17] 夏俭英、吴学诗，华东石油学院学报，**8** (4)，348～357 (1984)。
[18] 夏俭英等，油田化学，**3** (2)，76～82 (1986)。
[19] 王果庭等，油田化学，**3** (2)，83～87 (1986)。
[20] Chilingarian, G. V. et al., "Drilling and Drilling Fluids", p. 242, Elsevier Scientific Publishing Co., New York, 1981.
[21] Lauzon, R. V. et al., SPE 8225 (1979).
[22] Dorman, J., SPE/IADC 21940 (1991).
[23] Wilcox, R. D. et al., IADC/SPE 17201 (1988).
[24] US 3764530 (1973), Burland, P. et al. (Milchem Inc.).
[25] Chesser, B. G., SPE 8224 (1979).
[26] US 3730900 (1973), Perricone, A. C., et al. (Milchem Inc.).
[27] 夏俭英等，石油大学报，**16** (5)，45～49 (1992)。
[28] Scheuerman, R. F., SPE 10666 (1982).
[29] Blauch, M. E., SPE 19752 (1989).
[30] US 4517333 (1985), Lundberg, R. D. et al., (Exxon Research and Engineering Co.).
[31] Chesser, B. G., SPE 20439 (1990).
[32] Hughes, T. L., IADC/SPE 20000 (1990).
[33] SY 3516—88.
[34] US 4547299 (1985), Lucas, J. M. (Milchem Inc.).
[35] US 4357245 (1982), Engieberdt, F. et al. (Cassella Aktiengesellschaft).
[36] Perricone, A. C., *SPE Drilling Engineering*, **1** (5), 358～364 (1986).
[37] Hille, M., SPE 13558 (1985).
[38] Plank, J. P., SPE 18372 (1988).
[39] Dorman, J., IADC/SPE 21940 (1991).
[40] Attia, R. A. et al., *Colloid and Polymer Sci.*, **258** (12), 1343～1353 (1980).
[41] Nabzar, L. et al., *J. Colloid Interface Sci.*, **108** (1), 243～248 (1985).
[42] US 4656222 (1987), Defazio, C. A. et al. (Celanese Corp.).
[43] Kadster, A. G. et al., SPE 19531 (1989).
[44] Liao, W. A., IADC/SPE 19545 (1990).
[45] Scibamp, N., *J. Polymer Sci. Symposium*, **18** (12), 553～562 (1980).
[46] Gillenwater, K. E. et al., *Oil & Gas J.*, **87** (12), 99～102 (1989).
[47] Holt, C. A. Jr. et al., IADC/SPE 14755 (1986).
[48] Brien, D. E., *JPT*, **25** (9), 1089～1100 (1973).
[49] Walker, T. O. et al., SPE 13161 (1984).
[50] Roebl, E. A. et al., SPE 1117 (1982).
[51] Clark, R. K. et al., *JPT*, **28** (5), 719～727 (1976).
[52] Zaitoun, A. et al., SPE 19416 (1990).
[53] Shesser, B. G., IADC/SPE 14757 (1986).
[54] Hale, A. H., IADC/SPE 19954 (1990).
[55] Bol, G. M., IADC/SPE 14802 (1986).
[56] Fleming, C. N., IADC/SPE 14758 (1986).
[57] Darisll, N. et al., IADC/SPE 17203 (1988).
[58] Wingrave, J. A., SPE 16687 (1987).
[59] Dennis, L. H., *Drilling*, **44** (8), 88～89 (1983).
[60] Clark, R. K., *JPT*, **28** (5), 719～727 (1976).
[61] Pruell, J. O., IADC/SPE 16080 (1987).
[62] US 4645609 (1987), Patel, B. B. (Phillips Petroleum Co.).
[63] Snavely, E. S., *JPT*, **23** (4), 443～446 (1971).
[64] US 5062992 (1991), McCullough, T. M. (Betz Laboratories).
[65] US 5174913 (1992), Alford, J. A. (Westwaco Corp.).
[66] SY ZO007—89.
[67] 罗文其等，《石油科技进展》，301～305页，石油大学出版社，山东东营，1995年。
[68] GB 5005—85.
[69] SY 5061—85.
[70] Mungan, N., *Can. J. Chem. Eng.*, **49** (1), 32～37 (1971).
[71] Hurk, J. H., SPE 12039 (1983).
[72] Lorenz, P. B. et al., *Oil & Gas J.*, **87** (37), 53～57 (1989).
[73] US 4862936 (1989), Gregory, M. D. (Conoco Inc.).
[74] Krishna, K. I. et al., SPE 9929 (1981).
[75] US 4446036 (1984), Hsieh, W. C. et al. (Union Oil Co. of California).
[76] US 4530400 (1985), Hsieh, W. C. (Union Oil Co. of California).
[77] US 4501675 (1985), Malley, T. P. et al. (UOP Inc.).
[78] US 4465602 (1984), McCoy, D. R. (Texaco Inc.).
[79] US 4299711 (1981), Tyler, T. N. et al. (Texaco Inc.).
[80] US 4597879 (1986), Morita, H. et al. (Lion Corp.).
[81] US 4307782 (1981), Schievelhein, V. H. (Texaco Inc.).
[82] US 4293428 (1981), Gale, W. W. et al. (Exxon Production Research Co.).
[83] US 4217958 (1986), Doster, M. S. et al. (Texaco Inc.).
[84] US 4005749 (1977), Birk, S. C. et al. (Mobil Oil Corp.).
[85] US 4452308 (1984), Haskin, H. K. et al. (Texaco Inc.).
[86] GB 2148356 (1985), Clint, J. H. (The British Petroleum Co.).
[87] Doll, T. E., SPE/DOE 14954 (1986).
[88] CA 1300362 (1992), Bock, J. et al. (Exxon Research and Engineering Co.).
[89] Surkalo, H., *JPT*, **42** (1), 6～7 (1990).
[90] Taylor, K. C., *JCPT*, **29** (1), 50～55 (1990).

[91] Shuler, P. J. et al., *JPT*, **41** (1), 80～88 (1989).
[92] Krumrine, P. H. et al., SPE 11778 (1983).
[93] 赵福麟，石油大学学报（自然科学版），**14** (4)，127～138 (1990)。
[94] WO 92/12325 (1992), Chauveteau, G. et al. (Institut Francais duPetrole).
[95] US 3181612(1965), West, S. R. et al. (The Dow Chemical Co.).
[96] US 4328864 (1982), Friedman, R. H. (Getty Oil Co.).
[97] US 4172066 (1979), Zweigle, M. L. et al. (The Dow Chemical Co.).
[98] Глумов, И. Х. и др., Нефт. хоз., (8), 43～48 (1974).
[99] US 4643254 (1987), Barbosa, L. C. F. et al. (Petroleo Brasileiro SA-Petrobras).
[100] US 4732213 (1988), Bennett, K. E. et al. (Conoco Inc.).
[101] US 4098337(1978), Argabright, P. A. et al. (Marathon Oil Co.).
[102] US 4782900 (1988), Fung, F. N. et al. (Pfizer Inc.).
[103] Бикбулатов, А. У. и др., Нефт. хоз., (2), 60～63 (1982).
[104] US 4673038 (1987), Sandiford, B. B. et al. (Cities Service Oil and Gas Corp.).
[105] US 4981520 (1991), Hoskin, D. H. et al. (Mobil Oil Corp.).
[106] US 4787451(1988), Mitchell, T. O. (Mobil Oil Corp.).
[107] US 3845822 (1974), Clampitt, R. L. et al. (Phillips Petroleum Co.).
[108] Lockhart, T. P., SPE 20998 (1991).
[109] US 3897827 (1975), Felber, B. J. et al. (Standard Oil Co.).
[110] US 3749174 (1973), Friedman, R. H. (Getty Oil Co.).
[111] Kolnes, J. et al., SPE 21001 (1991).
[112] Fielde, I. et al., SPE 25223 (1993).
[113] EP 604988 (1994), Moradi-Araghi, A. (Phillips Petroleum Co.).
[114] US 4604217 (1986), Lukach, C. et al. (Hercules Incorporated).
[115] US 3342262 (1967), King, J. A. et al. (Cities Service Oil Co.).
[116] US 5161615 (1992), Hutchins, R. D. et al. (Union Oil Co. of California).
[117] US 4495995 (1985), Chen, H. K. et al. (Phillips Petroleum Co.).
[118] US 4676318(1987), Myers, R. D. et al. (Exxon Production Research Co.).
[119] Mack, J. et al. SPE/DOE 27780 (1994).
[120] Fielding, R. C. Jr. et al., SPE/DOE 27773 (1994).
[121] Shahab, H. et al., *SPE Reservior Engineering*, **9** (4), 299～304 (1994).
[122] 赵福麟，油田化学，**3** (1)，39～50 (1986)。
[123] Noran, D., *Oil & Gas J.*, **73** (47), 59～60 (1975).
[124] Шумилов, В. И. и др., Нефт. хоз., (5), 60～63 (1973).
[125] Алексеев, Н. Д. и др., Нефт. дело, (6), 25～26 (1976).
[126] Калашников, Б. М. и др., Нефт. дело, (5), 3～7, (1971).
[127] Юсупов, И. Г. и др., Нефт. дело, (3), 8～11 (1976).
[128] Gruenenfelder, M. A. et al., SPE/DOE 27770 (1994).
[129] US 3826311 (1974), Szabo, M. T. et al. (Calgon Corp.).
[130] US 3529668 (1970), Bernard, G. G. et al. (Uinon Oil Co. of Calfornia).
[131] US 4232741 (1980), Richardson, E. A. et al. (Shell Oil Co.).
[132] Касумов, С. М. и др., Азер. нефт. хоз., (4), 26～30 (1989).
[133] US 3865189 (1975), Friedman, R. H. (Getty Oil Co.).
[134] Жирнов, Е. И. и др., Азер. нефт. хоз, (3), 51～53 (1983).
[135] Григорьев, П. Н., Нефт. хоз., (4), 34～36 (1981).
[136] US 5181568(1993), Mckown, K. W. et al. (Halliburton Co.).
[137] US 3181611(1965), Dollarhide, F. E. (The Dow Chemical Co.).
[138] US 3939912 (1975), Sparlin, D. D. et al. (Continental Oil Co.).
[139] Тосунов, Э. М. и др., Нефт. хоз., (12), 67～69 (1974).
[140] US 4972906 (1990), McDaniel, S. J. (Conoco Inc.).
[141] US 4034811 (1977), Sparlin, D. D. et al. (Continental Oil Co.).
[142] US 5005648 (1991), Friedman, R. H. et al. (Texaco Inc.).
[143] US 4473119 (1984), Falk, D. O. (Marathon Oil Co.).
[144] Kohler, N. et al. SPE 21000 (1991).
[145] US 4968442 (1990), Falk, D. O. (Marathon Oil Co.).
[146] US 4498540 (1985), Marrocco, M. L. (Cities Service Oil and Gas Corp.).
[147] US 3897827 (1975), Felber, B. J. et al. (Standard Oil Co.).
[148] US 4257813 (1981), Lawrence, D. D. et al. (Standard Oil Co.).
[149] US 4246124(1981), Swanson, B. L. (Phillips Petroleum Co.).
[150] US 4210206 (1980), Ely, J. W. et al. (Halliburton Co.).
[151] Liang, J. T. et al., SPE/DOE 27829 (1994).

[152] Abrams, A., *JPT*, **29** (5), 586～592 (1977).
[153] US 5088555 (1992), Shu, P. (Mobil Oil Corp.).
[154] Veley, C. et al., *World Oil*, **176** (7), 52～54 (1973).
[155] US 5082057 (1992), Sydansk, R. D. (Marathon Oil Co.).
[156] US 4427069 (1984), Friedman, R. H. (Getty Oil Co.).
[157] US 4512407 (1985), Friedman, R. H. (Getty Oil Co.).
[158] Friedman, R. H. et al., SPE 14093 (1986).
[159] US 5293939 (1994), Surles, B. W. et al. (Texaco Chemical Co.).
[160] GB 1450306 (1976), Bergwerksverbandgmbh (Bergwerksverbandgmbh).
[161] US 4501328 (1985), Nichols, D. P. (Mobil Oil Corp.).
[162] 赵福麟，石油钻采工艺，**10** (1)，81～86 (1988)。
[163] US 4722398 (1988), Bohlen, D. S. et al. (Dowell Schlumberger Incorporated).
[164] US 3776247 (1973), Choufoer, J. H. et al. (Shell Oil Co.).
[165] US 4518509 (1985) Newberry, M. E. (Petrolite Corp.).
[166] Son, A. J. et al., SPE 25186 (1993).
[167] GB 2058825 (1981), Barthell E. *et al.* (Chemische Fabrik Stockhausen & Cie).
[168] US 3729296 (1973), Miller, H. N. (Esso Research and Engineering Co.).
[169] EP 120512 (1984), Eckert, R. J. A. (Shell Internationale Research Maatschappij B. V.).
[170] US 4380268 (1983), Martin, K. R. (Uniflo Resources, Inc.).
[171] US 4668408 (1987), McClaflin, G. G. et al. (Conoco Inc.).
[172] US 4005020 (1977), McCormick, T. H. (Petrolite Corp.).
[173] US 4669544 (1987), Nimerick, K. H. (Dowell Schlumberger Incorporated).
[174] Haarberg, T. et al., *SPE Production Engineering*, **7** (1), 75～84 (1992).
[175] GB 2248831A (1992), Doyle, M. J. et al. (Britiol Plc, Incorporated).
[176] Ralston, P. H., SPE 4350 (1973).
[177] US 4933090 (1990), Gill, J. S. (Calgon Corp.).
[178] GB 2248830A (1992). Ostovar, P. (Britiol Plc, Incorporated).
[179] Mazzclini, E. I. et al., *SPE Production Engineering*, **7** (2), 186～192 (1992).
[180] US 3975282 (1976), Tate, J. F. et al. (Texaco Inc.).
[181] US 3951793 (1976), Tate, J. F. et al. (Texaco Inc.).
[182] EP 405818 A2 (1991), Hughes, K. A. et al. (Rohm and Haas Co.).
[183] US 3904522 (1975), Greenfield, G. L. (Milchem Incorporated).
[184] Miller, I. W. et al, SPE 23608 (1992).
[185] US 3965027 (1976), Boffardi, B. P. et al. (Calgon Corp.).
[186] US 4001161 (1977), Song, D. S. et al. (American Cyanamide Co.).
[187] US 3715307 (1973), Johnson, D. et al. (Economics Laboratory, Inc.).
[188] US 5092404 (1992), Falk, D. O. et al. (Marathon Oil Co.).
[189] Shaughnessy, C. M. et al., *JPT*, **35** (10), 1783～1791 (1983).
[190] US 4708805 (1987), D'Muhala, T. F..
[191] Krumrine, P. H. et al., *JPT*, **37** (9), 1466～1474 (1985).
[192] Braun, G. et al., SPE 24068 (1992).
[193] 崔桂菱，石油大学学报，**13** (1)，102～109 (1989)。
[194] US 4393939 (1983), Smith, C. W. et al. (Halliburton Services).
[195] US 4158521 (1979), Anderson, R. W. et al. (The Western Co. of North America).
[196] US 5152906 (1992), Aften, C. W. et al. (Nalco Chemical Co.).
[197] US 4693639 (1987), Hollenbeak, K. H. et al. (Halliburton Co.).
[198] Sydansk, R. D., SPE 11721 (1983).
[199] US 4227575 (1980), Nooner, D. W. et al. (Texaco Inc.).
[200] Muecke, T. W., *JPT*, **31** (2), 144～150 (1979).
[201] US 4366074 (1982), McLaughlin, H. C. et al. (Halliburton Co.).
[202] US 4497596 (1985), Borchardt, J. K. et al. (Halliburton Co.).
[203] US 4536305 (1985), Borchardt, J. K. et al. (Halliburton Co.).
[204] Spasskova, N. I. et al., *Vacuum*, **44** (5～7), 737～739 (1993).
[205] WO 86/7044 (1986), Martelli, D. et al. (Saes Getters S. P. A.).
[206] Reed, M. G., *JPT*, **32** (6), 941～949 (1980).
[207] US 4443347 (1984), Underdown, D. R. et al. (Baker Oil Tools, Inc.).
[208] Mohammadi, S. S. et al., *JCPT*, **32** (10), 49～54 (1993).
[209] US 4532993 (1985), Dilgren, R. E. et al. (Shell Oil Co.).
[210] US 5074358 (1991), Rendall, W. A. et al., (Alberta Oil Sands Technology and Research Authority).
[211] US 3645336 (1972), Young, C. W. et al..
[212] US 3805893 (1974), Sarem, A. M. (Union Oil Co. of California).
[213] US 5103907 (1992), Shu, P. (Mobil Oil Corp.).

[214] US 4506733 (1985), Hyne, J. B. et al. (Alberta Oil Sands Technology and Research Authority).
[215] Rivas, O. R. et al., SPE 18076 (1988).
[216] US 5209295 (1993), Campos, R. E. et al. (Intevep, S. A.).
[217] Young, B. M. et al., *JPT*, **32** (12), 2121～2132 (1980).
[218] Stout, C. A. et al., *JCPT*, **23** (3), 37～40 (1984).
[219] US 4522732(1985), Purcell, R. F. et al. (Angus Chemical Co.).
[220] Brigham, W. E., SPE 14102 (1986).
[221] Abbaszadeh-Dehghani, M. et al., *JPT*, **36** (11), 1753～1762 (1984).
[222] Wagner, O. R., *JPT*, 29 (11), 1410～1416 (1977).
[223] Wood, K. et al., *JCPT*, **32** (2), 50～55 (1993).
[224] US 4501324 (1985), Sandiford, B. B. et al. (Union Oil Co. of California).
[225] US 4551154 (1985), Malcosky, N. D. et al. (Columbia Gas System Service Corp.).
[226] Tinker, G. E., *JPT*, **25** (11), 1251～1254 (1973).
[227] US 4742873 (1988), Craig, F. F. (Mitchell Energy Corp.).
[228] Tang, J. S., *JCPT*, **31** (8), 61～71 (1992).
[229] US 5168927 (1992), Stegemeier, G. L. et al. (Shell Oil Co.).
[230] Clark, G. J. et al., SPE 10662 (1982).
[231] Комисаров, А. Н. и др., Нефт. хоз., (8), 40～42 (1981).
[232] US 4267887 (1981), Watanabe, D. J. (Union Oil Co. of California).
[233] Church, D. C. et al., *JPT*, **33** (12), 2471～2472 (1981).
[234] US 3749169 (1973), Tate, J. F. (Texaco Inc.).
[235] US 4225445 (1980), Dixon, K. W (Calgon Corp.)
[236] Growcock, F. B. et al., *Corrosion*, **44** (4), 248～254 (1988).
[237] Crowe, C. W., *JPT*, **37** (4), 691～695 (1985).
[238] Jacobs, I. C. et al. SPE 14823 (1986).
[239] Strassler, J. E. et al., SPE 20622 (1990).
[240] 赵福麟, 华东石油学院学报, **10** (3), 70～86 (1986).
[241] Dovan, H. T. et al., SPE/DOE 12641 (1984).
[242] US 3938594 (1976), Rhudy, J. S, et al. (Marathon Oil Co.).
[243] US 4040484 (1977), Hessert, J. E. (Pillips Petroleum Co.).
[244] US 3948325 (1976), Winstone, F. F. et al. (The Western Co. of North America).
[245] EP 594363 (1994), Harris, P. C. et al. (Halliburton Co.).
[246] US 4502967 (1985), Conway, M. W. (Halliburton Co.).
[247] Clark, P. E., SPE 24208 (1993).
[248] US 3898165 (1975), Ely, J. W. et al. (Halliburton Co.).
[249] US 3747681 (1973), Davis, J. A. Jr. et al. (Marathon Oil Co.).
[250] US 4289203(1981), Swanson, B. L. (Phillips Petroleum Co.).
[251] US 4293036(1981), Swanson, B. L. (Phillips Petroleum Co.).
[252] US 3710865 (1973), Kiel, O. M. (Esso Production Research Co.).
[253] US 3722595 (1973), Kiel, O. M. (Esso Production Research Co.).
[254] Sinchair, A. R. et al., *JPT*, **26** (7), 731～745 (1974).
[255] US 4480696 (1984), Almond, S. W. et al. (Halliburton Co.).
[256] US 3980136 (1976), Plummer, R. A. et al. (Big Three Industries, Inc.).
[257] McNally, R., *Petroleum Engineer International*, **63** (10), 16～20 (1991).
[258] US 4440866 (1984), Lunghofer, E. P. et al. (A/S Niro Atomizer).
[259] US 5120455 (1992), Lunghofer, E. P. (Carbo Ceramics Inc.; A/S Niro Atomizer).
[260] Underdown, D. R., *JPT*, **37** (1), 98～104 (1985).
[261] Pope, C. D. et al., SPE 16209 (1987).
[262] Murphey, J. R. et al., SPE 19769 (1989).
[263] US 5082056 (1992), Tackett, J. E. Jr. (Marathon Oil Co.).
[264] US 3254719 (1966), Root, R. L. (The Dow Chemical Co.).
[265] US 3442803 (1969), Hoover, M. F. et al. (Calgon Corp.).
[266] US 4152274(1979), Phillips, K. G. et al. (Nalco Chemical Co.).
[267] US 3768565 (1973), Persinski, L. J. et al. (Calgon Corp.).
[268] US 3692676 (1972), Culter, J. D. et al. (Continental Oil Co.).
[269] US 3559664 (1971), Seymour, E. V. et al. (Shell Oil Co.).
[270] US 3493000 (1970), Canevari, G. P. et al. (Esso Research and Engineering Co.).
[271] US 4265311 (1981), Ely, J. W. (Halliburton Co.).
[272] US 5301751 (1994), Githens, C. J. et al.
[273] US 3827498 (1974), Crowe, C. W. (The Dow Chemical Co.).

[274] 赵福麟，石油大学学报（自然科学版），18（增刊），104～113（1994）。
[275] US 4183821 (1980), Langdon, W. K. et al. (BASF Wyandotte Corp.).
[276] US 3907701(1975), Liebold, G. et al. (Badische Aoilin-&-Soda-Fabrik Aktiengesellschaft).
[277] GB 2219291A (1989), Durham, D. K. et al. (Baker Hughes Incorporated).
[278] US 4826625(1989), Thompson, N. E. S. et al. (Petrolite Corp.).
[279] US 4387017 (1983), McEntire, E. E. et al. (Texaco Inc.).
[280] US 4302326 (1981), Bialek, R. F. (Texaco Canada Inc.).
[281] US 5021167(1991), Braden, M. L. et al. (Nalco Chemical Co.).
[282] US 4216079 (1980), Newcombe, J. (Cities Service Co.).
[283] US 4374734 (1983), Newcombe, J. (Cities Service Co.).
[284] GB 2196976 A (1988), Fink, H. F. et al. (TH. Goldschmidt AG, Incorporated).
[285] GB 2244279 A (1991), Taylor, A. S. (The British Petroleum Co., Plc, Incorporated).
[286] US 3735770(1973), Day, J. J. (Gulf Research & Development Co.).
[287] US 3692676 (1972), Culter, J. D. et al. (Continental Oil Co.).
[288] US 4493903 (1985), Mack, M. P. (Conoco Inc.).
[289] US 3801508(1974), Meier, D. J. et al. (Shell Oil Co.).
[290] US 3559664 (1971), Seymour, E. V. (Shell Oil Co.).
[291] US 4527581(1985), Motier, J. et al. (Atlantic Richfield Co.).
[292] US 4153575(1979), Kalfoglou, G. et al. (Texaco Inc.).
[293] US 4239052 (1980), McClaflin, G. G. (Conoco, Inc.).
[294] US 4246919 (1981), McClaflin, G. G. (Conoco, Inc.).
[295] US 4249554 (1981), McClaflin, G. G. (Conoco, Inc.).
[296] US 4246920 (1981), McClaflin, G. G. (Conoco, Inc.).
[297] US 4964887 (1990), Shimatani, S. et al. (Nitto Denko Corp.).
[298] GB 2219291 A (1989), Durham, D. K. et al. (Baker Hughes Incorporated).
[299] EP 349618 (1990), Thompson, N. E. S. (Petrolite Corp.).
[300] US 5152927 (1992), Rivers, G. T. (Chemlink, Inc.).
[301] Schremp, F. W. et al., *JPT*, **13** (7), 703～711 (1961).
[302] US 4539122 (1985), Son, A. J. et al. (Halliburton Co.).
[303] US 4206233 (1980), Quinlan, P. M. (Petrolite Corp.).
[304] US 4084950 (1978), Quinlan, P. M. (Petrolite Corp.).
[305] GB 2244216 A (1991), Wrench, E. (National Research Development Corp.).
[306] US 4507212 (1985), Dria, D. E. et al. (The Standard Oil Co.).
[307] EP 145217A (1985), Beck, D. (Pfizer Inc.).
[308] Hudgins, C. M. Jr., *JPT*, **44** (5), 604～611 (1992).
[309] US 3414511 (1968), Hitzman, D. O. (Pillips Petroleum Co.).
[310] US 3617564 (1971), Hooven, J. V. et al. (Anderson Cob Mills Incorporated).
[311] US 3788984 (1974), Teng, J. et al. (Anheuser-Busch, Incorporated).
[312] US 3888766 (1975), De Young, W. J. et al. (Uniroyal Inc.).
[313] US 3730693 (1973), Teng, J. et al. (Anheuser-Busch, Incorporated).
[314] GB 1361179 (1974), Nicol, J. R. et al. (The British Petroleum Co. Ltd.).
[315] US 3793218 (1974), Canevari, G. P. (Esso Research and Engineering Co.).

基本参考文献

1. 夏俭英，《钻井液有机处理剂》，石油大学出版社，山东东营，1991年。
2. 赵福麟，《采油化学》，石油大学出版社，山东东营，1989年。
3. 赵福麟，《采油用剂》，石油大学出版社，山东东营，1997年。
4. 黄俊英，《油气水处理工艺与化学》，石油大学出版社，山东东营，1993年。

youyeyan

油页岩 Oil Shale

钱家麟 石油大学（北京）
王剑秋 石油大学（北京）

1. 概述 …… 64
2. 资源 …… 64
2.1. 世界油页岩资源 …… 64
2.2. 中国油页岩资源 …… 64
3. 生成 …… 65
3.1. 生成过程及生成分类 …… 65
3.2. 油页岩生成的时代和环境 …… 65
4. 组成和性质 …… 66
4.1. 有机物质 …… 66
4.1.1. 沥青 …… 66
4.1.2. 油母 …… 66
4.2. 矿物质 …… 67
4.3. 物理性质 …… 67
4.4. 化学性质 …… 67
4.5. 工业评价分析 …… 67
4.5.1. 工业分析 …… 67
4.5.2. 热值 …… 68
4.5.3. 低温干馏分析 …… 68
5. 开采 …… 68
6. 干馏理论 …… 68
6.1. 热解机理 …… 68
6.2. 热解动力学 …… 69
6.3. 干馏过程模型 …… 69
7. 干馏炉型 …… 69
7.1. 块状油页岩干馏炉 …… 69
7.1.1. 抚顺式干馏炉 …… 69
7.1.2. Kiviter 干馏炉 …… 69
7.1.3. Petrosix 干馏炉 …… 70
7.1.4. Union 岩石泵干馏炉 …… 70
7.2. 颗粒油页岩干馏炉 …… 70
7.2.1. Galoter 固体热载体干馏炉 …… 70
7.2.2. Tosco 固体热载体干馏炉 …… 71
7.2.3. Lurgi-Ruhr 固体热载体干馏炉 …… 71
8. 地下干馏 …… 71
9. 干馏产物的冷凝回收 …… 71
10. 页岩油 …… 72
10.1. 组成与性质 …… 72
10.2. 加工流程和产品 …… 72
10.2.1. 抚顺页岩油加工 …… 72
10.2.2. 美国绿河页岩油加工 …… 73
10.2.3. 爱沙尼亚页岩油加工 …… 73
11. 油页岩燃烧产汽发电 …… 74
11.1. 粉末页岩悬浮燃烧 …… 74
11.2. 颗粒页岩沸腾燃烧 …… 74
12. 页岩灰的利用 …… 75
12.1. 页岩灰制水泥 …… 75
12.2. 页岩灰制砌块 …… 75
12.3. 页岩灰制砖 …… 75
12.4. 页岩灰试制陶粒 …… 75
13. 环境保护 …… 75
13.1. 污水处理 …… 75
13.2. 油泥处理 …… 75
13.3. 页岩灰渣处理 …… 75
13.4. 烟气处理 …… 76
14. 经济概况 …… 76
14.1. 投资费用 …… 76
14.2. 生产成本 …… 76
15. 油页岩工业和科技的发展 …… 76
15.1. 中国油页岩工业和科技 …… 77
15.2. 爱沙尼亚和俄罗斯油页岩工业和科技 …… 77
参考文献 …… 77

1. 概 述

油页岩又称油母页岩，是一种含有有机质（通常约15%～50%）的沉积岩，一般属于高矿物质的腐泥煤，为低热值固体化石燃料，其色浅灰至深褐。油页岩含有两种有机质：一为沥青，能溶于有机溶剂，其相对含量很少，约占有机质的百分之几；另一种为不溶于有机溶剂的高分子化合物，称为油母(kerogen)。油页岩的无机矿物质，主要有石英、高岭土、粘土、云母、碳酸盐岩以及硫铁矿等。无机矿物质的含量通常约占50%～85%，高于有机质。油页岩是人造石油的一种重要原料，其经低温干馏可得页岩油、干馏气和页岩半焦。从页岩油可制取液体燃料和化学品。油页岩也可作为锅炉燃料，生产蒸汽发电。

2. 资 源

2.1. 世界油页岩资源

世界油页岩资源很丰富，按各大洲估计的油页岩资源折算为页岩油的量见表1[1,2]。

表1 世界页岩油资源，10^9m^3

项 目	资源总量①			已知资源量			已知可采资源量
页岩油收率，L/t	21～42	42～104	104～417	21～42	42～104	104～417	42～417
非洲	71500	12700	636			14	1.6
亚洲	93800	17500	874		2	11	3.2
澳洲	15900	3200	159				
欧洲	22260	4100	223		1	6	4.8
北美洲	41400	8000	477	350	254	99	13.0
南美洲	33400	6400	318		119		8.0
总计	278260	51900	2687	350	376	130	30.6

① 资源总量包括已知资源量及未发现的估计资源量。

表1中的资源量是1965年美国地质调查局的一份报告中所列的材料。在以后的20余年，有些地区又发现了不少油页岩。例如，近年来澳大利亚发现了Rundle油页岩，储量甚丰[3]。

除了少数几个国家，世界各国对油页岩的勘查工作做得很不够，因此资源量统计不很确切。

根据已有的资料，油页岩资源最丰富的国家为美国，其次为巴西、前苏联、中国、澳大利亚、摩洛哥、扎伊尔、加拿大等，见表2[4]。

美国油页岩资源主要位于绿河流域，分布于Colorado、Utah及Waoming州，面积约42720km^2，页岩层厚达60～500m，油页岩含油率约10%，估计页岩油资源量约$630\times10^9m^3$，其中可采已知资源量约$13\times10^9m^3$[1]（指1t油页岩的油收率大于42L者）。

表2 页岩油资源丰富的国家

国 家	页岩油资源，10^9t①
美国	280
巴西	112
前苏联	52
中国	26
澳大利亚	25
摩洛哥	14
扎伊尔	14
加拿大	12
总计	550

① 指已知资源，1t页岩含页岩油大于42L者。

巴西Erati油页岩矿面积约460km^2，页岩层厚达35m，含油率3%～17%[4]。

前苏联油页岩主要位于波罗的海沿岸，在爱沙尼亚共和国以及俄罗斯共和国的彼得格勒地区，称为кукерсит页岩等，面积约100000km^2，埋深0～145m，油页岩层厚仅数米，但有机质含量高达20%～50%，含油率高达18%～25%[4]。

澳大利亚Queensland省的Condor、Rundle、Stuart等地的油页岩含油率约4%～9%，页岩层厚达200～600m，页岩油资源量约$7\times10^9m^3$[3,4]。

摩洛哥的中部、北部和西南部都有油页岩，其含油率约5%～9%[4]。

约旦也有丰富的油页岩资源，含页岩油量约5×10^9t，页岩层厚30～400m[5]。

2.2. 中国油页岩资源

中国油页岩资源较丰富，但未作过系统的地质勘探工作，有人作过远景预测为$2\times10^{12}t$，相当于80×10^9t页岩油。有估计资源量为400×10^9t油页岩，相当于16×10^9t页岩油[6]；一般认为，中国油页岩资源仅次于美国、巴西、前苏联，居世界第四位[4]。

抚顺矿区是中国油页岩主要矿区之一，已有50多年的工业开采史。油页岩主要用于干馏炼油。矿区东西达18km，南北宽2.3km。抚顺矿区油页岩属于新生代第三纪，覆盖在煤层之上，是露天采煤时的副产品，油页岩平均含油率5.5%，厚度达50～190m，全矿现有总储量约为3×10^9t[6]。

茂名矿区也是中国油页岩主要矿区，位于广东省西南，东西向50km，南北向3～10km，面积360km^2。油页岩属于新生代第三纪，平均含油率6%～8%，可采储量4.17×10^9t，埋藏浅，已露天开采30余年，主要用于干馏炼油。

吉林省桦甸矿区，其油页岩含油率6%～12%，储量1.3×10^9t。由于是井下开采，成本高，开采量不大。

吉林省还有农安矿区，油页岩储量估计有百亿吨，但含油率只5%左右，且层厚薄。

山东省黄县矿区，油页岩与褐煤共生，分布面积约200km²，埋深0～1000m，井下开采，含油率高达9%～22%。现正与褐煤共采，作为锅炉燃料，产汽发电。

此外，陕西省鄂尔多斯、新疆博格达山北麓、甘肃省碳山岭和窑街、内蒙杨树沟和东胜等地都有油页岩矿藏，但含油率都不太高，约5%～6%[5]。

3. 生　成

3.1. 生成过程及生成分类

油页岩主要由水生的低等植物和低等动物经腐败作用和岩化作用而生成，生成油母的原始物质主要是水藻等浮游植物，其中以蓝藻、绿藻、黄藻为最重要[7,8]。某些微小动物如水蚤亚目、轮虫纲、纤毛虫和软体动物及昆虫等[8]，以及某些高等水生植物也是油母的原始物质。有时，还可能由风和流水带入一些高等陆生植物的残余，如孢子、花粉、角质等植物组织碎片也参与了油页岩的生成。

在显微镜下，从油页岩切片中常可看到某些原始物质残存的化石。抚顺油页岩中有淡水藻类、鱼、龟、树干等化石，还有代表第三纪植物叶片、花粉、孢子等化石[9,10]。茂名油页岩中含有葡萄藻、孢粉、鱼类、贝壳类、龟和树干等化石[11]。

油页岩的生成是一个漫长的过程[6,8,12]，藻类等低等生物繁生于淡水湖、咸水湖或浅海的海湾中，死亡后沉积到水底；也可能有一些生长在水边沼泽地带的高等植物的孢子和花粉等被风或水流带入水中而沉积下来。这些动植物残骸在静水水底氧气不足的情况下，长期受到细菌的作用，变成腐泥胶，再转化为腐泥。腐泥中除了有机质外还夹带有大量的泥土等无机物质。藻类等低等生物含有大量脂肪、烃类、蛋白质等，在藻类转化成腐泥胶和腐泥的过程中，脂肪被水解生成脂肪酸和醇类，脂肪酸又发生去羧基作用；一部分烃类由于细菌作用而氧化；蛋白质被分解放出氨和胺等。随着腐泥堆积程度的加深，其孔隙度变小，且逐渐被泥土等矿物质掩埋，水分减少，细菌无法生存，腐泥慢慢发生变化，形成腐泥岩或油页岩。此阶段的特点是不饱和脂肪酸及其他不饱和化合物由于叠合的结果变成不溶性的高分子化合物油母(kerogen)，蛋白质分解的胺类也参与了油母的生成。这些高分子化合物连同无机质便形成了腐泥岩或油页岩。无机物质或是以固体形态、悬浮状态开始时即被流水带进来的，如粘土；或为开始时溶于水中，然后在那里沉淀出来的，如硬水中的某些盐类；也有一部分无机质则是死动植物在其机体分解转化后剩下来的无机残留物，例如硅藻类的硅酸骨骼成为硅藻土，又如贝壳的碳酸钙等。

假如腐泥岩中所含无机物质不多，则称为藻煤。当腐泥岩中含有大量的无机质，已占其重量的1/2以上，通常就称为油页岩，亦称为腐泥类油页岩。在某些油页岩中，含有不定数量的腐殖物质，其油母的芳构化程度较高，则表明高等植物也参与了油母的生成，乃是高等植物的木质素等转化成腐殖酸，再去羧基并聚合成腐殖质，参与了油母的生成，这类油页岩属于腐泥-腐殖类。腐泥类油页岩的油母含脂族碳较多，加热分解时，以油母为基准的油收率较高；腐泥-腐殖类油页岩的油母含芳烃碳较多，加热分解时，油收率较低。

燃料化学家将油母宏观地划分为3类：Ⅰ类油母，即为腐泥类，如腐泥类油页岩、藻煤等；Ⅱ类油母，为腐泥-腐殖类，如腐泥-腐殖类油页岩；Ⅲ类油母，为腐殖类。凡褐煤、烟煤、无烟煤等的不溶性有机物质都属于Ⅲ类，其生成的原始物质为高等植物。

很多石油地质学家和石油地球化学家认为，天然石油（原油）是从油母自然演化而来，即当含有油母的生油母岩（生油岩）埋藏得足够深（大于1000m）时，受地热等条件的影响，历经漫长的地质年代，油母逐步分解生成天然石油。在中国，燃料化学家将kerogen译为油母；而石油地化和石油地质学家却音译为干酪根。

3.2. 油页岩生成的时代和环境

世界上现已发现的油页岩矿藏，其生成的地质时代，自寒武纪至第三纪的地层中均存在，其中以早志留纪、石炭纪、二叠纪、三叠纪以及早第三纪为主，这是由于在上述一些时代里地球的构造运动相对较稳定，有利于油页岩的生成[11]。

中国油页岩与世界油页岩的生成时代相似，主要有下列几个时代[13～16]。

(1) 石炭纪　如广西良丰、百色油页岩。

(2) 二叠纪　新疆博格达山北麓、湖南邵阳的油页岩赋存于二叠纪的含煤层中。

(3) 三叠纪和侏罗纪　侏罗纪油页岩往往夹生于此时代的煤系地层中，如甘肃永登油页岩和内蒙古杨树沟油页岩。鄂尔多斯地台的陕西延安、邠县等地油页岩产于三叠纪。

(4) 白垩纪　如松辽盆地南部和河北丰宁油页岩等。

(5) 第三纪　中国油页岩中矿层最厚、储量最丰富者均产于此时代，如辽宁抚顺和广东茂名矿区；此外，还有吉林桦甸、河南桐柏等地。

生成油页岩的主要条件如下[11]。

(1) 构造条件　油页岩生成的构造条件与地质发展史中的稳定区域和稳定阶段紧密联系，大多数油页岩形成于陆台区的内部坳陷，如抚顺盆地、茂名盆地、鄂尔多斯盆地的油页岩，这些盆地一般构造活动微弱，沉积盖层

厚度不大。

(2) 沉积条件 油页岩可分为沼泽成、湖成和海成3类。

油页岩有时单独存在,有时则见于含煤或含油盆地。与含油盆地伴生者,多系湖成和海成油页岩;与含煤盆地伴生者,在形成油页岩时可能为湖成[10]或沼泽成。

海成油页岩主要在地台区的浅海和滨海区,以及半封闭的海盆内形成。国外海成油页岩较多,中国较少。爱沙尼亚页岩及中国陕南油页岩等均属海成。

湖成油页岩在中国分布最广,如鄂尔多斯盆地三叠纪和侏罗纪油页岩、海拉尔盆地早白垩纪油页岩等。广东茂名盆地第三纪油页岩属于湖生[11],或属于滨海沼泽相[13]。抚顺盆地第三纪油页岩属沼泽成因[12],或认为抚顺盆地的形成经历了从沼泽过渡到湖泊的两个沉积阶段:沼泽阶段沉积了煤层,后来盆地下降,形成湖泊,生成了油页岩,位于煤层之上[10]。

(3) 水介质条件 海成油页岩是在弱碱性-碱性的咸水介质条件下的还原环境中形成的;湖成油页岩主要为弱碱性-碱性的淡水-微咸水的水介质条件下的还原环境形成的。

4. 组成和性质

4.1. 有机物质

各地油页岩的有机质含量变化范围很大,约为15%~50%。同一产地油页岩的有机质含量则变化不大[17]。

油页岩中的有机质与无机质紧密联系着,为了研究有机质的组成结构,通常需将其与无机矿物质进行分离,实验室中可用稀盐酸和氢氟酸分别除去碳酸盐与氧化硅等无机物质而制得较纯的油母[18]。对于某些油页岩,如爱沙尼亚油页岩,则可用物理选矿,如浮选方法来分离有机质和矿物质。

4.1.1. 沥 青

油页岩的有机质主要是不溶于有机溶剂的油母,可用有机溶剂抽提出来的沥青的含量则很低,沥青抽出物的收率取决于油页岩有机质的性质与结构,也与抽提溶剂有关,见表3[6]。

表3 油页岩的沥青含量

油页岩	有机质含量/%	不同溶剂抽出的沥青量(以页岩为基准),%				
		苯	四氯化碳	丙酮	酒精	酒精-苯
抚顺油页岩	21.27	0.37	0.36	0.56	0.58	0.85
茂名油页岩	25.95	0.57	0.40	0.79	0.58	1.14
爱沙尼亚油页岩	30.50[17]	0.52		0.27	0.33	0.73

沥青的平均分子量在1000以上,其元素分析与油母相类似,可认为是油母存在于地下时形成的碎片(解聚物)或同系物。由于沥青能溶解于溶剂,通过对沥青的分析,便于对油母性质及其结构的了解。将抚顺页岩的氯仿抽提沥青用冲洗色谱分析其组成,发现饱和烃约42%、芳烃约10%、胶质约40%、沥青质约8%。饱和烃和芳香烃的平均分子量小于500。茂名页岩沥青中的饱和烃较抚顺略少。

4.1.2. 油 母

油页岩中的油母是以碳、氢为主,还有氧、氮、硫等,几种典型油母的元素分析见表4[6,17]。

表4 几种典型油母的元素分析(以油母为基准)

油 母	元素组成,%(重量)					原子比	
	C	H	N	S	O	H/C	O/C
抚顺油母	79.07	9.93	2.12	1.86	7.02	1.51	0.067
茂名油母	79.41	9.64	1.63	1.09	8.23	1.46	0.078
美国绿河油母	80.5	10.3	2.4	1.0	5.8	1.5	0.054
爱沙尼亚油母	77.0	9.65	0.35	1.60	11.40	1.5	0.111

油母不溶于水、酸、碱及常用有机溶剂,一般认为,油母是一种具有三维结构的大分子聚合物。

国内外用氧化、氢化、水解、卤化、热解、超临界抽提等化学方法以及红外、核磁共振等仪器分析法对油母的组成结构进行了研究,见表5[19~23]。由于绿河页岩油母芳构碳少,脂族碳多,是典型的Ⅰ类。故热解时,油收率(对油母)很高。

表5 几种油母碳结构族组成,%

油 母	链烷碳	环烷碳	芳构碳	羧基碳
抚顺[19]	50~55	15~20	25~30	
茂名[19]	40~45	20~30	25~30	
美国绿河[20~23]	86~92		6~11	2~3

研究表明,绿河页岩油母结构单元的化学式可认为

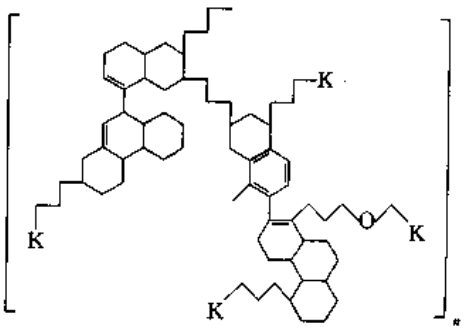


图1 绿河页岩油母单元结构

是 $C_{215}H_{330}O_{12}N_5S$[24,25]。茂名和抚顺页岩油母化学式分别为 $C_{302}H_{440}O_{23}N_6S_2$ 与 $C_{312}H_{458}O_{16}N_7S_2$[26]。

应该指出，油母的结构至今尚未研究清楚。一些学者提出了一些结构模型，例如，Schmidt-Collerus 和 Prien 提出了绿河页岩的油母结构式，见图 1[27]；婁德福也提出了一个模型[21]。

4.2. 矿物质

各地油页岩的矿物质含量和成分有较大的差异，这取决于其生成的原始物质及生成的环境和条件。

爱沙尼亚页岩矿物质的成分：方解石 50%～69%，白云石 1%～10%，粘土类物质（主要是水云母及长石、高岭土等）11%～27%，正长石 4.5%～8.5%，石英 5%～15%，硫化物 1%～4%，褐铁矿 2.5%[28]。

美国绿河页岩矿物质的组成：碳酸盐（白云石及方解石）50%，长石 19%，粘土类（主要是水云母）15%，石英 10%，黄铁矿 1%，方沸石等 5%[29]。

抚顺和茂名页岩矿物质成分主要是石英，占 50%以上。其次是粘土矿，有高岭土、蒙脱石及伊利石等，矿物质结构的水含量约 4.7%～5.3%[6]。

由于油页岩的产地不同，其硫化合物的类别也不同，茂名油页岩中的无机硫化合物以黄铁矿为主，而有机硫只占全硫的 10%～20%。

某些油页岩还含有微量的有色金属，甚至贵金属。

4.3. 物理性质

各地油页岩的颜色是不同的，抚顺油页岩呈淡褐至深褐色；茂名油页岩自灰白色至黄褐色，无光泽；美国绿河油页岩呈深褐色；爱沙尼亚油页岩为灰色。同一地的油页岩，油收率高的往往颜色较深。新开采出来的油页岩经贮存后颜色变浅，如抚顺油页岩。

油页岩的密度主要决定于所含的矿物质。纯油母的密度变化很小，略大于 1g/cm³。而矿物质密度变化较大，在2.5～2.8g/cm³ 之间。同一产地的油页岩密度越大，油收率越低。抚顺油页岩密度 1.9～2.2g/cm³，茂名 2.05～2.35g/cm³[6]，爱沙尼亚 1.73～2.05g/cm³，美国绿河 1.77～2.08g/cm³[29]。

油页岩的硬度和强度，除在开采和破碎时影响动力和机械的消耗外，还和油页岩粉末的生成率有关。油页岩在干馏炉内加热时，如热强度过小，则易生成粉末，使气固分配不匀，影响炉子正常运转。抚顺油页岩的硬度和热强度较大；绿河油页岩次之；茂名的热强度差，在干燥时崩碎尤多；爱沙尼亚油页岩燃烧后，碳酸钙分解形成很多粉末。

油页岩的比热容影响其热分解时所需热量。同一产地油页岩，在不同温度范围测得的比热容数值会有较大差别。抚顺油页岩的平均比热 c_p：0.976kJ/（kg·℃）（0～200℃），1.258kJ/（kg·℃）（20～500℃），0.942 kJ/（kg·℃）（20～800℃）；茂名油页岩 c_p：0.979 kJ/（kg·℃）（20～200℃），1.030kJ/（kg·℃）（20～500℃），0.997kJ/（kg·℃）（20～800℃）[6]；爱沙尼亚油页岩 c_p：0.90kJ/（kg·℃）（20℃），1.13kJ/（kg·℃）（200℃），2.43kJ/（kg·℃）（450℃），1.78kJ/（kg·℃）（750℃）。

4.4. 化学性质

油页岩的氧化受温度影响很大，常温时氧化很慢，温度升至 150℃氧化作用逐渐显著。抚顺油页岩在空气中，150℃温度下 4h 后油收率损失 4.8%，250℃温度下 4h 后油收率损失 30.3%。

油页岩用盐酸处理时，可溶解去除部分矿物质，包括碳酸盐（方解石、白云石等）、硫化物、硫酸盐、氧化物和氢氧化物等。用氢氟酸处理时，可溶解去除石英、硅酸盐等。

氧化降解、氢解、热降解等方法可使油母转变为可溶性的降解产物，从而研究油母的组成结构，例如使用高锰酸钾溶液使油母氧化生成各种羧酸[18,30]。

4.5. 工业评价分析

油页岩的工业评价分析通常包括工业分析、热值测定及低温干馏分析（铝甑分析）。

4.5.1. 工业分析

油页岩的工业分析能对油页岩的性质和工业价值给予粗略的概念。工业分析包括水分、挥发分、灰分、矿物性二氧化碳的测定。测定的方法通常均按国家标准的煤的工业分析方法进行，试样通常用干基或分析基。各地油页岩的水分含量随着矿区地下水等地质条件而有很大差别。茂名油页岩在雨季时，其水分高达 24%，在干馏炉内加工时耗热量大。

挥发分是油页岩品质好坏的重量指标。它是油页岩在高温下有机物分解的结果。但有一部分无机物在高温下也能放出气体。

工业分析中的灰分是油页岩在高温燃烧后残留下来的固态物质，油页岩的矿物质在燃烧后发生了变化：①粘土矿物失去结构水；②碳酸盐 [$CaCO_3$、$MgCO_3$、$Fe_2(CO_3)_3$] 分解放出二氧化碳；③石膏失去结晶水；④黄铁矿氧化形成氧化铁及二氧化硫；⑤氧化亚铁氧化成氧化铁；⑥黄铁矿氧化及有机含硫化合物燃烧时所生成的二氧化硫与碳酸钙及氧反应生成硫酸钙。由于这些原因，油页岩中的矿物质并不等于其燃烧后所得到的灰分。因此要从灰分来估算油页岩中的矿物质含量，必须用经验计算方法。对于抚顺和茂名油页岩来说，适宜的计算式为[31]：

矿物质＝1.07灰分＋CO_3＋0.55黄铁矿硫

一些典型油页岩的工业分析见表6，其灰分组成见表7，灰分熔点见表8[6]。

表6 典型油页岩的工业分析

油页岩	水分 W^t,%	挥发分 V^g,%	灰分 A^g,%	二氧化碳 $(CO_2)^g$,%
抚顺油页岩	3.50	17.45	75.41	3.32
茂名油页岩	4.84	20.12	72.10	1.95
桦甸油页岩	7.72	19.10	73.70	6.04
爱沙尼亚油页岩	12.0	21.50	50.0	21.0
美国绿河油页岩			67.70	18.5

表7 页岩灰的组成，%（重量）

页岩灰	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	Na_2O K_2O	SO_3
抚顺	61.8	26.1	8.5	1.1	1.6	0.6	
茂名	60.0	22.0	8.8	0.7	1.0	3.9	
黄县	47.9	7.6	10.0	21.5	1.5		6.7
美国绿河	43.6	11.1	4.6	22.7	10.0	5.8	2.2
爱沙尼亚	30.5	9.5	7.0	45.7	4.0	3.0	

表8 页岩灰的熔点

页岩灰	变形温度 T_1,℃	软化温度 T_2,℃	熔化温度 T_3,℃
抚顺	1320	1355	1370
茂名	>1500	>1500	>1500
黄县	1120	1140	1160
爱沙尼亚	1300	1400	1430

4.5.2. 热值

油页岩热值主要决定于有机可燃物的含量和组成，但其矿物质对热值也有影响。碳酸盐在高温（780～830℃）时分解吸热，硫化物则氧化放热。油页岩热值见表9[6]。

表9 油页岩热值

油页岩	油收率,%	高位热值 Q^g, MJ/kg
抚顺	6.03	5.08
茂名	8.28	7.30
黄县		12.68
爱沙尼亚		9.10
美国绿河		5.10

4.5.3. 低温干馏分析

油页岩低温干馏工业上最重要的指标是其油收率。低温干馏是油页岩在隔绝空气条件下加热，约至500℃，油母分解生成页岩油和干馏气，残余物缩合生成页岩半焦。在实验室中，一般是利用装料为20g的铝甑在规定的操作条件下加热，进行低温干馏分析（或称铝甑干馏试验），几种油页岩的铝甑分析见表10[6]。

表10 油页岩铝甑干馏分析

油页岩	页岩油 %(重量)	水分 %(重量)	页岩半焦 %(重量)	气体＋损失 %(重量)
抚顺	6.69	3.88	86.13	3.30
茂名	8.28	10.78	76.48	4.46
桦甸	9.96	12.31	73.77	3.96
爱沙尼亚	23.60	1.80	69.50	5.10
美国绿河	10.30	1.40	85.80	2.50

由表10可见，抚顺、茂名油页岩油收率（亦称含油率）低于10%，属于低品位油页岩，俗称贫矿；美国绿河和爱沙尼亚油页岩油收率高于10%，属于高品位，俗称富矿。

5. 开采

油页岩的开采工艺和煤相同，分为露天开采和矿井开采。当油页岩埋藏不深时，可露天开采，则建设快，成本低，油页岩损失少，劳动生产率高，劳动条件好，作业也较安全。但井下开采占地面少，不受气候条件影响。

抚顺西露天矿是中国油页岩露天开采最早、最大的矿场[6]，油页岩层位于煤层之上，故为采煤时的副产物。矿长6km，采用联合开拓方式：事先对工作面穿孔、爆破，将剥离物、油页岩和煤分别用单斗电铲采装，用电气化铁道货车运输，油页岩送至干馏炼油厂。当前西露天矿矿坑深度已达300m。

茂名金塘油页岩也是露天开采，但无煤层，其开采工艺与抚顺相似[6]。

爱沙尼亚油页岩部分系露天开采，部分系井下开采，采用房柱式开采方法。

6. 干馏理论

油页岩干馏是在隔绝空气的情况下对其加热，约至500℃左右，使其热解，生成页岩油、干馏气和页岩半焦。

6.1. 热解机理

由于油母的分子结构迄今尚未弄清楚，热解反应又很复杂，故关于油母热解机理目前只是宏观的、半经验半理论的。有人认为美国绿河油母热解先形成热解沥青，沥青再生成页岩油、气和半焦；也有人认为，油母热解生成沥青的同时也生成气和半焦[32~35]。对抚顺油页岩的研究表明，其热解主要先生成热解沥青，沥青再热解生成页岩

油、干馏气和页岩半焦，亦即页岩油的生成主要来自沥青，直接来自油页岩的很少[36]。

应该指出，油页岩热解时，其所含的粘土矿物在500～600℃范围内脱水，白云石在600～750℃间脱水，方解石在600～900℃间脱水。

6.2. 热解动力学

国内外对油页岩热解开发了不少动力学模型，包括总包一级[34,37,38]、分段一级[39]、分段 n 级[40,41]、串联一级[42,43]、平行一级[44～45]、无数平行一级[46]、最大速率反应[45]及以沥青为中间产物的一级反应[35,36]等。研究表明，对于Ⅰ类油母的油页岩（腐泥型）来说，总包一级反应模型即可适应，而且不同产地的油页岩几乎具有相同数值的表观活化能[47,48]。对于Ⅱ类油母的油页岩（腐泥-腐殖型）则宜用串联反应或平行反应模型。从热解动力学实验求得的动力学模型及其参数表观活化能和视频率因子可用于计算在某温度条件下粉末油页岩热解生烃率与时间的关系，作为生产装置设计和操作的参考。对抚顺和茂名粉末油页岩（200目），当反应温度为450～500℃左右，热解所需时间约2～3min[37]。

6.3. 干馏过程模型

对于加工块页岩的工业干馏炉，除了热解反应外，所需干馏的时间主要用于块页岩本身的传热。国内外开发了块状油页岩干馏过程，即包括传热因素在内的热解反应模型，其中一些模型用实验数据或工业数据进行了考核，可用于块页岩干馏炉的设计和操作[49～55]。研究表明，在恒温条件下，干馏所需时间与块径的平方成正比。

7. 干馏炉型

从矿区开采出来的油页岩，其块径大小相差悬殊，主要是大块，有些块径大至几百毫米以上，故必须经破碎筛分，分成块页岩及颗粒页岩，分别在不同类型的干馏炉内进行热加工。

当前工业上应用或正在开发的油页岩干馏炉型都属于内热式炉[56]。对于块状油页岩，通常使用热气体（气体热载体）进行加热；对于颗粒油页岩（<10mm），通常使用固体热载体加热。气体或固体热载体的热源主要来自干馏气或干馏后页岩半焦的燃烧所发出的热量。块页岩由于导热系数小，干馏时间约需数小时（其升温速度较慢，每分钟约几度）；颗粒油页岩由于粒度小，干馏时间只需数分钟或十几分钟。干馏温度一般约至500℃。

7.1. 块状油页岩干馏炉

典型的气体热载体块状油页岩干馏炉有抚顺式炉、Kiviter 炉、Petrosix 炉、岩石泵式炉等[57～61]。

7.1.1. 抚顺式干馏炉

抚顺式干馏炉亦称抚顺发生式干馏炉[57,59,60]，在中国已有半个多世纪的应用历史。炉子呈直立圆筒型，外壁是钢板，内衬耐火砖，内径约3m，高10m以上，见图2。油页岩入炉块径10～75mm，自炉顶进入，在炉子上半部（干馏段）被自下而上的热气体加热干燥干馏，产生的页岩油气等自炉子上部出口逸出，油页岩则转化成页岩半焦，进入炉子下半部（发生段），与自炉底进入的空气、蒸汽相遇而气化燃烧，生成页岩灰，自炉底排出。空气、蒸汽与页岩半焦中的碳反应而生成的高温发生气作为气体热载体进入炉上部加热油页岩；此外，自炉中部引入来自蓄热炉的热循环气（500～700℃），作为干馏段的补充热源（补充热载体）。抚顺炉的特点是利用了页岩半焦的燃烧气化反应热，热效率较高，但由于入炉空气中的氮混合干馏气，因而出口气体的热值不高；以及空气中的氧气不可能在发生段全部反应掉，剩余的氧气进入干馏段会烧掉部分页岩油，故页岩油的收率仅相当于铝甑干馏实验的70%。炉子构造简单，投资低，操作方便，单炉日处理能力仅200t，适用于小型页岩油厂[62,63]。既能处理抚顺、茂名等低品位油页岩（含油率6%～7%），也能加工高品位油页岩。

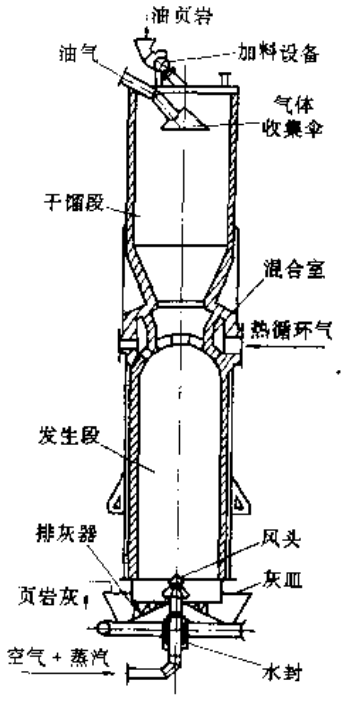


图2　抚顺式干馏炉

7.1.2. Kiviter 干馏炉

爱沙尼亚 Kiviter 炉[57,59～60]为直立圆筒型的气燃式

干馏炉，见图3。炉上部中间和炉中部两侧有长方形燃烧室，由烧嘴通入空气和干馏循环气进行燃烧，生成的热烟气作为热载体横向进入炉上部的两个干馏室，加热自上而下的油页岩，干馏室呈薄层长方形，有利于气体热载体的分布并减少阻力，生成的油蒸气径向导出，减少了再冷凝现象，也有利于炉型放大。但页岩半焦的潜热在炉内未利用，且炉出口气体因含有燃烧后的烟气，故热值不高。油页岩块径25～100mm、热效率约70%、日处理1000t的干馏炉已正常生产。此种炉型结构简单，投资不高，适用于中型厂。

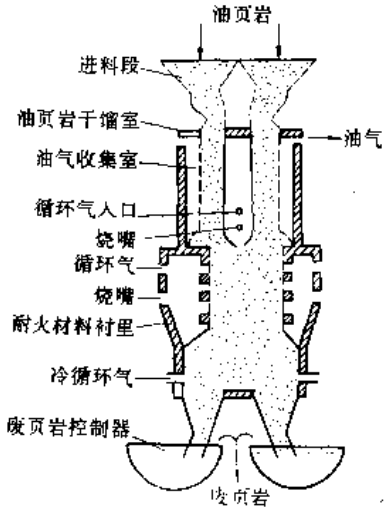


图3 Kiviter干馏炉

7.1.3. Petrosix干馏炉

巴西Petrosix炉为直立圆筒型，见图4。直径5.5m，有页岩干馏段和半焦冷却段，炉出口油气经冷凝回收页岩油后，部分干馏气在一管式加热炉的炉管内加热后作为气体热载体，循环进入干馏炉中部以加热油页岩；部分干馏气则作为冷循环气进入干馏炉底部，回收页岩半焦的显热后，自身被加热进入干馏段作为干馏补充热源。该炉型的缺点是未利用页岩半焦中残炭的潜热，故热效率不高。优点是由于专门配置了管式加热炉，间接加热干馏气作为干馏炉的热载体，虽然增加了投资，但由于无氧气进入干馏段，易于控制温度，油收率高，且炉出口气体是干馏气，热值高。现最大日处理能力为2000t油页岩[57～61]，日产140t页岩油。此种炉型适用于中型页岩油厂。

7.1.4. Union岩石泵干馏炉

美国联合油公司（Union Oil Company）开发的岩石泵式炉是一种特殊炉型，日处理油页岩达10kt，可日产1000t页岩油。炉体呈倒圆锥形，3～50mm块度的油页岩是自下而上，靠两台活塞式岩石泵轮换自炉底进料。加热

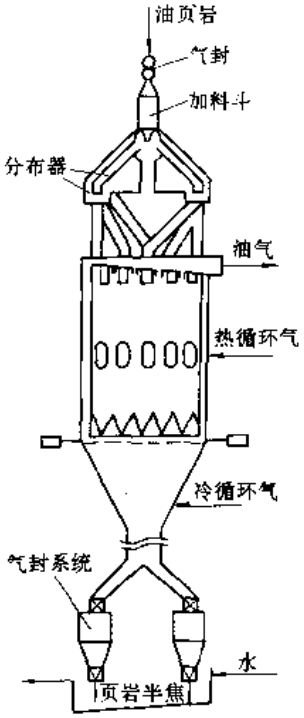


图4 Petrosix干馏炉

用的热循环气则自上而下对油页岩进行干馏，页岩半焦自炉上部侧面排出，油、气则自炉下侧引出[56～61]。该炉工业试验已获成功，投资高，处理量大，适用于大型页岩油厂。

除了岩石泵式炉外，美国一些公司还发展了多种型式的块状油页岩干馏炉，都处于工业试验阶段，例如Paraho炉、NTO炉、Superio炉、美国矿务局气燃式炉等[58～61]。

7.2. 颗粒油页岩干馏炉

通常采用干馏燃烧后的页岩灰作为固体热载体加热干馏颗粒油页岩，也有用加热后的磁球作为热载体，典型的颗粒油页岩干馏炉有Galoter炉、Tosco炉、Lurgi-Ruhr炉等[17,58～61,64]。但都属于半工业或工业试验阶段，技术上不够成熟。

7.2.1. Galoter固体热载体干馏炉

爱沙尼亚Galoter固体热载体干馏炉是处理颗粒油页岩的水平倾斜式圆筒型干馏炉，该装置见图5[57,59～61,64]。

该炉型处理小于25mm的颗粒油页岩，用页岩灰作为固体热载体。在回转式圆筒炉（干馏器）内，油页岩被高温的页岩灰加热至500℃进行干馏，停留时间约20min，生成的页岩半焦与页岩灰混在一起出干馏炉进

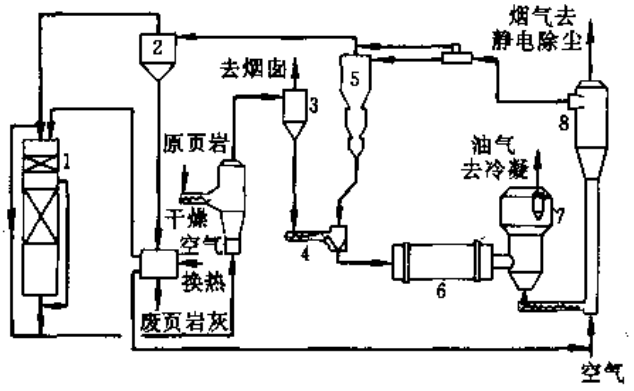


图 5　Galoter 炉（3750t/d）
1—废热锅炉；2—分灰器；3—干页岩分离器；4—混合器；
5—热载体分离器；6—干馏器；7—除尘室；8—燃烧室

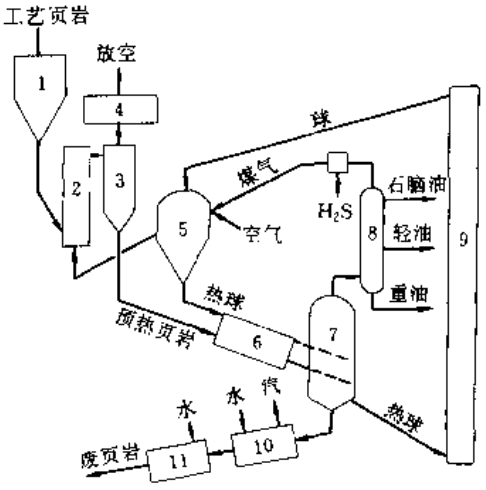


图 6　Tosco 炉
1—贮罐；2—页岩预热器；3—分离器；4—淋洗器；
5—球加热器；6—干馏筒；7—积聚器；8—分离器；
9—球提升机；10—冷却器；11—增湿器

入气流式燃烧室，以空气作为流化剂使页岩半焦燃烧成高温的页岩灰（700～800℃），在旋风分离器（热载体分离器）内页岩灰与高温烟气分离，页岩灰再与干燥后的油页岩混合进入干馏炉，循环使用，高温烟气进废热锅炉，再去气流式干燥器干燥油页岩。该炉日处理达 3750t 油页岩。出干馏炉的油气经分段冷凝后，可得重油、轻油、煤油、汽油馏分及高热值煤气。该炉的热效率 70%～80%，油收率为铝甑的 90%～100%，煤气产率 48m³/t，热值高达 46000kJ/m³，含烯烃 30%，是良好的化工原料。但该装置流程复杂，设备及转动机械较多，操作不易掌握，投资也颇高。

7.2.2.　Tosco 固体热载体干馏炉

美国 Tosco 固体热载体干馏装置见图 6。干馏炉亦呈圆筒形，水平倾斜，亦称干馏筒。处理小于 12mm 颗粒油页岩，热载体为直径 12.7mm 的瓷球，磁球在一个特殊的加热器内由干馏气（煤气）燃烧加热，然后去回转式干馏筒中将已干燥的油页岩加热至 480℃左右进行干馏。油页岩热解生成的油气出炉直接进入分馏装置（分离器）获得石脑油、轻油、重油等馏分。页岩半焦与磁球出干馏炉，经分离后，页岩半焦去废热回收（为废页岩），磁球由机械提升机送至加热器加热后循环使用。该装置日处理颗粒油页岩 900t，油收率可达铝甑的 107.6%[57~61,65]。该炉型与 Galoter 炉相比，没有利用页岩半焦中残炭的潜热。

7.2.3.　Lurgi-Ruhr 固体热载体干馏炉

德国 Lurgi 公司开发了一种 Lurgi-Ruhr 炉型，类似烃类砂子裂解炉，但用于颗粒油页岩干馏，以页岩灰为热载体，与油页岩在混合推进器中混合加热，再进入移动床式干馏器中干馏，油页岩热解生成的油气出干馏器，生成的半焦与页岩灰一起至气流式提升管燃烧，形成热页岩灰再循环去干馏页岩。该干馏炉型日处理量不大，约 15t[66]。但有一类似的较大的工业试验装置用于处理泥煤，日处理量约 800t[67]。

8.　地下干馏

油页岩不经开采，直接在埋藏的地点进行加热干馏，称为地下干馏，亦称就地干馏。美国进行了不少工业试验，主要有西方石油公司（Occidental Co.）的垂直式干馏及 Laramie 研究中心的水平式干馏[58,61,68~70]。由于地下的流动和传热过程较复杂，以及生成的油气会泄漏，因此热效率较低，油收率也不高。但由于油页岩不需开采，因此投资较地上干馏较低。有人认为，地下干馏可避免页岩在开采后在地上干馏炉内热加工时生成的废水、废气和废渣所导致的环境污染。但也有人认为，地下干馏如导致地下水源的污染，则更不相宜。

9.　干馏产物的冷凝回收

从油页岩干馏炉导出的干馏气相产物含有页岩油、干馏气等。由于油页岩组成性质的不同，气体中会含有氨、硫化氢、吡啶、酚、水分以及常温常压下的不凝气如 CO_2、CO、O_2、N_2、H_2、CH_4、C_nH_m 等。

对于固体热载体干馏装置来说，炉出口的气体即为油页岩干馏热解生成的油气，如 Galoter 炉、Tosco 炉。对于气体热载体干馏装置来说，如果该装置的干馏炉内没有燃烧气化段，并以干馏气在炉外另行加热后（即未混入热烟气），作为气体热载体循环返回干馏炉加热干馏油页岩，则干馏炉出口的气相产物即为油页岩热解生成的油气及干馏气，如 Petrosix 炉、Union 岩石泵炉。对于以上

两类干馏装置情况，每吨油页岩热解产气约数十立方标米，其热值很高，而其数量较少，故冷凝回收设备也可较小。对于另一种类型的气体热载体干馏装置，其干馏炉内除了油页岩的干馏段外，还有燃烧段或燃烧室，即有空气或燃烧气化页岩半焦加入，以利用其所含残炭的潜热，或燃烧所加入的干馏气，从而产生热烟气，作为热载体加热干馏页岩，由于烟气中混有来自空气中的大量氮气，以及空气中的氧气与干馏气或半焦燃烧气化后生成 CO_2、CO，因而干馏炉出口的气体数量很大，每吨油页岩会有数百立方标米，故冷凝回收设备体积较大，而气体热值则很低，仅约 4000～6000kJ/m³，这是因为热解生成的干馏气所占比例较小，主要是 N_2、CO_2、CO 等惰性气，如抚顺式炉、Kiviter 炉。在这种情况下，气体中的干馏产物浓度较低，导致副产回收的困难，例如抚顺式炉，每吨油页岩炉出口气体量为 550～750m³（标准状况），而其中页岩热解气仅 40～50m³（标准状况），炉出口气体的轻汽油的浓度仅 15～25g/m³（标准状况），H_2S 浓度 4～5g/m³（标准状况），NH_3 浓度 4～7g/m³（标准状况），吡啶浓度仅 1.2g/m³（标准状况）[6]。

关于冷凝回收流程，通常是先将炉出口油气用热水或重油洗去夹带的粉末，产生油泥，再将气体进入分段冷凝装置，用水或轻油使页岩油气冷凝下来，然后再根据副产物的浓度等具体情况考虑回收氨、吡啶、硫化氢及轻质油等。这将由技术经济等因素决定其是否值得加以回收。抚顺油页岩含氮量约 0.6%（重量），干馏过程中有 60%～70%转化成氨，炉出口气体中氨浓度约 4～7g/m³（标准状况），故在冷凝回收系统中设置稀硫酸的氨吸收塔，生成硫酸铵溶液去浓缩结晶回收。

10. 页岩油

油页岩干馏时，其有机质热解生成的液体产物称为页岩油。通常是一种深褐色、有特殊刺激气味的粘稠液体，其组成类似天然石油，富含烷烃和芳烃，但与天然石油不同，含有较多的烯烃组分。此外，所含的含氧、含氮、含硫等的非烃类化合物也较多。页岩油的组成性质，因各地油页岩组成和热加工条件的差异而不同。中国抚顺、茂名、美国绿河页岩油的氢碳原子比较高，适宜于加工制取轻质油品，但由于其含氮等较多，加工炼制时必须加以脱除，否则会影响油品质量。爱沙尼亚页岩油中酚类等含氧化合物较多，适宜于加工制取化学品。

10.1. 组成与性质

几种典型页岩油的组成与性质见表 11[6,8,61,71]。

由表 11 可见，抚顺、茂名页岩油的 H/C 原子比较高，有一定的硫氮含量；爱沙尼亚页岩油的 H/C 比较低，氧含量很高，酸性组分很多，酚含量高，适于化工利用；美国绿河页岩油 H/C 居中，氮含量较高。

表 11 典型页岩油的组成与性质

性 质	抚 顺	茂 名	美国绿河	爱沙尼亚
密度（20℃），g/cm³	0.9033	0.9122	0.934	1.010
酸性组分，%（体积）	3.7	2.8		28
碱性组分，%（体积）	2.5	1.4		
运动粘度（50℃）	10.3	9.6	72	
mPa·s			（40℃）	
凝固点，℃	33	30	24	−15
含蜡量，%	20.2	13.2		
沥青质，%	0.85	1.54		
胶质，%	42	43		
残炭，%		2.20	2.5	8
馏程，℃				
初馏点	216	214	66	190
10%馏出温度	264	259	199	260
30%馏出温度	318	306	326	320
50%馏出温度	362	350	410	370
元素组成，%				
C	85.39	84.82	84.69	83.3
H	12.09	11.40	10.72	10.0
S	0.54	0.48	0.84	0.7
N	1.27	1.10	1.85	0.3
O	0.71	2.20	1.90	5.7
H/C 原子比	1.70	1.62	1.52	1.44

抚顺页岩油全馏分中烃类约 50%，其中直链烃 20%，异构烃 20%，环烷烃 5%，芳香烃 5%；非烃类约占 50%，其中含硫化合物 10%（主要为硫茚类），含氧化合物 10%（主要为酮、酸、呋喃类），含氮化合物 30%（主要为吡咯类 15%、吡啶类 15%及少量腈类）[72]。对于馏分而言，小于 350℃的轻馏分中烃类较多，达 71.9%，非烃类 28.1%；在大于 450℃残油中非烃类多，达 63.9%，烃类 36.1%。

10.2. 加工流程和产品

页岩油加工流程通常有燃料型和化工型两类，这取决于页岩油的性质和加工目的产品的需要。

10.2.1. 抚顺页岩油加工

抚顺页岩油加工流程曾以制取液体燃料（油品）为主，关于热加工-酸碱洗涤-加氢精制流程曾用于生产，见图 7[6]。

页岩原油经常减压蒸馏分割为 1 号粗柴油、2 号粗柴油、含蜡油及渣油。1 号粗柴油去酸碱洗涤或加氢精制得轻柴油；2 号粗柴油去脱蜡、加氢精制生产煤油、轻柴油；含蜡油经脱蜡，粗蜡去酸碱洗涤、发汗、脱色成型为白石蜡，脱蜡油经热裂化、叠合制取汽油；渣油去焦化得油焦，焦化馏出油去精制生产汽油和轻柴油。

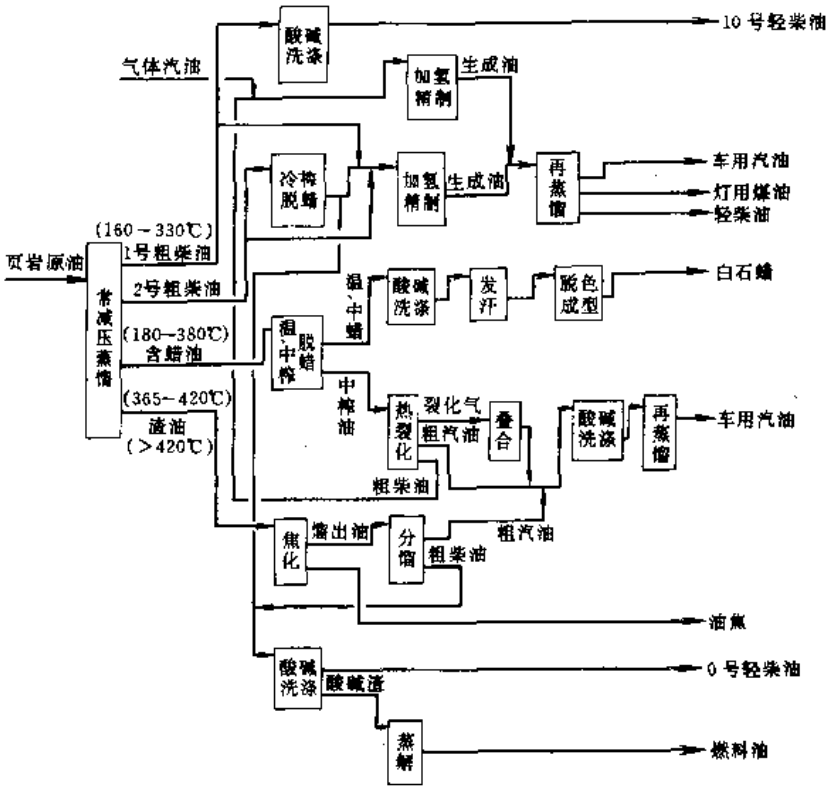


图 7　热加工-酸碱洗涤-加氢精制流程

关于抚顺页岩油，还研究制定过热加工-加氢精制流程[73,74]。加氢精制的压力为 15MPa，使用钼酸钴、硫化钼或硫化钨催化剂，加氢生成油经碱洗后可得车用汽油、航空煤油、轻柴油等。此外，也曾进行过抚顺和茂名页岩油全馏分高压加氢精制研究，加氢压力为 20～30MPa，制得的产品有轻柴油、锭子油，石蜡等[75]。

抚顺页岩油热加工-酸碱洗涤流程及热加工-加氢精制流程的产品见表 12。

表 12　抚顺页岩油的热加工-酸碱洗涤及热加工-加氢精制方案产品

产　品	热加工-酸碱洗涤	热加工-加氢精制
车用汽油，%	20.6	10.5
航空煤油，%		27.4
10 号轻柴油，%	17.2	16.8
0 号轻柴油，%	19.5	12.3
轻质油品合计，%	57.3	67.0
石蜡，%	6.5	4.9
油焦，%	6.8	6.9
燃料油，%	2.1	
燃料气，%	9.3	5.8
氨、硫化氢，%		1.1
商品总收率，%	82.0	85.7
自用燃料油，%	8.3	10.5
损失，%	9.7	2.8
合计，%	100.0	100.0

抚顺页岩油中含有一定量的酚类、吡啶类，可加以化工利用。页岩油延迟焦化后，轻质馏分用酸碱洗涤，抽提出酚类、吡啶类作为化工产品，抽余油则进行加氢精制，制取液体燃料[76]。

此外，还进行了抚顺页岩轻柴油及其加氢生成油高温裂解制乙烯、丙烯的研究，由于页岩油的石蜡基性质，故裂解取得较高的烯烃收率。

近年来，由于种种原因，抚顺等页岩油未经加工，作为燃料油出售了。

10.2.2.　美国绿河页岩油加工

美国对绿河页岩油进行过大量研究，主要是先采用加氢处理，进行脱砷、脱氮、脱硫等，改质成为合成原油，其性质与一般天然原油已相仿，然后可在加工天然石油的炼厂按常规的炼油加工工艺加工成各种油品[77～80]。

美国还开展了从页岩油制取铺路沥青的试验[81]、页岩油裂解制取烯烃的研究[71,82]，并有人建议从页岩油制取精细化工产品[83]。

10.2.3.　爱沙尼亚页岩油加工

爱沙尼亚页岩油和俄罗斯彼得格勒地区生产的页岩油含有 50%的含氧化合物，其中酚类、二元酚类达 20%，因此页岩油主要用于生产化工产品，共计 50～60 种[84]。

来自页岩干馏炉的油气经冷凝后，生成的页岩油经

水洗，将可溶于水的轻质酚抽提出来，成为含酚水。水洗后的页岩油去蒸馏，分割成不同馏分：150～210℃的汽油馏分用于生产溶剂油；160～250℃的轻柴油馏分用于生产玛琋脂、粘合剂和防风沙剂；230～320℃的中油馏分及320～360℃的重油馏分用于生产浸枕木油和杀虫剂等；大于360℃的常压渣油馏分用于生产玛琋脂、橡胶再生软化剂和燃料油。含酚水进行脱酚，酚再蒸馏成不同馏分，用于生产缓蚀剂、酚醛树脂、间苯二酚、环氧树脂、鞣革剂等高产值化工产品[17,85]。

11. 油页岩燃烧产汽发电

油页岩燃烧产汽发电有两种形式：一为粉末页岩的悬浮燃烧，另一为颗粒页岩的沸腾燃烧。

11.1. 粉末页岩悬浮燃烧

爱沙尼亚的 Кукерсит 油页岩属富矿，发热值达8000～9000kJ/kg，粉末页岩悬浮式喷粉燃烧时能在炉膛中形成稳定的火焰，故适宜在类似的煤粉锅炉中燃烧。爱沙尼亚有两座大型粉末页岩电站：波罗的海电站和爱沙尼亚电站，每座电站的总能力为1.6GW。生产操作基本正常，热效率达91%，发电成本在当地较用其他燃料的电站成本要低[86～87]。但由于爱沙尼亚页岩电站的飞灰中含有较多的氯化钙、硫酸钙等易使炉管腐蚀，故电站维修费用高。此外，烟气中粉尘较多，导致环境污染[88]。

中国黄县油页岩发热量亦较高（8000～10000kJ/kg左右），在35t/h悬浮式锅炉中喷粉燃烧，可以稳定着火，并接近完全燃烧，运转操作正常，对流受热面上浮灰不多，无明显磨损，锅炉热效率达83%～85%[6]。

中国茂名亦曾对茂名粉末页岩进行35t/h的悬浮锅炉燃烧试验，由于茂名油页岩热值低（4000kJ/kg左右），单独燃烧时，容易灭火，需喷油助燃，助燃油用量为燃烧总热量的12%～16%[6]。

11.2. 颗粒页岩沸腾燃烧

沸腾燃烧时由于沸腾床内持留着高温的固体，其热容量大，易使燃烧稳定和安全，故此种燃烧方式既能处理高热值的煤，也适用于低热值的油页岩，如抚顺和茂名油页岩。沸腾燃烧的另一个优点是可向床层中加入脱硫剂，例如石灰等，以使其与含硫的固体燃料燃烧时所放出的二氧化硫反应生成硫酸钙等，从而降低烟气中二氧化硫的含量，达到环境保护的要求。故近年来煤的沸腾燃烧锅炉发展很快，为了使得燃烧完全，还将沸腾床中带出的飞灰小颗粒经旋风分离器等设施将其返回床层，从而发展了循环沸腾燃烧锅炉。此外，也发展了加压沸腾燃烧锅炉，以提高燃烧效率。

德国 Dotternhausen 水泥厂首先开发了颗粒页岩沸腾燃烧的工艺，应用0～7mm颗粒油页岩（热值约3700kJ/kg），在高约1m的沸腾床中燃烧，页岩颗粒在沸腾锅炉中逗留的时间约15min，床温810℃，燃烧产生的蒸汽去发电，满足了该水泥厂用电的需要，燃烧产生的页岩灰直接去制造水泥，形成了油页岩的发电和水泥的综合利用[86,89]。

中国抚顺和茂名亦发展了颗粒油页岩的沸腾燃烧工艺，在35t/h锅炉中取得了良好效果[90]。

芬兰奥斯龙（Ahlstrom）公司开发了颗粒油页岩循环沸腾燃烧工艺[91]，在中试装置中进行了美国绿河油页岩、约旦油页岩和以色列油页岩的试验，并在以色列50t/h的工业锅炉装置（4.3MPa，480℃）中进行了以色列油页岩的运转，又在芬兰100t/h的循环沸腾燃烧锅炉（8.5MPa，525℃）中作了爱沙尼亚油页岩的试运。

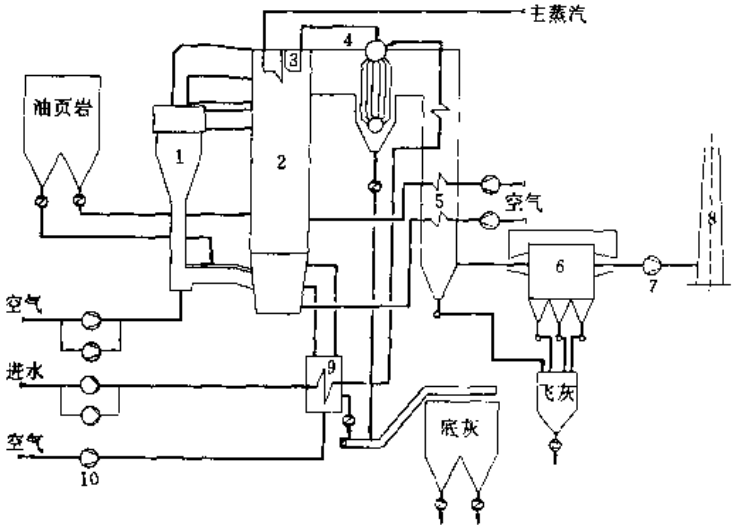


图8 Pama循环沸腾燃烧装置流程

1—旋分器；2—燃烧室；3—过热器；4—汽鼓；5—空气加热器；6—袋滤器；7—抽风机；8—烟囱；9—灰冷器；10—风扇

以色列油页岩的低位热值约 3100kJ/kg，小于 6mm 的颗粒油页岩在 50t/h 的循环沸腾锅炉中燃烧，燃烧效率 99.5%，锅炉效率 83.7%，炉膛温度 800℃，蒸汽温度 480℃，压力 4.3MPa；烟气中 CO 150cm³/m³（标准状况），SO_2 1～2cm³/m³，NO_x 70cm³/m³，粉尘 37mg/m³（标准状况）。每产生 1t 蒸汽需用油页岩 1.1t。以色列 Pama 公司循环沸腾燃烧装置流程见图 8。

12. 页岩灰的利用

油页岩不论用以干馏炼油或燃烧产汽发电，都会产生大量的页岩灰，约占页岩的 70%之多，因此页岩灰的合理利用十分重要。爱沙尼亚油页岩等属泥灰质页岩，所含矿物质组成中氧化钙、氧化镁含量较高，氧化硅、氧化铝含量较低，造岩矿物主要为碳酸盐。爱沙尼亚页岩电站的页岩飞灰，是一种既有水硬性又有气硬性的胶凝材料[86,92]。中国抚顺、茂名两地的油页岩均为粘土质页岩，所含矿物质组成中氧化硅、氧化铝含量较高，而氧化钙、氧化镁含量很低，造岩矿物为粘土类硅铝酸盐矿物，属于火山灰矿物质。这两大类页岩燃烧后生成的页岩灰组成虽不相同，但都可以制取水泥等建筑材料，只是配方有所不同。抚顺页岩灰大量用于充填煤矿矿井；茂名页岩灰则大量用于植被，植树造林。

12.1. 页岩灰制水泥

从发生式干馏炉出来的页岩灰，还含有少量残留的固定碳，可作为制取水泥的生料，有助于熟料的烧成，并节约了热能。茂名利用干馏炉页岩灰，配以石灰石、河沙、铁粉等作为生料，经磨细、烧成等工序制得硅酸盐水泥熟料[6]。此外干馏后的页岩灰可在 800～900℃温度下燃烧，得到活性火山灰质混合料，与水泥熟料相混合生产水泥。沸腾炉出来的页岩灰也可作为混合料，混合料的掺入量为 20%～50%[93～98]。

爱沙尼亚电站的页岩灰含有较大量的氧化钙，可制取水泥[17,86]。其电站灰有 3 种，最粗的大于 30μm，来自旋风分离器；中等和最细的分别为 15～30μm 和小于 15μm，来自电气除尘器。以最细的作为水泥混合材，质量最好，灰作为混合材的用量为 15%～30%，熟料则为 85%～70%，可制成 600～700 标号的水泥。按此比例制成的水泥，其强度比不掺页岩灰的强度增加了，耐寒度也增为 1.5～2 倍。爱沙尼亚页岩灰水泥用于各种建筑，包括塔林市的电视塔[99～102]。

12.2. 页岩灰制砌块

茂名页岩沸腾炉灰加上生石灰、硅酸盐水泥熟料、石膏等，混合磨粉制成具有水硬性的胶凝料；以茂名页岩干馏炉灰的再烧灰渣为骨料，将骨料和胶凝料加水按一定比例混合，搅拌成型，硬化，蒸汽养护制成页岩灰渣空心小砌块，用作墙体材料，效果良好[103]。爱沙尼亚也用沸腾炉页岩灰制造轻质砖。

12.3. 页岩灰制砖

抚顺页岩灰用作生产制砖原料，配料比为：煤矸石 20%，粉煤灰 15%，绿页岩 40%～45%，页岩灰 25%～30%。烧结后生成的页岩砖的容重 1400kg/m³，较普通粘土砖轻 20%，抗压强度 7.5～10.0MPa[6]。

12.4. 页岩灰试制陶粒

由粘土、油页岩、绿色页岩、页岩灰、粉煤灰等在 1050～1250℃高温下烧结或烧胀而制得陶粒，是一种轻质、高强度、多功能的新型建筑材料。茂名页岩灰陶粒的容重为 0.47～0.81g/cm³，强度 2.0MPa[103]。

13. 环境保护

页岩油生产过程所排出的污水、油泥、气体、灰渣等会造成环境污染，必须加以治理。

13.1. 污水处理

抚顺和茂名页岩油生产过程中，由于采用了冷却水直接冷凝冷却干馏炉出口油气的方法，水受污染且用量很大，据调查，每生产 1t 页岩油需消耗 9t 新鲜水，外排污水 5t。污水中有大量油类、酚类与吡啶类化合物，以及硫化物、氰化物、并有粉尘等。页岩油厂的污水比一般炼油厂污水所含杂质要多，化学耗氧量也高[104]。因此将页岩油厂污水净化至符合排放标准，较为复杂。

茂名开发了页岩油厂污水处理工艺[105]：污水先至沉降罐，停留 150～200h，减少含油量和悬浮物；再去截油絮凝池，降低含油、含酚量；又去空气浮选池，减少含油量、含酚量、悬浮物及化学耗氧量；再去生物处理塔，使化学耗氧量、生物耗氧量、含油量、含酚量大大降低，从而使处理后的水达到排放标准。

13.2. 油泥处理

油页岩干馏炉出口的油气夹有大量的页岩粉尘，在冷凝过程中产生一种含油、水、粉尘的胶泥状物，称为油泥。油泥收集在沉淀罐中，输往干化池。油泥的数量约为页岩油产量的 2%。抚顺曾对油泥用离心分离干化的方法，使油泥含水量降至 10%以下，送入干馏炉进行回炼[6]。

13.3. 页岩灰渣处理

页岩干馏或燃烧后的灰渣，虽然可作水泥等建筑材料，但常常有大量剩余，通常都排放至舍弃场地。抚顺、茂名和爱沙尼亚都在排灰场上加以植被绿化，以保持土地的整洁和环境的良好，甚至试种经济作物，获得

效益。

13.4. 烟气处理

爱沙尼亚电站，粉末页岩在锅炉中悬浮式燃烧，烟气虽经电气除尘、袋滤器过滤，仍含有相当粉尘，污染大气。抚顺、茂名沸腾燃烧页岩，烟气中也含有粉尘，都有待改进，例如增加高效旋风分离器等。

14. 经济概况

除了环境保护外，当前经济问题也是影响油页岩工业发展的大问题。作为制取液体燃料的一种能源资源，由于油页岩炼油的投资大，油页岩含油率一般都不高，加上页岩灰制建材及页岩油化工利用不够完善，故页岩油生产成本高，在经济上较难与天然石油相竞争，限制了页岩油工业的发展。作为电站锅炉的燃料，由于油页岩比煤的发热值要低几倍，同样出力的锅炉容量要大，以单位热量计的燃料运输量及运输费用也大，故页岩电站只宜建在离页岩产地不远处且当地煤价电价都较贵的地方，才可能是经济的。

14.1. 投资费用

美国于80年代估计建设一座年产2.5Mt页岩油厂需投资17亿美元，建立起年产50Mt页岩油工业总计需投资350亿美元[106]。抚顺于80年代中期建设一座小型页岩油厂，年加工2Mt油页岩，年产60kt页岩油，投资需1亿多元人民币。

14.2. 生产成本

美国估计，页岩油的售价能达到220美元/t时才能使页岩油工业得到生存[106,107]，显然这种售价高于天然石油的售价。因此，在美国，页岩油的生产被认为是不经济的。

中国抚顺和茂名油页岩系露天开采，特别是在抚顺、油页岩是露天采煤时的副产品，故开采费用较低，且劳动力也较便宜。在茂名，油页岩开采成本构成为：材料19.1%，工资14.1%，折旧23.3%，检修12.2%，电费16.3%，其他16.0%。生产1t油页岩耗电4.6kW·h。

抚顺和茂名页岩油生产的原料、能量消耗和生产费用见表13、表14[6]。

表13和表14所指页岩油生产的消耗和费用，包括油页岩的破碎、筛分、干馏及干馏产物冷凝回收等工艺的消耗和费用。由表可知，页岩油生产费用中，原料油页岩开采费用约占50%，能耗约占20%。还应指出的是，茂名页岩油的生产费用为抚顺页岩油的两倍，这主要由于抚顺油页岩是露天采煤时的副产，价格较低，而茂名则只产油页岩，其开采成本较抚顺为高，且由于茂名油页岩矿床埋藏有一倾角，故越开采越深，费用亦越高。抚顺页岩油的生产成本则低于国际天然石油市场价格。

表13 页岩油生产的原料和能量消耗

（生产1t页岩油）

消耗	油页岩 t	新鲜水 t	电 kW·h	蒸汽 t	能耗 MJ
抚顺	29.5	9.0	171	3.0	10000
茂名	35.5	43.0	717	0.15	10400

表14 页岩油生产费用构成，%

项目	抚顺		茂名	
油页岩	58.49		49.4	
材料	5.75		2.3	
工资	3.06		2.9	
水	0.34		0.6	
电	3.94	17.81	21.1	22.0
汽	13.53		0.3	
折旧	5.38		9.3	
修理	4.31		3.9	
管理	5.20		10.2	
合计	100.00		100.0	

爱沙尼亚开采的油页岩主要用于电站锅炉，其发电成本低于用其他燃料的电站。页岩发电的成本构成：燃料页岩57.8%，材料3.8%，工资6.7%，检修24.3%，其他7.4%。

爱沙尼亚开采的油页岩约有20%用于干馏炼油，进一步加工生产化工产品，包括浸枕木油、橡胶软化剂、固沙沥青、燃料油、型砂粘结剂、油焦、酚类、酚醛树脂等。其产值较高，扣去加工成本，约可得40%的利润。

可以认为，块状油页岩用于干馏炼油、颗粒和粉末油页岩用于燃烧产汽发电，在技术上是成熟的。但是在经济上是否合算，则取决于当地的条件，如油页岩矿的埋藏深度，影响开采费用；又如油页岩的含油率和热值、页岩灰的合理利用等，都影响投资和生产成本。预计在相当长的时期内，油页岩只能作为一种地区性的或潜在的能源来对待。

15. 油页岩工业和科技的发展

早在800年前，中国抚顺地区就用油页岩作为制造陶器的燃料。但世界上将油页岩用于干馏的工业方法制取页岩油则始于19世纪上半叶的法国、英国、德国、西班牙等西欧国家。页岩油的生产几经波折，至今仅爱沙尼亚、俄罗斯和中国3个国家仍拥有页岩油的工业生产。在爱沙尼亚，还有大规模的油页岩悬浮燃烧电站；在德国和以色列有小规模的油页岩沸腾燃烧电站；美国则做了大量的有关油页岩的基础研究、干馏工艺研究和多种炉型

的工业试验，并进行了页岩油的试生产[108]；澳大利亚进行了油页岩有关基础和工艺研究；巴西开发了块状油页岩干馏工业炉[109,110]；加拿大开展了干馏新炉型研究；日本没有油页岩资源，也开展了干馏新炉型中型试验[111,112]。

近年来，中国、美国、爱沙尼亚等出版了不少油页岩专著[4,6,7,21,81,86,113]，联合国、中国、美国等还召开了多次油页岩国际学术会议[56,114,115]，爱沙尼亚科学院出版国际性的"油页岩"期刊，这些都对油页岩工作的开展和交流起了促进作用。

15.1. 中国油页岩工业和科技

中国页岩油的生产已有半个多世纪的历史。日本侵略中国的期间，为了战争的需要，曾在中国抚顺经营页岩油工厂。在20年代，吸收爱沙尼亚炉型的经验，采用了干馏与气化燃烧相联合的抚顺式干馏炉，开始了页岩油的生产。1930～1945年间，在抚顺建成了200台炉，页岩油年产量最高达250kt。1949年以后，逐步恢复和新建了抚顺式炉，至50年代末共计266台，还改建了页岩油加工装置，包括加氢等装置，生产汽油、煤油、柴油、石蜡和润滑油。在吉林桦甸曾建成内外并热式干馏炉，在广东茂名建成了页岩油生产基地。1959年抚顺页岩油年产量600kt以上，是历史上最高的。1960年以后，由于大庆油田的发现，中国天然石油的产量猛增，也由于页岩油生产的成本相对较高，因而影响了页岩油工业的发展。70年代，抚顺和茂名页岩油年产量降至300kt，但还开展了一些研究试验工作。茂名进行了粉末页岩沸腾燃烧等试验，并利用页岩灰制水泥等。在此期间，山东黄县发现了油页岩与褐煤共生矿，建设了小规模的龙口电厂，采用悬浮式混烧油页岩与褐煤。80年代，中国对抚顺和茂名页岩油生产基地进行技术改造，开展油页岩的综合利用，包括粉末页岩沸腾燃烧35t/h锅炉产汽发电，以及页岩灰制水泥建材等，并注意搞好"三废"治理，国家并采取扶植政策，在页岩油生产完成国家计划指标后，超产部分可按市场价格销售。80年代以来，中国恢复了油页岩的应用基础研究，包括油母的组成结构、油页岩热解和燃烧动力学、块状油页岩干馏过程的模型研究等。进入90年代，在市场经济的条件下，中国只在抚顺露天矿存在年产60kt的页岩油厂，并在抚顺和茂名还有小规模的颗粒油页岩沸腾燃烧产汽发电装置。

15.2. 爱沙尼亚和俄罗斯油页岩工业和科技

爱沙尼亚于20世纪20年代建成第一座油页岩干馏厂，应用爱沙尼亚发生式干馏炉，对波罗的海沿岸的油页岩进行干馏气化。到1940年，发展到年产170kt页岩油。页岩油主要用于生产化工产品，包括酚类、二元酚类等，也生产燃料油。在此期间，爱沙尼亚也将油页岩用作电站锅炉的燃料和制取水泥。1955年爱沙尼亚油页岩开采量为5.4Mt，其中55%用于干馏，21%用于电站。70年代，油页岩开采量进一步扩大，增产的油页岩主要用于电站。到80年代后期，爱沙尼亚每年开采油页岩20～30Mt，其中用于电站锅炉燃料每年约70%，计有两座大型油页岩电站"波罗的海电站"和"爱沙尼亚电站"，每座电站的能力为6.4GW。所有锅炉类似煤粉锅炉，是悬浮燃烧式。页岩电站的页岩灰每年约有7Mt用于生产水泥等建筑材料，以及作为酸性土壤的改良剂。爱沙尼亚电站还建有两台日处理3000t的颗粒油页岩固体热载体干馏工业试验装置（Galoter Process），已基本上掌握了操作。

爱沙尼亚有两座油页岩炼油厂：科赫特拉-雅尔佛市"油页岩化学"联合企业和"基维利"油页岩化学厂。80年代末页岩用于炼油约5Mt/a。历年来爱沙尼亚式干馏炉进行了多次改造，包括炉型结构的改进和处理量的扩大，建成了两座1000t/d油页岩干馏炉，采用薄层干馏，气燃供热，达到了较好效果。近年来，还在建设日处理1500t的油页岩干馏炉。两座工厂主要将页岩油生产化工产品，诸如浸枕木油、玛瑞脂、橡胶软化剂，防锈剂、型砂粘结剂、胶结剂、鞣革剂、防蚀剂、防腐剂、酚醛树脂、环氧树脂、沥青等数十种产品[86]。

爱沙尼亚有一个油页岩研究所，开展油页岩组成性质和加工工艺研究，以及页岩油的化工利用试验，已有数十年历史。爱沙尼亚科学院亦开展油页岩组成性质研究，塔林工业大学建筑材料研究室开展页岩灰制取水泥等建筑材料研究，取得良好的效果[92]。

俄罗斯彼得堡地区页岩城的油页岩加工厂每年加工油页岩1.5Mt，生产页岩油200kt，共有36台日处理200t油页岩的干馏炉，大都是气体横流式干馏炉。

参考文献

[1] Duncan, D. C., Swanson, V. E., *U. S. Geol. Surv. Circ.*, (52), 7～9(1965).

[2] Department of Economic and Social Affairs of United Nations, "Utilization of Oil Shale, Progress and Prospects", pp. 1～10, UN Publication, New York, 1967.

[3] Alfredson, P. G., "Review of Oil Shale Research in Australia", in Gary, G. (ed.), "18th Oil Shale Symposium Proceedings", pp. 162～175, Sponsored by Colorado School of Mines, Golden, Colorado, 1985.

[4] Череповский, В. Ф., "Месторождения Горючих Сланцев Мира", стр. 119～181, Наука, Москва, 1988.

[5] Hamarneh, Y. M., "Oil Shale Deposits in Jordan", in "Symposium on Characterization and Chemistry of Oil Shales", pp. 41～50, Div. of Fuel Chemistry, American Chemical Society, St. Louis, April, 1984.

[6] 侯祥麟主编，《中国页岩油工业》，1～5页，23～26页，35页，262页，270页，石油工业出版社，北京，1984年。

[7] Cane, R. F., "The Origin and Formation of Oil Shale", in Yen, T. F., Chilingarian, G. V. (eds.), "Oil Shale", chapter 3, pp. 40～51, Elsevier, Amsterdam, 1976.

[8] A. Г. 连巴舍夫斯基著，钱家麟、贾宽和译，《可燃性页岩化学加工工学》，8～11页，石油工业出版社，北京，1956年。

[9] 中国科学院北京植物研究所、南京地质古生物研究所中国新生代植物编写组编，《中国植物化石·第三册·中国新生代植物》，163～170页，科学出版社，北京，1978年。

[10] 洪友崇、孙湘君等著，《辽宁抚顺煤田地质及其古生物群研究》，12～30页，科学出版社，北京，1980年。

[11] 孙大鹏，地质评论，**22**(4)，276～288(1964)。

[12] B. P. 蒂索、D. H. 威尔特著，郝石生等译，《石油形成和分布》，155～163页，石油工业出版社，北京，1982年。

[13] 陈国达，地质论评，**16**(2)，109～140(1951)。

[14] 全国地质资料局，地质月刊，**8**，47～48(1959)。

[15] Ma, X. C., Y. S. C., "Geological Types of Oil Shale Deposits in China", in Zhu, Y. J. (ed.), "Proceedings of International Conference on Oil Shale and Shale Oil", pp. 25～28, Chemical Industry Press, Beijing, 1988.

[16] Zhao, L. Y., Wang, T. S., "Feature of Distribution and Suggestion on the Development and Utilization of Oil Shale in China", in Zhu, Y. J. (ed.), "Proceedings of International Conference on Oil Shale and Shale Oil", pp. 29～33, Chemical Industry Press, Beijing, 1988.

[17] Рудина, М. С., Серебрянникова, Н. Л., "Справочник Сланчепереработчика", стр. 20～24, стр. 138～164, Издательство Химия, Ленинград, 1988.

[18] B. 杜朗主编，地质矿产部石油地质中心实验室译，《干酪根-沉积岩中不溶有机质》，24页，214页，石油实验地质编辑部，1988年。

[19] 秦匡宗等，华东石油学院学报，(4)，94～96(1982)。

[20] Robinson, W. E., Cummins, J. J., *J. Chem. Eng. Data*, **5**, 74(1960).

[21] Yen, T. F., "Science and Technology of Oil Shale", chapter 14, pp. 193～201, Ann Arbor, New York, 1977.

[22] Resing, H. A., Garroway, A. N., Hazleff, R. V., *Fuel*, **57**, 450(1978).

[23] Vacelic, D., Juranic, N., Victorovic, D., *Fuel*, **58**, 759 (1979).

[24] Yen, T. F., Chilingarian, G. V., "Oil Shale", pp. 129～147, Elsevier, Amsterdam, 1976.

[25] Robinson, W. E., Dinneen, E., "Constitutional Aspects of Oil Shale Kerogen", in "Proc. 7th World Pet. Congr.", vol. Ⅱ, pp. 669～680, Elsevier, Amsterdam, 1967.

[26] 秦匡宗，燃料化学学报，**14**(1)，1～7(1986)。

[27] Schmidt-Collerus, J. J., Prien, C. H., "Investigation of the Hydrocarbon Structure of Kerogen from Oil Shale of the Green River Formation", *ACS Div. Fuel Chem.*, **19** (2), 100～108(1974).

[28] Барщевский, М. М., Бегмоттин, Э. С., Шапиро, Р. Н., "Справочник по Переработке Горючих Сланцев", стр. 238, Гостоптехиздат, москва, 1963.

[29] Чена, Т. Ф., Чилигарина, Л. В., "Горючие Сланцы", стр. 22～35, Надра, Москва, 1980.

[30] Yang, Q. S. et al., "Investigation of the Structure of Kerogens Based on the Oxidation Products from Multistep Alkaline Permanganate Degradation", in Zhu, Y. J. (ed.), "Proceedings of International Conference on Oil Shale and Shale Oil", pp. 101～109, Chemical Industry Press, Beijing, 1988.

[31] 秦匡宗、郭绍辉等，华东石油学院学报，(2)，71～79 (1982).

[32] Cambell, J. H., *Fuel*, **59**(10), 718～720(1980).

[33] Bjerle, I., *Ind. Eng. Chem., Process Des. Dev.*, **9**(3), 386～389(1970).

[34] Allred, V. D., *Chemical Engineering Progress.*, **62**(8), 55～60(1966).

[35] Braun, R. L., Rothman, A. J., *Fuel*, **54**(4), 129～131 (1975).

[36] 李术元、钱家麟等，燃料化学学报，**15**(2)，118～123 (1987).

[37] 王剑秋、邬立言、钱家麟，"抚顺和茂名油页岩热解生烃动力学的研究"，载于朱亚杰主编，《油页岩科学研究论文集》，120～127页，华东石油学院，山东，1984年。

[38] Wang, J. Q., Qian, J. L., "Kinetic Study on Hydrocarbon Forming Pyrolysis of Fushun and Maoming Oil Shales", in "Symposium on Characterization and Chemistry of Oil Shales", ACS. St. Louis Meeting, pp. 143～147, 1984.

[39] 杨继涛等，"抚顺油页岩热分解过程的热重法研究"，载于朱亚杰主编，《油页岩科学研究论文集》，98～110页，华东石油学院，山东，1984年。

[40] 王廷芬、陆绍信，华东石油学院学报，(3)，118～120 (1981)。

[41] Haddadin, R. A., Tawareh, K. M., *Fuel*, **59**, 539～543 (1980).

[42] Shih, S. M., Sohn, H. Y., *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.*, **19**(3), 420～426(1980).

[43] 王道钰、王德进、钱家麟，华东石油学报，(3)，1～8 (1985)。

[44] 施政文等，石油实验地质，**5**(1)，66～72(1983)。

[45] 李术元、钱家麟等，石油学报(石油加工)，**2**(2)，1～12 (1986)；**2**(3)，1～10(1986)。

[46] Nuttall, H. E., Guo, T. M., "The Pyrolysis Kinetics of Several Key World Oil Shales", Preprints, Div. of Petroleum Chemistry, *ACS*, **28**(1), 269～300(1983).

[47] 杨国华等，石油大学学报，**14**(1)，72～79(1990)。

[48] 杨国华等，石油大学学报，**14**(2)，74～83(1990)。

[49] Johson, W. F. et al., *Colorado School of Mines, Quartly*, (3), 237～272(1975).

[50] Shih, S. M. et al., *Fuel*, **57**, 1199(1978).

[51] Sohn, H. Y. et al., *Fuel*, **60**, 276～279(1981).

[52] Agarwal, P. K. et al., *Fuel*, **63**, 1157(1984).

[53] Blick, A. et al., *J. AIChE*, **31**(10), 1666(1985).

[54] 李术元、钱家麟、王剑秋等，石油学报(石油加工)，**7**(1)，19～29(1991)。

[55] Li, S. Y., Qian, J. L., *Fuel*, **70**(12), 1371～1375(1991).

[56] UN Oil Shale and Tar Sands Panelists, "Final Report of the Technical Panel on Oil Shale and Tar Sands", A/Conf. 100/PC/26, pp. 10～14, Geneva, 1980.

[57] 钱家麟、王剑秋，燃料化学学报，**10**(3)，266～278(1982)。

[58] Meyers, R. A., "Handbook of Energy Technology and Economics", chapter 10, "Oil Shale", pp. 349～395, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1983.

[59] 上海市能源研究会主编，《能源技术手册》，第五章，218～229页，上海科学技术出版社，上海，1989年。

[60] 钱家麟、彭德洪，化工进展，(3)，11～14(1986)。

[61] Allred, V. D., "Oil Shale Processing Technology", p. 67; p. 121, pp. 169～189, The Center for Professional Advancement, New Jersey, 1982.

[62] Wang, X. G., Huang, G. E., "Technical Features of Fushun Type Retort Today", in Zhu, Y. J. (ed.), "Proceedings of International Conference on Oil Shale and Shale Oil", pp. 409～414, Chemical Industry Press, Beijing, 1988.

[63] Lin, Y. H., "Oil Shale Technology in Maoming", in Zhu, Y. J., (ed.), "Proceedings of International Conference on Oil Shale and Shale Oil", pp. 415～423, Chemical Industry Press, Beijing. 1988.

[64] Volkov, E. et al., *Oil Shale*, **12**(2), 139～147(1995).

[65] Baughman, G. L., "Synthetic Fuels Data Handbook", 2nd ed., pp. 85～88, Cameron Engineers, Inc., Denver, Colorado, 1978.

[66] Rammler, R., *Chem-Ing-Tech.*, **53**(2), 96(1981).

[67] Schora, F. C., *Hydrocarbon Process.*, **56**(2), 113(1977).

[68] Schora, F. C., *Hydrocarbon Process.*, **56**(3), 127(1977).

[69] Britton, K., "Advances in Fragmentation for in Situ Bed Production", in Zhu, Y. J. (ed.), "Proceedings of International Conference on Oil Shale and Shale Oil", pp. 424～43), Chemical Industry Press, Beijing, 1988.

[70] Hulsebos, J. et al., "Modified in Situ Technology Combined with Aboveground Retorting and Circulating Fluid Bed Combustors Could Offer A Viable Method to Unload Oil Shale Reserves in the Near Future", in Zhu, Y. J. (ed.), "Proceedings of International Conference on Oil Shale and Shale Oil", pp. 440～447, Chemical Industry Press, Beijing, May, 1988.

[71] Griswold, C. F. et al., *CEP*, (9), 78～80(1979).

[72] 飯別武夫，石油と石油化学，**19**(3)，95(1975).

[73] Ларченко, Л. Н., Агафонов, А. В., Пажетнов, В. Н., Маслова, О. Н., *NTTM*, (8), 65～71(1957).

[74] 胡名一、张子球，石油炼制，(3)，26～32(1957)。

[75] 姜炳南、林励吾、李凤逵、Калечиц, П. В.，石油炼制，(2)，6～10(1958)。

[76] Qian, H. Y., Tian, H. Y., "A New Scheme for Upgrading Fushun Shale Oil", in Zhu, Y. J. (ed.), "Proceedings of International Conference on Oil Shale and Shale Oil", pp. 486～492, Chemical Industry Press, Beijing, 1988.

[77] Knutson, C. F. et al., *The American Association of Petroleum Geologists Bulletin*, **72** (10B), 378～390 (1988).

[78] Frumkin, H. A. et al., *CEP*, (9), 64～72(1979).

[79] Martin, A. T. et al., "Direct Hydrocracking of Shale Oil", in Newman, S. A. (ed.), "Shale Oil Upgrading and Refining", Butterworth Publishers, New York, 1983.

[80] Reeg, C. P. et al., "Unocal Corporation's Commercial Experience in Upgrading Shale Oil to Produce a High Quality Syncrude", in Zhu, Y. J. (ed.), "Proceedings of International Conference on Oil Shale and Shale Oil", pp. 461～469, Chemical Industry Press, Beijing, 1988.

[81] Plancher, H. et al., "Shale Oil Products as Replacements for Petroleum Counterparts in Pavement Applications", in Gary, J. H. (ed.), "13th Oil Shale Symposium Proceedings", pp. 261～268, Sponsored by Colorado School of Mines, Golden, Colorado, 1980.

[82] Yesavage, V. F. et al., *Hydrocarbon processing*, (4), 155～158(1981).

[83] Sinor, J. E., "Potential Production of Speciality Chemicals from Oil Shale in the United States", in Zhu, Y. J. (ed.), "Proceedings of International Conference on Oil Shale and Shale Oils", pp. 159～166, Chemical Industry Press, Beijing, 1988.

[84] Yefimov, V., *Oil Shale*, **11**(3), 268～275(1994).

[85] Боровков, Г. Н., Нефтехимия, (1), 20～22(1986).

[86] Кузнечов, Л. Т., "Горючие Сланцы Мира", стр. 285～293, Недра, Москва, 1975.

[87] Тягунов, Б. Л., Энергетическое Строительство, (4), 28 (1980).

[88] Aunela, L. et al., *Oil Shale*, **12**(2), 165～177(1995).

[89] Рорбах, Р., "Производство Чемента и Использование Горючих Сланцев В Качество Энергетического Поплива", В кн.,: "Доклады на Симпозичме ООН по Разработке и Использованию Запасов Горючих Сланцев", стр. 441～446, Валгус, Таллин, 1970.

[90] Chen, Y. Z., Que, Y. Q., "Fluid-Bed Boiler Burning Particulate Maoming Oil Shale", in Zhu, Y. J. (ed.), "Proceedings of International Conference on Oil Shale and Shale Oil", pp. 527～532, Chemical Industry Press, Beijing, May, 1988.

[91] Horopainen, H., *Oil Shale*, **8**(3), 194～209(1991).

[92] Kikas, W. H. et al., *Cement*, (11), 16～20(1983).

[93] Metha, P. K., *Cement and Concrete Research*, **10**, 545～551(1980).

[94] 田广墅,石油学报,6(3),97～103(1985)。
[95] Tian, G. S. et al., "Multipurpose Use of Shale Ash and Its Paragenetic Mineral in China", in Zhu, Y. J. (ed.), "Proceedings of International Conference on Oil Shale and Shale Oil", pp. 547 ～ 551, Chemical Industry Press, Beijing, 1988.
[96] Han, Z. P. et al., "Properties of Shale Ash (Taken from the Boiling Furnace) Portland Cement", in Zhu, Y. J. (ed.), "Proceedings of International Conference on Oil Shale and Shale Oil", pp. 552～558, Chemical Industry Press, Beijing, 1988.
[97] Tian, G. S. et al., "Investigation on the Portland Pozzolana Cement with More Shale Ash Content", in Zhu, Y. J. (ed.), "Proceedings of International Conference on Oil Shale and Shale Oil", pp. 559～564, Chemical Industry Press, Beijing, 1988.
[98] Wang, Z. M. et al., "Studies on Strength and Workability of High-Strength and Flowing Concrete Utilizing Low Calcium Oil Shale Ash", in Zhu, Y. J. (ed.), "Proceedings of International Conference on Oil Shale and Shale Oil", pp. 565 ～ 572, Chemical Industry Press, Beijing, 1988.
[99] Opik, I., *Oil Shale*, 7(3～4), 333～342(1990).
[100] Кикас, В. Х., Горючие Сланцы, 5(1), 15～27(1988).
[101] Opik, I. P., *Oil Shale*, 6(3), 270～275(1989).
[102] Коган, Л. С., Цемент, (2), 7～13(1960).
[103] 冼至多等,茂名石油加工,(2),60～70(1991)。
[104] Yao, M. C., Xie, D. N., "Identification and Treatability of Organics in the Waste Water from Oil Shale Retorting Units", in Zhu, Y. J. (ed.), "Proceedings of International Conference on Oil Shale and Shale Oil", pp. 593～602, Chemical Industry Press, Beijing, 1988.
[105] Cai, M. C. et al., "Industrial Testing of Retorting Waste Water Treatment in Towered Biological Filtrating Pond", in Zhu, Y. J. (ed.), "Proceedings of International Conference on Oil Shale and Shale Oil", pp. 603～609, Chemical Industry Press, Beijing, 1988.
[106] Sladek, T. A. et al., "A Technology Assessment of Oil Shale Development", in Gary, J. H. (ed.), "13th Oil Shale Symposium Proceedings", pp. 1～25, Colorado School of Mines, Golden, Colorado, 1980.
[107] Hunt, V. D., "Synfuels Handbook", pp. 388～389, Industrial Press, Inc., New York, 1983.
[108] Callaban, K., *Shale Country*, (4), 3(1983).
[109] Moreira, H. B., "O Xisto-UMA Das Opcoes Energeticas Substituiyas Do Petroleo", pp. 1～4, I Congresso Bransileiro, De Petroleo, 1980.
[110] Arthur, C. B. F., *Petro & Quimica*, (9), 111(1982).
[111] Yabushita, T., "Development of Oil Shale Retorting Plant in Japan, Part I: Construction of the Pilot Plant", in Zhu, Y. J. (ed.), "Proceedings of International Conference on Oil Shale and Shale Oil", pp. 392～399, Chemical Industry Press, Beijing, 1988.
[112] Yabushita et al., "Development of Oil Shale Retorting Plant in Japan, Part Ⅱ: Operation of the Pilot Plant", in Zhu, Y. J. (ed.), "Proceedings of International Conference on Oil Shale and Shale Oil", pp. 400～407, Chemical Industry Press, Beijing, 1988.
[113] Russell, P. L., "Oil Shales of the World", p. 480, Pergamon Press, Oxford, 1990.
[114] Zhu, Y. J. (ed.), "Proceedings of International Conference on Oil Shale and Shale Oil", pp. 1～19, Chemical Industry Press, Beijing, 1988.
[115] Gary, J. H. (ed.), "Oil Shale Symposium Proceedings", vols. 1～25, Colorado School of Mines, Golden, Colorado, 1968～1992.

youzhi

油 脂 Oil; Fat

见脂肪和脂油。

you he youhuahewu

铀和铀化合物 Uranium and Uranium Compounds

夏淑身 核工业北京化工冶金研究院

1. 铀 …… 82
1.1. 来源 …… 82
1.1.1. 天然铀 …… 82
1.1.2. 贫化铀 …… 82
1.2. 物理性质 …… 82
1.3. 化学性质 …… 83
1.4. 核性质 …… 84
1.5. 铀资源 …… 85
1.5.1. 铀矿物 …… 86
1.5.2. 铀矿床 …… 86
1.6. 铀的提取 …… 87
1.6.1. 铀矿石选矿 …… 87
1.6.2. 破碎和磨矿 …… 88
1.6.3. 自磨 …… 88
1.6.4. 焙烧 …… 88
1.6.5. 铀矿石浸出 …… 88
1.6.6. 矿浆固液分离 …… 91
1.6.7. 铀的浓缩与纯化 …… 91
1.7. 铀的转化 …… 96
1.7.1. 脱硝还原 …… 96
1.7.2. 四氟化铀的制备 …… 97
1.7.3. 六氟化铀的制备 …… 99
1.7.4. 浓缩 UF_6 再转化 …… 101
1.8. 金属铀的制备 …… 103
1.8.1. 钙还原法 …… 103
1.8.2. 镁还原法 …… 104
1.8.3. 金属铀的直接铸造 …… 104
1.9. 铀-235 的浓缩 …… 104
1.9.1. 气体扩散法 …… 105
1.9.2. 气体离心法 …… 105
1.9.3. 电磁分离法 …… 105
1.9.4. 其他分离方法 …… 106
1.10. 专属同位素分离 …… 106
1.11. 应用 …… 106
1.11.1. 核燃料 …… 106
1.11.2. 生产放射性同位素和超铀元素 …… 107
1.11.3. 铀的其他应用 …… 107
1.12. 分析方法 …… 107
2. 铀化合物 …… 107
2.1. 氢化物 …… 107
2.2. 氧化物 …… 108
2.3. 氟化物 …… 109
2.4. 卤化物 …… 110
2.5. 氮化物 …… 111
2.6. 碳化物 …… 111
2.7. 铀盐及铀酸盐 …… 112
2.7.1. 铀盐 …… 112
2.7.2. 铀酸盐 …… 113
2.8. 合金 …… 113
3. 安全与防护 …… 113
3.1. 化学毒性 …… 113
3.2. 放射性毒性 …… 113
3.3. 自燃 …… 114
3.4. 核临界安全 …… 114
3.4.1. 临界状态与临界质量 …… 114
3.4.2. 核临界控制 …… 114
3.5. 卫生与环境保护 …… 114
参考文献 …… 114
基本参考文献 …… 117

1. 铀

铀 [7440-61-1]，元素符号 U，原子序数 92，原子量 238.03，是锕系元素的一个成员。

铀是在 1789 年由克拉普罗特（Klaproth）从沥青铀矿中发现的[1]，并命名为“乌拉尼特（Uranit）”。此后不久，伯齐利厄斯研究了这种物质，怀疑它不是铀元素。半个多世纪后，1841 年法国化学家佩里果特（Peligot）确证，“乌拉尼特”不是铀元素，而是铀的一种氧化物。佩里果特最先制得金属铀。他描述了铀的某些重要性质，并测定了铀的原子量为 120。1869 年门捷列夫无法接受这一数值。他认为这一位置与铀的性质不符，他将 120 加倍。这样，他在铀和相似元素钨、钼、铬的性质方面得到了良好的周期性。后来，齐默尔曼（Zimmermann）的工作证实了铀的原子量应为 240 左右[2]。

1896 年贝克勒耳（Becquerel）发现放射性，以后居里夫人又在 1902 年发现沥青铀矿石中存在镭。核裂变的发现（1938～1939 年）引起人们对铀和铀化合物的重视。在第二次世界大战期间，作为曼哈顿计划的一部分，美国搜掠铀化学方面的许多新资料。1955 年第一次日内瓦“和平利用原子能国际会议”后，才有可能获得其中的许多资料。

1.1. 来 源

铀广泛分布在地壳和水圈中。地壳中的铀含量约为 4×10^{-6}，比金、银、汞的含量高，与锡大致相等。铀主要含在酸性火成岩中。由于地壳深处硅石数量较少，因此地壳深处较之地壳表面附近铀的分布要少。20km 厚的地壳重量约等于 3.25×10^{19}t。如每克岩石内铀的平均含量为 4μg，则地壳中铀的总量约为 1.3×10^{14}t[3]。

海水中铀的含量为 0.36～2.3μg/L[4]。铀的含量与总盐度成正比。如海洋的容积为 2×10^{9}km³，则海洋中总铀量为 4×10^{9}t，仅占地壳中铀量的 0.003%（重量）。

铀是活性物质的组成部分（称之“生物圈”）。铀可能是原生质的标准组分[5]。曾测定过原生质中铀含量为 1×10^{-4}%～1×10^{-9}%（重量）[6]。铀与海藻的化合对于某些铀矿藏的形成具有一定意义[7]。

宇宙中也存在铀。对陨石的多次分析证明，陨石中含有铀[8,9]，每克约含铀 0.36μg。铁陨石中含铀量要少，平均每克含铀约 90ng。这与铀地球化学分布值相符，地球的铁核几乎不含铀。

1.1.1. 天然铀

自然界中存在的铀叫天然铀。直接从铀矿石中提取出来的金属铀有 3 种同素异形体（α，β，γ）。它们的晶格对确定金属铀的性质具有重要意义。

天然铀是生产浓缩铀的原料，也可用于生产钚。石墨水冷堆和石墨气冷堆用的天然铀燃料是加有少量合金元素的金属铀；重水堆用的天然铀燃料是 UO_2 陶瓷体。

1.1.2. 贫化铀

铀同位素的混合物经分离或在反应堆中“烧过”后，其中^{235}U 的丰度低于它的天然丰度（0.720%），称为贫化铀。气体扩散厂中每生产 1t ^{235}U 产品，在级联尾部产出大约 300t 贫化铀。贫化铀可作核武器的反射层材料，也可作快堆再生区的燃料。

1.2. 物理性质

铀是一种密实、有类似铁的光泽的金属，它比铅重 80%。低温状态的铀（α-铀）稍有韧性，但弹性很小，可视为是半塑性的。中温状态的铀（β-铀）性脆，而高温状态的铀（γ-铀）则其有可塑性。金属铀在高温下可锻造、拉制或冲压，并可进行冷处理。铀的相变温度和焓见表 1。它的密度和晶体结构参数见表 2。

表 1 在 101.3kPa（1atm）下金属铀相变的转变温度和焓

相 变	转变温度，℃	转变焓，J/(g·mol)
α→β	667.8±1.3	2791
β→γ	774.9±1.6	4757
γ→液体	1132.4±0.8	9142

表 2 铀同素异形体的结晶学性质和密度[10]

同素异形体	参考温度 ℃	晶格	晶格常数，nm	晶胞原子数	密度（计算值）g/cm³
α	298	斜方	$a=0.28537$ $b=0.58695$ $c=0.49548$	4	19.07
β	720	正方	$a=1.0763\pm0.0005$ $c=0.5652\pm0.0005$	30	18.11
γ	805	体心立方	$a=0.3524\pm0.0002$	2	18.06

金属铀的热力学性质已十分精确地测得，并已在国际原子能机构（IAEA）现行出版物中被确认[11]。

α-铀各晶轴的线性热膨胀系数见表 3。铀的热导率如下[12]：

温度，K	309	373	473	573	673
热导率，W/(cm·K)	0.251	0.263	0.297	0.314	0.326

铀的电阻率为 29μΩ·cm[13]。

铀的顺磁性很弱[14～18]。20℃时，磁化率为 $X=1.740\times10^{-5}$A/g；350℃时，$X=1.804\times10^{-5}$A/g（A=10emu）[17]。铀的纯度严重影响它的温差电势，可由 50K 时的 2μV/K 增加到 α→β 转变温度时的 18μV/K，在研

表3　沿晶轴线膨胀系数[12]

温度区间	线膨胀系数，×10/℃		
℃	a_0 轴	b_0 轴	c_0 轴
25～125	+21.7	−1.5	+23.2
25～325	+26.5	−2.4	+23.9
25～650	+36.7	−9.3	+34.2

究电动势与温度关系曲线时，发现在 $\alpha\rightarrow\beta$ 和 $\beta\rightarrow\gamma$ 的转变温度附近有间断[19]。

参考文献[20～22]详细研究了铀的光谱学性质。在最新的研究中，曾对3万余条电弧火花发射光谱做了测定，并已编录[23]。在曼哈顿计划时期也曾对低温荧光和吸收光谱做过测定[24～26]。

1.3.　化学性质

(1) 电子层结构　铀处在元素周期表中锕系元素的第四个位置上，其电子排布式为：$1s^22s^22p^63s^23p^63d^{10}4s^24p^64d^{10}4f^{14}5s^25p^65d^{10}5f^36s^26p^66d^17s^2$。因此，铀原子的第1～4能级的电子轨道是全充满的。在第5能级，只有 s、p 和 d 轨道是充满的，而 f 轨道有3个电子。$6s$、$6p$ 和 $7s$ 轨道是充满的，而 $6d$ 轨道是1个电子。这些电子逐一解离就形成铀的多氧化态。失去全部电子的 U^{6+}，具有氡的电子层结构。

(2) 金属活性　铀是反应能力很强的元素，它易与所有非金属反应，反应需要的温度随粒度的不同而不同。如块状金属铀与下述元素反应所需温度：硫高于250℃，氮高于400℃，碳高于1250℃；而粉末状铀所需温度相应低得多。此外，铀能与汞、锡、铜、铅、铝、铋、铁、镍、锰、钴、锌和铍形成一些金属间的化合物。

铀与氧或一些氧化性气体的反应很有意义。高度粉碎的铀极易自燃；在室温空气中，有时甚至在水中，都能自燃。必须注意，在制造合金时，将其他金属粉末与铀粉末混合，也可能引起自燃，甚至有可能在空气中爆炸。

块状金属铀暴露在空气中时，表面失去银白色光泽而被氧化层覆盖；在室温或略高于室温下，该氧化层能有效地防止铀的进一步氧化。铀在空气中加热即燃烧，开始燃烧的温度取决于铀颗粒的大小；块状金属铀在700℃时开始缓慢而持续燃烧，形成铀的氧化物。在400～650℃温度范围内，金属铀也能被二氧化碳氧化[27]。

铀甚至在室温下也易被水氧化，反应受氧抑制。贝克等人研究了35～100℃之间铀被水蒸气氧化的动力学[28]：

$$U+2H_2O\ (g)\longrightarrow UO_2+2H_2$$

上述反应速度与铀的表面积及水的蒸气压成线性关系，而与氢的压力无关。氢与铀又反应生成氢化铀(UH_3)，其中一部分被水进一步氧化：

$$UH_3+2H_2O\longrightarrow UO_2+\frac{7}{2}H_2$$

其余部分则被生成的二氧化铀所保护[28]。

块状金属铀和稀的无机酸，如硫酸或磷酸仅能缓慢反应。铀在酸中的溶解有些反常，因为它与其他金属不同，其溶解速率随酸度增加反而下降。氢离子能抑制铀的溶解[29]。铀在热而稀的硝酸或硫酸中，特别是当存在可溶氧化剂时，溶解最好。铀与盐酸的反应特别有意义。

氧化性的酸可快速溶解铀。用硝酸溶解反应具有特殊重要的意义，因为常用它来溶解反应堆用过的乏燃料，以进行后处理。反应的化学计量随酸浓度的不同而不同，在13mol/L HNO_3 中反应为：

$$U+\frac{11}{2}HNO_3\longrightarrow UO_2(NO_3)_2+\frac{9}{4}NO_2+\frac{5}{4}NO+\frac{11}{4}H_2O$$

而在8mol/L HNO_3 中反应则为：

$$U+4HNO_3\longrightarrow UO_2(NO_3)_2+2NO+2H_2O$$

铀对碱性溶液是惰性的，在有氧化剂存在时，能使铀溶解。

(3) 水溶液化学　铀的水溶液化学是十分复杂的，因为迄今已发现铀在水溶液中有4种氧化态：U(Ⅲ)、U(Ⅳ)、U(Ⅴ)、U(Ⅵ)。以离子形式存在于水溶液的铀的各种氧化态，比铀在固体化合物中的行为远为复杂。它们在溶液中的氧化-还原反应、水解作用、络合反应等在铀的湿法加工过程中具有十分重要的意义。

三价铀的卤化物溶于水即可制得 U^{3+} 离子的溶液。这种离子的还原性十分强，甚至能将水还原生成氢气而逸出：

$$2U^{3+}+2H_2O\longrightarrow 2U^{4+}+H_2\uparrow+2OH^-$$

这一反应在酸性溶液中进行得相当慢，这是因为溶液中所含少量氧或其他氧化剂已将 U^{3+} 氧化。

四价铀离子的溶液，一是将四氯化铀溶于水；二是将铀酰盐溶液用汞齐等还原剂或电解还原的方法制得。UCl_4 水溶液为空气中的氧所氧化，反应按下式缓慢进行：

$$2U^{4+}+2H_2O+O_2\longrightarrow 2UO_2^{2+}+4H^+$$

氧化速度受反应物水解产物的浓度，特别是受 $U(OH)^{3+}$ 离子浓度所控制。当添加少量 Cu^{2+} 或 Fe^{3+} 离子时，氧化速度显著加快。在60～80℃下或加入氧化剂，溶液中 U^{4+} 很容易被氧化。

五价铀以 UO_2^+ 形式存在，可在高氯酸中用铀酰溶液与甲醇进行光致还原制取。UO_2^+ 只在pH=2～4的范围内稳定，酸度增加，它就发生歧化反应：

$$2UO_2^+ + 4H_3O^+ \rightleftharpoons UO_2^{2+} + U^{4+} + 6H_2O$$

歧化反应是 UO_2^+ 氧化-还原的特征。

6价铀是铀的最高氧化态。由于电荷很高，在水溶液中是不稳定的，只有形成 UO_2^{2+} 离子才稳定。六价铀不仅以铀酰离子的形式存在于水溶液中，也存在于硝酸铀酰、铀酸盐以及六价氧化物等固体中。

铀的各种氧化态在溶液中的氧化还原反应以U（Ⅵ）/U（Ⅳ）的氧化和还原转化最有实践意义，尤以四价铀的氧化更为突出。结合铀的提取、精制等工艺实践，人们对氧化-还原体系的热力学已经进行了许多研究，其中电位-pH图在铀浸取过程中的应用就具有指导意义。通过溶液中硫酸铀酰及碳酸铀酰等络合离子的形成，使铀得以从矿石中浸取并与杂质分离；在离子交换与溶剂萃取操作中，也是通过铀的多种有机络合物的形成使铀达到分离与纯化。

在高温化学过程，如四氟化铀金属热还原为金属铀、融盐电解或其他高温体系操作中，铀的3价和4价态占有主导地位；4价铀的化合物，如 UO_2 和 UF_4 起着重要作用。

有关铀的化学性质和物理化学性质的近期报道，可见参考文献［30～33］。

1.4. 核性质

铀是主要的核燃料，因而对其核性质研究十分必要。天然铀是3种同位素 ^{238}U、^{235}U、^{234}U 的混合物。这3种同位素在天然铀中的相对丰度见表4。由质谱及放射性衰变的数据计算了天然铀的原子量，曾几经修订，目前国际公认值为 238.0289±0.0001。

表4 天然铀中同位素的相对丰度[34]

质量数	丰度，%（原子）	
	范围	最佳值
234	0.0050～0.0059	0.005±0.001
235	0.7198～0.7202	0.720±0.001
238	99.2739～99.2752	99.275±0.002

^{238}U（即UI）是天然铀4n+2放射系的母体，是天然铀中丰度最大的同位素。在慢中子作用下，不发生裂变。但可发生如下核反应：

$$^{238}_{92}U + ^{1}_{0}n \longrightarrow ^{239}_{92}U$$

所产生的 $^{239}_{92}U$ 很不稳定，经两次 β^- 衰变而生成 $^{239}_{94}Pu$：

$$^{239}_{92}U \xrightarrow{\beta^-} ^{239}_{93}Np \xrightarrow{\beta^-} ^{239}_{94}Pu$$

$^{239}_{94}Pu$ 能为慢中子所裂变，因此，它也是一种核燃料。$^{238}_{92}U$ 能自发裂变，其自发裂变的半衰期为 $(9.86\pm0.3)\times10^{15}$ 年。

^{235}U 即锕铀（AcU），是天然锕4n+3放射系的母体。^{235}U 量虽少，但意义重大。它吸收慢中子后即发生裂变，

表5 铀同位素[35]

同位素	CAS登录号	半衰期	衰变方式	来源
^{226}U	[36840-44-5]	0.5s	α(7.43MeV)	$^{232}Th(\alpha,10n)$
^{227}U	[25724-70-3]	1.1min	α(6.87MeV)	$^{232}Th(\alpha,9n)$ $^{231}Pa(p,5n)$
^{228}U	[35788-49-9]	9.1min	α(≥95%，6.685MeV)，Ec(≤5%)	$^{232}Th(\alpha,8n)$
^{229}U	[36840-46-7]	58min	Ec① (80%)，α (20%，6.360，6.332，6.297，6.260，6.223MeV)	$^{232}Th(\alpha,7n)$
^{230}U	[15743-51-8]	20.8d	α(5.8885，5.8177，5.6672，5.6626，5.586，5.544MeV)	$^{231}Pa(d,3n)$
^{231}U	[15700-08-0]	4.2d	Ec(≥99%)，α(0.0055%)	$^{230}Th(\alpha,3n)$
^{232}U	[14158-29-3]	71.7a	α(5.32030，5.26354MeV)	^{232}Pa 衰变
^{233}U	[13968-55-3]	1.5911×10^5a	α(4.8242，4.783，4.717，4.655，4.582，4.489MeV)	^{233}Pa 衰变
^{234}U(UⅡ)	[13966-29-5]	2.446×10^5a	α(4.7758，4.7237MeV)	天然
^{235}U(AcU)	[15117-96-1]	7.038×10^8a	α(4.598，4.558，4.503，4.446，4.417，4.398，4.367，4.345MeV)	天然
^{235m}U②		24.68min	内跃迁	^{239}Pu 衰变
^{236}U	[13982-70-2]	2.3415×10^7a	α(4.494，4.445，4.331MeV)	$^{235}U(n,\gamma)$
^{237}U	[14269-75-1]	6.752d	β^-(0.245，0.09MeV)	$^{236}U(n,\gamma)$
^{238}U(UI)	[24678-82-8]	4.4683×10^9a	α(4.197，4.148MeV)	$^{238}U(n,2n)$天然
^{239}U	[13982-01-9]	23.54min	β^-(1.29，1.21MeV)	$^{238}U(n,\gamma)$
^{240}U	[15687-53-3]	14.1h	β^- (0.326MeV)	$^{239}U(n,\gamma)$

① Ec表示电子俘获。

② m表示亚稳异构体。

表 6　各大陆铀资源分布，kt[105]

国　家	可靠储量		估增储量		国　家	可靠储量		估增储量	
	80美元/kg U	130美元/kg U	80美元/kg U	130美元/kg U		80美元/kg U	130美元/kg U	80美元/kg U	130美元/kg U
北美	752	976	1145	1904	法国	39.6	55.3	26.2	46.2
美国	331	708	773	1158	西班牙	9.6	9.8	8.5	8.5
加拿大	215	235	370	728	葡萄牙	6.7	8.2	2.5	2.5
墨西哥	6	6	2.4	2.4	南斯拉夫	4.5	6.5	5	20.5
非洲	609	776	139	263	英国	0	0	0	7.4
南非	247	391	54	139	联邦德国	4	4.5	7	7.5
尼日尔	160	160	53	53	意大利	0	1.2	0	2
纳米比亚	117	133	30	53	奥地利	1.8	1.8	0	0
阿尔及利亚	28	28	0	5.5	亚洲	40	46	1	24
加蓬	37	37	0	0	印度	29.8	29.8	0.9	23.7
中非	18	18	0	0	日本	7.7	7.7	0	0
扎伊尔	1.8	1.8	1.7	1.7	土耳其	2.4	3.9	0	0
索马里	0	6.6	0	3.4	南美	97.2	102.3	99	105
埃及	0	0	0	5	巴西	74.2	74.2	90.1	90.1
澳大利亚	290	299	47	53	阿根廷	23	28.1	3.8	9.1
欧洲	66.4	391	49.2	98					

裂变截面为 582 靶，并伴随放出大量的能量。^{235}U 完全裂变的"热能当量"大约为 22.022GW·h/kg 铀-235，在放出能量的同时，还产生许多裂变产物，即其他放射性核素。每个发生裂变的铀核平均释放出 2.5±0.1 个中子(^1_0n)。其过程如下式所示：

$$^{235}_{92}U+^1_0n \longrightarrow FP+E+2.5^1_0n$$

式中 FP 表示铀核的裂变产物，E 为裂变所释放的能量。^{237}U 也能自发裂变，其自发裂变的半衰期为$(1.8\pm1.0)\times10^{17}$年。^{235}U 也能为快中子所裂变，但裂变截面大大小于为慢中子所裂变的截面。

^{234}U 是^{238}U(UI)的衰变子体，故又称 UⅡ。它的量极小，不具实际意义。

从质量数 226 到 240，除上述 3 种天然同位素外，铀尚有 12 种人工同位素，其核性质见表 5。

铀矿石的放射性大部分来自^{222}Rn(氡-222)及其短寿命衰变产物。^{222}Rn 的半衰期为 3.82 天，去除氡也就去掉了铀矿石的大部分 α 和 γ 放射性。但这种放射性的去除只能维持一个短时间，只需经约 10 个^{222}Rn 的半衰期，它又恢复到原来的平衡值，它的许多子体也将相继出现。去掉铀矿石中 α、γ 放射性较根本的办法是分离掉衰变系中的^{226}Ra。^{226}Ra 是^{222}Rn 的母体，半衰期为 1602 年。除镭就能除去大部分 α 和 γ 放射性。通常，镭在矿石浸出阶段与铀分离。

铀矿石 β 放射性主要来自半衰期为 1.14min 的^{234}Pa，在铀的纯化过程中，它和半衰期为 24.1 天的母体^{234}Th一起除掉。纯化过的铀，其 β 放射性在 1 年内就恢复到原来的水平。

纯化过的铀其 α 放射性是由它的天然同位素产生的。

1.5.　铀资源

世界大规模铀矿勘察始于 50 年代，发现了石英砾岩型、砂岩型和热液脉型铀矿床。60 年代末至 70 年代世界范围内掀起第二次找矿高潮。在澳大利亚、加拿大、巴西、尼日尔、欧洲等地区发现一批储量大、品位高的新矿床。这批铀矿床的发现，使世界铀资源有了大幅度增长。经济合作与发展组织(OECD)、核能机构(NEA)和国际原子能机构(IAEA)共同对世界铀资源进行定期估算。

从经济效益上，西方国家铀资源的经济分类是以八氧化三铀为主体，或以此折合成按每公斤金属铀成本来划分，即分为每公斤铀的成本<80 美元、80～130 美元和 130～260 美元 3 类。从勘探可靠程度上，到深入探明铀资源的资源级别包括可靠铀资源(亦称证实资源，RAR)、估算的附加铀资源(亦称估增资源)-Ⅰ级(EAR-Ⅰ)和估算的附加铀资源-Ⅱ级(EAR-Ⅱ)。

世界铀资源的分布是不均衡的，主要有六大铀矿聚集区，即：①北美(加拿大、美国)；②澳大利亚；③非洲中南部(尼日尔、纳米比亚、南非、加蓬)；④西欧(法国、西班牙)；⑤南美(巴西)；⑥独联体国家。国际原子能机构(OECD/IAEA)1980 年公布的世界铀资源情况见表 6 和表 7。

中国进行的铀矿勘探深入细致，范围广泛。30 多年来，中国相继找到了10多种类型的铀矿床，其中尤以花

表7 世界不同类型铀资源的分布，kt[36]

矿床类型	可靠储量		估增储量	
	80美元/kg U	130美元/kg U	80美元/kg U	130美元/kg U
砂岩型	812	1047	850	1250
石英砂砾岩型	332	438	257	528
不整合型	281	293	112	189
火成岩和变质岩型	168	206	107	149
岩脉型	180	202	149	310
黑页岩型	0	304	0	0
其他	81	100	5	20
合计	1854	2590	1480	2446

岗岩型、火山岩型、砂岩型和碳硅泥岩型4种类型最为重要。花岗岩型和砂岩型在中国突破最早，火山岩型于70年代取得很大进展，碳硅泥岩型在中国是一种具有特殊意义的类型[37]。中国铀矿资源是丰富的，具有很大的潜在发展前景。

1.5.1. 铀矿物

由于铀具有多价态的特点，且六价铀的溶解度较高，因而其矿物种类繁多。大约有155种是铀作为重要成分的铀矿物，还有约30多种是铀含量少的矿物，另外20多种是铀作为杂质的伴生矿物。较常见的铀矿物列于表8[38]。

铀矿物可按化学成分分为氧化物、盐类、硅酸盐、与铀伴生的碳氢化合物和复杂的铌酸盐-钽酸盐-钛酸盐。

晶质铀矿和沥青铀矿都是UO_2和UO_3的混合物，混合比与生成条件和随后的变化有关。沥青铀矿是晶质铀矿的变种，是一种无定形的非结晶的晶质铀矿。

简单氧化物由于水合作用和化学蚀变形成多种次生铀矿物。这些矿物包括简单氢氧化物、硅酸盐以及如砷酸盐、碳酸盐、钼酸盐、磷酸盐、亚硒酸盐、硫酸盐和钒酸盐等盐类。

复杂的氧化物产于伟晶岩和高温热液矿脉中。这些氧化物含有多种具有相似原子价和离子半径的元素，因而在矿物的晶格中能彼此互换。其中常见矿物是铀钛磁铁矿和钛铀矿。

许多矿床含有碳质物，其中的铀是以有机络合物形式存在，或作为晶质铀矿细小地分散在碳氢化合物中。前者以黑色玻璃质单独产出时常属地沥青，而后者一般则认为是碳铀钍矿。

1.5.2. 铀矿床

为认识铀资源的状况，NEA/IAEA制定了含铀矿床的不同地质类型参照系和常规资源与非常规资源的差异标准。世界铀资源根据其地质环境可将其划为15个主要铀矿床类型，并按其经济重要性大致排序如下：①不整合型矿床；②砂岩型矿床；③石英-卵石砾岩型矿床；④脉型矿床；⑤角砾杂岩型矿床，⑥侵入岩型矿床；⑦磷块岩型矿床；⑧塌陷角砾岩筒型矿床；⑨火山岩型矿床；⑩表生岩型矿床；⑪交代岩型矿床；⑫变质岩型矿床；⑬褐煤型矿床；⑭黑色页岩型矿床；⑮其他类型矿床。上述15个地质类型中前6个类型的矿床公认为常规资源。当前不经济的或铀只作为副产品的低品位资源通常认为是非

表8 常见铀矿物

类型	名称	组成	CAS登录号
氧化物	晶质铀矿	$(U_{1-x}^{+4},U_x^{+6})O_{2-x}$	[1317-99-3]
	沥青铀矿	晶质铀矿变种	[1317-75-5]
氢氧化物	深黄铀矿	$7UO_3 \cdot 11H_2O$	[12326-20-4]
	脂铅铀矿	晶质铀矿的蚀变产物①	[12326-21-5]
Nb-Ta-Ti复杂氧化物	钛铀矿	$(U,Ca,Fe,Th,Y)(Ti,Fe)_2O_6$	[12197-37-4]
	铀钛磁铁矿	理论上为$FeTi_3O_7$	[12173-20-5]
硅酸盐	水硅铀矿	$U(SiO_4)_{1-x}(OH)_{4x}$	[14485-40-6]
	硅钙铀矿	$Ca(UO_2)_2(SiO_3)_2(OH)_2 \cdot 5H_2O$	[12195-76-5]
	铀钍矿	钍石$ThSiO_4$的含铀变种	
磷酸盐	钙铀云母	$Ca(UO_2)_2(PO_4)_2 \cdot 10\sim12H_2O$	[16390-74-2]
	铜铀云母	$Cu(UO_2)_2(PO_4)_2 \cdot 12H_2O$	[26283-21-6]
钒酸盐	钒钾铀矿	$K_2(UO_2)_2(VO_4)_2 \cdot 1\sim3H_2O$	[60182-49-2]
	钙钒铀矿	$Ca(UO_2)_2(VO_4)_2 \cdot 5\sim8H_2O$	[12196-95-1]
碳氢化合物	碳铀钍矿	晶质铀矿与碳氢化合物的络合物	[12178-52-8]
	沥青岩②	含U有机络合物的多种变种	

① 脂铅铀矿为晶质铀矿蚀变产物通称，可包括硅酸盐、磷酸盐和氧化物。

② 实际上是碳铀钍矿的变种，但该名称可在广义上用于描述某些含铀沥青质固体碳氢化合物。

常规资源，如磷灰石、独居石、褐煤、黑色页岩等。

自 20 世纪 50 年代以来，国外相继发现了一批超大型铀矿床，使世界铀资源结构发生了根本性变化。超大型铀矿床主要集中在澳大利亚、加拿大、美国、前苏联、尼日尔、法国、巴西等国。

中国铀资源的 95%分布于花岗岩型矿床（占 38%）、砂岩型矿床（占 21%）、火山岩型矿床（占 20%）和碳硅泥岩型矿床（占 16%）[331]。中国幅员辽阔，有着不同类型铀矿床产出的多种地质环境，具有形成超大型铀矿床的有利因素，预计在砂岩型和火山岩型铀矿床将会有重大发现。

1.6. 铀的提取

在铀水冶厂中，从进料矿石中提取铀，并将其浓缩为一种工业上经常称之为“黄饼”的半精制产品。这种产品在另外的工厂里进行再加工，以制得金属铀、UO_2、UF_4 和 UF_6。铀提取方法的确定，不仅要考虑铀矿物的类型、共生组合的特点和铀的品位，还必须考虑围岩及伴生矿物的性质。成因类型不同的矿石有不同的物理性质和化学性质。部分原生矿石根据矿物分布情况有可能用选矿法富集（如重力选矿或放射性分选），但浸出时需要消耗氧化剂；次生矿石则相反。在大多数情况下，次生矿物软而易碎，常以覆盖物或充填物的形式在矿粒表面或围岩裂隙中出现，但较易浸出。就相对含量来讲，非金属矿物及其他与铀共生、伴生的矿物常是铀矿石中的主要成分，在铀的提取过程中，消耗相当量的化学试剂。硅酸盐、硫化物含量较高的矿石，一般用酸浸；碳酸盐含量较高的矿石则用碱浸。某些铀矿石中的粘土矿物将形成难以澄清和过滤的矿浆，并可能造成铀的损失。当存在某些有机物组分时，也会产生这类问题。用焙烧法对矿石进行预处理可能是有益的。对于某些难处理铀矿石，可能还需要采取其他强化措施，如加温、加压等处理。

1.6.1. 铀矿石选矿

物理选矿是利用矿石中各种矿物的不同特性，用标准选矿操作来达到分离。这些方法包括重选、磁选、静电选，以及擦磨、筛选、浮选和放射性分选。一般说来，物理选矿法不可能得到高的富集比和高的精矿回收率，因此只有当成矿特性在工艺上适合于富集或选矿时，这些方法才有实际意义。有时仅仅富集铀在经济上并不合算，如果同时能回收相当数量的伴生有价成分，则选矿富集可能有利。

（1）重选　用重选法富集铀适用于铀矿物嵌布较粗而且不易破碎、不易泥化的矿石；或者铀矿物与其他矿物共生，而共生的矿物可以利用密度差与脉石矿物分离的情况。适宜重选的矿石一般是伟晶岩矿石，其中的铀以晶质铀矿和沥青铀矿存在。次生铀矿物的重选未见报道，这些矿物即使密度高也往往易于泥化。

（2）磁选和静电选　铀与一些易于磁选和静电选的矿物紧密共生时，用这些方法可成功地使铀与载体矿物一起富集。上述矿物集合体解离后，再交替使用磁选和静电选从铀产品中除去这些可选矿物。适于磁选、静电选或两种方法相结合的含铀矿物有：黑稀金矿、钛铀矿、褐钇铌矿、铌钇铀矿、独居石、铀钛磁铁矿、钙铀云母、磷钇矿和钒钾铀矿。此时，可以用这种方法直接富集这些矿物，达到选矿的目的。一般说来，由于铀矿物解离粒度太小，或与共生的脉石组分的分选特性不够明显，所以大多数铀矿物不适于用磁选和静电选矿法进行有效的分离。

（3）浮选　可否用浮选法作为富集铀的手段，取决于在适当粒度范围内铀与共生脉石矿物的解离度。一般认为嵌布很细或易于泥化的矿物不适宜浮选。但是，浮选法能从碳酸盐矿石中有效地分离硫化物进行分组，以便分别用碱法和酸法浸出，或在浸出前将浮选法用于分离存在于矿石中其他有用或有害组分。这种流程在南非、加拿大、美国，以及中国已有广泛的工业应用。

许多研究者曾研究了从不同类型矿石中直接选择性地浮选铀矿物，并指出对合适的铀矿石可以获得较高的铀回收率和较好的富集比。然而，考虑到尾矿中残留铀的价值和选矿费用，在总的费用上就难有收益，所以至今直接选择性浮选铀矿物的应用局限性很大。

（4）放射性分选　它是铀矿石的一种预选方法。以铀矿石本身所发射出的 γ 射线强弱作为区分贫、富矿石的标志。矿石中 γ 射线活度分布的不均匀程度称为铀矿石放射性显明度。在放射性分选工艺中常用矿块品位平均偏差 M 及变化系数 V 的数值大小来评价放射性显明度。显明度愈强（M 及 V 值愈大），矿石愈易分选。通过预选，可废弃大量废石，提高送往水冶厂矿石的铀品位，从而提高水冶厂的经济效益。虽然放射性分选所得产品的富集比不太高，但从表 9 中可以看出，铀品位稍有提高，水冶成本即可明显降低。70 年代末，国际上出现了高灵敏度、高处理量的放射性分选机（如 M17 型和 RM 型放射性分选机）后，使放射性分选作业的成本下降，

表 9　矿石铀品位对水冶成本的影响

矿石品位 (U_3O_8) %	尾渣品位 (U_3O_8) %	铀回收率 %	加工成本	
			美元/t 矿石	美元/kg 铀
0.075	0.0050	93.3	3.26	5.13
0.100	0.0056	94.4	3.30	3.83
0.125	0.0062	95.0	3.35	3.10
0.150	0.0069	95.4	3.40	2.62
0.200	0.0082	95.9	3.49	2.00
0.250	0.0095	96.2	3.58	1.65

推动了放射性分选在铀矿加工过程中的应用。80年代以来，加拿大、澳大利亚、法国、前苏联、东欧国家在生产上采用了放射性分选作业。中国放射性分选在生产上应用较早。80年代自行研制的5421型放射性分选机用于生产，更有效地提高了铀矿石加工的技术经济效益。

1.6.2. 破碎和磨矿

铀矿物在矿石中被脉石矿物包裹、屏蔽起来。剥离、暴露铀矿物是铀提取过程的第一步，它是通过"破磨"作业实现的。破碎的主要任务是把大块矿石破碎成小块矿石，为下一步磨矿提供一定粒度的产品。破碎一般分为粗碎、中碎、细碎三段。根据生产规模、铀矿石特性和采用的磨矿设备，有时也可采用两段或一段破碎。在破碎过程中，给料中矿石的最大块粒度（D）与出料中最大块粒度（d）的比值，叫总破碎比（i_c）。常用的破碎机械有颚式、圆锥、对辊和锤式破碎机等。在多段破碎作业中，按照破碎机的特点将各段连接起来的生产过程称破碎流程。它又有开路与闭路破碎之分。

磨矿是矿石破碎作业的继续。磨矿的最大给矿粒度一般为10～30mm。最终产品粒度，主要视矿石中有用矿物颗粒大小和加工工艺的要求而定。磨矿机按磨矿介质分为球磨机、棒磨机和砾磨机。它通常与分级设备（螺旋分级机、水力旋流器或直条筛等）联合作业，组成闭路。在铀水冶厂中，普遍采用的是一段闭路磨矿流程，也有采用两段闭路磨矿流程的。

破磨作业动力消耗很大，费用很高。"多余破碎"和"过度粉碎"是无益的。每段破、磨作业后按粒度分级，可以减少破碎机、磨矿机负荷，防止过粉碎，确保破、磨机在最佳状态下以最大的效率工作，得到粒度均匀的产品，以利后续工序的顺利进行。

1.6.3. 自 磨

在磨矿过程中不用钢球，而主要靠待磨矿石本身在运动时的冲击作用和研磨作用，达到将矿石磨细的目的，这种磨矿方法称"自磨"。若磨矿机内有难磨颗粒而加入少量钢球时，则称"半自磨"。自磨操作兼有破碎与磨矿两个作业的特点，破磨比很高，甚至可使进料块度在300mm以上的矿块一次达到磨矿要求。因此，采用自磨可以省掉破碎操作，简化磨矿工艺流程，降低磨矿作业的基建投资。同时，自磨的选择性磨矿作用强，利于矿物单体的解离，且磨矿过程铁的消耗少，可以改善水冶操作的工艺条件，节省试剂（酸和氧化剂）的消耗。为增加冲击力的作用，自磨机的筒体直径大、长度小、体积庞大。但因磨矿介质比钢球轻，故功率消耗与球磨机大致相同。自磨对矿面的硬度和块度都有一定要求，这就限制了它的广泛应用。现在比较普遍应用的是半自磨。

1.6.4. 焙 烧

用焙烧法预处理铀矿石有两个基本目的：一是提高有用成分的溶解度；二是改善矿石的物理性质。氧化焙烧是利用空气在高温下将四价铀氧化成六价铀，而易与硫酸或碳酸盐反应。氧化焙烧还能除去矿石中存在的还原性物质，如含碳有机物、硫化物、低价铁氧化物等，以防止浸出液的玷污和对铀矿物溶解的干扰。焙烧可以改善某些矿石的物理特性。当矿石含有容易形成触变性矿泥的蒙脱石、高岭土类型的水合粘土时，在浸出、沉降和过滤工序经常发生困难。焙烧可使这些矿物脱水，从而改善矿石的物理性质。

用食盐焙烧钒钾铀矿类型的铀矿石，主要用于生产水溶性钒产品，并达到钒和铀的分离。

1.6.5. 铀矿石浸出

制取富而纯的铀化学浓缩物（其化学成分为重铀酸盐），包括自矿石中选择性地浸出铀，并进而从溶液中选择性地分离铀化合物。尽管含铀矿物和矿石有多种类型，但大多数能溶于无机酸或碱金属碳酸盐的热溶液中。因此，有两种浸出铀矿石的基本方法：酸法和碱法（即碳酸盐法）。脉石矿物组成对于选择浸出方法具有重要意义。如果矿石中有方解石、白云石或菱镁矿，采用碳酸盐浸出更适宜，因为此时酸浸需要大量试剂。反之，当从含有大量二氧化硅的矿石或含铀精矿中浸出铀时应采用酸法，因为二氧化硅对酸是惰性的。

（1）酸法浸出　浸出是非均相的扩散过程。浸出速度与试剂浓度、温度、固相表面积以及通过溶液层到固相表面的扩散速度有关。硫酸在溶液中电离成硫酸根、硫酸氢根和氢离子，与溶解成UO_2^{2+}阳离子的六价铀反应，生成硫酸铀酰和硫酸铀酰阴离子络合物。反应如下：

$$UO_3+2H^+\longrightarrow UO_2^{2+}+H_2O$$
$$UO_2^{2+}+SO_4^{2-}\longrightarrow UO_2SO_4$$
$$UO_2SO_4+SO_4^{2-}\longrightarrow [UO_2(SO_4)_2]^{2-}$$
$$[UO_2(SO_4)_2]^{2-}+SO_4^{2-}\longrightarrow [UO_2(SO_4)_3]^{4-}$$

溶解的铀可以上述任何一种形式出现，这取决于体系中酸和铀的浓度、温度以及其他络合因素。为了下一步在离子交换系统中回收铀，事实上阴离子硫酸盐络合物的形式是应用硫酸浸出的一个重要优点，因为阴离子离子交换树脂比阳离子离子交换树脂对铀的选择性高。当用硝酸或盐酸作浸出剂时，需要阳离子交换树脂，因为此时铀仅以铀酰阳离子形式存在。

以四价形式存在于矿物中的铀溶解时，首先需要氧化。典型的浸出反应如下：

$$2H_2SO_4+MnO_2+UO_2=\!=\!=UO_2SO_4+MnSO_4+2H_2O$$
$$3H_2SO_4+NaClO_3+3UO_2=\!=\!=3UO_2SO_4+NaCl+3H_3O$$

在酸浸操作中三价铁离子起着对四价铀氧化剂的作用。

事实上，溶液的氧化电位受 Fe^{3+} 和 Fe^{2+} 之比控制。

$$2Fe^{2+}+MnO_2+4H^+ \longrightarrow 2Fe^{3+}+Mn^{2+}+2H_2O$$

$$UO_2+2Fe^{3+} \longrightarrow UO_2^{2+}+2Fe^{2+}$$

在没有 Fe^{2+} 存在条件下，Fe^{3+} 浓度对 UO_2 溶解速度的影响见图 1。铁无论是作为矿石中的成分，还是在磨矿系统中因钢球磨损和设备腐蚀而引入金属铁，在体系中总是存在的。

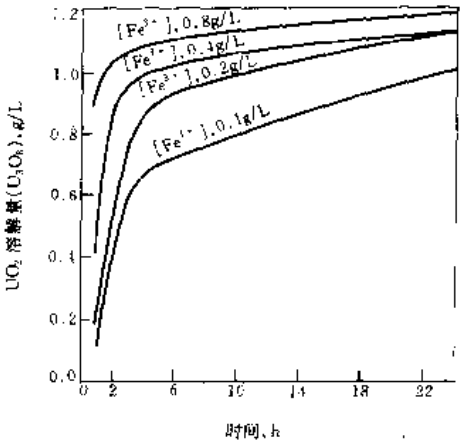


图 1　Fe^{3+} 浓度对 UO_2 溶解速度的影响

砂岩型铀矿石中的大部分铀，以次生氧化物形式存在，如钒钾铀矿、钒钙铀矿、钙铀云母、铜铀云母和硅钙铀矿。这些矿物易溶于稀酸溶液，加入氧化剂仅仅是为了防止矿石其他还原组分和由于磨矿操作引入的金属铁溶解生成的二价铁引起的还原作用。四价铀主要存在于晶质铀矿和无定形的沥青铀矿中，它产出于世界许多矿床中。晶质铀矿中的铀形成近似于 UO_2 形式的氧化物，一般成分在 UO_2 和 UO_3 之间。其他的四价铀存在于水硅铀矿和铀钍矿等硅酸盐矿物以及含有铀、钍碳氢化合物的碳铀钍矿中。从这些矿物中高效浸出铀，需要氧化。浸出条件可以采用低温、低酸、长时间，pH 值维持在 0.5～1.5 之间[40]。某些难浸出的铀矿石是含有复杂氧化物矿物的矿石，最常见的是钛铀矿和铀钛磁铁矿。这些矿物含有四价和六价的铀，并与钛、铁，偶尔还与钒、钍和稀土共生。加拿大埃利奥特湖区处理钛铀矿和碳铀钍矿时采用 50g/L 的游离硫酸并用 $NaClO_3$ 作氧化剂，在 77% 固体含量和 65～70℃温度下浸出 60h[41]。更难处理的矿物，如含铀铌矿物，如黑稀金矿 [1317-53-9]、褐钇铌矿 [12173-28-4]、铌钛铀矿和烧绿石 [12174-36-6]，用加热和高浓度试剂来溶解有用矿物[42]。

常用的浸出设备有两种形式：一种是机械搅拌槽；另一种是气流搅拌槽，又称巴丘卡槽，如图 2 所示。

(2) 碱法浸出　用碱金属的碳酸盐或用碳酸铵可将铀从适宜的矿石中以可溶性的三碳酸铀酰阴离子 $[UO_2(CO_3)_3]^{4-}$ 选择性地溶解。处理碳酸盐矿物含量高的矿石时，采用碱法浸出极为有利，因为这些矿物不与碳

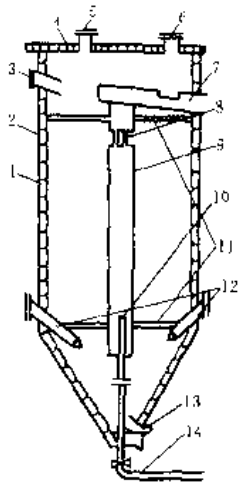


图 2　空气搅拌浸取槽

1--槽体；2—防酸层；3—进料口；4—塔盖；5—排气孔；6--人孔；7 -溢流槽；8—循环孔；9-- 循环筒；10—空气花管；11—支架；12--蒸汽管；13-- 事故排浆管；14—空气管

酸盐溶液反应。由于在这类矿石中碳酸盐与铀矿物紧密结合，为了使铀矿物表面充分暴露，通常磨矿粒度要比酸法浸出细。

简单的铀氧化物在 Na_2CO_3-$NaHCO_3$ 溶液中溶解的反应为：

$$2UO_2+O_2 \longrightarrow 2UO_3$$

$$UO_3+Na_2CO_3+2NaHCO_3 \longrightarrow Na_4UO_2(CO_3)_3+H_2O$$

在较高温度和压力下，碳酸钠可与矿石中的酸性组分如氧化硅、氧化铝、硫酸盐、硫化物反应而被消耗，并生成硫酸盐、碳酸氢盐、硅酸盐和铝酸盐。浸出剂中加入碳酸氢盐可防止部分已溶的铀与氢氧根离子反应而沉淀，造成浸出率下降。当溶液中缺乏 HCO_3^- 时，Na_2CO_3 与铀反应生成 OH^-。

$$UO_3+3Na_2CO_3+H_2O \longrightarrow Na_4UO_2(CO_3)_3+2NaOH$$

$$NaHCO_3+NaOH \longrightarrow Na_2CO_3+H_2O$$

$$2Na_4UO_2(CO_3)_3+6NaOH \longrightarrow Na_2U_2O_7+6Na_2CO_3+3H_2O$$

为了加速 UO_2 在碳酸盐介质中的溶解，与硫酸浸出一样，需要氧化。在碱性介质中，MnO_4^-、ClO^-、$Fe(CN)_6^{3-}$、$[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ 等是较好的氧化剂和催化剂。当用氧气氧化时，二氧化铀的溶解速度取决于向反应表面的供氧量，并与其压力成正比，见图 3[43]。通常采用最便宜的氧化剂——空气中的氧(有催化剂存在)、铜-氨络合物、铁氰化物等作为催化剂，见图 4[43]。在加压条件下剧烈分散的氧或空气作为氧化剂时，碳酸盐浸出得到很大程度的强化。在温度为 120～130℃下加入催化剂，即使从很难处理的矿石中也可得到很高的铀浸出率，浸出

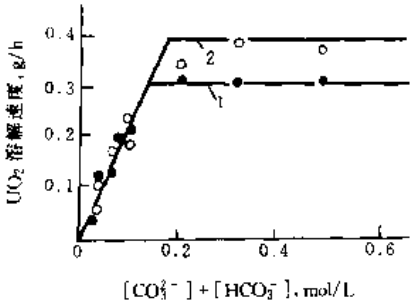


图 3 二氧化铀的溶解速度与溶液中碳酸钠浓度的关系
1—在温度 100℃及氧压 172.3kPa（1.7atm）条件下；
2—在温度 100℃及氧压 344.6kPa（3.4atm）条件下

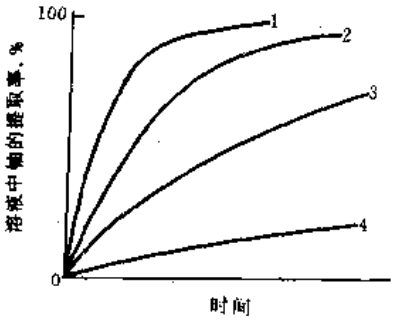


图 4 碳酸盐浸出时不同试剂对铀的氧化作用
1—高锰酸钾；2—空气中的氧和催化剂（铜离子 25mg/L）；
3—氧（100%）；4—空气中的氧

3～10h 可达 92%～98%。前苏联为进行加压碳酸盐浸出，研制了容积达 120m³ 的卧式多室高压釜，以及容积达 50m³ 的立式高压釜。图 5 为卧式高压釜示意图。

中国约 1/3 的铀水冶厂采用加压碳酸盐浸出。中国广泛采用哨式空气搅拌立式高压釜，其结构如图 6 所示。矿浆自釜下端进入，与沿哨壁切线方向进入的压缩空气进行混合。之后，空气与矿浆一起通过旋涡哨进入釜内，空气被细分散于矿浆之中，矿浆呈紊流状态在釜内上升，然后从出料管喷出。

（3）堆置浸出和地下浸出 它们都是基于渗滤原理完成的浸出过程。矿石固定不动，而浸出剂透过矿石层或矿体流动。

堆置浸出是浸出剂借重力向下流过矿堆，通过毛细管作用和化学反应将铀溶解的过程。它被广泛用于从贫矿石或表外矿石浸出铀。矿堆可高达 10m，置于专门准备的敷有塑料膜的场地上（见图 7）。用泵向矿堆周期性地喷淋浸出剂，所得溶液沿排水系统进入贮液池，并送往离子交换系统回收铀。通常堆浸被视为浸出铀的一种补充方法。该方法经完善，在某些铀厂，如美国霍姆斯特克铀厂和阿根廷洛斯阿多普斯铀厂，已作为主要方法应用。

地下浸出也称“溶剂采矿”。一般应用于从埋藏于含水层以下的两个不透水层之间的疏松砂岩型铀矿床中浸出铀。浸出剂通过钻孔（注入井）注入矿体选择性浸出铀，然后通过抽液井回收富集溶液以便进一步提取铀。井位的布置和流向见图 8。由于该方法具有明显的经济性，已被许多产铀国广泛应用，规模不断扩大。独联体国家和东欧国家多应用酸法，而美国、加拿大则多用碳酸盐法。

应用细菌作为强化地下浸出、堆置浸出的方法具有重要意义。就铀而言，最有实际意义的是氧化硫铁杆菌，它是单细胞微生物，直径 0.25μm，长 1μm，善于氧化金属硫化物、硫酸亚铁、硫代硫酸盐以及元素硫。过程是借细菌的生化作用为铀的浸出提供必要的硫酸和氧化剂硫酸高铁。参考文献 [44] 介绍了中国在逆流堆浸、细菌堆浸方面取得的最新进展。

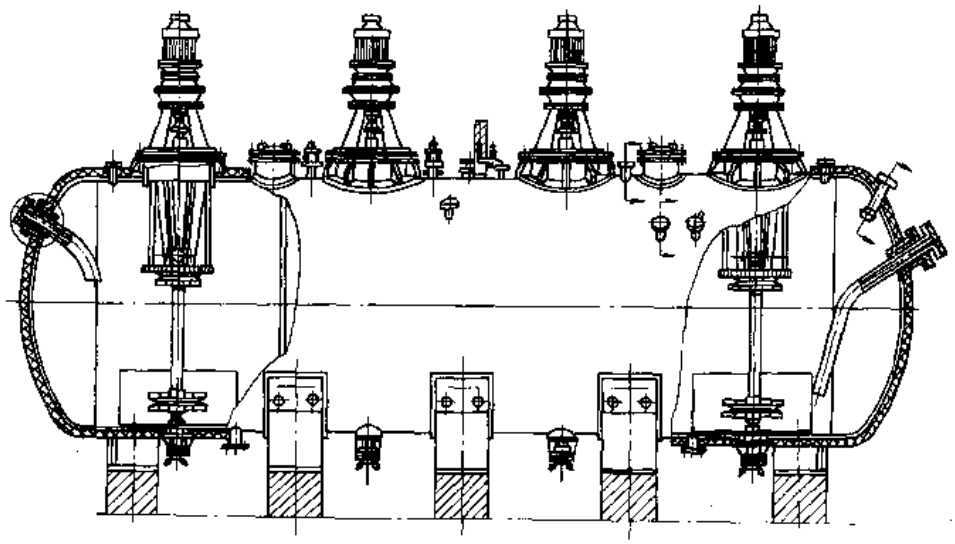


图 5 碳酸盐浸出高压釜示意图

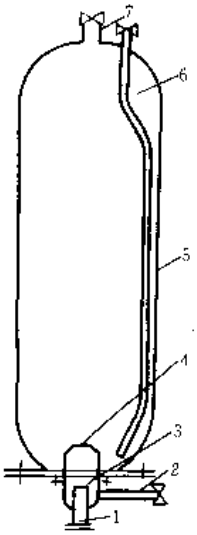


图 6　哨压加压釜

1—进料管；2—空气管；3—旋涡堵；4—喷嘴；5—釜筒体；6—事故排料管；7—出料管

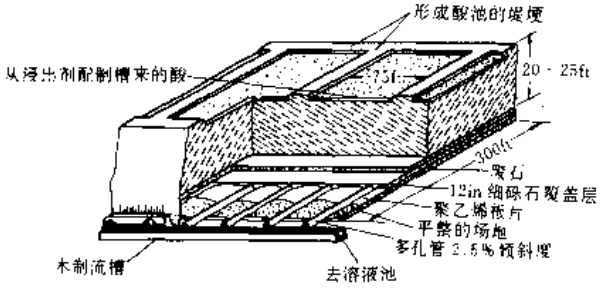


图 7　堆置浸出的典型结构

1ft＝0.3048m；1in＝0.0254m

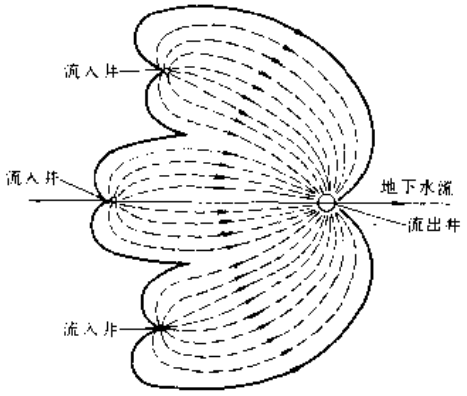


图 8　地下浸出的井位和流向

1.6.6.　矿浆固液分离

为了从铀矿石浸出后得到的酸性或碱性矿浆中进一步浓缩和纯化铀，需要将矿渣进行分离。当采用矿浆离子交换法或矿浆萃取法时，只需除去大于 200 目的粗砂，勿需将浸出液与矿泥完全分离。堆浸和地下浸出也不需要进行固液分离，因为在大多数情况下矿石本身起着过滤介质的作用，能基本上得到清液。现代的固液分离技术主要是应用有机絮凝剂来加快细微颗粒，如粘土和其他常与铀矿物共生的泥质组分的沉降和过滤。应用聚丙烯酰胺聚合物对铀矿加工技术具有十分现实的影响。应用这种聚合物可使某些难处理的铀矿石得以过滤和浓密，并得到清晰的溶液。为了获得清液，可以采用由浓密机组成的逆流倾析流程，也可以采用由真空带滤机组成的多段过滤洗涤流程。对矿浆离子的交换，可采用水力旋流器或螺旋分级进行泥砂分离。除此之外，在中国某些铀水冶厂还采用流态化塔进行分级和洗涤，如图 9 所示。

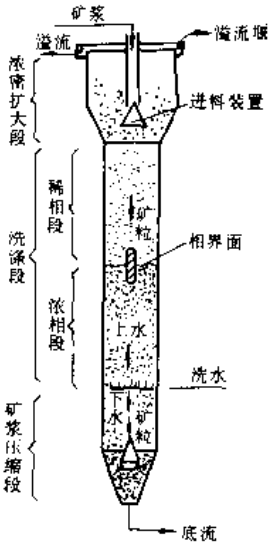


图 9　流态化分级洗涤塔

1.6.7.　铀的浓缩与纯化

铀矿石经浸出后，得到了大量低浓度的含铀溶液，需要进一步浓缩和纯化。离子交换法和溶剂萃取法是经济而有效的浓缩、纯化铀的方法。离子交换和溶剂萃取是两种不同相间的传质过程。这种过程具有很高的选择性并几乎能定量地从浸出液中回收铀。离子交换法比萃取法更适合处理铀浓度低的溶液和矿浆，这是因为有机萃取剂总会或多或少地溶解于水或水溶液中。在生产中为使有机相在高饱和度下操作，往往要加大水相与有机相之间的相比，这又势必加大有机相的溶解损失；再者，萃取系统中可能引起的乳化也会加大这种损失。因此，溶剂萃取较之离子交换对液相体积和浓度更为敏感。在这种情况下，应用萃取法是不经济的。反之，如果溶液含铀浓度高，则萃取法更为适宜。当浸出液浓度为 U_3O_8 1.0g/L 左右时，使用任何一种方法都是有效的。

(1) 离子交换　离子交换法的应用是基于铀在稀硫酸和碳酸钠溶液中以阴离子络合物形式存在，它在适宜条件下可被树脂选择性地吸附。选用适宜的淋洗剂可使交换反应逆向进行，所得浓缩而纯化的淋洗液用沉淀法制得品级相当高的铀化学浓缩物。

表 10 常见的离子交换树脂

类别		商品牌号	国家	活性基团	基体	适用pH值	吸附容量 mmol/g干树脂
阳离子交换树脂	强酸性	731(强酸1×7)	中国	$-SO_3H$	苯乙烯	0～14	≥4.5
		Dowex-50	美国				
		Amberlite IR-120	美国				
		Zeokarb-225	美国				
		神胶	日本				
	弱酸性	724(弱酸101×12.8)	中国	—COOH	丙烯酸	6～14	≥9
		Amberlite IRC-50	美国				
阴离子交换树脂	强碱性	717(强碱201×7)	中国	$-CH_2N(CH_3)_3Cl$	苯乙烯	0～14	≥3.5
		Dowex-1;Dowex-2	美国				
		Amberlite IRA-400	美国				
		Zeokarb FF	美国				
		神胶800	日本				
		AS-17	俄罗斯				
	弱碱性	704(弱碱311×4)	中国	$-CH_2NH(CH_3)_2OH$ $-CH_2NH_2(CH_3)OH$	苯乙烯	0～7	≥5
		弱碱351×10(大孔)	中国				
		Dowex-3	美国				
		Amberlite IRA-413	美国				

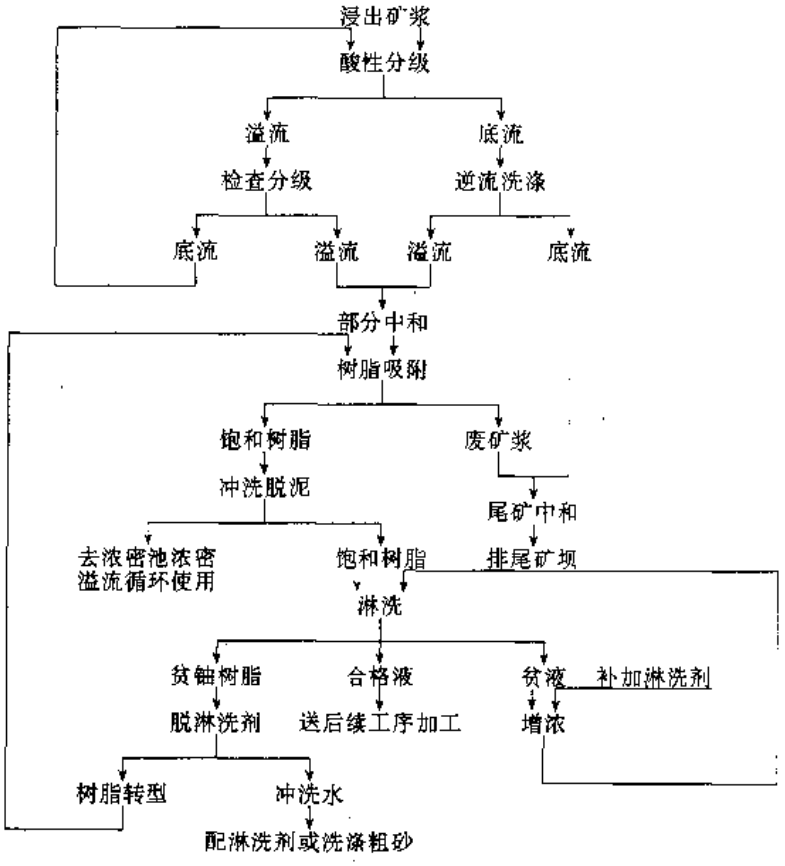


图 10 矿浆吸附工艺流程示意图

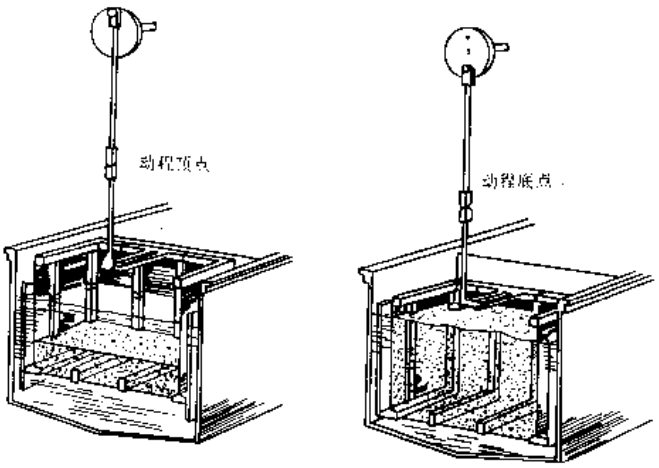


图 11　吊篮式矿浆吸附(RIP)槽

在稀硫酸溶液中铀酰阳离子和硫酸根离子按如下反应生成阴离子络合物：

$$UO_2^{2+} - nSO_4^{2-} \longrightarrow [UO_2(SO_4)_n]^{2-2n}$$

式中 $n=1$，2 或 3。其交换反应如下：

$$4RCl + [UO_2(SO_4)_3]^{4-} \rightleftharpoons R_4[UO_2(SO_4)_3] + 4Cl^-$$

$$2RCl + [UO_2(SO_4)_2]^{2-} \rightleftharpoons R_2[UO_2(SO_4)_2] + 2Cl^-$$

在碳酸铀酰溶液中主要以三碳酸铀酰阴离子 $[UO_2(CO_3)_3]^{4-}$ 存在，它与树脂的典型反应为：

$$4RCl + [UO_2(CO_3)_3]^{4-} \rightleftharpoons R_4[UO_2(CO_3)_3] + 4Cl^-$$

浸出时溶解的其他阴离子也可被树脂吸附。pH 值、温度、氧化状态等因素都会影响上述反应的平衡。

离子交换树脂的种类虽多，但按其交换机理可分为两类：第一类是阳离子交换树脂；第二类是阴离子交换树脂。常见的离子交换树脂如表 10 所示。

矿浆离子交换是树脂悬浮在分离粗砂后的浸出矿浆中进行吸附作业。因此，对浸出矿浆不必进行过滤或澄清。一般矿浆吸附流程如图 10 所示。首先是将浸出矿浆进行分级和检查分级，除去大于 200 目的粗砂，随之将分级后的细泥矿浆用石灰乳局部中和，控制 pH＝1.8～2.2，然后送往吸附操作。早期使用的吸附设备——吊篮式吸附槽(见图 11)，由于其对含固量的适应性差，效率低等缺点，已接近淘汰。目前生产中应用或已进行实验研究的矿浆吸附设备，按物料的运动状态及接触方式大致可分为 4 类，即悬浮吸附、气体搅拌吸附、连续半逆流吸附以及矿浆连续逆流吸附。在连续半逆流吸附过程中，虽然树脂和矿浆在每级吸附塔之间是逆流流动，两者均为连续引入和排出，但是，在每级吸附塔的轴向和径向上各点，溶液中的铀以及树脂上所吸附的铀都不存在浓度梯度。理想的连续逆流吸附的传质情况较其他吸附过程更为合理。图 12 为加拿大希姆斯利(Himsley)混浊液连续

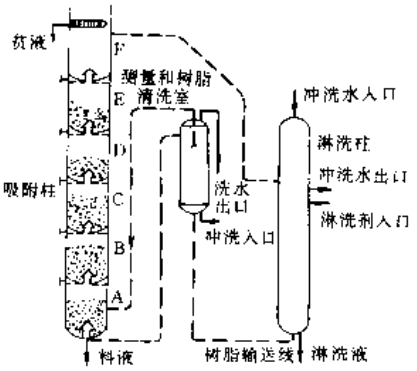


图 12　希姆斯利连续吸附装置示意图

逆流吸附装置示意图。该塔是由若干隔室构成，每个隔室里的树脂被流动的流体流化并在此进行吸附。树脂从上向下移动，而流体的流动方向则恰好相反，贫液从吸附塔上部的溢流管排出；饱和树脂从塔的底部引出。引出的饱和树脂经冲洗后，送往淋洗塔淋洗。在淋洗塔中，饱和树脂经逆流淋洗，获得高浓合格淋洗液。加拿大安大略省埃利特湖铀厂使用了直径为 600mm 的希姆斯利吸附装置，吸附液中固体含量为 1～2.5g/L，U_3O_8 浓度为 1g/L，进料速度为 70L/min，采用新型 A590 阴离子交换树脂吸附，树脂饱和容量为 80g/L 湿树脂，尾液 U_3O_8 为 1mg/L 以下。淋洗采用 1mol/L 的硝酸盐，合格淋洗液 U_3O_8 浓度可达 35g/L。

(2) 溶剂萃取　溶剂萃取法是广泛应用于原子能工业的一种提取与精制铀的方法。从矿石浸出液中提取铀，从铀化学浓缩物纯化精制核纯级产品，辐照核燃料后处理，裂变元素的分离等都成功地应用了溶剂萃取技术。萃取过程是以物质在互不混溶的两液相之间的分配为基础。在实践中，常以分配系数(D)、分离系数(α)、萃取率(ρ)、平衡曲线来描述。在浸出液中六价铀离子既可以

UO_2^{2+} 阳离子，也可以$[UO_2(SO_4)_2]^{2-}$、$[UO_2(SO_4)_3]^{4-}$和$[UO_2(CO_3)_3]^{4-}$阴离子的形式存在。当采用阳离子型或阴离子型萃取剂时，萃取反应都使平衡移向生成更多可被萃取的离子、直至萃取完全为止。

工业上应用的阳离子萃取剂有十二烷基磷酸（DDPA）、二（2-乙基己基）磷酸（D_2EHPA）、十七烷基磷酸（HDPA）和二烷基焦磷酸（DPPA）等，其反应如下：

$$UO_2^{2+}+2(RH)_2\longrightarrow UO_2R_4H_2+2H^+$$

用碳酸钠反萃取的典型反应为：

$$UO_2R_4H_2+3Na_2CO_3\longrightarrow 2NaR_2H+Na_4UO_2(CO_3)_3$$

$$2(RH)_2+Na_2CO_3\longrightarrow 2NaR_2H+H_2O+CO_2$$

在反萃取过程中生成的二烷基磷酸的碱金属盐可能从有机相中沉淀出来。为了避免这种现象，在使用这类萃取剂时必须加入调节剂，如磷酸三丁酯或高碳醇。

工业上应用的阴离子萃取剂有直链或支链的脂肪族仲胺和高分子量的三烷基叔胺，其典型的萃取和反萃取反应如下：

$$2R_3N+H_2SO_4\longrightarrow(R_3NH)_2SO_4$$

$$(R_3NH)_2SO_4+H_2SO_4\longrightarrow 2(R_3NH)HSO_4$$

$$2(R_3NH)_2SO_4+UO_2(SO_4)_3^{4-}\longrightarrow (R_3NH)_4UO_2(SO_4)_3+2SO_4^{2-}$$

$$(R_3NH)_4UO_2(SO_4)_3-5Na_2CO_3\longrightarrow 4R_3N+Na_4UO_2(CO_3)_3+2H_2O+2CO_2+3Na_2SO_4$$

季铵盐类萃取剂能起强碱作用，它能在高pH值范围内起反应并按下式从碳酸盐溶液中萃取铀：

$$2(R_4N)_2CO_3+UO_2(CO_3)_3^{4-}\longrightarrow (R_4N)_4UO_2(CO_3)_3+2CO_3^{2-}$$

在铀水冶厂中常用的萃取剂见表11。萃取工艺的原则流程如图13所示。

萃取工艺的重要进展是协同萃取的工业应用。协同萃取是采用混合萃取剂的萃取，而在混合萃取剂中，被萃金属的分配系数D。显著大于每种萃取剂在相同条件下

表11 铀工艺中几种萃取剂的基本参数

名　　称	分子量	溶解度(25℃) g/L	密度 g/cm³	粘度 mPa·s	沸点 ℃	闪点 ℃	介电常数
二乙醚	74.1	0.75	0.71	0.24	34.5	−41	4.33
二丁醚	130	0.004	0.77		142		
甲基异丁酮(MIBK)	100.16	0.37	0.80	0.546	116	27	13.11
磷酸三丁酯(TBP)	266.37	0.42	0.973	3.32	289	145	8.05
甲基膦酸二异戊酯(DiAMP)	236.29	1.9	0.953	4.48	256	130	
			(1.0)	(3～4)			
甲基膦酸二甲庚酯(DMHMP)(P350)	320.45	0.01	0.915	7.57	120～122	165	
二(2-乙基己基)磷酸(D_2EHPA)(P204)	322.43	0.0012	0.975	3.47	85	206	
三辛胺(TOA)	353	<0.01	0.812	8.4	180～202	188	2.25
三脂肪胺(TFA)(N235)		<0.01	0.815	10.4	180～230	189	2.44
三月桂胺(TLA)	522		0.82	25.3	224		
三烷基甲基胺(N263)	448～459		0.89	19.4		150～160	
煤油			0.74	0.3～0.5	170～240	62	

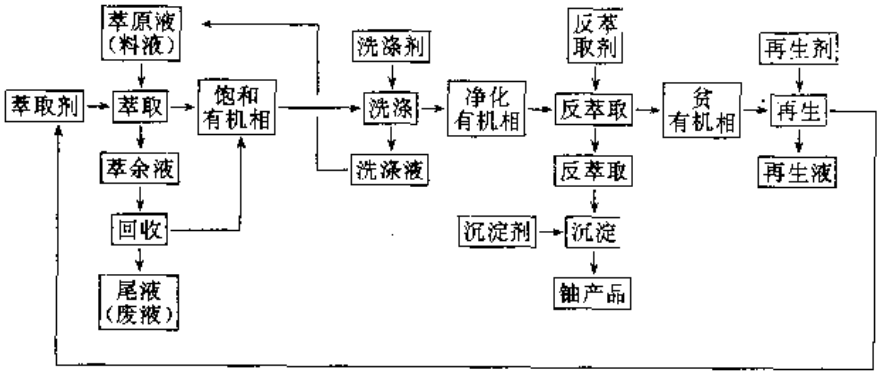


图13 萃取工艺的原则流程

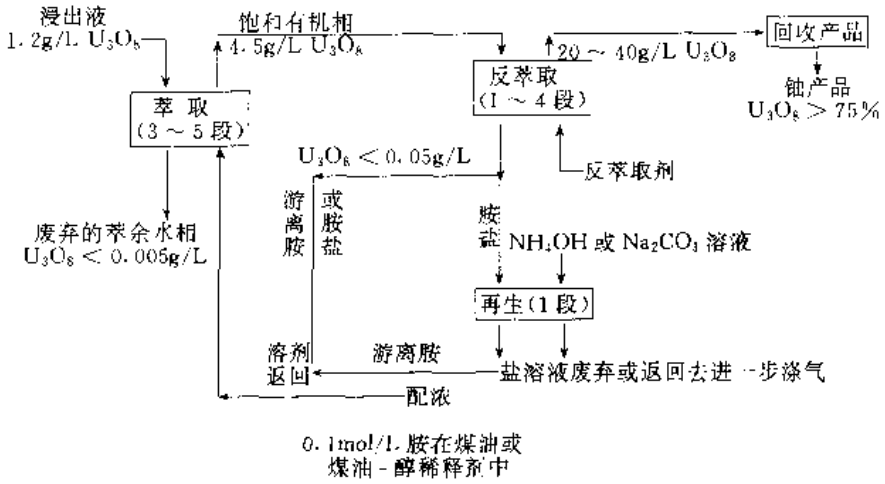


图 14　萃取铀的 Amex 法一般流程

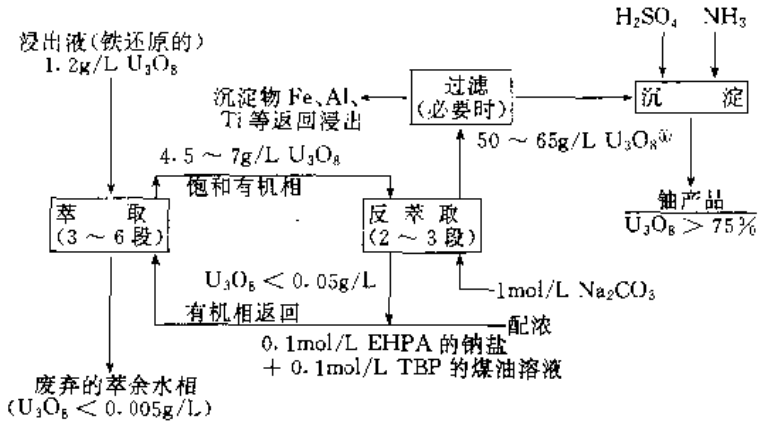


图 15　萃取铀的 Dapex 法流程

① 由于水转入有机相中，使水相体积在反萃取过程中有所减少，从而使其中的浓度比按原始流量计算的为高

单独使用时分配系数的简单加和值 D_{ad}，即 $D_s \gg D_{ad}$。在用 D_2EHPA 从硫酸溶液中萃取六价铀时，为防止生成第三相加入少量 TBP，在该体系中铀的分配系数大大提高。协同萃取体系有很大的实用价值，它不仅可以改善萃取效果，而且可以实现一些原来难以进行的萃取过程。

铀的萃取工艺在铀的提取过程中，H_2SO_4 体系的萃取多用胺类与磷类萃取工艺。碱性体系的萃取则只有胺类萃取工艺。

胺类萃取工艺（Amex 流程）的基本特征见图 14。呈阴离子交换萃取的胺类萃取过程属于离子缔合萃取机理。在 H_2SO_4 浸出液中，铀以络合阴离子形态存在，而其他杂质元素，特别是碱金属和碱土金属等，能以络合阴离子形态存在的却不多，这一特点决定了胺类萃取的优良的选择性。

烷基磷萃取工艺（Dapex 流程）的流程见图 15。应用于铀矿石 H_2SO_4 浸出液体系的有机磷类萃取剂，主要是酸性双酯 D_2EHPA。它的主要缺点是选择性比较差，这是由其阳离子萃取的本质所决定的。

淋萃工艺（Eluex 流程）的示意流程见图 16。铀的饱和树脂用 H_2SO_4 溶液淋洗，随后对此淋洗液进行萃取。该流程的特点是在整个体系中不引入 NO_3^- 和 Cl^- 离子，萃余水相可以全部循环使用；其次，这种淋洗与萃取的结合，使萃取操作的溶液量大为减少，铀回收率高。因此，淋萃流程在铀的水冶工艺中具有重要意义。

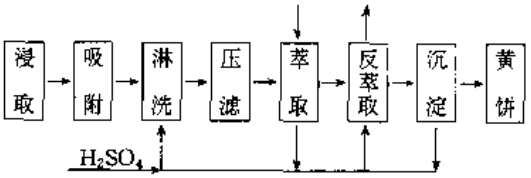


图 16　淋萃流程示意图

在铀水冶厂的溶剂萃取过程中，采用最广泛的是混合澄清槽。它由一系列混合室和澄清室组成。一个混合室和对应的澄清室构成一级，其结构如图 17 所示。

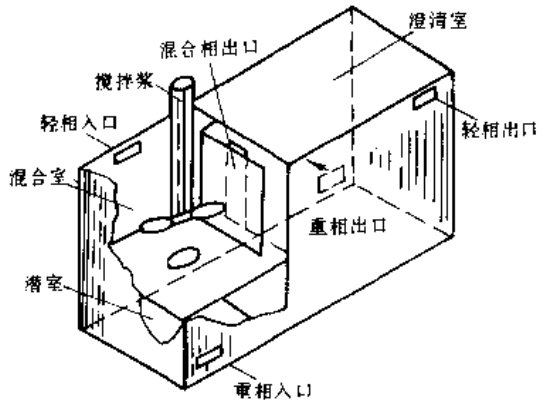


图 17 混合澄清槽结构（以一级为例）

（3）沉淀 铀浓缩物的制备是生产核燃料的主要步骤。早期的铀生产中，化学沉淀过程不仅起着浓缩铀化合物的作用，而且还担负着纯化任务。随着铀生产工艺的发展，离子交换和溶剂萃取技术相继应用，从而取代了早期的沉淀过程在纯化方面的作用，大大改善了铀的提取工艺。目前，沉淀过程主要是用于从离子交换淋洗液、溶剂萃取的反萃液或某些碱浸出液中制得铀浓缩物，以达到从溶液中定量回收铀，尽量改善沉淀产品物理质量并进一步纯化铀的目的。

铀浓缩物的规格和标准是相当严格的，它们取决于核工程的要求，同时也要符合生产六氟化铀的质量要求。例如，不能有镉和硼存在，因为它们有强的中子吸收能力，卤素也不能过量，它们在精制过程中会发生腐蚀作用。其他的主要杂质有钍、铁、钒、锆、钼、磷酸盐和硫酸盐。在硝酸溶解之后，该溶液必须适于用 TBP 溶剂萃取纯化。某些产物因产生稳定的乳化物而不适合于直接萃取处理。表 12 为铀浓缩物的典型标准[45]。铀可以在很宽的 pH 范围内从酸性或碱性溶液中沉淀，这取决于溶液的类型和采用的沉淀剂。许多种类的沉淀剂都可以应用，其中有过氧化氢、氨、氧化镁、氢氧化钠等。

a. 从酸性溶液中直接沉淀铀 它是一种可替代在溶剂萃取或离子交换后进行常规沉淀的可行方法。第一步用石灰乳沉淀铁和其他杂质，生成碱式硫酸盐和氢氧化物。第二步可以用氧化镁、氨或过氧化氢完成铀的沉淀。通常使用氧化镁、过氧化氢沉淀法更有效，所得产品纯度最高。

从酸性反萃取液中沉淀铀 过氧化氢、氧化镁、氨或氨水都可用于从酸性溶液中沉淀铀。有时，必须用过氧化物沉淀，以阻止其他金属共沉淀。值得指出的是，为尽可能减少污染物（如氨）进入环境中去，过氧化物沉淀法值得提倡。

$$UO_2^{2+}+H_2O_2 \longrightarrow UO_4 \cdot 2H_2O+2H^+$$

应加入过量过氧化氢（如 70% H_2O_2），超过化学计量的

表 12 铀浓缩物的典型标准

项 目	指标，%（重量）	项 目	指标，%（重量）
U_3O_8	≥65	卤素(Cl,Br,I)	0.25
Na	7.50	V_2O_5	0.23
H_2O	5.00	稀土	0.20
SO_4^{2-}	3.35	F	0.15
K	3.00	Mo	0.15
Th	2.00	As	0.10
Fe	1.00	B	0.10
Si	1.00	萃取有机物	0.10
CO_3^{2-}	0.50	不溶性铀①	0.10
Mg	0.50	Ti	0.05
Zr	0.50	^{226}Ra	7.4kBq/g
PO_4^{3-}	0.35	最大粒径	6.35mm

注：铀的浓缩物必须是天然组分（即非辐照的）。

① 指在硝酸中铀的不溶物。

35%～100%。为中和生成的酸和保持 pH 值，应加入适量氨或氢氧化钠。稀的铀溶液沉淀不完全，需要较长的时间才能出现沉淀。此方法选择性好，但要仔细控制。

b. 从碱性溶液中直接沉淀铀 在碱性介质中浸出可以得到较纯的溶液，可用氢氧化钠直接沉淀铀。在碱性浸出体系中，为节省碳酸盐试剂，使其在浸出中循环使用，比完全沉淀铀更为重要。比较适宜的作法是在沉淀时加入过量氢氧化钠，反应如下：

$$2Na_4UO_2(CO_3)_3+6NaOH \longrightarrow Na_2U_2O_7+6Na_2CO_3+3H_2O$$

c. 三碳酸铀酰铵体系 三碳酸铀酰铵（AUC）[18077-77-5] 可以从精制的铀氢氧化物、过氧化物、铀酸盐和其他铀酰铵盐经两段纯化处理得到。也可以从酸性浸出液的溶剂萃取饱和有机相中碳酸铵结晶反萃取得到。中国研制出了一个改进流程，在同一设备中将反萃取和沉淀合成一步完成。该流程要控制有机相的铀浓度、碳酸铵浓度、反萃取时有机相与水相的比率，以及温度等。在适当的操作和控制下，AUC 产品可以达到核纯标准。

1.7. 铀的转化

工业上获得的核纯铀化合物需经化学转化后，才能为生产金属铀和铀同位素分离提供适宜的铀化合物。铀浓缩物的精制和氧化物的制备、四氟化铀的生产、六氟化铀的生产及其转化 3 个部分一般统称为铀及其化合物转化加工，其具体工艺过程及其相互关系如图 18 所示。有关铀转化化学的详细描述可参阅参考文献 [12, 32, 46]。

1.7.1. 脱硝还原

铀浓缩物由水冶厂用钢筒运抵转化厂。每批需经仔

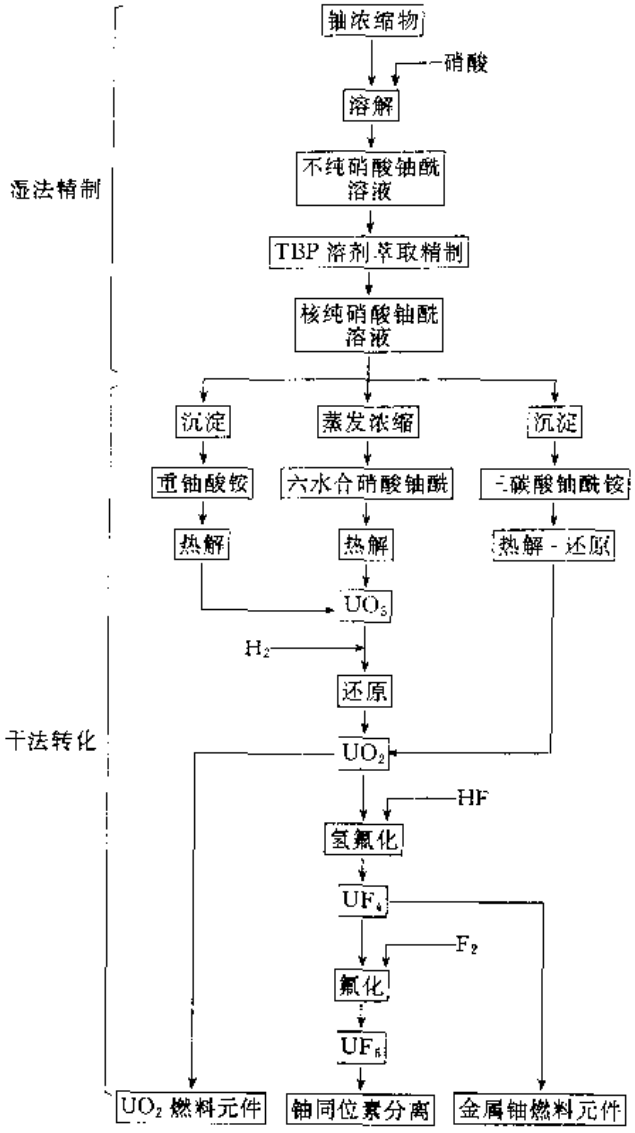


图 18　精制氟化法典型工艺流程

细取样、充分混合。混合好的浓缩物用硝酸溶解，经磷酸三丁酯(TBP)萃取，再用<1%的硝酸溶液或蒸馏水反萃取得到高纯度、高浓度的硝酸铀酰溶液，精制后的硝酸铀酰溶液其浓度一般为 100～300g/L，硝酸浓度在 0.05mol/L 左右。

三氧化铀[1344-58-7]UO_3，是转化加工的中间产物。它经两步制得：①加热硝酸铀酰溶液，使之蒸发到开始结晶，再冷却至室温，此时 $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ [101022-06-4] 析出，它是一种亮黄色晶体，熔点为 60.3℃；②硝酸铀酰水合物热解脱硝生成 UO_3[47]：

$$UO_2(NO_3)_2 \cdot nH_2O \xrightarrow{加热} UO_3 + NO_2 + NO + O_2 + nH_2O$$

硝酸铀酰脱硝，可以在间歇罐式脱硝器（图 19）中分批进行，也可在流化床中连续进行。

还原高价铀氧化物是工业生产二氧化铀 [1344-57-6] UO_2 的一条重要工艺路线。

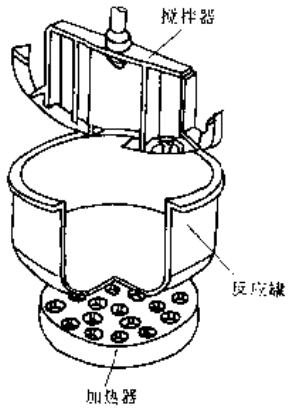


图 19　罐式脱硝器[48]

$$UO_3(s) + H_2(g) \longrightarrow UO_2(s) + H_2O(g)\quad \Delta H^{\ominus} = -46.6kJ/mol$$

氢、氨(或裂解氨)是主要的还原剂。图 20 是工业规模 UO_3 还原流化床流程。图 21 为两级流化床还原反应器，它由两个直立的不锈钢制圆柱形反应器组成。在早期的铀工厂中，箱式间歇还原器、振动盘连续生产还原器以及卧式搅拌床连续生产还原器都曾得到应用。50 年代后期，陆续改用流化床、移动床反应器。

制得的符合化学计量的 UO_2 为黄棕色粉末，可直接用于生产制备核燃料元件的二氧化铀芯块。

国外多使用水法精制过的核纯硝酸铀酰为原料，经脱硝后生产铀氧化物。1953 年，美国麦林克劳德中间实验工厂首先采用流化床脱硝，此后，美国、英国、加拿大都先后将脱硝流化床用于生产。随之，UO_3 的还原也由间歇操作的箱式反应器发展成采用流化床进行连续生产。由于硝酸铀酰脱硝是一个高吸热反应，为了供热，需在脱硝流化床内设置熔盐或电加热器进行加热，这使流化床结构复杂化，所得产品反应性能差。针对这些问题，中国研究成功了流化床"一步法"脱硝还原新工艺，它以氢或裂解氨为流化介质，在一个流化床内脱硝还原同时进行，硝酸铀酰直接生成二氧化铀。该过程充分利用了还原和燃烧产生的热量，实现了流化床本身自热平衡，从而使床型结构简单，运行稳定，缩短了工艺流程。其缺点是耗氢量较大。一步法脱硝还原工艺流程见图 22。

1.7.2.　四氟化铀的制备

四氟化铀[10049-11-6]UF_4，又称绿盐，它是绿色晶体。依据不同用途，生产两种纯度级别的 UF_4。金属级 UF_4 适合于钙热还原法制备金属铀，它的含量应不低于 96%。级联级 UF_4，含量不定，它取决于氢氧化和元素氟转化制备 UF_6 的成本。

目前工业上生产四氟化铀的方法有湿法和干法两种。湿法是用氢氟酸从四价铀盐溶液中沉淀四氟化铀水

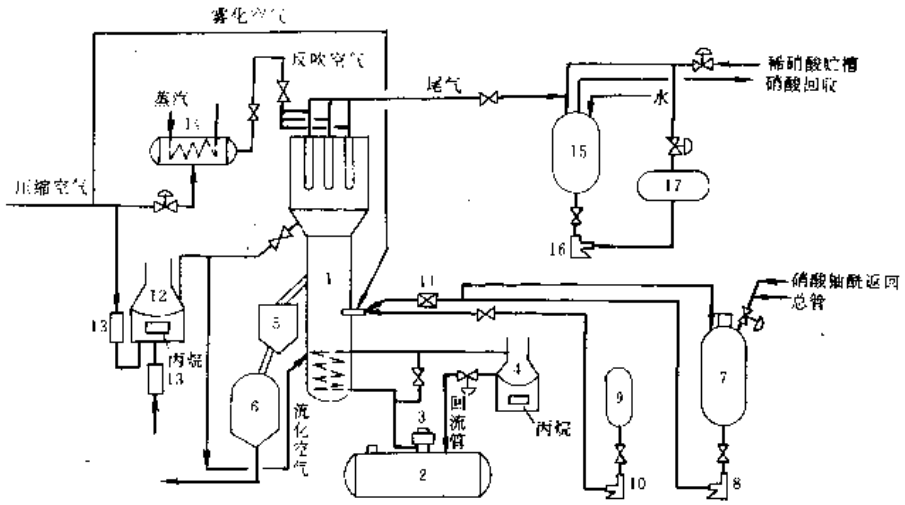


图 20 工业规模的流化床脱硝流程

1—流化床；2—熔盐贮槽；3,8,10,16—泵；4—丙烷加热器；5—料斗；6—UO_3 贮仓；7—料液贮槽；9—蒸馏水贮槽；11—磁力流量计；12—丙烷加热器；13—流量计；14—压缩空气预热器；15—硝酸洗涤器；17—冷却器

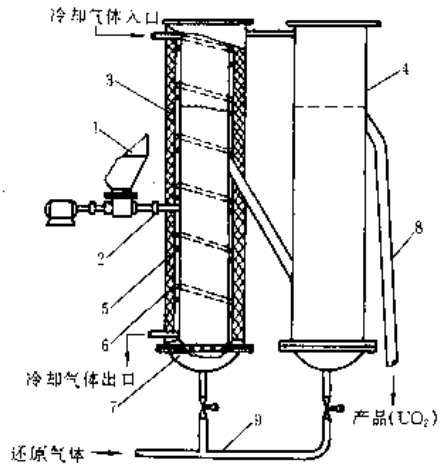


图 21 两级圆柱流化床还原反应器

1—UO_3 密封料斗；2—进料螺旋输送机；3—第一反应器；4—第二反应器；5—电加热器；6—蒸汽或压缩空气冷却圈；7—多孔金属分布板；8—出料管；9—还原气体进气管

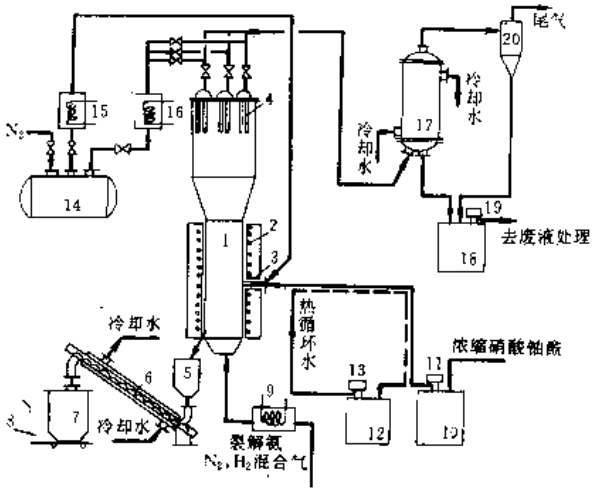


图 22 一步法脱硝还原工艺流程图

1—流化床；2—电炉；3—喷嘴；4—过滤管；5—密封料斗；6—冷却螺旋输送机；7—产品桶；8—小车；9—裂解氨预热器；10—料液贮槽；11,13,19—泵；12—热水循环槽；14—氮气贮罐；15—雾化气预热器；16—反吹氮预热器；17—冷凝器；18—冷液凝贮槽；20—气液分离器

合晶体，再经过滤、洗涤、干燥和煅烧，制得无水四氟化铀。20世纪40年代，法国和英国都曾采用湿法生产四氟化铀[49,50]，它们将二氧化铀加入不同浓度的氢氟酸溶液来制取四氟化铀。美国这时也开始了湿法生产四氟化铀的研究[51,52]。后来，前苏联曾采用湿法，即络合物法生产四氟化铀。虽然湿法生产四氟化铀在40年代曾一度占主要地位，但该方法存在流程长、试剂耗量大、废物多、操作条件恶劣、产品成本高等缺点。因此至50年代初，一些主要国家都相继采用干法生产四氟化铀。1956年美国提出了从铀矿石直接制取核纯四氟化铀的方法。此后，世界各国相继进行了大量研究，特别是60年代，日本研制成功了动燃法。目前，已研究成功的湿法生产四氟化铀的工艺流程还有溫洛法[53]、西蒙法[48]、电解法[54]、爱克萨法[55]、光化还原法[56]和六氟化铀水解法等。60年代以来，中国研究和发展了简化的四氟化铀湿法生产流程，从

矿石直接制取核纯四氟化铀，大大缩短了传统的湿法流程，为湿法生产四氟化铀开辟了新的前景。

干法是在高温下用氟化剂与某些铀化合物（主要是二氧化铀）相互作用，直接获得几乎不含水的 UF_4 产品。所用的氟化剂可以是氢氟酸蒸气、无水氟化氢、氟里昂、氟化铵和二氟氢化铵等，工业上广泛应用的是无水氟化氢。生产实践表明，与湿法相比，干法具有工艺流程短、生产强度大、废液量少等优点。因此，它在生产上被广泛采用。无水氟化氢与二氧化铀反应为：

$$UO_2(s)+4HF(g)\longrightarrow UF_4(s)+2H_2O(g)$$

$$\Delta H^{\ominus}=-78.1\text{kJ/mol}$$

干法生产的主体设备有搅拌床、移动床和流化床 3

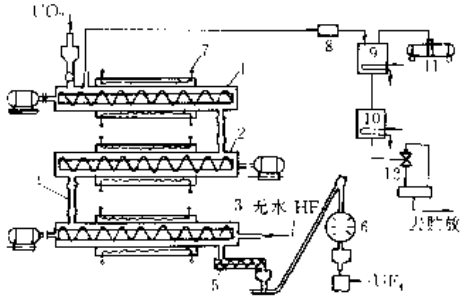


图 23　卧式搅拌床氢氟化工艺流程示意图

1—一级床；2—二级床；3—三级床；4—带膨胀箱的管；5—螺旋输送器；6—混料器；7—电加热器；8—过滤器；9—冷凝器（产生70%的氢氟酸）；10—冷凝器（产生无水氟化氢）；11—槽车；12—洗涤系统

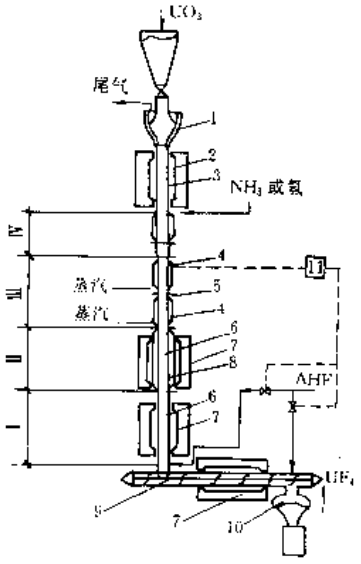


图 24　L-C 炉示意图

1—UO_2 预热料斗；2—电炉；3—还原移动床；4—冷却装置；5—锥体延长体；6—氢氟化移动床；7—加热器；8—冷却翅片；9—氢氟化搅拌床；10—UF_4 料斗；11—温度-HF 流量自调装置

Ⅰ、Ⅱ—垂直氢氟化段；Ⅲ—氟化氢吸附段；Ⅳ—冷却段

种。卧式搅拌床氢氟化是工业上应用较早的生产方法，迄今仍被采用，如图 23 所示，它由供料（UO_2、无水氟化氢）系统、搅拌床反应系统、尾气中 HF 回收处理系统、UF_4 产品处理和包装系统等部分组成。此外，法国还研究并采用了 L-C 炉[57,58]，如图 24 所示。该装置能还原二氧化铀并能连续地氢氟化生产四氟化铀，从而简化了设备，实现了氟化氢自身循环利用，较好地解决了过量氟化氢的回收问题。

1.7.3.　六氟化铀的制备

精制氟化法和干法氟化物挥发法是生产六氟化铀[7783-81-5]的两种方法。精制氟化法是由氟与四氟化铀相互作用，属非催化型气固相反应，总反应式为：

$$UF_4(s)+F_2(g)\longrightarrow UF_6(g)$$

$$\Delta H^{\ominus}=-110.4\text{kJ/mol}$$

精制氟化法应用较广泛，美国的哥尔厂、英国的斯普林菲尔德厂、加拿大的霍普港厂都采用这种方法。精制氟化法的设备主要是采用卧式搅拌炉、火焰炉或流化床。火焰炉是一种高温氟化反应器，其结构如图 25 所示。它是

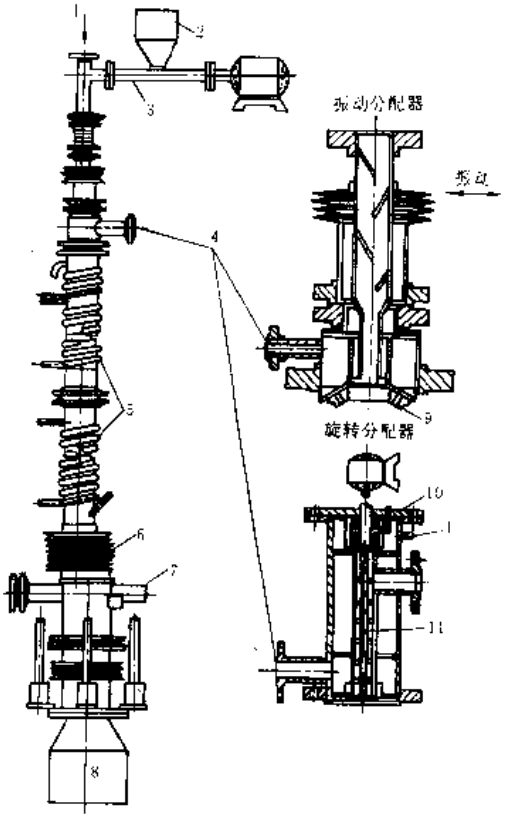


图 25　火焰炉结构示意图

1—稀释气体入口；2—固料贮斗；3—螺旋进料器；4—氟气入口；5—冷却蛇管；6—弹簧连结管；7—切线方向的气体出口；8—残渣收集器；9—喷嘴；10—密封填料；11—带叶片的搅拌轴

由一直径为203mm的蒙乃尔管制成，高3658mm。利用火焰炉生产UF_6的工艺流程如图26所示。

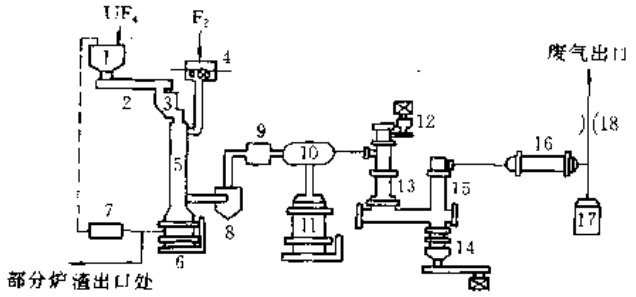


图26 火焰炉生产UF_6的工艺流程图

1—料斗；2—螺旋进料器；3—布料器；4—氟气预热器；5—火焰炉；6—残渣收集器；7—残渣粉碎机；8—旋风分离器；9—烧结金属过滤器；10—主冷凝器；11—UF_6产品容器；12—UF_4贮斗；13—氟气净化反应炉；14—中间氟化物接受器；15—烧结金属过滤器；16—二次冷凝器；17—UF_6容器；18—喷射器

70年代，中国研制成功一种新型氟化反应器——立式氟化炉[59]，它具有工作温度低、成渣率低、操作方便、生产强度大的优点。立式氟化炉用蒙乃尔合金制成，直径为200mm，其结构如图27所示。这种反应器生产UF_6的工艺流程见图28。

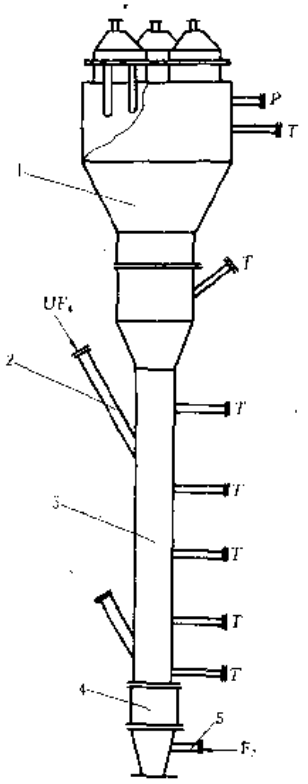


图27 立式氟化炉结构示意图

1—过滤器；2—输料管；3—炉体；4—卸渣装置；5—气体入口管

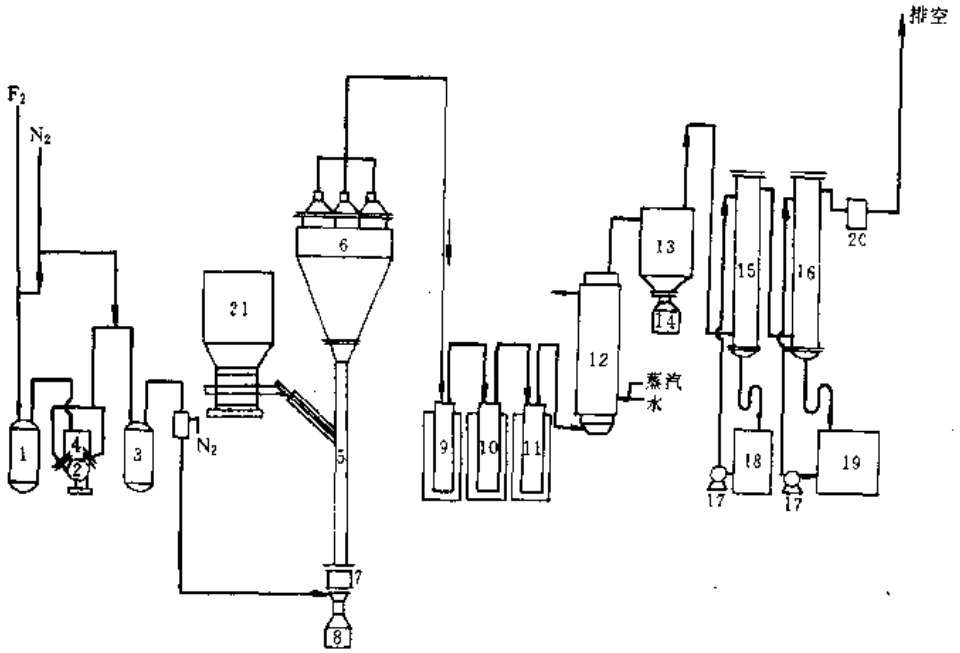


图28 立式氟化炉生产UF_6工艺流程

1,3—缓冲罐；2—膜式压缩机；4—气体混合器；5—立式氟化炉；6—过滤器；7—卸渣装置；8—渣罐；9—一级冷凝器；10—二级冷凝器；11—三级冷凝器；12—碳反应器；13—旋风除尘器；14—灰渣罐；15—水洗塔；16—碱洗塔；17—循环泵；18—水贮槽；19—碱液贮槽；20—气液分离器；21—UF_4料斗

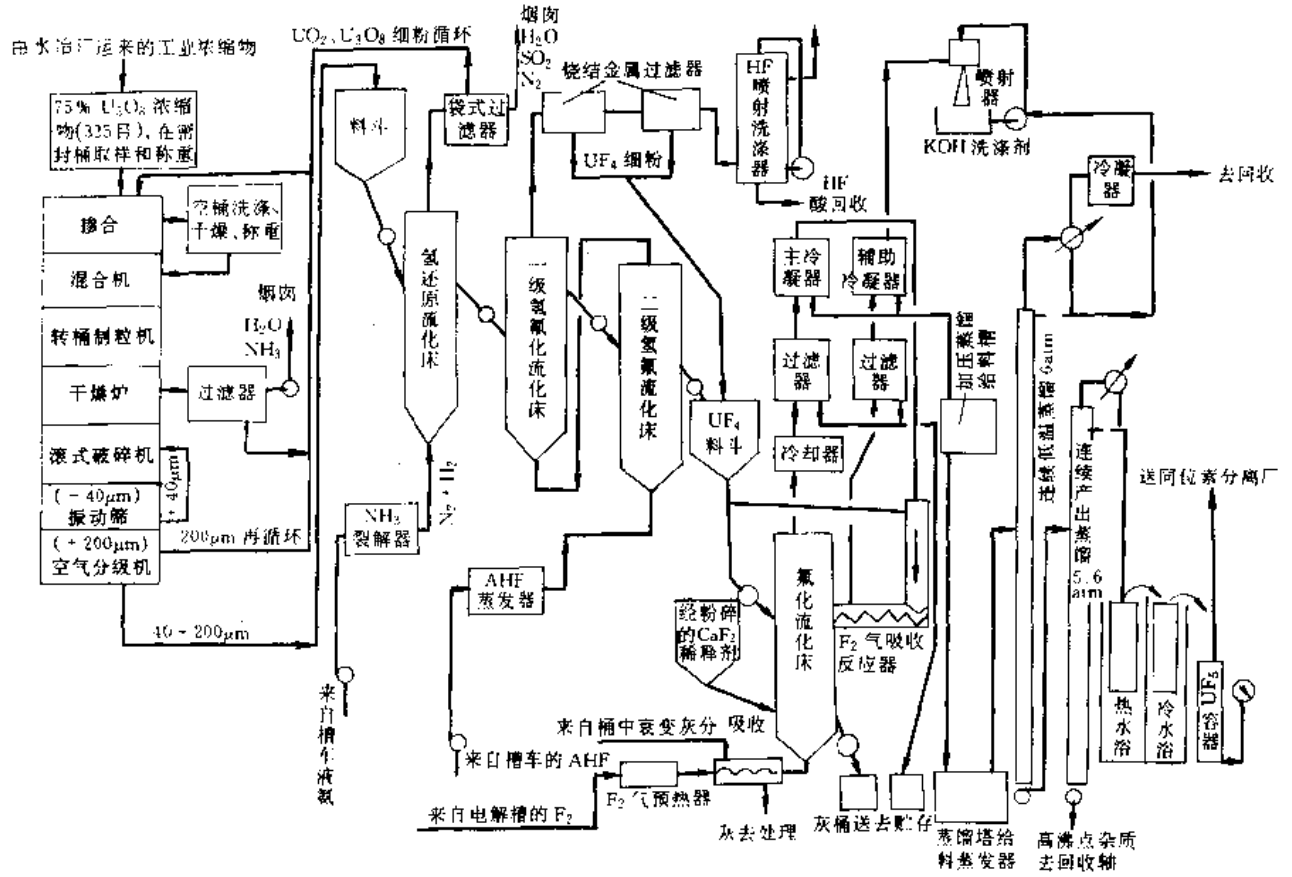


图 29　麦楚波利斯厂生产 UF_6 的工艺流程
(1atm=101.325kPa)

干法氟化物挥发法是由铀浓缩物经粉碎、研磨和筛分后，在流化床中进行还原、氢氟化和氟化，将产品六氟化铀再蒸馏纯化制得核纯 UF_6。它是美国联合化学公司研究的一种新方法，已在美国麦楚波利斯厂得到应用，其工艺流程如图 29 所示。浓缩物氟化法简化了工艺流程，投资少，成本低。该工艺无液体物料和液体废物，对原料的适应性强，特别适合于加工水冶厂吸附-淋洗流程的工业级产品。

1.7.4.　浓缩 UF_6 再转化

在核燃料循环过程中，经扩散或离心分离浓缩过的 UF_6 进行再转化，其目的有二：一是用于生产陶瓷二氧化铀；二是转化加工成 UF_4，进而生产金属铀[80]。

(1) 浓缩过的 UF_6 转化生产陶瓷 UO_2　生产陶瓷 UO_2 的方法有湿法和干法两种。目前应用较多的是湿法。根据 UF_6 转化加工技术路线的不同，湿法又分为 AUC(三碳酸铀酰铵)法和 ADU(重铀酸铵)法。干法是美国阿贡国立实验室和英国斯普林菲尔德厂联合研究成功的一种新工艺流程，简称 IDR 流程。六氟化铀在转化装置中连续与水蒸气反应生成氟化铀酰，然后用氢把氟化铀酰还原成二氧化铀。图 30 为这 3 种过程的简化流

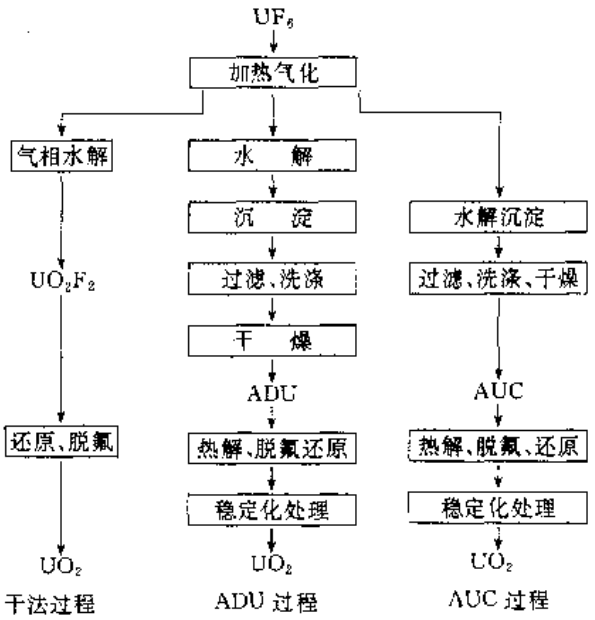


图 30　制备陶瓷级 UO_2 的 3 种流程简图

程。一般来说，湿法工艺(尤其是 ADU 工艺)在技术上比较成熟，其生产过程可以用于处理返料，适应性较强。沉淀 ADU 用的铀酰溶液是将加热气化的六氟化铀在水中

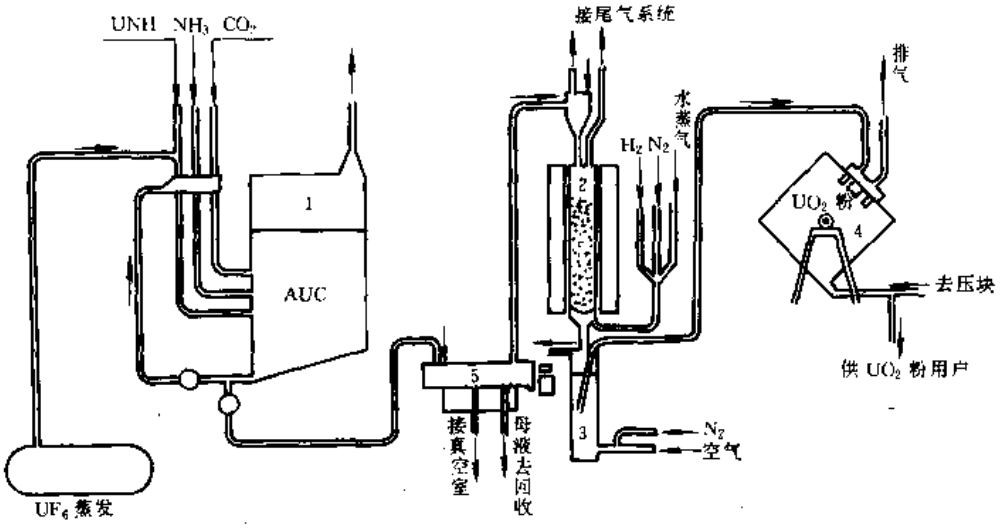


图 31 AUC 法转化流程

1—沉淀槽；2—流化床(分解还原)；3—流化床(稳定化)；4—旋转混料器；5—过滤器

进行液相水解得到的。

$$UF_6+2H_2O\longrightarrow UO_2F_2+4HF$$

此时铀浓度可达 300g/L 左右，经稀释即可用氨沉淀制备 ADU：

$$2UO_2F_2+8HF+14NH_3+3H_2O\longrightarrow (NH_4)_2U_2O_7+12NH_4F$$

ADU 的热解在惰性气氛中进行，在较低温度(<200℃)下，失去结晶水和吸附水；200～350℃下，ADU 发生分解，释出 NH_3 和 H_2O；在 350～450℃时，UO_3 被本身所保留的 NH_3 还原成 U_3O_8。若在氢气中加热至 500～800℃，U_3O_8 被进一步还原为 UO_2。

AUC 法是联邦德国核化学冶金公司(NUKEM)和电站联盟(RBU)联合研究出来的一种湿法流程。它由气态 UF_6 与气态 NH_3 和气态 CO_2 在水相中反应，生成 AUC。图 31 是 RBU 的 AUC 转化流程[61]。

$$UF_6+5H_2O+10NH_3+3CO_2\longrightarrow (NH_4)_4[UO_2(CO_3)_3]+6NH_4F$$

主要生产工序包括 UF_6 升华、AUC 沉淀、过滤、洗涤、干燥、热解还原、脱氟、CO_2 稳定处理及产品均匀化等。

(2) 浓缩过的 UF_6 还原制备 UF_4　在核燃料循环过程中，UF_6 还原为 UF_4 是加工浓缩的 UF_6 和贫化的 UF_6 的基本步骤。核武器、核反应堆燃料元件中采用的浓缩铀，以及增殖堆增殖层采用的贫化铀，或以金属铀、或以二氧化铀的形态被利用。UF_4 既是转化成金属铀或 UO_2 的中间产物，也是贮存贫化铀的一种适宜的铀化合物。早期的 UF_6 转化为 UF_4 的生产，美、英等国均采用 UF_6 液相水解多次转化的湿法工艺，其流程如图 32 所示。后来，随着核动力的发展，用于动力堆的低浓铀需要量有了很大增长，因而浓缩 UF_6 的转化方法也相应得到发展。与此同时，世界各国进行了大量干法转化的研究。这些方法在工业上的应用经历了一个由湿法到干法的过程，而干法本身迄今仍在发展之中，其流程见图 33。

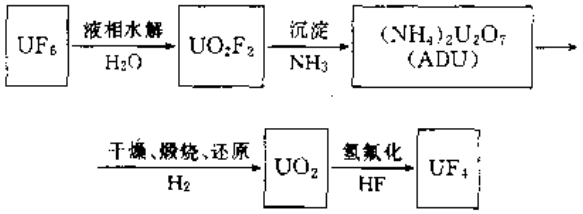


图 32 UF_6 还原制备 UF_4 的湿法流程

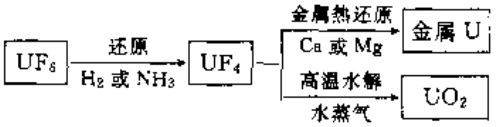


图 33 UF_6 干法加工转化的一般流程

从化学观点看，多种化学试剂都能与 UF_6 进行还原反应。从工业生产来考虑，其中 H_2、CCl_4 和 NH_3 是应用较多的还原剂[62～64]。氢还原 UF_6 的反应为：

$$UF_6(g)+H_2(g)\longrightarrow UF_4(s)+2HF(g)$$

$$\Delta H=288kJ/mol$$

实践证明，该法在工业上是转化加工各种批量和各种加浓度的 UF_6 的较为经济的方法。此后，英国采用 CCl_4 完成了气相和液相还原 UF_6 的中试研究。参考文献[65]报道了在 UF_6 中加入一定量三氟化氯，用氢或裂解氨将 UF_6 还原为 UF_4 的方法。

随着核工业的发展，中国也进行了 UF_6 转化为 UF_4 的科研、实验和生产。

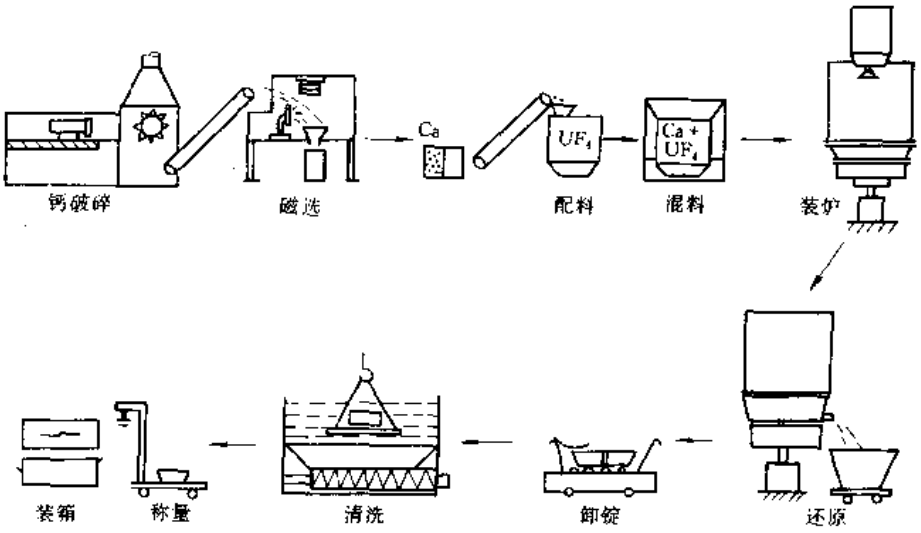


图 34　钙还原四氟化铀的工艺流程

1.8.　金属铀的制备

制备金属铀的方法甚多，有铀卤化物热分解、铀氧化物金属或非金属热还原、铀卤化物或氧化物熔盐电解等。当前，世界各国在工业上多采用钙或镁还原四氟化铀生产金属铀。美国、英国、加拿大和日本均采用镁还原 UF_4 的方法，而前苏联和法国则采用钙还原 UF_4 的方法。与钙还原比较，镁还原的优点是：①镁比钙便宜，而且镁的理论消耗量比钙少 37.5%；②在空气中镁较稳定，使用方便；③便于直接成锭，可提高收率。缺点是：①需要外加热，又必须在密闭反应弹（炉）中进行还原，操作复杂；②对 UF_4 的质量要求较严；③与氟化钙相比，回收氟化镁渣中的铀较为困难。中国采用钙还原 UF_4 的方法生产金属铀。

由热还原制得的金属铀称粗铀。为去除其中挥发性杂质和夹渣，采用真空感应炉对粗铀进行真空精炼。精炼后金属铀的纯度一般可达 99.9%，密度可达 19g/cm³。

金属铀或铀合金可用来制作金属型燃料元件。石墨水冷堆、石墨气冷堆和重水堆等生产堆，基本上都采用金属铀燃料元件。这些燃料元件以铝合金或镁合金作包壳材料。常用的铀合金燃料有铀-钼、铀-锆合金。早期的钠冷快中子增殖堆和材料试验堆曾采用含钼 10%（重量）的铀-钼合金作燃料。铀-锆合金被作为核潜艇压水堆的燃料。

1.8.1.　钙还原法

钙还原 UF_4 的反应式为：

$$UF_4\ (s) + 2Ca \longrightarrow U + 2CaF_2$$
$$\Delta H^{\ominus} = -560.5\text{kJ/mol}$$

图 34 是钙还原 UF_4 的工艺流程图。包括物料准备、还原熔炼、清洗等工序。钙还原熔炼在以纯净氟化钙作衬里（或核纯石墨作衬里）的钢制反应弹或竖炉（图 35）中进行。将钙屑和四氟化铀混匀，装入弹（炉）中，可在非密闭的情况下用电火花引燃，随即发生还原反应，反应生成的液态铀聚集在反应弹（炉）底部。冷却后取出氟化钙渣和粗铀锭，粗锭用水浸泡以进一步除去沾在锭上的钙渣。钙热还原为放热反应，反应释放的大量反应热足以使金属铀熔融汇集并与渣层分离，因此反应过程无需外部进行加热。钙还原 UF_4 的着火温度在 500～600℃之间。点火后反应激烈进行，当温度达到钙的熔点（850℃）时，钙被熔化。此时发生液态钙与固态 UF_4 反应。反应迅速放

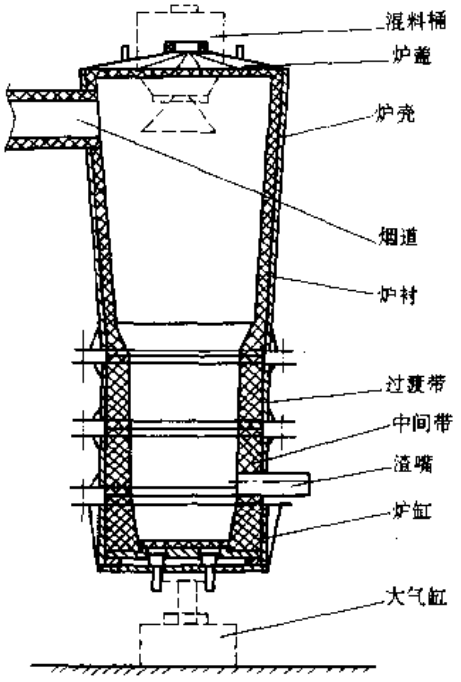


图 35　钙还原四氟化铀的竖炉示意图

出大量热，当温度达到 UF_4 的熔点（1036℃）时，UF_4 被熔化，此时发生液态 UF_4 与液态钙反应。熔区不断扩大，促使反应更加迅速进行，炉内温度达到很高，金属铀和氟化钙渣被熔化，反应结束。钙热还原的规模可以根据需要从几公斤、几十公斤、几百公斤直到上吨级。

目前世界各国制备浓缩金属铀的主要方法是 3kg 以下的浓缩铀钙热还原。在该生产过程中，金属铀的临界安全具有重要意义。浓缩铀还原工艺与上述工艺有较大差别。从理论上讲，在绝热条件下反应放出的热可将产物温度升至 2000℃左右，但还原过程并不是在绝热条件下进行的，规模又加以限制，反应释放热量少，损失于坩埚或反应弹的热量相对较大，有时甚至不能使产物熔融，不足以保证金属铀与炉渣分层，以致得不到致密金属铀。因此，一般情况下还原反应需加入适当的助熔剂和放热剂，诸如过氧化钾或碘等，或将炉料预热以提高着火时的炉料温度，而且还原反应必须在密闭的反应弹内进行。

1.8.2. 镁还原法

镁还原 UF_4 的反应式为：

$$UF_4(s) + 2Mg \longrightarrow U + 2MgF_2$$

$$\Delta H^{\ominus} = -349.4 kJ/mol$$

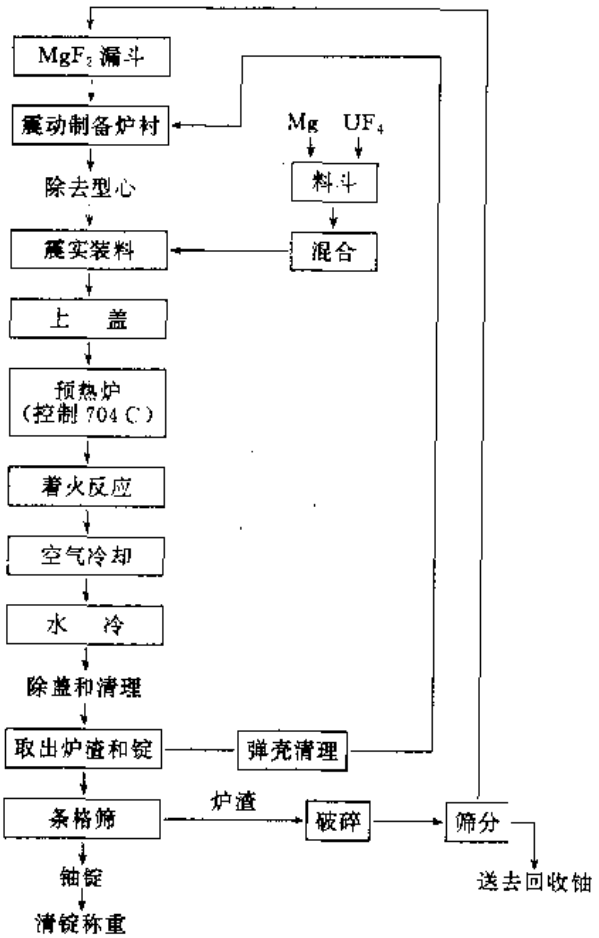


图 36 弹式镁还原四氟化铀工艺流程示意图

图 36 是弹式镁还原 UF_4 的工艺流程。镁还原在衬有白云石或氟化镁的反应弹（图 37）中进行。将镁屑与四氟化铀均匀混合，装料时边装入边压实。装料完毕，在料面上铺一层氟化镁并加盖密封。将装好料的反应弹吊入加热炉内加热，温度控制在 680～760℃之间。反应约在 1min 内完成，并析出金属铀。反应后，冷却、卸料、酸洗及去除铀锭表面夹杂物。

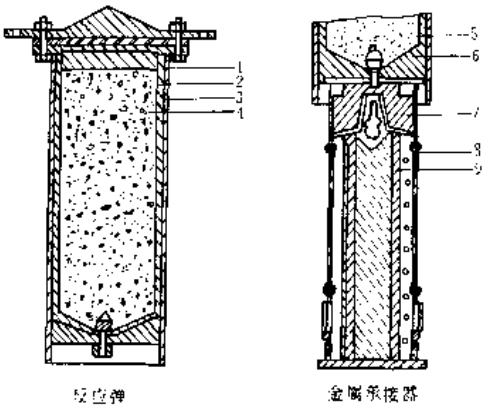


图 37 可拆卸式反应弹示意图

1—石墨圆盘；2—耐火材料；3—反应弹外壳；4—物料（UF_4+Mg）；5—炉渣；6—反应器下部；7—铸模保温帽；8—铸模；9—铀锭

直径 300～400mm、高 1000mm 的反应弹，每次可制取约 100kg 左右的粗铀锭。大型反应弹的生产能力可达 1t 以上。在正常情况下，反应弹使用 150 次。

1.8.3. 金属铀的直接铸造

在镁还原法的工艺中，为了省去粗铀锭的真空熔炼和铸造工序，美国曾研究采用直接铸锭法。由此得到的铀锭叫金属铀的“直接铸锭”。这些铀锭可以直接用于加工堆用燃料元件芯体或其他需要的金属铀制品，因此节省了再熔化和再铸造的费用。

直接铸锭每炉生产一锭，重 1650kg，直径和高均为 450mm。炉料为 2177kg 的四氟化铀和 338kg 的镁屑。反应弹材质为软钢，炉衬用返回的氟化镁制造。炉温控制在 620℃，全部加热时间 14h。反应弹需经数天后才冷却、卸炉清理、机加工。直接铸造的铀锭密度为 19.01g/cm³。与真空熔炼后铸造的铀锭相比，直接铸锭中的氧化物、碳化物和炉渣等夹杂物较少，硬度和强度相应降低，但氢含量较高，使铀锭机械性能变坏。因此，在生产中要严格控制原料和工艺，如除去反应弹衬里中的四氟化铀，镁屑中的水分、氢氧化物及氟化氢气体，或将反应弹预热，或将加工后的金属铀燃料芯体进行真空除气等。

1.9. 铀-235 的浓缩

经浓缩加工的铀中含有的铀-235 的丰度大于其天

然丰度的铀，称为浓缩铀。按铀-235 浓缩度的高低，浓缩铀依次可分为低浓缩铀（^{235}U 丰度<5%）、中浓缩铀（^{235}U 丰度 5%～80%）和高浓缩铀（^{235}U 丰度≥80%）。用作轻水动力堆燃料的低浓铀的加浓度约在 2%～4%（重量）；用作试验堆燃料的中浓铀的加浓度约在 10%～20%（重量）；用作高通量试验堆燃料的高浓铀的加浓度一般在 90%（重量）以上。此外，高浓铀又是核武器的重要装料。

1.9.1. 气体扩散法

气体扩散法是目前世界上大规模工业生产浓缩铀的分离方法。它基于气体动力学理论的能量均分原理，轻分子的平均热运动速度较重分子的大。因此，单位时间内一个轻分子同容器壁或分离膜碰撞的次数比一个重分子的多。当两种组分的气体混合物通过分离膜流动时，则轻、重分子就以不同的速度扩散。在适当条件下，当铀同位素混合气体 UF_6 通过分离膜后，在轻馏分中 ^{235}U 得到浓缩；在重馏分中 ^{235}U 被贫化，^{238}U 被浓缩。

气体扩散法分离铀同位素的分离装置是扩散机，见图 38。它由装有分离膜的扩散器、压缩机、电机、冷却器、调节机构、管道、阀门等部件构成。分离膜是十分关键的元件。按结构可分为单层膜和复合膜；按制造材料有金属膜、陶瓷膜和聚四氟乙烯膜之分，如烧结镍粉、多孔氧化铝、弧光喷镀铝等。分离膜的成型：一类是用颗粒物质堆积的方式制备，另一类是由致密合金经造孔的方式制备。孔径一般为 10nm。

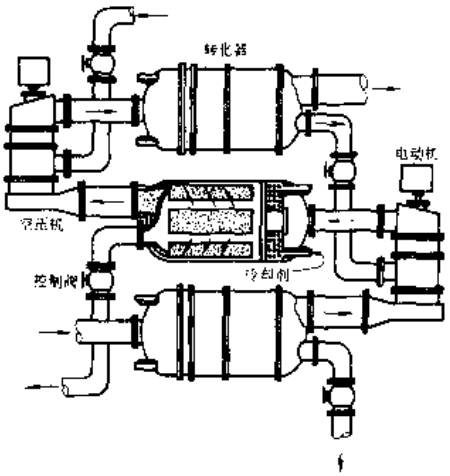


图 38　气体扩散机

气体扩散法分离铀同位素的理想分离系数很小（1.0043），也就是说，UF_6 通过分离膜一次获得的分离效果，只能使 ^{235}U 的相对丰度最多提高 0.43%。为了生产一定丰度的产品，必须把许多扩散机串联，多次重复分离，例如要将天然铀浓缩成 90%的高浓铀，大约需要把 3000 个扩散机串联起来。气体扩散厂需要巨大的电力供应[86]。美国 Oak Ridge，Tenn.，Paducah，Ky. 和 Portsmouth，Ohio. 等 3 家扩散厂全年耗电量为 6.06GW。与其他分离方法比较，气体扩散法投资大，耗电多，建厂周期长，扩大生产较困难。

1.9.2. 气体离心法

气体离心法的分离装置是气体离心机。离心机是一个以每分数万转高速旋转的长圆筒，圆筒内装有待分离的同位素混合气体，它们随圆筒作高速旋转。在比重力约大数十万倍的离心力场作用下，较重的分子克服离心力趋向转筒中心处的几率比较轻的分子要小，因此较轻分子的丰度在转轴处要比转筒边壁处的高。如果离心机的工作介质是 UF_6，则通过离心机就可达到 ^{235}U 和 ^{238}U 的分离。在美国，一座气体离心浓缩厂（GCEP）正在 Portsmouth 气体扩散厂进行建设[87]。为此，在 Oak Ridge，Tenn. 建成一座气体离心浓缩中试厂，作为离心法的示范厂（CPDF）。

气体离心机的分离系数取决于两种同位素的质量差。对于铀同位素，离心机的基本分离系数比扩散法的理论分离系数高得多，而逆流离心机的环流倍增效应更大大提高了单机的分离系数。因此，为获得一定丰度的浓缩铀产品，离心级联所需级数比扩散级联级数小得多。例如，离心法只需要 10～15 个分离级就能生产轻水堆要求的 3%浓缩铀，而扩散法却需要 1000 多个分离级。同时，离心法耗电少，这是离心法最突出的优点。离心法单位分离功的耗电量约小于 150kW·h/kg SWU，仅为扩散法的 6%，甚至更少。离心法已成为一种在经济上可与气体扩散法竞争的主要工业方法。

1.9.3. 电磁分离法

电磁分离法是一种能有效分离同位素的方法。它是由美国加利福尼亚大学放射实验室研究开发的，已在 Oak Ridge 分离厂建成一座生产规模试验厂。由于原型机曾在伯克莱（Berkeley）回旋加速器上试验过，故 Oak Ridge 分离机称之 Calutrons 电磁分离器（California university cyclotron）。

电磁分离器的工作原理是，当离子射入与离子运动方向垂直的磁场中时，在磁力的作用下作圆周运动，质量越大，运动半径也越大。因此，能量相同而质量不同的离子偏转一定角度后就被分开。这样，在不同半径上便可接收到不同质量的离子。电磁分离器由离子源、接收器、电磁铁和真空室组成。铀同位素的分离是将 UO_2 转化为 UCl_4 蒸气，并在离子源中被电离，由一组处于高电位的电极将它们引出，在离子源出口得到 UCl_4 强流离子束。离子束进入真空室后，在均匀磁场作用下进行质量分离。质量数较大的 ^{238}U 运动半径比质量数较小的 ^{235}U 运动半径大。当离子偏转 180°后，在不同的位置上收入不同的

接收器。接收器是由石墨制作的收集袋构成。离子的电荷在接收器中和后，得到浓缩的同位素原子，实现^{238}U和^{235}U的分离。关于Calutrons电离分离器的全面描述载于美国国家核能系列丛书第一卷(NNES)[78~80]。这种电磁分离器曾用于分离纯的^{234}U样品[81]、^{236}U样品[82,83]，以及进行其他元素稳定同位素的分离。这座Y-12型电磁分离器在Oat Ridge厂于1980年关闭。

1.9.4. 其他分离方法

除上述方法外，还研究开发了其他一些铀同位素分离方法，如热扩散法、激光分离法、喷嘴分离法、化学交换法等，但至今尚未有一种方法超出中间试验阶段。热扩散法在曼哈顿计划时期曾在Oak Ridge厂的中间试验厂进行过研究[84]。其工作原理是，流体混合物在冷热壁间隙中，轻组分浓集于热壁附近，而重组分浓集于冷壁附近，在温度梯度的水平方向上形成轻、重组分浓度梯度。此外，在热扩散柱中，在热壁处被加热的气流沿热壁上升，而冷壁的气流则沿器壁下降。上升的气流中含有较多的轻组分，而下降的气流中则含有较多的重组分，使轻、重组分分别在柱顶和柱底富集。美国S-50热扩散中间试验厂是将UF_6气体置于热扩散塔中，其中心温度维持在188～286℃，而塔壁温度控制在65℃。经热扩散，^{235}U富集于塔顶，^{238}U迁移到塔底。该厂曾生产低浓铀为Y-12电磁分离厂供料。1945年9月K-25气体扩散厂投产，S-50厂于当年停止运行。

激光分离法是较新的、很有应用前景的铀同位素分离方法。它的工作原理是，在原子或分子中，同位素的质量差异会引起其光谱的同位素位移。根据这一微小差别，可利用单色性极好的激光有选择地激发某一种同位素至特定的激发态，然后利用物理或化学方法，将其与未被激发的其他同位素粒子分开。铀的原子蒸发激光分离(AVLIS)法是将铀蒸气中的^{235}U用可调玫瑰精B(或罗明丹B)激光选择性地激发呈正离子，并收集于负极上[85]。美国用此法已建成示范厂。

喷嘴分离法是UF_6蒸气经喷嘴喷出时，轻同位素富集于气流中部[86]。气流是由含5% UF_6的H_2-UF_6混合气体组成。此法已在联邦德国卡尔斯鲁厄核研究中心核工程研究所建成中间试验厂。

1.10. 专用同位素分离

同位素^{232}U、^{233}U和^{234}U是镤同位素^{232}Pa、^{233}Pa和^{234}Pa的衰变子体，它们可以分别制得纯净状态，衰变适当时间后，可以用化学方法单独分离它们。

(1) 铀-232 用中子轰击一定数量的镤-231(约50g)来制取铀-232：

$$^{231}Pa\ (n,\ r)^{232}Pa \xrightarrow{\beta^-} {}^{232}U$$

采用Dowex 1×4型强碱性阴离子交换树脂，用离子交换法从未经反应的镤中吸附分离^{232}U。饱和树脂先用8mol/L HCl-0.6mol/L HF溶液淋洗镤，再用0.5mol/L HCl溶液淋洗^{232}U。此后，含^{232}U的淋洗液用20% TBP萃取(二乙苯作稀释剂)。有机相用水反萃取，得到进一步纯化的铀-232[87,88]。

(2) 铀-233 用慢中子轰击钍-232来制取铀-233：

$$^{232}Th\ (n,\ r)^{233}Th \xrightarrow{\beta^-} {}^{233}Pa \xrightarrow{\beta^-} {}^{233}U$$

1944年首次分离出毫克级^{233}U[89]。此后，研究开发了多种工艺流程大量分离^{233}U。这些流程有：异己酮-23流程(即用甲基异丁基酮萃取铀-233流程)[90]，暂行提铀-23流程(即用TBP萃取铀-233的暂定流程)[90]，钍雷克斯流程(即用TBP从辐照钍中萃取回收钍及铀-233流程)[90,91]。至今钍雷克斯流程仍在采用。

该流程是将经增殖堆辐照的钍块溶于HNO_3-HF溶液中。溶液经调配(1.5mol/L Th，0.5mol/L HNO_3，0.3g/L ^{233}U，0.05mol/L F^-，0.005mol/L Hg)后，首先用42.4% TBP(溶解在工业石油碳氢化物与40%～90%芳族碳氢化物混合稀释剂中)萃取。^{233}Pa及其他裂变产物保留在水相，^{233}U和Th则被萃取到有机相。有机相用含少量Fe^{2+}和PO_4^{3-}的$Al(NO_3)_3$溶液洗涤。洗涤后的有机相先用稀HNO_3反萃取Th，再用水反萃取^{233}U。最后，反萃取液再用离子交换法浓缩^{233}U[90,91]。

(3) 铀-234 ^{234}U是镎-238的衰变子体，而^{238}Pu又是中子轰击镎-237的产物：

$$^{237}Np\ (n,\ r)\ ^{238}Np \xrightarrow{\beta^-} {}^{238}Pu \xrightarrow{\alpha} {}^{234}U$$

衰变1年后100g^{238}Pu含有776mg ^{234}U，2年后约含2g。为了提取^{234}U，将陈化的^{238}Pu溶于浓HNO_3，并用Dowex 1×4树脂吸附。饱和树脂用7.2mol/L HNO_3淋洗^{234}U。淋洗液蒸浓后，再用甲基异丁基酮或TBP萃取纯化^{234}U[92]。

1.11. 应 用[93]

1.11.1. 核燃料

铀是重要的核燃料。实际上用作核燃料的可裂变物质有^{235}U、^{233}U，而天然铀中的^{238}U吸收中子经蜕变后的产物^{239}Pu也是重要的核燃料。

核燃料的能量非常集中。1g ^{235}U全部裂变发出的热，比1g标准煤燃烧发出的热大280万倍，相当于2.8t标准煤燃烧时发出的热[94]。一座功率为1000MW的火力发电站每年至少要耗费约3Mt煤，而同功率的核电站每年只需消耗约150t天然铀。因此，核能已越来越被公认为安全、清洁、经济的能源。它作为动力堆的燃料，用来进行发电、供热和推动船舶及舰艇，也可作为研究堆的燃料，用来进行多种多样的科学研究和技术开发。据报道，

1994 年世界核能发电量为 2.131×10^{12}kW·h，约占全世界总发电量的 23%。全世界 30 个国家和地区共有 432 座商业性核反应堆在运行，总装机容量约为 340.7GW。目前全世界尚有 98 座新核电站在建设中[95]。核电站应用较多的堆型是：轻水堆（以烧结低浓 UO_2 作燃料）、重水堆（以天然 UO_2 芯块作燃料）、快中子增殖堆（以 PuO_2 和天然 UO_2 混合物作燃料）。

铀的另一个用途是在军事上作为核武器的燃料。用纯净 ^{235}U 制造的原子弹叫铀弹。铀的纯度越高，临界质量就越小。估计制造一颗铀弹大约需要 10kg 纯铀。^{238}U 可以在反应堆中生成 ^{239}Pu，生产堆是以此为目的的一种反应堆。^{239}Pu 经后处理分离提纯出来可作钚原子弹。同时铀和钚也是热核武器的燃料。热核武器氢弹必须用原子弹来引爆。

1.11.2. 生产放射性同位素和超铀元素

铀核裂变时产生 200 多种放射性同位素。这些核素经分离后可广泛应用于国民经济各个方面，为核能的和平利用开辟了另一个领域。例如，在后处理过程中经分离生产的 ^{60}Co、^{137}Cs 等放射性同位素有重要的用处。在工业上，可用于生产的自动控制及产品的无损探伤；在农业上，可用于培育良种、防治病虫害、保藏农产品；在医学上，可用于癌症治疗等。^{238}U 在反应堆中经多次中子嬗变生成的超铀元素 ^{241}Am，可用于生产火灾报警器等。

1.11.3. 铀的其他应用

铀最初是作为着色剂用于玻璃和陶瓷工业中。在钢中加入少量铀（1%左右）对钢的性质可产生良好的影响，铀也可应用于以有色金属为基体的合金中。三氧化铀可作为有机氧化还原反应的催化剂。铀盐在分析化学、照相术和医学中也有应用。往生橡胶内加入硼酸铀可显著地提高其机械性能及对氧化的稳定性。

1.12. 分析方法[96]

铀是十分重要的元素，因此铀的分析占有重要地位。对铀矿石、金属铀、铀合金、铀化合物和核燃料后处理的产物等，都必须进行铀的分析。目前中国已建立和健全了一整套铀的分析方法。参考文献 [96] 全面系统地介绍、评述了 12 种铀的分析方法。这些方法均有其特点。

目前采用较多的铀分析方法有：①容量分析法和分光光度分析法，虽然它们都要求溶解样品和添加试剂，但因其设备简单和易于操作，至今仍较多地应用于中低含量铀的分析；②质谱同位素稀释法，是灵敏度高、准确度较好的测定铀的方法，一般用于核对分析，但其设备庞大，手续繁杂；③荧光法，对于微量铀的测定采用碱金属氟化物熔球紫外光荧光法，该法虽然精密度不理想，但灵敏度高，方法简便、快速，因而荧光法仍广泛用于生产过程快速控制分析中；④极谱和电化学分析法，前者灵敏度高，后者用于高、中含量铀的精密测定；⑤发射光谱分析、原子吸收光谱分析和气相色谱分析方法，前两者多用于测定铀同位素，而气相色谱法则是气体扩散厂分析六氟化铀的主要分析手段之一。

近年来铀的分析化学向着自动化、非破坏测定和流线分析方向发展。用放射源激发的 X 射线谱分析方法适用于铀的流线分析，其装置较管激发更为简单。采用 γ 能谱法或 γ 射线吸收法测定溶液中的铀已用于工厂液流中铀的流线监测。中子活化分析法及缓发中子法均具有选择性好、不破坏样品和灵敏度高的优点。低浓铀的流线分析，采用加显色剂的双波长分光光度法进行铀工厂尾弃液或外排废水中铀的自动监测。

为了鉴定各种铀产品的纯度，需要测定金属铀、铀合金和铀化合物中的微量杂质。为此常用的方法是发射光谱分析法和分光光度分析法。由于要测定的杂质元素多达 30～40 种，因此，其他微量元素的分析方法，如极谱分析、原子吸收光谱分析、气相色谱分析以及中子活化分析等方法也常常被采用。

2. 铀化合物

铀是一种化学性质活泼、多价态、络合能力强的元素，这就决定了它能与许多金属元素和大多数非金属元素生成化合物。许多年来，世界各国的化学家对为数众多的铀化合物进行了大量而充分的研究[97～99]。在铀工艺中最重要的铀二元化合物是氧化物、卤化物（尤其是氟化物）、氢化物、氮化物、碳化物。铀与含氧酸基团的化合物也很多。最常用的铀酰盐及铀（Ⅳ）盐有硫酸盐、硝酸盐、碳酸盐、磷酸盐、醋酸盐、过氯酸盐，以及铀酸盐、重铀酸盐等。实际上铀与许多金属元素相互作用，生成各种铀的合金（金属互化物）。

2.1. 氢化物

氢化铀 [13598-56-6] UH_3，是用铀作原料，以实验室规模制备大部分铀化合物的中间产物。UH_3 的生成及其在较高温度下的真空分解，使得大块金属铀粉碎成粉末状，特别适于合成铀的化合物。这正是氢化铀最重要的用途。

块状金属铀在 200～250℃时与氢迅速反应，生成氢化铀。反应结果导致金属结构完全破坏，产物是体积很大的黑色粉末，堆密度 3.4g/cm³。在真空中加热至 450℃，UH_3 回复为金属铀粉末。这是制备金属铀粉末的方法。粉末颗粒极细，能自燃，活性强。

稀有的同位素可以氢化物形式贮存。氘或氚可以吸附在金属铀屑上加热至 200℃，即可如同固体一样安全存放。待在真空中加热至 500℃，氘或氚回复并以高纯气体使用。

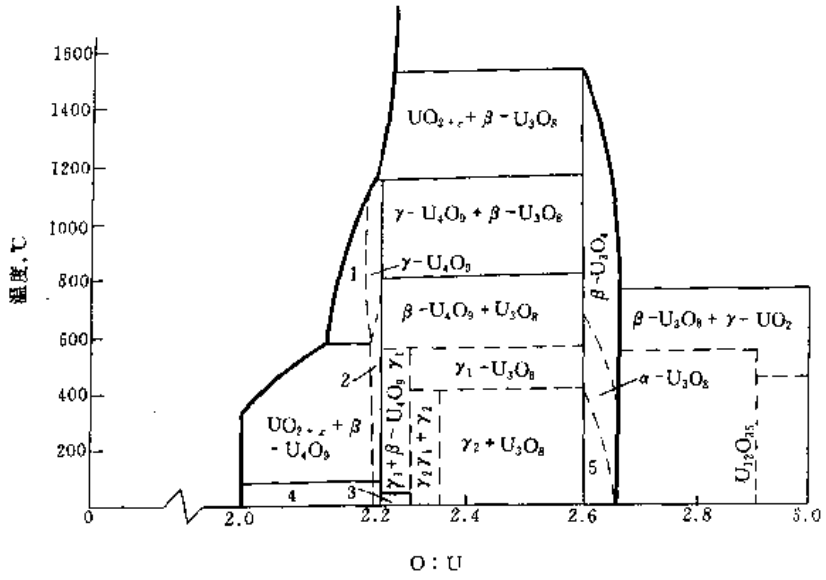


图 39 铀-氧系相图

1—$UO_{2\pm x}+\gamma-U_4O_9$；2—$\beta-U_4O_9$；3—$\alpha-U_4O_9$；4—$UO_{2+x}+\alpha-U_4O_9$；5—$U_5O_{13+y}$

2.2. 氧化物

铀-氧二元体系是已知最复杂的金属-氧体系之一[31,34,100,101]。该体系存在多种氧化物相，这些氧化物的组成通常都偏离化学计量。就目前所知，在这一体系的 UO_2 到 UO_3 区间内，除最有实际意义的 UO_2、U_3O_8 和 UO_3 外，还存在一系列中间氧化物的热力学稳定相（如 U_4O_9）和亚稳定相（如 U_3O_7、U_2O_5、U_5O_{13}）。在两个热力学稳定相之间，还能形成非化学计量的固溶体。由若干研究结果综合建立的铀-氧系相图如图 39 所示。无论从铀矿物学或从其在核动力工艺的直接应用来看，铀的氧化物都具有特别重要的意义。

二氧化铀（UO_2）是具有重要应用价值的氧化物。它既是制备 UF_4 的原料，又是目前广泛用于动力反应堆的陶瓷体核燃料。UO_2 是一种深褐色或黑色粉末，属萤石型面心立方结晶构造，具非化学计量性。它的理论密度为 10.96g/cm³，熔点为 2800℃。在高温下能放出氧生成热化学计量氧化物相 UO_{2-x}，在室温下易吸收氧生成超化学计量氧化物相 UO_{2+x}，其相宽决定于温度。当组成为 $UO_{2.33}$ 时，UO_{2+x} 相变为 U_4O_{9-y} 相。

在空气或氧中加热时，UO_2 经由几个中间相，包括 UO_{2+x}、U_4O_9 [12037-15-9] 和 U_3O_7，转变成 U_3O_8。U_4O_9 可能有 3 种不同结晶形态：$\alpha-U_4O_9$ 稳定到 65℃，$\beta-U_4O_9$ 在约 600℃转变为无序的 $\gamma-U_4O_9$。

在 $UO_{2.25}$-$UO_{2.6}$ 相区内，于 500℃以下，发现两种中间相：γ_1 相（$2.33\leqslant O:U\leqslant 2.38$）和 γ_2 相（$2.30\leqslant O:U\leqslant 2.35$）。

在高压下，铀氧化物相对稳定性发生显著变化，出现 3 种不同的 U_2O_5 变体。

已知八氧化三铀 [1344-59-8] U_3O_8 至少有两种不同变体。在空气中加热至约 800℃时，其他铀氧化物都将转变为唯一稳定的斜方晶系的 $\alpha-U_3O_8$；还存在稍许缺氧的另一种变体 $\beta-U_3O_8$，此相常写成 $UO_{2.6}\cdot U_5O_{13}$ 或 U_8O_{21}。

已证实 U_3O_7 [12037-04-6] 为独立的亚稳相，有两

表 13 UO_3 多晶体的性质和制备方法

项 目	颜色	晶系	密度 g/cm³	制备条件
无定形 UO_3[1]	橙色			在空气中400℃下煅烧 $UO_4\cdot 2H_2O$，$UO_3\cdot 2H_2O$，$UO_2C_2O_4\cdot 3H_2O$ 或 $(NH_4)_4UO_2(CO_3)_3$
$\alpha-UO_3$	褐色	斜方	8.4	在 4.053MPa O_2，470～500℃下加热无定形 UO_3；在 525～575℃热分解未经洗涤的 $UO_4\cdot 2H_2O$
$\beta-UO_3$	橙色	单斜	8.25	在空气中于 450℃煅烧 $(NH_4)_2U_2O_7$ 或将 $UO_2(NO_3)_2\cdot 6H_2O$ 快速加热到同一温度
γ UO_3	黄色	斜方	8.01	在空气中加热 $UO_2(NO_3)_2\cdot 6H_2O$ 至 300℃以上；或于 4.05MPa O_2，650℃下加热 $\alpha-$，$\beta-$，$\delta-$，$\epsilon-$和无定形 UO_3
$\delta-UO_3$	红色	立方		在空气中于 375℃加热 $\beta-UO_3\cdot H_2O$ 24h 以上
$\epsilon-UO_3$	砖红色	三斜	8.73	在 250～375℃于 NO_2 气中加热 U_3O_8
$\zeta-UO_3$	?	斜方	8.85	在 3MPa 高压和 1100℃下

① 颜色决定于制备方法。

种不同变体。当 UO_2 低温（200℃以下）氧化时，常得到 α-U_3O_7；温度升至 180℃以上转变为 β-U_3O_7。

三氧化铀（UO_3）以有多种晶体形态为其特征。已知至少有 6 种多晶形体与一种无定形体。这些多晶体的性质和制备方法如表 13 所示。

UO_3 是不稳定的，在常压下加热到较高温度时，全部结晶 UO_3 变体直接分解为 U_3O_8；只有无定形 UO_3 要经由中间相 $UO_{2.9}$（$U_{12}O_{35}$），$UO_{2.9}$ 相认为是 α-UO_3 相的无孪结形态。

γ-UO_3 是最稳定的 UO_3 变体。在空气中于 500℃左右持续加热 α-UO_3 或 β-UO_3 都转变成 γ-UO_3；或在 1.05MPa O_2 和 650℃时，几乎全部变体都将变成 γ-UO_3。常压下 UO_3 的分解温度在 400～700℃之间。

工业上制备铀氧化物是以各种铀盐，如 $(NH_4)_2U_2O_7$ [7783-22-4]、$UO_2(NO_3)_2\cdot 6H_2O$、$(NH_4)[UO_2(CO_3)_3]$ 为原料，经高温煅烧而成。高价氧化物 UO_3 或 U_3O_8，在高温下用 H_2、NH_3 或 CO 等还原剂可还原为 UO_2。

UO_2 粉末的烧结行为和反应性，取决于原料的组成及制备氧化物的历程和工艺条件。

2.3. 氟化物

在铀-氟体系中，发现的氟化物有 UF_3[13775-06-9]，UF_4、U_4F_{17}[12134-52-0]，U_2F_9[12134-48-4]，UF_5 和 UF_6。它们的挥发性从实际上不挥发的 UF_3 向挥发性很强的 UF_6 递增。由于 UF_6 是唯一稳定而易挥发的铀化合物，因此在用气体扩散法分离铀同位素的工艺中非常重要。而 UF_4 则是生产金属铀工艺中的重要化合物。

在制备铀的氟化物时，不仅应用氟气和氢氟酸，而且也应用 $NH_4F\cdot HF$、CCl_2F_2、CCl_3F 和 BrF_3 等氟化物。

（1）三氟化铀（UF_3）　它是一种暗紫色乃至黑色的化合物，熔点约 1425℃，晶体具有六方结构。UF_3 最好用铝、氢或金属铀还原 UF_4 制得。

$$3UF_4+U\longrightarrow 4UF_3$$

用金属铀还原时，可将铀与 UF_4 的混合物在氢气中加热至 250℃，以获得细碎的 UH_3 粉末，使其与 UF_4 紧密混合。加热混合物使氢化铀分解，然后在氩气中将温度升高到约 1100℃，完成反应。

$$3UF_4+UH_3\longrightarrow 4UF_3+\frac{3}{2}H_2$$

三氟化铀不溶于水。在水中缓慢氧化。在酸中，特别是在冷酸中，三氟化铀耐化学侵蚀，但它能与 HCl 反应生成 UF_4，反应可按下式进行：

$$4UF_3+4HCl\longrightarrow 3UF_4+UCl_4+2H_2\uparrow$$

UF_3 在氧化酸中易转化成铀酰盐。在空气中加热，三氟化铀被氧化，先氧化成氟氧化铀，在约 800℃时则氧化成 U_3O_8。

（2）四氟化铀（UF_4）　亦称“绿盐”，是生产金属铀和六氟化铀的重要化合物。它有两种晶型。在 833℃以下，具有单斜结构。高于 833℃时成为 β 型，其熔点为 1036℃。UF_4 的理论密度为 6.70g/cm^3。UF_4 是稳定而很不活泼的化合物。UF_4 的制备有干法和湿法两种方法。干法是用二氧化铀与氟化氢在 500～700℃下按下列平衡转化为 UF_4：

$$UO_2+4HF\ (g)\longrightarrow UF_4+2H_2O$$

所谓湿法是在酸性溶液中将六价铀还原成四价，再与一定浓度的氢氟酸作用沉淀出 UF_4：

$$UO_2^{2-}+4H^++2e\longrightarrow U^{4+}+2H_2O$$
$$U^{4+}+4HF\longrightarrow UF_4+4H^+$$

采用的还原剂有 $SnCl_2$、SO_2、$TiCl_3$ 等。电解还原法更具优越性，它避免了 UF_4 产品为其他离子所玷污，产品纯度高。因而，近些年来，矿石硫酸浸取液经胺萃取、氟化物转型或硫酸反萃取、电解还原、氟化氢沉淀直接生产核纯 UF_4 工艺是铀提取工艺的发展。在室温下所得到的沉淀为 $UF_4\cdot 2.5H_2O$ [10049-15-7][102]；在 90℃条件下为 $UF_4\cdot 0.75H_2O$ [22981-36-8][103]。这些水合物在真空中加热至 150～200℃或在干燥氮气流中加热至 100～250℃，可以得到纯度为 97%的无水 UF_4。

铀（Ⅳ，Ⅴ）的氟化物、U_2F_9 和 U_4F_{17}，它们都能由 UF_6 和 UF_4 反应制得，如：

$$3UF_4+UF_6\longrightarrow 2U_2F_9$$

在温度 200℃和压力 2.36kPa（17.7mm Hg）条件下生成 U_2O_9。它是体心立方晶体结构的黑色固体。U_4F_{17} 晶体结构尚不清楚。

（3）五氟化铀 [13775-07-0] UF_5　有两种晶型：α-UF_5 具有四方晶格，晶胞中有 2 个分子；β-UF_5 亦具有四方晶格，晶胞中有 8 个分子。UF_5 可用气态 UF_6 与溴化氢反应制取。在约 65℃时反应进行很快，所得 UF_5 纯度在 95%以上。

$$2UF_6+2HBr\longrightarrow 2UF_5+Br_2+2HF$$

UF_5 也能用 UF_4 与氟在 150～250℃反应，或 UF_4 与气态 UF_6 反应制取。后一反应进行很慢，生成氟化物的种类取决于温度、UF_6 分压及 UF_4 的比表面积。

（4）六氟化铀（UF_6）　六氟化铀的制备在工业上是通过四氟化铀与气态氟反应（参见 1.7.3.）。制备六氟化铀也可以用铀氧化物或其他卤化物作原料。铀化合物转变为 UF_6，见图 40[104]。除四氟化铀反应外，其他方法形成 1mol UF_6 需要消耗较多的氟，在经济上不合理。UF_6 是白色固体，蒸气压很高（14.9kPa，即 112mmHg）。它

为斜方晶体结构，理论密度为 5.09g/cm³，25℃时为 5.06g/cm³。常压下，UF_6 加热到 56.4℃，它不经熔化而升华。在较高压力和温度下，UF_6 可熔化成易流动的无色透明液体。UF_6 的相图如图 41 所示[105]，六氟化铀三相点温度为 64.02℃，压力为 151.65kPa（1137.5mmHg）。

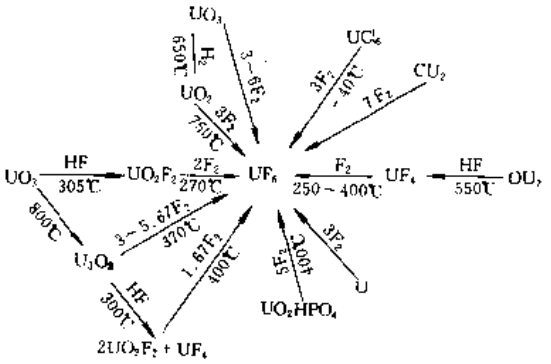


图 40 铀化合物转变为 UF_6 示意

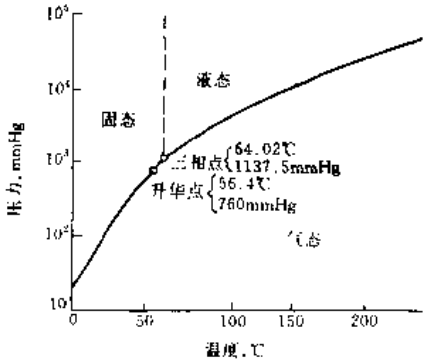


图 41 六氟化铀的相图

1mmHg=133.322Pa

UF_6 对干燥的氧、氮、二氧化碳和氯是完全稳定的。它与水发生剧烈的水解反应。UF_6 是一种强氧化剂和氟化剂。它能被氢、四氯化碳、氯化氢、氯、溴化氢、氨、三氯乙烯等还原剂还原为 UF_4。UF_6 与金属作用和元素氟相似。

由于 UF_6 的稳定性以及具有易挥发的特性，因而是气体扩散法和离心分离铀同位素的理想化合物；还可利用它与其他金属氟化物在挥发性上的差别进行铀的纯化加工。

(5) 复合氟化物 铀的二元氟化物与碱金属或碱土金属氟化物反应可生成一系列铀的三元氟化物。

与六氟化铀反应生成 MUF_7，M_2UF_9 三元氟化物（M 为碱土金属）。与五氟化铀反应生成 3 个系列的复合氟化物：MUF_5（M 为 Li、Na、K、Rb、Cs、NH_4 和 Ag）；M_2UF_7（M 为 K、Rb、Cs 和 NH_4^+）；M_3UF_8（M 为 Na、K、Rb、Cs、Ag 和 Li）。这些化合物在液态无水氟化氢中用碱金属或其他金属氟化物与化学计量的 UF_5 反应生成。

碱金属、碱土金属或其他金属氟化物与四氟化铀也可生成许多复合氟化物，见表 14[100,106]。详细描述见参考文献［107，108］。与三氟化铀反应则生成 MUF_4 和 M_3UF_6 型复合氟化物。但这些化合物只有一些被制得并描述。

表 14 铀的复合氟化物

分 子 式	金 属 (M)
M_4UF_8	NH_4^+
M_3UF_7	Li，Na，K，Rb，Cs
M_2UF_6	Na，K，Rb，Cs，NH_4^+
$M_7U_6F_{31}$	Na，K，Rb，NH_4^+
MUF_5	Li，Rb，Cs
MU_2F_9	Na，K
MU_3F_{13}	K，Rb
MU_4F_{17}	Li
MU_6F_{25}	K，Rb，Cs
$M_2U_3F_{14}$	Cs
MUF_6	Ca，Sr，Ba，Pb

2.4. 卤化物

铀卤化物是一类重要的化合物，目前已发现的有下列几种。

铀氟化物：UF_3，UF_4，U_4F_{17}，U_2F_9，UF_5，UF_6；

铀氯化物：UCl_3，UCl_4，UCl_5，UCl_6；

铀溴化物：UBr_3，UBr_4，UBr_5；

铀碘化物：UI_3，UI_4。

这些卤化物的性质随卤素原子序数和原子价的增加而呈现明显的变化趋向。例如，大多数卤化物具有吸湿性，但其程度则取决于卤素的原子序数，从不吸湿的 UF_3，递增到吸湿的 UI_3；四卤化铀除 UF_4 基本上不吸湿外，都有明显的吸湿性；高价态的 UF_6 和 UCl_6 吸湿性极强，能非常迅速地水解，生成卤氧化物。铀卤化物的挥发性也有类似的变化趋向。三卤化铀和四卤化铀不挥发或略有挥发性；五卤化铀，特别是六卤化铀则很易挥发。卤化物的稳定性则有随卤素原子序数增加呈递减趋向，六卤化物中目前仅知道有 UF_6 和 UCl_6；而 UBr_6 在近期才被证实；四卤化铀稳定性的变化趋向是很明显的。其他性质如熔点、沸点等也有类似趋向。

(1) 氯化物 已知铀的氯化物有 4 种，其中以 UCl_4 最重要。

a. 三氯化铀[10025-93-1]UCl_3 将氯化氢在 300℃左右与金属铀粉末或氢化铀反应：

$$UH_3+3HCl\longrightarrow UCl_3+3H_2$$

或在高温下氢还原 UCl_4 制得。

UCl_3 熔点 835℃，随温度升高，颜色由暗绿转为棕紫色，密度为 5.51g/cm³。有时 UCl_3 用于熔盐电解精制金属铀。

b. 四氯化铀 [10026-10-5] UCl_4　将 UO_3 与六氯丙烯（C_3Cl_6）反应：

$$UO_3+3CCl_3CCl{=}CCl_2\longrightarrow UCl_4+3CCl_2{=}CClCOCl+Cl_2$$

或在 CCl_4 或 $SOCl_2$ 气流中加热 UO_2 制得四氯化铀：

$$UO_2+2CCl_4\longrightarrow UCl_4+2COCl_2$$
$$UO_2+2SOCl_2\longrightarrow UCl_4+2SO_2$$

UCl_4 具有金属光泽的黑绿色晶体，熔点 590℃。由于 UCl_4 具有挥发性，而大部分裂变产物都是非挥发性的，因而可用作高温氯化法进行热铀处理。

c. 五氯化铀 [13470-21-8] UCl_5　将 UO_3 与 CCl_4 或 UCl_4 与氯气反应可生成 UCl_5：

$$2UO_3+5CCl_4\longrightarrow 2UCl_5+5COCl_2+\frac{1}{2}O_2$$
$$2UCl_4+Cl_2\longrightarrow 2UCl_5$$

UCl_5 是红棕色微晶粉末，带有金属光泽。

d. 六氯化铀 [13763-23-0] UCl_6　将 UCl_5 在真空中歧化：

$$2UCl_5\longrightarrow UCl_6+UCl_4$$

或在高温下进一步与氯作用，可制得 UCl_6。UCl_6 在 75～100℃，压力 0.01Pa（10^{-4}mmHg）下升华。如同 UCl_5 一样，它只有科学价值。

（2）溴化物　三溴化铀 [13470-19-4] UBr_3 是褐色晶体。通过氢化铀与 HBr 作用，或金属铀在 500℃时与定量溴作用可得 UBr_3，其性质与 UCl_3 相似。棕色的 UBr_4 可在 165℃由 UO_3 与 CBr_4 作用制得。UBr_4 [13470-20-7]易溶于水，发生强烈水解，化学稳定性差。UBr_5[13775-16-1] 更不稳定。

（3）碘化物　铀的碘化物只有两种：三碘化铀 [13775-18-8] UI_3 和四碘化铀 [13470-22-9] UI_4。二者都是黑色固体，容易发生相互转化：

$$2UI_4\rightleftharpoons 2UI_3+I_2$$

UI_4 很易分解，它在碘蒸气中较稳定。

2.5. 氮化物

铀的氮族化合物具有优良的物理化学性质和难熔特性，它们是潜在的核燃料。近些年来，铀的氮族化合物，尤其是一氮族化合物 UN 与 UP 的性质更引起科技界重视。铀的一氮族化合物都具有 NaCl 型结构，其熔点见表 15。

将金属铀块或铀粉在 400℃以上与氮反应，生成不同的氮化物或氮化物的混合物。U_2N_3 [12033-85-1] 和 UN_2[12266-20-5]在高温下不稳定。在温度高于 1200℃、氮压为 101.3kPa（1atm）时，只有 UN 稳定。一氮化铀 [25658-43-9] UN 为浅灰色粉末，具有面心立方结构，理论密度为 14.32g/cm³。

表 15　铀的一氮族化合物的物理性质

化合物	晶格常数(立方,NaCl 型) Å①	密度 g/cm³	熔点,℃
UN	4.889	14.32	2850(2.5atm)②
UP	5.589	10.27	2610
UAs	5.779	10.81	2450
USb	6.2091	9.98	1850
UBi	6.364		1250

① 1Å＝0.1nm。

② 1atm＝101.325kPa。

纯 UN 可在真空或惰性气氛中于 1250～1500℃下分解倍半氮化铀（U_2N_3）制取。分解温度越高，所得 UN 粉末的抗氧化性越好。

以 UF_4 作原料的反应是制备浓缩铀的纯 UN 的有意义的方法。UF_4 与硅于 900℃在氮气氛中发生如下反应：

$$4UF_4+3Si+2N_2\xrightarrow{900\,C}4UNF+3SiF_4$$

得到的 UNF 化合物是黑色粉末，具有四方对称结构，理论密度为 10.01g/cm³。UNF 与硅在氮或氩气氛中再加热到 1100℃以上，即转化为纯 UN。

UN 具有熔点高、导热性好以及在中子照射下热稳定性好等特点，它作核燃料比用二氧化铀或一碳化铀好，这就为其在动力反应堆中的应用开辟了前景。

2.6. 碳化物

铀的碳化物已知的有 3 种：一碳化物 [12070-09-6] UC、倍半碳化物 [12076-62-9] U_2C_3 及分散在石墨中的二碳化铀 [12071-33-9] UC_2。碳化物具有独特的金属传导性，并且熔点和硬度都很高。因而，可以用作高温反应堆和气冷反应堆的核燃料。

制备碳化铀的方法有：用金属铀与碳在电弧熔融下直接反应；用金属铀与烃类气体，如甲烷反应；用二氧化铀与碳反应等。

UC 具有 NaCl 型面心立方结构，理论密度为 13.63g/cm³。UC_2 常不足化学计量，其组成在 $UC_{1.85}$ 与 $UC_{1.94}$ 之间。在 1800℃以下，α-UC_2 具有四方结构，理论密度为 11.7g/cm³；1800℃以上，UC_2 转变为立方结构。倍半碳化物 U_2C_3 具有体心立方结构，理论密度为

12.88g/cm³[109]。

2.7. 铀盐及铀酸盐

2.7.1. 铀 盐

铀在水溶液中以铀盐形式或相应络离子存在。铀有几种无机酸盐，它在其中呈六价氧化态（UO_2^{2+}离子）或呈四价氧化态（U^{4+}离子）。

（1）硝酸盐 它是纯化铀和后处理铀-钚分离工艺中的主要化合物，也是铀生产中的一种中间产物。

在硝酸铀酰和水的体系中，主要以3种水合物形式存在：六水合物 $UO_2(NO_3)_2\cdot 6H_2O$、三水合物 $UO_2(NO_3)_2\cdot 3H_2O$、二水合物 $UO_2(NO_3)_2\cdot 2H_2O$。二水合物经长时间真空升温脱水，可制得无水硝酸铀酰。

将铀或氧化铀溶于硝酸，所得溶液经蒸发、浓缩、冷却、结晶，即得亮黄色硝酸铀酰六水合物晶体。它具有斜方结构。三水合硝酸铀酰只能在浓硝酸中存在，故须用20mol/L硝酸的硝酸铀酰饱和溶液才可制得。将三水合硝酸铀酰置于浓硫酸的真空干燥器上干燥可得二水合硝酸铀酰。二水合物也可从发烟硝酸的硝酸铀酰溶液中获得。这种水合物具有单斜晶体结构。

硝酸铀酰和非水溶剂的作用在萃取精制和分离工艺上有重要意义。

（2）硫酸盐 它在铀的水冶工艺中具有相当重要的意义，它不仅能形成多种水合盐，而且还存在一系列其他络盐。

已知硫酸铀酰有 $UO_2SO_4\cdot 3H_2O$ [12384-63-3]、$UO_2SO_4\cdot H_2O$[19415-82-8]两种稳定水合物及无水硫酸盐 UO_2SO_4，后来又发现了 $UO_2SO_4\cdot\frac{1}{2}H_2O$。天然硫酸铀酰化合物均带结晶水。三氧化铀溶于硫酸，溶液经蒸发、结晶生成三水合硫酸铀酰。通过加热三水合物脱水获得一水合物及无水盐。$UO_2SO_4\cdot 3H_2O$的加热脱水过程分3步进行：首先，在120℃时 $UO_2SO_4\cdot 3H_2O$ 脱水成二水合物，之后在210℃时二水合物分解为一水合物 $UO_2SO_4\cdot H_2O$，这种水合物一直稳定到300℃，最后转化为无水 UO_2SO_4。若继续加热，UO_2SO_4 在755℃会发生互变性相变，最后分解生成 U_3O_8。

硫酸铀酰还存在多种酸式盐和碱式盐：$2UO_2SO_4\cdot H_2SO_4\cdot 5H_2O$；$2UO_2\cdot H_2SO_4\cdot 2H_2O$ 和 $2UO_2SO_4\cdot UO_2(OH)_2\cdot 8H_2O$。硫酸铀酰和某些碱金属、碱土金属形成络盐。某些二硫酸铀酰络盐，如 $K_2UO_2(SO_4)_2\cdot 2H_2O$ [18866-79-0] 曾被贝克勒耳（Becquerel）研究过，并发现其放射性。浓缩^{235}U的硫酸铀酰溶液曾被用于均匀反应堆的研究中。

（3）磷酸盐和砷酸盐 大多存在于天然铀矿物中。将磷酸或砷酸加入铀酰盐溶液中，可分别得到 $HUO_2PO_4\cdot 4H_2O$ [1310-86-7] 和 $HUO_2AsO_4\cdot 4H_2O$ [59305-92-9] 沉淀。氢被碱金属、碱土金属或其他二价金属离子置换：

$$HUO_2XO_4+M^+\longrightarrow MUO_2XO_4+H^+$$
$$2HUO_2XO_4+M'^{2+}\longrightarrow M'(UO_2XO_4)_2+2H^+$$

式中 X=P 或 As；M=Li、Na、K、Rb、Cs 或 NH_4^+，M′=Mg、Ca、Sr、Ba 或 Cu。这就形成了一系列重要的天然次生铀矿物，如钙铀云母 [12333-86-7，16390-74-2] [$Ca(UO_2PO_4)_2\cdot 8\sim 12H_2O$]、铜铀云母[26283-21-6] [$Cu(UO_2PO_4)_2\cdot 12H_2O$]、钙砷铀云母[12255-17-3] [$Ca(UO_2AsO_4)_2\cdot 10H_2O$]等。

（4）碳酸盐 碳酸铀酰的络盐，如 $Na_4[UO_2(CO_3)_3]$ [60897-40-7]、$(NH_4)_2[UO_2(CO_3)_3]$ 等在铀矿石的碱浸取及提取精制过程中均有十分重要的意义。

将加压的 CO_2 与 UO_3 或铀酸铵作用，可制取无水碳酸铀酰 [12202-79-8] (UO_2CO_3)。碱金属及铵的碳酸盐与氢氧化铀酰、重铀酸盐及被溶解的铀酰盐作用，可生成碱金属及铵的三碳酸铀酰络合物：

$$UO_2(OH)_2+3M_2CO_3\longrightarrow M_4[UO_2(CO_3)_3]+2MOH$$
$$M_2U_2O_7+6M_2CO_3+3H_2O\longrightarrow 2M_4[UO_2(CO_3)_3]+6MOH$$
$$UO_2SO_4+3M_2CO_3\longrightarrow M_4[UO_2(CO_3)_3]+M_2SO_4$$

式中 M 表示碱金属或铵根离子。

三碳酸铀酰钠为黄色、无结晶水的结晶化合物。加热到400℃时分解为铀酸钠 [13510-99-1] 和碳酸钠。在强碱性介质中（pH>13），它分解生成重铀酸钠 [13721-31-4]。

在碳酸铀酰铵这一类络盐中，最有意义的是三碳酸铀酰铵 {$(NH_4)_2[UO_2(CO_3)_3]$}，为黄色结晶，具有单斜晶体结构，晶体大小、形状及颜色随结晶方法及条件而异。固体三碳酸铀酰铵的热分解有重要意义。在300～500℃下，按下式进行：

$$(NH_4)_4[UO_2(CO_3)_3]\longrightarrow UO_3+4NH_3+3CO_2+2H_2O$$

当隔绝空气加热至700～800℃时可直接生成 UO_2。

菱铀矿（纤碳铀矿，UO_2CO_3）是简单的碳酸铀酰盐，是天然产出的铀矿物。

（5）有机酸盐 重要的铀有机酸盐有醋酸盐和草酸盐。醋酸铀酰水合物 [$UO_2(CH_3COO)_2\cdot 2H_2O$] 可从稀醋酸中结晶出来，具有斜方结构。另一种是无水醋酸铀酰，它由二水合物脱水或用醋酸酐和硝酸铀酰作用而得。这种无水盐在245℃下热稳定性很好。醋酸铀酰还能形成 $NaUO_2(CH_3COO)_3$ 的复盐，也为无水盐，在同类复盐中溶解度最小，具有立方结构。将醋酸铀酰溶液经光化还原可得四价醋酸铀 [$U(CH_3COO)_4$]，它也为无水盐，具有

单斜结构。

草酸铀酰除无水盐外，还存在一水、二水、三水的水合物，硝酸铀酰水溶液加入草酸后，结晶析出三水合草酸铀酰（$UO_2C_2O_4 \cdot 3H_2O$）。它是黄绿色结晶，理论密度为 3.07g/cm³，在紫外光下发强烈荧光。

草酸铀酰与碱或铵的草酸盐作用生成一系列络合物，如 $M_4[UO_2(C_2O_4)_3] \cdot nH_2O$，M 为 NH_4^+；$M_6[UO_2(C_2O_4)_4(H_2O)_2] \cdot 4H_2O$，M 为 Na、K；$M_2[UO_2(C_2O_4)_2(H_2O)]$，M 为 Li、Na、K、Rb、Cs、$NH_4^+$；$M_2[(UO_2)_2(C_2O_4)_3 \cdot 3H_2O]$，M 为 Ba；$M[UO_2(C_2O_4)(OH)(H_2O)_3]$，M 为 Sr、Ba。草酸铀酰又能与碳酸盐、硫酸盐、硫氰酸盐等形成一系列混合络盐，如 $M_2[UO_2(CO_3)(C_2O_4) \cdot H_2O]$，M 为 K、Na；$(NH_4)_4[UO_2(C_2O_4)(SO_4)_2]$；$K_2[UO_2(C_2O_4)(OH)(CNS)(H_2O)_2]$等。

四价草酸铀的六水合物 $[U(C_2O_4)_2 \cdot 6H_2O]$ 比六价盐具有更好的选择性。加热到 110℃失去 5 个水分子，加热到 200℃时丢失全部水分子。其一水合物可不经无水盐直接热分解成 UO_2。

2.7.2. 铀酸盐

铀酸盐是单铀酸盐和多铀酸盐的总称。单铀酸（H_2UO_4）形成的盐具有 M_2UO_4 形式，这里 M 为一价金属阳离子，其中铀呈六价。铀酸盐通常是在空气中将碱金属氧化物、碳酸盐或醋酸盐与 UO_3 或 U_3O_8 一起加热而得。铀酸盐往往形成很复杂的体系，如 UO_3-SrO 形成的铀酸盐就有 6 种形态：SrU_4O_{13}、$Sr_2U_3O_{11}$、α-$SrUO_4$、β-$SrUO_4$、Sr_2UO_5 和 Sr_3UO_6。三氧化铀与金属氧化物生成的铀酸盐在矿石的氧化焙烧中具有重要意义。

多铀酸盐的主要化合物是重铀酸盐，具有代表意义的是重铀酸铵（ADU）。铀酰盐溶液和碱作用生成黄橙色沉淀，其典型反应为：

$$2UO_2(NO_3)_2 + 6NaOH \longrightarrow Na_2U_2O_7 + 4NaNO_3 + 3H_2O$$

$$2UO_2(NO_3)_2 + 6NH_4OH \longrightarrow (NH_4)_2U_2O_7 + 4NH_4NO_3 + 3H_2O$$

$$2UO_2(NO_3)_2 + 3Mg(OH)_2 \longrightarrow MgU_2O_7 + 2Mg(NO_3)_2 + 3H_2O$$

这些反应在工艺上常用来定量地回收铀。参考文献[110～112]介绍了关于铀酸盐的详细资料。

2.8. 合　金

铀具有与多种合金金属生成金属互化物的明显倾向，这些金属在独特的 α 铀和 β 铀结构中并不存在很宽的固溶区，这是铀合金体系的突出特点。将铀制成合金的主要目的是改善它的尺寸稳定性与耐蚀性，因此铀合金在反应堆工程中具有十分重要的意义。对于铀合金已进行了大量而详细的研究。参考文献[113]介绍了为数众多的铀合金相图，并对其作了详细描述。

3. 安全与防护

铀的主要危害有 3 个方面，即：铀的放射性；铀可能达到核临界；以及铀的化学反应性。

铀矿开采、水冶生产中主要辐射有害因素有：氡、氡子体，γ 射线和铀矿尘；在铀加工的各生产环节中，不同程度地要接触六氟化铀、铀子体、堆后料、浓缩铀等，可能会受其化学的或辐射的危害。参考文献[114]就辐射防护提供了详细资料，并系统地做了介绍。

3.1. 化学毒性

铀是重金属。铀及其化合物均为化学毒物，其毒性近似砷[115]。一般认为，铀化合物对机体的损伤与其溶解度有关。可溶性铀化合物远较难溶性化合物对机体损伤大。可溶性铀化合物主要毒害肾脏，并滞留在骨骼内，造成肾功能损伤、内出血、以及肝细胞病变等；吸入难溶性铀化合物则主要危害肺。

铀化合物的毒性各异。在常见铀化合物中，六氟化铀的化学毒性最大。各种铀化合物摄入或吸入机体中毒，其毒性大小按下列顺序排列[116]：

$UF_6 > UO_2F_2 = UCl_4 > UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O > UO_4 > UO_3 >$ 富铀矿石 $> Na_2U_2O_7 = UF_4 > UO_2 > U_3O_8$。

为了防止铀的化学中毒，必须注意工作场所和个人的防护。密闭设备要注意保持负压；工艺管道要严防跑、冒、滴、漏；保证通风系统效能正常。对个人防护要有强制性的防护规定，如不许用嘴吸移液管；在实验室等工作场所禁止吸烟、饮食；操作铀时要穿劳保服，戴医用、橡胶手套；在粉尘环境下，要戴口罩、面具或在手套箱中操作等。

3.2. 放射性毒性

铀的 3 种天然同位素都是 α 辐射体。它们的衰变子体有发射 β 粒子，如 ^{234}Th、^{234}Pa、^{214}Pb 等；有些核素，如 ^{232}U 发射相当强的 γ 射线；^{234}U、^{235}U、^{236}U 发射 X 射线。

对铀进行化学的、物理的或机械的加工，包括铀转化、浓缩铀生产、铀冶金和燃料元件制造等作业都要严格注意辐射防护和核临界安全，尤其是当 ^{235}U 浓缩大于 8.5%时，更应注意辐射危害。在上述作业操作过程中应密切防范由气溶胶、尘埃带来的气载污染和 β、γ 外照射。从事开放型放射性操作，必须注意工作场所和个人防护，特别要注意呼吸道的防护。一般操作需戴特种口罩，有时还需戴面具或穿气衣。为预防 β 射线对眼晶体的照射，需戴有机玻璃眼镜或头盔等。操作大量 γ 放射性物质如 ^{232}U 应在热室进行；操作大量 α 或 β 放射性物质，如 ^{234}U、^{235}U、^{236}U、^{233}U，或少量 γ 放射性物质，应在手套箱中

进行。

3.3. 自 燃

铀屑容易自燃。甚至在纯净、干燥的氮气和二氧化碳中，当温度升高时也能自燃。微细金属铀粉末、合金、氢化铀也能自燃。如铀粉粒度为100%通过200网目、浓度60g/m³，着火温度为20℃[117]。

不要将大量铀屑堆积在一起。铀屑能与水和许多水溶性油发生放热反应，同时释出氢气。把铀屑贮存在密闭容器中有发生爆炸的危险。通常应将铀屑装进透气小桶，并置于水下贮存。当铀屑数量很大时，水层应高于铀屑1～2m。最好的办法是将回收的铀屑熔炼成金属铀锭或转化为稳定的铀化合物。

操作铀粉等材料应在惰性气体手套箱中进行，构成保护气氛，以预防事故。

如遇着火，不能用一般方式扑灭。使用普通灭火剂会使火势更旺。干砂和氟化钙粉末可以控制火势，但不能使铀火熄灭。用氯化钠、氯化钾和无水氯化钡的三元低熔氯盐粉末灭铀火效果较好。如将三者在580～600℃熔化，研成粉末灭火效果最佳。

3.4. 核临界安全

裂变材料在一定条件下会产生自持链式裂变反应。因此，在反应堆外涉及裂变材料的所有操作，如处理、加工、运输、贮存，都必须防止和中断意外的自持或发散链式反应，即确保核临界安全。否则就会造成临界事故。实践表明，由于核工业实施严格的临界控制措施，使临界事故发生的几率和严重程度远低于非核工业事故[118]。

3.4.1. 临界状态与临界质量

能产生链式裂变反应的增殖介质系统，若满足增殖系数等于1的条件，则系统处于临界状态。在临界状态下，中子产生率等于中子损失率，系统中的链式裂变反应一旦产生即可自持。在一定的材料成分和几何布置下，增殖介质系统达到临界时的最小尺寸称为临界尺寸，对应于临界尺寸的体积称为临界体积，达到临界的最小的质量称为临界质量。

3.4.2. 核临界控制

裂变材料^{233}U和^{235}U在一定条件下可能达到或超过临界状态而释放大量射线、热、裂变产物和活化产物，造成重大杀伤破坏和严重放射性污染。对裂变材料必须实行临界控制，临界控制方法一般有：几何控制、浓度控制、中子毒物控制、质量控制、慢化剂控制和联合控制等。对单体（含一个单元裂变物质）是限制裂变物质的质量、尺寸或浓度；对于多体（含几个裂变物质单元，彼此不完全隔离）除严格遵守上述限制外，还需考虑每个单元相互间的距离与屏蔽，采用非临界构型和严密的管理措施。应尽可能防患于未然。

3.5. 卫生与环境保护

铀矿石破碎和水冶工艺过程中产生的铀尘和铀系长寿命衰变产物，统称长寿命放射性气溶胶。中国铀矿冶放射性防护有关规定限制工作场所的天然铀浓度应≤0.02mg/m³，长寿命α放射性不应大于1.10×10^{-3}Bq/L。尾矿库是影响周围空气、水、土壤的主要污染源。中国均相应制定了国家标准，对其控制、治理、监测提出了系统、完整、明确、严格的要求。

各类铀加工工厂处理的放射性核素比较单纯，对环境的辐射影响较小。生产过程中产生的放射性废气、废水、废渣和废物，均不得随意排入环境，有回收价值的应尽量回收，不能回收的必须经过净化、处理。排入环境的废水和废气必须符合国家有关规定。废渣埋入半地下废渣库。废物须分类、分品级组（按^{235}U浓缩度分组）收集存放。可燃废物用回转炉煅烧，回收灰渣中的铀，不可燃废物经密封后，表面去污合格，即可集中存放在废物库内。

参考文献

[1] E. H. P. 科德芬克著，《核原料》编辑部《铀化学》翻译组译，《铀化学》，1页，原子能出版社，北京，1977年。

[2] Zimmermann, C., *Ann. Chem.*, **299**, 232 (1886).

[3] J. J. 卡茨等著，伍丽素、范毅克译，《铀化学》，卷一，54页，化学工业出版社，北京，1960年。

[4] 同[3]，55页。

[5] Дробков, А. А., ДАН СССР, **17**, 239～252 (1937).

[6] Hoffmann, J., *Biochem. Z.*, **313**, 277～287 (1943).

[7] Hoffmann, J., *Naturwissenschaften*, **29**, 403～404 (1941).

[8] Paneth, F., *Z. Elekfrochem.*, **36**, 727 (1930).

[9] Paneth, F., *Naturwissenschaften*, **19**, 164 (1931).

[10] Freeman, A. J., Darby, J. B. Jr., "The Actinides: Electronic Structure and Related Properties", vol. 2, Academic Press, Inc., New York, 1974.

[11] Oetting, F. L., Rand, M. H., Ackermann, R. J., "The Chemical Thermodynamics of Actinide Elements and Compounds", pt. 1, IAEA, Vienna, Austria, STI/PUB/424/1, 1976.

[12] Harrington, C. D., Ruehle, A. E., "Uranium Production Technology", D. Van Nostrand Co., New York, 1959.

[13] Arajs, S., Coevin, R. V., *J. Less-Common Met.*, **7**, 54 (1964).

[14] Brodsky, M. B., Griffin, N. J., Odie, M. J., *J. Appl. Phys.*, **8**, 895 (1969).

[15] Holden, A. N., *"Physical Metallurgy of Uranium"*, Addison-Wesley Publishing Co., Inc., Reading, Mass., 1958.

[16] Ross, J. W., Lam, D. J., *Phys. Rev.*, **165**, 617 (1968).
[17] Bates, F., Hughes, D., *Proc. Phys. Soc. (London)*, **B67**, 28 (1954).
[18] Gordon, P., "The Magnetic Susceptibility of Uranium and Some Uranium Alloys with Manganese, Iron, Cobalt, and Nickel", in "Thesis, Massachusetts Institute of Technology", AECU-1833, Cambridge, Mass., 1952.
[19] 同 [10], p. 244.
[20] "Kirk-Othmer", 3rd ed., vol. 23, p. 512, 1983.
[21] Dieke, G., Duncan, A. B. F., "Spectroscopic Properties of Uranium Compounds, National Nuclear Energy Series Division III", vol. 2, McGraw-Hill Book Co., Inc., New York, 1949.
[22] Edelstein, N. M. (ed.), "Lanthanide and Actinide Chemistry and Spectroscopy", ACS Symposium Series 131, Washington, D. C., 1980.
[23] Steinhaus, J. W., Phillips, M. V., Moody, J. B. et al., "The Emission Spectrum of Uranium between 19080cm^{-1} and 30261cm^{-1}", Los Alamos Report LA-4944, Los Alamos, Aug., 1972.
[24] Bearden, J. A., *Rev. Mod. Phys.*, **39**, 78 (1967).
[25] Cauchois, Y., Senemaud, C., "International Tables of Selected Constants", vol. 18, Pergamon Press, Oxford, England, 1978.
[26] Siegbahn, M., "Spektroskopie der Röntgenstrahlen", 2nd ed., Springer Verlag, Berlin, FRG, 1931.
[27] Stobbs, J. J., Whittle, J., *J. Nucl. Mat.*, **19**, 160 (1966).
[28] Baker, M. McD., Less, L. N., Orman, S., *Trans. Faraday Soc.*, **62**, 2513 (1966).
[29] 同 [1], 30页。
[30] Cordfunke, E., "The Chemistry of Uranium", Elsevier, Amsterdam, The Netherlands, 1969.
[31] Chernyaev, J. J., "Complex Compounds of Uranium", Oldbourne Press, London, 1966.
[32] Vance, J. E., Warner, J. C., "Uranium Technology General Survey, National Nuclear Energy Series Div. Ⅶ", vol. 2A, USAEC Technical Information Service, Oak Ridge, Tenn., 1953.
[33] Kntz, J. J., Rabinowitch, E., "The Chemistry of Uranium, National Nuclear Energy Series Div. Ⅷ", vol. 5, McGruw-Hill Book Co., New York, 1952.
[34] Holden, N. E., *Pure Appl-Chem.*, **52**, 2371 (1979).
[35] Lederer, C. M., Shirley, V. S., "Table of Isotopes", 7th ed., John Wiley & Sons, Inc., New York, 1977.
[36] "Fuel and Heavy Water Availability", International Nuclear Fuel Cycle Evaluation (INFCE), IAEA, Vienna, Austria, STI/PUB/534, 1980.
[37] 李鹰翔等，《当代中国核工业》，107页，中国社会科学出版社，北京，1978年。
[38] R. C. 梅里特著，《核原料》编辑部译，《铀提取冶金学》，21页，科学出版社，北京，1978年。
[39] Xia Run-shen, "Uranium Resources and Extraction Technology in China", in "Proceedings of the International Conference on Uranium Extraction", pp. 1～9, Beijing, Oct. 22～25, 1996.
[40] Clegg, J. W., Foley, D. D., "Uranium Ore Processing", pp. 89～102, Addison-Wesley Publishing Co., New York, 1958.
[41] Wadsworth, M. E., Davis, F. T., "Unit Processes in Hydrometallurgy", pp. 869～885, Gordon and Breach Science Publishers, New York, 1964.
[42] Pittuck, A. D. et al., *Canadian Mining and Met. Bull.*, (Apr.), 228～233 (1958).
[43] Б. В. 格罗莫夫著，张镛、夏润身、蒋铮民译，《铀化学工艺概论》，79页，原子能出版社，北京，1989年。
[44] Xia Run-shen, "Research on the Counter-current Healp Leaching Process for Treating Common Grad Uranium Ores in China and the Recent Developments", in "Proceedings of A Technical Committee Meeting, Dec. 5～8, 1994", pp. 143～146, Vieena, IAEA, 1996.
[45] 吴庆玉等译，《铀提取工艺》，239页，《湿法冶金》编辑部，北京，1995年。
[46] Katz, J. J., Rabinowitch, E., "The Chemistry of Uranium: Collected Papers", TID-5290, Books 1 and 2, Technical Information Service Extension, USAEC, Oak Ridge, Tenn., 1958.
[47] 同 [12], p. 43.
[48] Harrington, C. D. et al., "Uranium Production Technology", pp. 43～205, Van Nostrand Company Inc., New York, 1959.
[49] Eichdor, C., *NYO*-1340 (1952).
[50] *ARPR* A/R-249 (1946).
[51] Opie, J. V., *MCM*-25 (1946).
[52] Fox, J. S., Schiffman, S. D., *K*-965 (1952).
[53] Petrow, H. G., Allen, R. J., Magno, P. J., *WIN*-90 (1958).
[54] Dugic, A. et al., *Energia Nuclear*, **17** (225), 102 (1975).
[55] Higgins, I. R., Neill, W. J., Menecse, L. E., "The Excer Process: An Aqueous Method for Production of Pure UF_4 from Crude Uranium Sources", in "Proceedings of the Second United International Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy", vol. 4, pp. 113～117, IAEA, Geneva, 1958.
[56] 盖尔，核燃料，(3)，46～54 (1965).
[57] US 3518060 (1970), Maurice Delange, Cherbourg et al.,
[58] US 3403986 (1968), Maurice Delange, Mennecy et al.,
[59] 张志华，核科学与工程，**2**，56～61 (1982)。
[60] Bacher, W., Jacob, E., *Chemikerzeitung*, **106**, 117 (1982).

[61] Mathieu, V., *Trans. Am. Nucl. Soc.*, **28**, 327～328 (1979).
[62] Н. П. 加尔金，严氦、江南、苏杭合译，《铀氟化物化学及工艺学》，中国工业出版社，北京，1965年。
[63] 同 [3]，259～261页。
[64] 同 [1]，145～149页。
[65] 沈朝纯主编，《铀及其化合物的化学与工艺学》，307页，原子能出版社，北京，1991年。
[66] 同 [20]，p. 531.
[67] 同 [20]，p. 532.
[68] Guthrie, A., Wakerling, R. K., "Vacuum Equipment and Techniques, National Nuclear Energy Series Div. I", vol. 1, McGraw-Hill Book Co., Inc., New York, 1949.
[69] Wakerling, R. K., Guthrie, A., "Magnets and Magnetic Measuring Techniques, National Nuclear Energy Series Div. I", vol. 2, TID-5215, USAEC Technical Information Service, Oak Ridge, Tenn., 1951.
[70] Wakerling, R. K., Guthrie, A., "Electrical Circuits for Calutrons, National Nuclear Energy Series Div. I", vol. 3, TID-5217, USAEC Technical Information Service, Oak Ridge, Tenn., 1952.
[71] Wakerling, R. K., Guthric, A., "Electromagnetic Separation of Isotopes in Commercial Quantities, Naticnal Nuclear Energy Series Div. I", vol. 4, TID-5217, USAEC Technical Information Service, Oak Ridge, Tenn., 1951.
[72] Guthrie, A., Wakerling, R. K., "Characteristics of Electrical Discharges in Magnetic Fields, National Nuclear Energy Series Div. I", vol. 5, McGraw-Hill Book Co., Inc., New York, 1949.
[73] Wakerling, R. K., Guthrie, A., "Sources and Collectors for Uses in Calutrons, National Nuclear Energy Series Div. I", vol. 6, TID-5218, USAEC Technical Information Service, Oak Ridge, Tenn., 1951.
[74] Savage, H. W., "Separation of Isotopes in Calutron Units, National Nuclear Energy Series Div. I", vol. 7, TID-5233, USAEC Technical Information Service, Oak Ridge, Tenn., 1951.
[75] Barnes, A. H., McNeille, S. M., Starr, C., Savage, H. W., "Problems of Physics in the Ion Source, National Nuclear Energy Series, Div. I", vol. 8, TID-5219, USAEC Technical Information Service, Oak Ridge, Tenn., 1951.
[76] Trimmer, J. D., Pearlman, H., Savage, H. W., "High Voltage Problems, National Nuclear Energy Series Div. I", vol. 9, TID-5211, USAEC Technical Information Service, Oak Ridge, Tenn., 1951.
[77] Baldock, C. R., Hudson, E. D., Savage, H. W., "Electrical Equipment for Tanks and Magnets, National Nuclear Energy Series Div. I", vol. 10, TID-5214, USAEC Technical Information Service, Oak Ridge, Tenn., 1952.
[78] Normand, C. E., Knox, F. A., Monk, G. W., Samuel, A. J., Perret, W. R., "Vacuum Problems and Techniques, National Nuclear Energy Series Div. I", vol. 11, TID-5210, USAEC Technical Information Service, Oak Ridge, Tenn., 1950.
[79] Akin, G. A., Kackenmaster, H. P., Schrader, R. J., Strohecker, J. W., Tate, R. E., "Chemical Processing Equipment: Electromagnetic Separation Process, National Nuclear Energy Series Div. I", vol. 12, TID-5232, USAEC Technical Information Service, Oak Ridge, Tenn., 1951.
[80] Cameron, A. E., "Determination of the Isotopic Composition of Uranium, National Nuclear Energy Series Div. I", vol. 13, TID-5213, USAEC Technical Information Service, Oak Ridge, Tenn., 1950.
[81] Harmatz, B., "Enrichment of Gram Quantities of U-234", TID-355, USAEC Technical Information Service, Oak Ridge, Tenn., Oct., 1949.
[82] Harmatz, B., MrCurdy, H. C., Case, F. N., Livingston, R. S., "Enrichment of Uranium-236", ORNL-1169, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tenn., Dec., 1951.
[83] Savage, H. W., Wilkinson, P. E., "The Separation and Collection of U-236 by the Electromagnetic Process", Y-697, Y-12 Plant Union Carbide Nuclear Division, Oak Ridge, Tenn., Nov. 30, 1950.
[84] Abelson, P. A., Rosen, N., Hoover, J. I., "Liquid Thermal Diffusion, National Nuclear Energy Series Div. Ⅸ", vol. 1, TID-5229, USAEC Technical Information Service, Oak Ridge, Tenn., 1951.
[85] Jensen, R. J., Judd, O. P., Sullivan, J. A., *Los Alamos Sci.* **3** (1), 2 (1982).
[86] 同 [20]，pp. 533～534.
[87] Leuze, R., Clinton, S. D., Chilton, J. M., Vaughen, V. C. A., in Ferguson, D. E., "Compiler, Transuranium Quarterly Progress Report for Period Ending Feb. 28, 1962", p. 79, ORNL-3290, Feb. 28, 1962.
[88] Leuze, R. E., Clinton, S. D., Chilton, J. M., Vaughen, V. C. A., in Ferguson, D. E., "Compiler, Transuranium Quarterly Progress Report for Period Ending Aug. 31, 1962", p. 51, ORNL-3375, Jan. 18, 1963.
[89] 同 [20]，p. 534.
[90] Stoller, S. M., Richards, R. B., "Reactor Handbook", vol. 2, Interscience Publishers, A Division of John Wiley & Sons, Inc., New York, 1962.
[91] Gresky, A. T., Bennett, M. R., Brandt, S. S., McDuffee, W. T., Savolainen, J. A., "Progress Report: Laboratory Development of the Thorex Process", ORNL-1367 (rev.), Dec. 17, 1962.
[92] Figgins, P. E., Bernardinelli, R. J., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **28**, 2193 (1966).

[93] 赵忠尧、何泽慧、杨承忠著，《原子能的原理和应用(修订本)》，169页，130页，229页，268页，科学出版社，北京，1965年。
[94] 郭星渠著，《核能——现实与未来的选择》，27页，中信出版社，北京，1990年。
[95] 翟景升，"世界核电仍将发展"，人民日报(北京)，7，(1995.10.30)。
[96] 董灵英主编，《铀的分析化学》，17～18页，原子能出版社，北京，1982年。
[97] Croxton, F. E., "Uranium and Its Compounds—A Bibliography of Unclassified Literature", Pt. Ⅰ, K 295, Union Carbide Nuclear Division, Oak Ridge, Tenn., Mar. 1, 1955.
[98] Allen, K. E., "Uranium and Its Compounds—A Bibliography of Unclassified Literature", TID-3041, U. S. DOE Technical Information Center, Oak Ridge, Tenn., June 30, 1953.
[99] 同[20], p. 535.
[100] Belle, J., "Uranium Dioxide: Properties and Nuclear Applications", Superintendent of Documents, U. S. Government Printing Office, Washington, D. C., 1961.
[101] 同[20], p, 538.
[102] Allen, A. L., Andersen, R. W., McGill, R. M., Powell, E. W., "Electrochemical Preparation of Uranium Tetrafluoride", Pt. 1, K-680, Union Carbide Corporation, Oak Ridge, Tenn., Nov. 10, 1950.
[103] Allen, A. L., Anderson, R. W., Powell. E. W., "Electrochemical Preparation of Uranium Tetrafluoride", Pt. 2, K-681, Union Carbide Corporation, Oak Ridge, Tenn., Dec. 22, 1950.
[104] 复旦大学放射化学专业编写组，《铀钍工艺过程化学》，184页，上海人民出版社，上海，1976年。
[105] Oliver, G. D. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 2827 (1975).
[106] Hönigschmid, O., Schilz, W. E., *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **170**, 145 (1928).
[107] Thoma, R. E. (ed.), "Phase Diagrams of Nuclear Reactor Materials", ORNL-2548, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tenn., Nov. 6, 1959.
[108] Thoma, R. E., Grimes, W. R., "Phase Equilibrium Diagrams for Fused Salt Systems", ORNL-2295, Battelle Memorial Institute, Columbus, Ohio, June 2, 1958.
[109] Austin, A. E., *Acta Cryst.*, **12**, 159 (1959).
[110] Spitsyn, V. I. (ed.), "Investigations in the Field of Uranium Chemistry", Moscow 1961, ANL-Trans, 33, 1964.
[111] Cordfunke, E. H. P., Loopstra, B. O., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **29**, 51 (1967).
[112] Allpress, J. G., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **26**, 1847 (1964).
[113] Rough, A., Bauer, A. A., "Constitution of Uranium and Thorium Alloys", BMI-1300, Battelle Memorial Institute, Columbus, Ohio, June 2, 1958.
[114] 李德平、潘自强主编，《辐射防护手册·第三分册·辐射安全》，原子能出版社，北京，1990年。
[115] Wexler, S., *Uranium Poisoning*, *MDIC* 1054, (July 9), (1942).
[116] 王鹤滨著，《铀及其化合物的毒性作用》，2～14页，58页，原子能出版社，北京，1977年。
[117] 同[114]，236页。
[118] ANSI N16.1—1975.

基本参考文献

1. E. H. P. 科德芬克著，《核原料》编辑部《铀化学》翻译组译，《铀化学》，原子能出版社，北京，1977年。
2. 约·哲·卡茨和尤·拉宾维奇著，伍丽素、范毅克译，《铀化学》，卷 Ⅰ，化学工业出版社，北京，1960年。
3. 王德义，谌竟清等著，《铀的提取与精制工艺学》，原子能出版社，北京，1982年。
4. 沈朝纯主编，《铀及其化合物的化学与工艺学》，原子能出版社，北京，1991年。
5. 蔡文仕、舒保华著，《陶瓷二氧化铀制备》，原子能出版社，北京，1987年。
6. 柳先众等编著，《核科学技术辞典》，原子能出版社，北京，1993年。

youjiboli

有机玻璃　Organic Glass

见甲基丙烯酸系聚合物。

youjiguoyanghuawu he guoyanghuahewu

有机过氧化物和过氧化合物 Organic Peroxides and Peroxy Compounds

蓝利雄 北京化工厂

1. **概述** …… 119
1.1. 分类 …… 120
1.2. 性质 …… 120
1.3. 生产方法 …… 123
1.4. 用途 …… 124
1.5. 检测与分析方法 …… 124
1.5.1. 检测方法 …… 124
1.5.2. 分析方法 …… 125
1.6. 安全及措施 …… 125
1.6.1. 危险特性 …… 125
1.6.2. 贮存、运输、装卸 …… 127
1.6.3. 泄漏处置 …… 129
1.6.4. 消防方法 …… 131
1.6.5. 过氧化物的除去 …… 132
1.7. 毒性及防护 …… 133
1.7.1. 毒性 …… 133
1.7.2. 中毒急救 …… 133
2. **烷基氢过氧化物** …… 133
2.1. 性质 …… 133
2.2. 生产方法 …… 134
2.3. 用途 …… 135
3. **二烷基过氧化物** …… 135
3.1. 性质 …… 135
3.2. 生产方法 …… 136
3.3. 用途 …… 136
4. **过氧酸** …… 136
4.1. 性质 …… 136
4.2. 生产方法 …… 138
4.3. 用途 …… 139
5. **过氧酯** …… 139
5.1. 性质 …… 140
5.2. 生产方法 …… 141
5.3. 用途 …… 141
6. **二酰基过氧化物** …… 142
6.1. 性质 …… 142
6.2. 生产方法 …… 143
6.3. 用途 …… 144
7. **α-氧代过氧化物** …… 144
7.1. 性质 …… 144
7.2. 生产方法 …… 146
7.3. 用途 …… 146
参考文献 …… 147

1. 概 述

有机过氧化物是一类含碳的化合物，在其分子组成中含有一个或一个以上的过氧基(—O—O—)。在有机过氧化物分子中，过氧基至少连结一个碳原子，或借助于其他原子连结一个碳原子。有机过氧化物也可以看作是过氧化氢(H_2O_2)的衍生物，过氧化氢分子中一个或两个氢原子被各种有机基团所取代，例如被烷基、链烯基、炔基、环烷基、芳烷基、芳烯基、芳基及杂环基等有机基团所取代。

过氧化苯甲酰[94-36-0]是1858年第一个合成的有机过氧化物[1]。最初有机过氧化物仅用作漂白剂，随着大量的不同类型的有机过氧化物合成出来，以及它们所具有的各种特性，在工业上有着广泛的用途，例如用作乙烯基单体氯乙烯、苯乙烯、醋酸乙烯等聚合的引发剂；用作不饱和聚酯的固化剂；用作聚烯烃的乙烯-醋酸乙烯共聚物、乙丙橡胶和其他橡胶的交联剂；用作弹性体的硬化剂等。另外，各种商品的有机过氧化物的产量也迅速发展，表1为中国部分有机过氧化物的生产能力及主要生产厂[2]。

表1 中国部分有机过氧化物的生产能力及主要生产厂

名 称	CAS登录号	累计生产能力 t/a (累计生产厂数)	主要生产厂	
			生 产 厂	生产能力,t/a
过氧化氢二异丙苯	[98-49-7]	17000(1)	抚顺市化工五厂	17000
过乙酸(过氧乙酸)	[79-21-0]	13533(8)	江苏如皋市城北化工厂	7000
			西安秦岭化工厂	5000
过氧化苯甲酰	[94-36-0]	3560(22)	上海县颛桥群力化工厂	500
稀释过氧化苯甲酰		418(2)	河南孟县实用化工厂	250
过氧化丁酮	[1338-23-4]	3300(9)	广州市金珠江化学有限公司	2000
过氧化环己酮	[78-18-2]	1490(9)	天津市合成材料厂	1000
过氧化环己酮糊		3320(9)	重庆东方试剂总厂	1600
过氧化二异丙苯	[80-43-3]	1700(4)	抚顺市化工五厂	800
过氧化苯甲酰糊		1120(3)	天津市合成材料厂	1000
过氧化二碳酸二(2-乙基己)酯	[16111-62-9]	777(5)	天津市有机化工二厂	400
1,1-双(过氧化叔丁基)环己烷		590(3)	常熟市有机合成化工厂	300
过氧化苯甲酸叔丁酯	[614-45-9]	570(4)	常熟市有机合成化工厂	200
过氧化二碳酸二(2-苯氧乙)酯	[41935-39-1]	400(2)	太原化工厂	200
过氧化氢(对)蓋烷	[37837-09-5]	200(1)	吉林蛟河化肥厂	200
过氧化环己酮二丁酯糊		200(1)	辽宁宏大化工材料厂	200
叔丁基过氧化特戊酸酯		100(1)	兰州助剂厂	100
叔丁基过氧化(2-乙基)己酰		100(1)	兰州助剂厂	100

1.1. 分 类

有机过氧化物通常可根据其结构分类[3,4]，见表2。

1.2. 性 质

有机过氧化物分子中因含有过氧基，大多具有强的氧化作用，易分解，并且对热、振动或摩擦极为敏感等。

部分有机过氧化物的性质见表3[5]。

有机过氧化物对光或热不稳定，容易引起—O—O—键均裂，这是有机过氧化物典型的反应。其热稳定性通常由其半衰期（1min或10h）的温度表示，其10h半衰期温度大约为25～172℃。表4列出了部分有机过氧化物的半衰期温度[5]。

半衰期表示了有机过氧化物在一定温度下的分解速率，以原过氧化物分解后活性氧量减少一半的时间来表示。即通常用半衰期或半衰期温度来表征有机过氧化物的活性。

影响有机过氧化物半衰期的因素有过氧化物的类型、烃基及取代基、温度、压力等。

表2 有机过氧化物的分类

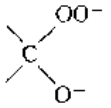
有机过氧化物类别	结 构	有机过氧化物类别	结 构
氢过氧化物		过氧酯	
烷基氢过氧化物	ROOH	二元过氧碳酸酯	ROOC(O)OOR′
有机金属过氧化物	$R_mM(OOH)_n$	过氧氨基甲酸酯	$\backslash NC(O)OOR'$
过氧化物			
二烷基过氧化物	ROOR′	过氧磺酸酯	RSO_2OOR'
烷基过氧类金属	$R_mM(OOR')_n$	二酰基过氧化物	
二有机金属过氧化物	R_mMOOMR_m	二酰基过氧化物	RC(O)OOC(O)R′
过氧酸		二烷基过氧化二碳酸酯	ROC(O)OOC(O)OR
过氧羧酸	$R(CO_3H)_n$	过氧碳酸-*O*,*O*-酰基-*O*-烷基酯	RC(O)OOC(O)OR′
过氧磺酸	RSO_2OOH	酰基烷基磺酰过氧化物	$RSO_2OOC(O)R$
过氧酯		二烷基磺酰过氧化物	RSO_2OOSO_2R
烷基过氧羧酸酯	$R(CO_3R')_n$		
二元羧酸单过氧酯	$RO_2CR'CO_3R''$		
二元过氧羧酸酯	$RO_3CR'CO_3R''$	α-氧代和α-过氧代氢过氧化物和过氧化物	含有基团： 
单过氧碳酸酯	R′OC(O)OOR′		

表3　部分有机过氧化物的性质

名　　称	CAS登录号	熔点，℃	外　　观	水溶解性
过氧化氢叔丁基	[75-91-2]	−4～−5	淡黄色液体	微溶
过氧化二叔丁基	[110-05-4]	−40	无色或水白色液体	不溶
1,3-双(2-叔丁基过氧化异丙基)苯		50～52	白色结晶粉末	不溶
过氧化二异丙苯	[80-43-3]	39	白色结晶	几乎不溶
过氧化(二)乙酰	[110-22-5]	30	白色结晶或液体	
过氧化十二酰	[105-74-8]	55	白色粗糙结晶或粒状固体	不溶
过氧化(二)苯甲酰	[94-36-0]	103(分解)	无色结晶	不溶
过氧化二(2-甲基苯甲酰)	[3034 79-5]	53(大量分解)	白色或微黄色粉末	不溶
过氧化乙酰苯甲酰	[644-31-5]	36～37	白色结晶	遇水反应
过乙酸	[79-21-0]	−30	无色液体	溶
过氧化(二)丁酸	[123-23 9]	125(分解)	白色粉末或结晶	微溶
过氧化氢苯甲酰	[93-59-4]	42	白色或无色结晶	微溶
叔丁基过苯二甲酸		95～99	白色结晶	不溶
过氧化新戊酸叔丁酯	[927-07-1]	<19(凝固点)	无色液体	不溶
过氧化-2-乙基己酸叔丁酯	[3006-82-4]	<−30(凝固点)	无色液体	不溶
过氧化苯甲酸叔丁酯	[614 45-9]	约 8	淡黄色透明液体	不溶
过氧化邻苯二甲酸叔丁酯	[15042-77-0]	96～99	白色固体	不溶
双(过氧化叔丁基)邻苯二甲酸酯	[2155-71-7]	57～57.5	白色固体	
过氧化二碳酸二异丙酯	[105-64-6]	8～10	低温粉末状晶体，常温无色液体	极微溶
过氧化二碳酸(2-乙基己)酯	[16111-62-9]	<−57(凝固点)	无色液体	不溶
过氧化二碳酸二环己酯	[1561-49-5]	46	白色粉末	不溶
除蛔素		3.3	无色不稳定液体	不溶
2,5-二甲基-2,5-过氧化二氢己烷		104～105	白色粉末	不溶
2,5-二甲基-2,5-双(过氧化叔丁基)己烷		8	淡黄色油状液体	不溶
2,5-二甲基-2,5-双(过氧化苯甲酰)己烷		117～119	白色结晶粉末	不溶

表4　部分有机过氧化物的半衰期

名　　称	CAS登录号	半衰期温度，℃		名　　称	CAS登录号	半衰期温度，℃	
		1min	10h			1min	10h
过氧化氢叔丁基	[75-91-2]	264	172	4,4-双(过氧化叔丁基)戊酸正丁酯		165	107～108
过氧化氢异丙苯	[80-15-9]	255	158				
过氧化氢二异丙(基)苯	[98-49-7]	205	112	过氧化新戊酸叔丁酯	[927-07-1]	110	56
过氧化氢蒎烷	[28324-52 9]	229	141	过氧化新戊酸叔戊酯	[29240-17-3]	110	53
过氧化氢(对)盖烷	[37837-09-5]	216	133	过氧化-2-乙基己酸叔丁酯	[3006-82-4]	130	74
过氧化二叔丁基	[110-05-4]	193	126	过氧化-3,5,5-三甲基己酸叔丁酯	[13122-18-4]	160	100
过氧化叔丁基异丙(基)苯	[3457-61-2]	178	120	过氧化新癸酸叔丁酯	[26748-41-4]	110	53
过氧化二异丙苯	[80 43-3]	171	117	过氧化新癸酸异丙基苯酯	[26748-47-0]	90	38
过氧化(二)内酰	[3248-28-0]	115	65	过氧化顺丁烯二酸叔丁酯	[1931-62-0]	150	82
过氧化(二)异丁酰	[3437-84-1]	90	35	过氧化苯甲酸叔丁酯	[614 45-9]	166	105
过氧化(二)正辛酰	[762-16-3]	120	62	双(过氧化叔丁基)邻苯二甲酸酯	[2155-71-7]	159	105
过氧化(二)异壬酰	[3851-87-4]	115	59	过氧化异丙基碳酸叔丁酯		160	97
过氧化(二)癸酰	[762-12-9]	120	62	3-过氧化叔丁基-3-邻羟甲基苯甲酸内酯		185	118
过氧化十二(烷)酰	[105-74-8]	120	62				
过氧化(二)苯甲酰	[94-36-0]	130	72	过氧化二碳酸二异丙酯	[105-64-6]	95	44
过氧化二(2,4-二氯苯甲酰)	[133-41-2]	110	54	过氧化二碳酸(2-乙基己)酯	[16111-62-9]	90	41
过氧化(二)丁酸	[123-23-9]	144	66	过氧化二碳酸二(十四烷)酯	[53220-22-7]	90	41
过氧化乙酸叔丁酯	[107-71-1]	160	102	过氧化二碳酸二(十六烷)酯	[26322-14-5]	90	41
过氧化异丁酸叔丁酯	[109-13-7]	135	77	过氧化二碳酸二环己酯	[1561-49-5]	90	41

续表

名称	CAS登录号	半衰期温度，℃		名称	CAS登录号	半衰期温度，℃	
		1min	10h			1min	10h
过氧化二碳酸二(4-叔丁基环己)酯	[15520-11-3]	90	41	1,1-双(过氧化叔丁基)环己烷	[3006-86-8]	155	97
2,2-双(过氧化叔丁基)丁烷	[2167-23-9]	199	110	1,1-双(过氧化叔丁基)-3,5,5-三甲基环己烷	[6731-36-8]	153	95
2,5-二甲基-2,5-双(过氧化叔丁基)己烷	[2618-77-1]	179	118	过氧化乙酰磺酰环己烷	[3179-56-4]	80	31
				3,3,6,6,9,9-六甲基-1,2,4,5-四氧环壬烷		205	135
2,2-双(4,4-二叔丁基过氧化环己基)丙烷		154	92				
				2,5-二甲基-2,5-双(过氧化叔丁基)-3-己炔	[1068-27-5]	193	127
2,5-二甲基-2,5-双(过氧化苯甲酰)己烷	[2618-77-1]	160	100				

表5 部分商品有机过氧化物的有效氧量

名称	理论活性氧量或有效氧量，%		名称	理论活性氧量或有效氧量，%	
过氧化新癸酸异丙基苯酯	理论活性氧量	5.22	过氧化乙酰磺酰环己烷	理论活性氧量	7.20
	75%(脂肪烃)溶液有效氧量	3.9		28%(苯二甲酸酯)溶液有效氧量	2.0
	70%(脂肪烃)溶液有效氧量	3.65		20%(苯二甲酸酯)溶液有效氧量	1.44
过氧化二碳酸二异丙酯	理论活性氧量	7.78	2,5-二甲基-2,5-双(过氧化叔丁基)-3-己炔	理论活性氧量	11.17
	95%固体活性氧量	7.37		90%淡黄色液体有效氧量	10.06
	50%(苯二甲酸酯)溶液活性氧量	3.88		40%(无机填料)白色粉末或糊状物有效氧量	4.42
	30%(苯二甲酸酯)溶液活性氧量	2.32			
过氧化二碳酸二(十四烷)酯	理论活性氧量	3.11	1,1-双(过氧化叔丁基)-3,3,5-三甲基环己烷	理论活性氧量	10.6
	95%白色片状有效氧量约	2.92		90%无色液体有效氧量	9.5
	40%(在水中均匀分散体)白色悬浮液有效氧量约	1.20		40%(无机填料)白色粉末有效氧量	4.2
			2,5-二甲基-2,5-双(过氧化叔丁基)己烷	理论活性氧量	11.02
过氧化二碳酸二(十六烷)酯	理论活性氧量	2.8		90%淡黄色液体有效氧量	9.92
	95%白色片状有效氧量约	2.64		40%(惰性材料)白色粉末或糊状物有效氧量	4.38
	40%(在水中均匀分散体)白色悬浮液有效氧量约	1.1			

表6 有机过氧化物的理论活性氧量和活化能

名称	理论活性氧量%	活化能 kJ/mol (kcal/mol)	参考文献	名称	理论活性氧量%	活化能 kJ/mol (kcal/mol)	参考文献
过氧化氢叔丁基	17.75	131	[6]	过氧化乙酸叔丁酯	12.11	150.2(35.9)	[5]
过氧化氢二异丙(基)苯	8.24	136.8(32.7)	[5]	过氧化异丁酸叔丁酯	9.99	132	[6]
过氧化氢蒎烷	9.41	123.8(29.6)	[5]	过氧化新戊酸叔丁酯	9.13	118	[6]
过氧化氢对蓋烷	9.27	139.7(33.4)	[5]	过氧化-2-乙基已酸叔丁酯	7.4	122.2(29.2)	[5]
过氧化二叔丁基	10.94	146.9(35.1)	[5]	过氧化-3,5,5-三甲基己酸叔丁酯	6.96	127	[6]
过氧化叔丁基异丙(基)苯	7.68	159.8(38.2)	[5]				
过氧化二异丙苯	5.92	169.9(40.6)	[5]	过氧化新癸酸叔丁酯	6.56	166	[6]
过氧化(二)乙酰	13.55	131	[6]	过氧化新癸酸异丙基苯酯	5.22	106	[6]
过氧化(二)异丁酰	9.18	111	[6]	过氧化苯甲酸叔丁酯	8.24	145.2(34.7)	[5]
过氧化(二)正辛酰	5.6	133.1(31.8)	[5]	双(过氧化叔丁基)邻苯二甲酸酯	10.32	157.7(37.7)	[5]
过氧化(二)异壬酰	5.09	127	[6]				
过氧化十二酰	4.02	128.4(30.7)	[5]	过氧化异丙基碳酸叔丁酯	9.08	141	[6]
过氧化(二)苯甲酰	6.62	125.5(30)	[5]	过氧化二碳酸二正丙酯	7.76	116	[6]
过氧化(二)丁酸	6.83	99.6(23.8)	[5]	过氧化二碳酸二异丙酯	7.76	125	[6]

续表

名　　称	理论活性氧量 %	活化能 kJ/mol (kcal/mol)	参考文献	名　　称	理论活性氧量 %	活化能 kJ/mol (kcal/mol)	参考文献
过氧化二碳酸(2-乙基己)酯	4.62	129	[6]	2,5-二甲基-2,5-双(过氧化苯甲酰)己烷	8.28	154.0(36.8)	[5]
过氧化二碳酸二(十四烷)酯	3.11	111	[6]	1,1-双(过氧化叔丁基)环己烷	10.6	148.1(35.4)	[5]
2,2-双(过氧化叔丁基)丁烷	13.68	107.9(25.8)	[5]	1,1-双(过氧化叔丁基)-3,5,5-三甲基环己烷	10.6	148.1(35.4)	[5]
2,5-二甲基-2,5-双(过氧化叔丁基)己烷	11.02	150.6(36.0)	[5]	过氧化乙酰磺酰环己烷	7.20	107	[6]
2,2-双(4,4-二叔丁基过氧化环己基)丙烷	11.43	148.5(35.5)	[5]	2,5-二甲基-2,5-双(过氧化叔丁基)-3-己炔	11.17	151.5(36.2)	[5]

通常由其活性氧量表示过氧化物的浓度和纯度，同时其活性氧量也是由过氧化物产生的自由基数量的指标。100%纯度的有机过氧化物理论活性氧量是用其分子量除活性氧（—O—）原子量的百分比来表示。不同纯度或添加不同减敏剂的有机过氧化物产品，其活性氧量常用有效氧量或活性氧量表示。表 5 为部分商品有机过氧化物的有效氧量[5]。表 6 为有机过氧化物的理论活性氧量和活化能[5,6]。

有机过氧化物的活化能是过氧基分裂和生成自由基而随之形成的。具有高活化能的过氧化物可以在更狭窄的温度范围内引起分解，这也就意味着它在给定的温度下将产生更多的自由基。

有机过氧化物在比较低的温度下就可以热解生成自由基。例如[7]：

$$(CH_3)_3C—O—O—C(CH_3)_3 \xrightarrow{100\sim130℃} 2(CH_3)_3C—O\cdot$$

$$C_6H_5CO—O—O—COC_6H_5 \xrightarrow{60\sim100℃} 2C_6H_5CO—O\cdot$$

$$C_6H_5C(CH_3)_2—O—OH \xrightarrow{100℃} C_6H_5C(CH_3)_2—O\cdot + \cdot OH$$

$$C_6H_5CO—O—O—C(CH_3)_3 \xrightarrow{\triangle} C_6H_5COO\cdot + \cdot OC(CH_3)_3$$

光解是产生自由基的一种重要方法。当有机过氧化物在适当波长的光照射下便可产生自由基。例如[7]：

$$(CH_3)_3C—O—O—C(CH_3)_3 \xrightarrow{h\nu} 2(CH_3)_3C—O\cdot$$

另外，在氧化还原反应中也可产生自由基，例如[7]：

$$(CH_3)_3C—O—O—H + Co^{3+} \longrightarrow (CH_3)_3C—O—O\cdot + Co^{2+} + H^+$$

有机过氧化物遇强酸（如硫酸、硝酸、盐酸等）、强碱（如碱金属、碱土金属的氢氧化物等）可引起激烈分解。遇金属及其化合物（如铁、铜、钼、铅等）、含硫化合物、胺类、促进剂或还原剂等会发生剧烈反应，有燃烧爆炸危险，这些物质即使是微量的，也能促进有机过氧化物的强力分解，有的在很低的温度（甚至比室温还低）也会加速分解。

1.3. 生产方法

有机过氧化物的生产方法虽有多种多样，但主要的是以下两种方法。

（1）由过氧化氢和它的衍生物作用　大多数有机过氧化物从过氧化氢（双氧水）制得。过氧化氢（或过氧化钠）和不同的物质（如烯烃、醇、酸、酸酐、酰卤、酯、醚等）反应生成不同的过氧化物。

过氧化氢与烯烃或醇在强酸存在下，反应制得氢过氧化物，或二烷基过氧化物。

$$ROH + \frac{1}{2}H_2O_2 \longrightarrow ROOH \text{ 或 } ROOR$$

过氧化氢和羧酸反应制得过氧酸。

$$RCO_2H + H_2O_2 \longrightarrow RCO_3H + H_2O$$

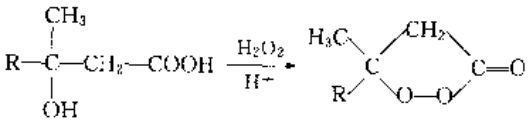
过氧化氢与酸酐或酰卤反应生成二酰基过氧化物。

$$2R—\overset{O}{\overset{\|}{C}}—Cl + H_2O_2 \longrightarrow R—\overset{O}{\overset{\|}{C}}—O—O—\overset{O}{\overset{\|}{C}}—R + 2HCl$$

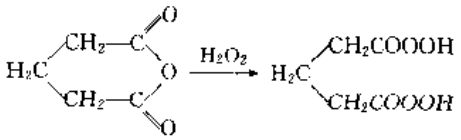
过氧化氢与醛反应生成 α-羟基烷基氢过氧化物。

$$RCHO + H_2O_2 \longrightarrow R—\underset{OH}{\underset{|}{CH}}—OOH$$

在醚中，过氧化氢与羧酸的酸性催化反应得到环状过氧酯。



过氧化氢与戊二酸酐反应可得过氧化戊二酸。



（2）由氧的氧化作用　过氧化的氧来源有 4 种：①

分子氧（包括空气）；②臭氧；③过氧化氢（或过氧化钠）；④其他有机过氧化物。许多物质和氧反应，如由大气中氧进行，即熟悉的自氧化，而生成过氧化物：

$$R-H+O_2 \longrightarrow ROOH\ (有时是\ ROOR)$$

这种氧化反应通常很慢，并要求高温（>100℃）。为加快反应速度和适宜的反应温度，在有机过氧化物生产中的氧化，通常采用催化氧化反应。若采用分子氧的自氧化反应，分子氧是三线态还是单线态的氧，决定了此类反应是自由基链式还是非链式过程。自由基过程引发反应可通过加入自由基引发剂而实现。例如：

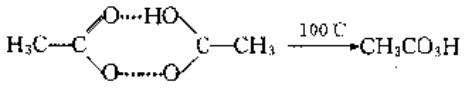
$$Ph_3C-CPh_3 \longrightarrow 2Ph_3C\cdot$$

$$Ph_3C\cdot \xrightarrow{2O_2} Ph_3C-O-O\cdot$$

$$Ph_3C-O-O\cdot + Ph_3C\cdot \longrightarrow Ph_3C-O-O-CPh_3$$

又如，过乙酸由乙醛直接氧化而得：

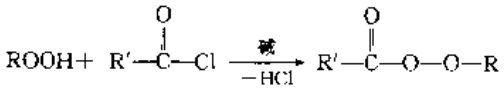
$$CH_3CHO \xrightarrow{O_2,\ O_3}$$



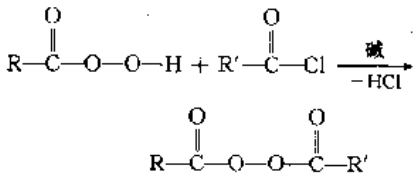
生产对称和非对称二烷基过氧化物的最好方法是氢过氧化物与醇、烯、酯、醚、卤化物或环氧化物反应而得。

$$ROOH+R'OH \xrightarrow{H^+} ROOR'+H_2O$$

过氧酯的制备通常由相应的氢过氧化物与羧酸、酰卤、酸酐等反应得到。



过氧羧酸与酰氯反应是最常用于生产非对称的二酰基过氧化物。



参考文献[8～15]还详细叙述了各种有机过氧化物的生产方法。

1.4. 用 途

有机过氧化物在工业上有十分广泛的用途[8～19]。其主要用途如下。

（1）聚合引发剂 这是有机过氧化物最主要用途之一。广泛用于乙烯及乙烯基单体氯乙烯、偏氯乙烯、苯乙烯、醋酸乙烯等聚合（悬浮聚合、自由基聚合等）引发剂，以及生产苯橡胶、丁苯橡胶、不饱和聚酯类树脂、丙烯酸树脂、甲基丙烯酸树脂等单体聚合或共聚的引发剂。

（2）交联剂 用作许多合成树脂（聚乙烯、聚苯乙烯、聚氯乙烯及各种不饱和聚酯、苯乙烯-丙烯腈共聚物）、硅橡胶、乙丙橡胶和其他橡胶等的交联剂。

（3）硫化剂 用作天然胶乳、天然橡胶和合成橡胶（如硅橡胶、氟橡胶、丁腈橡胶、丁苯橡胶、氯丁橡胶、乙丙橡胶和聚氨酯橡胶等）的硫化剂。

（4）固化剂 用作不饱和的聚酯树脂、玻璃钢制品等的固化剂。

（5）催化剂 用作制造环氧树脂和在聚酯及丙烯酸系聚合物生产中的催化剂。

（6）漂白剂 过乙酸用作纺织品、纸张、油脂、石蜡和淀粉的漂白剂。过氧化十二酰用作食品工业和油脂生产中的漂白剂。

（7）杀菌剂 过乙酸为强氧化剂，遇有机物释放初生态氧，起消毒杀菌作用，对细菌繁殖体、芽胞真菌、酵母菌和病菌等具有高效快速杀菌作用，可作为杀菌剂用于传染病消毒、饮用水消毒、食品消毒、空气消毒、预防消毒等。

（8）其他用途 可用作有机合成中作为氧化剂和环氧化剂，以及在取代基反应中，用作过氧化基团的引入剂等。

1.5. 检测与分析方法

1.5.1. 检测方法

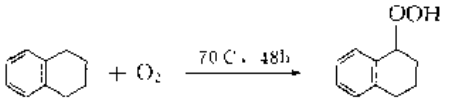
许多有机化合物中的过氧化物是逐渐形成的。例如，烷基醚在空气中放置，慢慢会生成过氧化物，其反应过程如下[21]：

$$CH_3CH_2OC_2H_5 \xrightarrow{O_2} CH_3-\underset{\displaystyle OOH}{\underset{|}{C}}HOC_2H_5 \xrightarrow{H_2O}$$

$$CH_3-\underset{\displaystyle OOH}{\underset{|}{C}}HOH + C_2H_5OH$$

$$n\,CH_3\underset{\displaystyle OOH}{\underset{|}{C}}HOH \longrightarrow n\,H_2O + \left(CHOO\right)_n$$

$$\qquad\qquad\qquad



（收率 44%～57%）

以上这些有机化合物在空气中放置生成的过氧化物是不安定的，在加热或用有棱角玻璃棒刮擦时，可迅速分解而发生爆炸，因此，用这些化合物作溶剂或试剂时，必须进行过氧化物的检测，必要时须将其除去或分解。

醚类试剂中过氧化物可用硫氰化亚铁检出，将新配制的检测试剂加至待检溶剂中，振摇，若显红色，说明有过氧化物存在[23]。

乙醚中的过氧化物还可用碘化钾法检出，比色管中加 10mL 乙醚，再加新配制的 10%碘化钾溶液、平视观察两种液体皆无色时表示无过氧化物存在；如果当 9mL 乙醚与 1mL 饱和的碘化钾溶液混合振摇，呈现黄色，则过氧化物含量已超过 0.005%[24]。

硫氰化亚铁试剂可用于有机液体中过氧化物鉴定用，含过氧化物的有机液体与该试剂作用显红色，即无色硫氰化亚铁转化为红色硫氰化铁[25]。

过氧化苯甲酰的定性测试可用罗瑟富塞（Rother-fusser）试剂，例如，试样（面粉）在石油醚溶液中，加该试剂若呈青绿色，表示有过氧化苯甲酰存在[26]。

纺织物上的过氧化物，可采用薄层色谱法进行鉴定[27]。

有机化合物如辛醛、苯甲醛、环己酮、丁酮、二苯基酮、苯甲酰苯甲酸酯的自发氧化产物中的过氧酸用气相色谱法测定[28]；有机溶剂如醇、醚、酮和酯中的过氧化物还可采用将试样经预处理后，于 450nm 测量吸光度，求出过氧化物的浓度[29]。

1.5.2.　分析方法

有机过氧化物的分析方法有多种，早已报道的化学分析法（chemical analysis）、极谱分析法（polarographic analysis）、量电分析法（electrometric analysis）、分光镜分析法（spectroscopic analysis）、色层分析法（chromatographic analysis）等[30,31]都已广泛采用。

近来又有许多有机过氧化物的分析方法用于测定。

在碱性介质中，用电位滴定、双电位滴定法和双电流滴定法测定过氧化二苯甲酰、过氧化环己酮、过氧化甲基乙基甲酮、过氧化甲基环己酮等，滴定剂为 0.05mol/L $SnCl_2$ 的甘油或山梨糖醇标准溶液[32]。测量低范围过氧化物值的改进方法，滴定剂为 0.01mol/L $Na_2S_2O_8$ 标准溶液[33]。测定过氧化二苯甲酰的硫代硫酸钠溶液的滴定法[34]和用重铬酸钾溶液的反滴定法[35]。过氧化二烷基和过氧化二枯基的碘量分析法[36]。过氧酯的催化碘量法[37]以及用过氧化氢作催化剂的碘量法测量低浓度过氧化二乙酰[38]。根据过氧酸含量测定条件的比较与分析，并用 3 种滴定法测定过乙酸含量[39]等。

在高效液相色谱法中，用 Lichrosorb RP18 玻璃柱，流动相为 10%甲醇水溶液，定量测定有机过氧化物（如烷基芳基过氧化物）[40]。用 μBondapak C_{18} 柱（300mm×3.9mm），流动相为 75%甲醇，流速 1mL/min，检测波长为 238nm，苊烯为内标，测定过氧化苯甲酰[41]。用 μPorasil 柱（300mm×4mm），以 0.12%异丙醇的己烷线性梯度溶液作流动相（1.5mL/min）于 220nm 测定有机过氧化物[42]。用 YWG-$C_{18}H_{37}$ 键合固定相柱，以甲醇-水作流动相测定过氧化二异丙苯[43]。用 HPLC 测定过氧羧酸，如过氧辛酸、壬酸和癸酸[44]。

在反相薄层色谱法中，用 C_{18} 反相薄层板，以乙腈水溶液为展开剂，碘化钾为显色剂分析某些有机过氧化物（如过氧化羟基异丙苯、过氧化环己酮和过氧化苯甲酰）[45]。

在过量过氧化氢存在下，利用分光光度法可快速、简便地测定过氧酸[46]。水溶液中低浓度过氧化 1,1-二特丁基二氧-3,3,5-三甲基环己烷的萃取-光度测定[47]。溶液中过氧化苯甲酰的化学发光法测定[48]。用 FIA（流动注射法）-化学发光光谱法测定过氧化物[49]。采用 Cypridina 荧光素衍生物化学发光法测定其量为 nmol/L～pmol/L 的有机过氧化物（如氢过氧化物、过氧酯、二酰基过氧化物、过氧酮缩醇、桥过氧化物和环状过氧化物）[50]。另外，还可用差示脉冲极谱法测定某些有机过氧化物[51]。用改进的碳糊电极电催化和电流检测有机过氧化物（如过氧化丁酮、过氧化氢枯烯和过氧化氢叔丁基），检出限为 2.4～8.3ng[52]。用过氧化物酶改进的电极电流生物灵敏测定有机过氧化物（如过氧化丙酮、过氧化氢枯烯、过氧化氢叔丁基、过氧化叔丁基乙酸酯）[53]。

空气中过氧化物的测定。例如，空气中过氧化丁酮的测定，将空气通过 Al_2O_3 吸附，用无水乙酸解吸过氧化丁酮并过滤等处理后，于 395nm 测量吸光度，检出限为 0.05mg/cm³[54]。空气中过乙酸的测定，此法借助水溶液中的过乙酸将 I^- 氧化为 I_3^-，在 350nm 测量吸光度，检测限为 0.1mg/L，此法适用于药房空气的测定[55]。

有机溶剂中杂质过氧化物的测定。例如，高纯溶剂四氢呋喃中的过氧化物的测定采用色谱-极谱法[56]。化学试剂中痕量杂质过氧化物等用极谱法测定[57]。

用气相色谱法测定过氧化氢环己基、过氧化氢叔丁基、过氧化氢异丙苯和过氧月桂酸[58]。生产苯酚和丙酮的物质流中过氧化二异丙苯也可用气相色谱法测定[59]。

1.6.　安全及措施

1.6.1.　危险特性

有机过氧化物很不稳定，容易分解，分解产物通常为可燃蒸气，在空气中能形成爆炸性混合物；有机过氧物有

很强的氧化性，而且其本身就是可燃物，容易着火，燃烧力强。为此，所有的有机过氧化物都要考虑到潜在的爆炸和对燃烧的敏感，其主要危害是火灾和爆炸。

有机过氧化物的危险是多方面的。有机过氧化物受摩擦、撞击或震动有引起爆炸的危险，尤其在加温的情况下，这种反应更为敏感。有机过氧化物当遇热或火源时会剧烈分解，尤其当卷入火中时，更急剧分解，形成燃烧或爆炸。当与还原剂、促进剂、有机物、可燃物、酸类及胺类等物品混合会剧烈反应，有燃烧爆炸的危险。

有些有机过氧化物在正常环境温度下会急剧分解，易引起燃烧爆炸[5]，见表7。有些有机过氧化物其蒸气能与空气形成爆炸性混合物[5]，见表8。

表7 在正常环境温度下会急剧分解的有机过氧化物

危规号①	有机过氧化物	CAS登录号
52012	过氧化乙酰磺酰环己烷	[3179-56-4]
52039	过氧化二异丁酰	[3437-84-1]
52041	过氧化二壬酰	[762-13-0]
52042	过氧化二异壬酰	[3851-87-4]
52071	过氧化新癸酸叔丁酯	[26748-41-4]
52072	过氧化新癸酸叔戊酯	
52073	过氧化新癸酸异丙基苯酯	[26748-47-0]
52082	2,2,4-三甲基戊基-2-过氧化苯氧基乙酸酯	
52084	过氧化二碳酸二乙酯	[14666-78-5]
52085	过氧化二碳酸二正丙酯	[16066-38-9]
52086	过氧化二碳酸二异丙酯	[105-64-6]
52087	过氧化二碳酸二正丁酯	[16215-49-9]
52088	过氧化二碳酸二仲丁酯	[19910-65-7]
52089	过氧化二碳酸(2-乙基己)酯	[16111-62-9]
52090	过氧化二碳酸(异十三烷)酯	
52094	过氧化二碳酸二环己酯	[1561-49-5]

① 根据国家标准GB 12268—90制订的危险货物编号，简称危规号。

有些有机过氧化物与硫、磷等混合，有成为爆炸性混合物的危险[5]，见表9。

有些有机过氧化物其纯品与过渡金属化合物接触时，常温下即可自燃[5]，见表10。

另外，过氧化二碳酸二环己酯[1561-49-5]与铁、钼金属化合物混合会引起燃烧爆炸；过氧化二碳酸二(4-叔丁基环己基)酯[15520-11-3]与铁、铜金属化合物混合也会引起燃烧爆炸。

有些有机过氧化物其燃烧力强，一经点燃即猛烈燃烧，且难以扑灭[5]，见表11。

个别有机过氧化物如过氧化二乙酰[110-22-5]由于摩擦，或与尖锐物品接触，或自一容器倾注于另一容器，以及搅拌时均可引起爆炸[60]，须特别注意，并采取措施降低其受震爆炸的敏感性。

表8 蒸气与空气形成爆炸性混合物的有机过氧化物

危规号	有机过氧化物	CAS登录号
52005	2,5-二甲基-2,5-双(过氧化叔丁基)己烷	[78-63-7]
52011	1,1-双(过氧化叔丁基)-3,3,5-三甲基环己烷	[6731-36-8]
52017	过氧化氢叔丁基	[75-91-2]
52026	过氧化二叔丁基	[110-05-4]
52051	过乙酸	[79-21-0]
52059	过氧化乙酸叔丁酯	[107-71-1]
52062	过氧化异丁酸叔丁酯	[109-13-7]
52063	4,4-双(过氧化叔丁基)戊酸正丁酯	
52064	过氧化新戊酸叔丁酯	[927-07-1]
52065	过氧化新戊酸叔戊酯	[29240-17-3]
52071	过氧化新癸酸叔丁酯	[26748-41-4]
52072	过氧化新癸酸叔戊酯	
52073	过氧化新癸酸异丙基苯酯	[26748-47-0]
52076	过氧化苯甲酸叔丁酯	[614-45-9]
52077	过氧化苯甲酸叔戊酯	

表9 与硫、磷等混合能形成爆炸性混合物的有机过氧化物

危规号	有机过氧化物	CAS登录号
52016	过氧化氢异丙基	[3031-75-2]
52023	过氧化氢蒎烷	[28324-52-9]
52024	过氧化氢(对)蓋烷	[37837-09-5]
52025	过氧化氢四氢化萘	[26447-24-5]
52026	过氧化二叔丁基	[110-05-4]
52028	过氧化叔丁基异丙基苯	[3457-61-2]
52029	1,3-双(2-叔丁基过氧化异丙基)苯	
52029	1,4-双(2-叔丁基过氧化异丙基)苯	
52057	过苯二甲酸	[1203-40-3]
52058	叔丁基过苯二甲酸	
52100	土荆芥油	
52100	除蛔素	

表10 其纯品与过渡金属化合物接触常温下即可自燃的有机过氧化物

危规号	有机过氧化物	CAS登录号
52031	过氧化异丁基甲基甲酮	[37206-20-5]
52033	过氧化乙酰丙酮	[37187-22-7]
52034	过氧化环己酮浆	
52035	过氧化甲基环己酮	[11118-65-3]

另外，有机过氧化物对人体的伤害除毒性外，主要是对眼睛、皮肤和粘膜的刺激性。

表 11　燃烧力强的有机过氧化物

危规号	有机过氧化物	CAS 登录号
52064	过氧化新戊酸叔丁酯	[927-07-1]
52065	过氧化新戊酸叔戊酯	[29240-17-3]
52067	过氧化-2-乙基己酸叔丁酯	[3006-82-4]
52071	过氧化新癸酸叔丁酯	[26748-41-4]
52072	过氧化新癸酸叔戊酯	
52073	过氧化新癸酸异丙基苯酯	[26748-47-0]
52076	过氧化苯甲酸叔丁酯	[614-45-9]

1.6.2.　贮存、运输、装卸

有机过氧化物普遍存在着危险的特性，尤其高纯度的有机过氧化物其危险性更大，为降低其危险性，商品有机过氧化物通常添加惰性的固体或液体的减敏剂，以降低其燃烧爆炸的灵敏性，增加其稳定性，便于贮存与运输。添加的惰性固体材料如碳酸钙、硫酸钠、陶土、石膏等。添加的液体如水、增塑剂（如邻苯二甲酸二甲酯、邻苯二甲酸二丁酯等）、有机溶剂（如脂肪烃、苯、乙基苯等）、白油、硅油等。部分商品有机过氧化物及其添加的减敏剂[5]见表 12，这样可明显提高这些有机过氧化物的安全性。

表 12　部分商品有机过氧化物及其添加的减敏剂

危规号	有机过氧化物	过氧化物含量及减敏剂
52001	2,2-过氧化二氢丙烷	含量≤25%，带有惰性固体
52002	2,5-二甲基-2,5-过氧化二氢己烷	含量≤82%，含水
52003	2,2-双(过氧化叔丁基)丙烷	1. 含量≤52%，含邻苯二甲酸二甲酯 2. 含量≤42%，含有性固体和A型稀释剂(≥13%)
52004	2,2-双(过氧化叔丁基)丁烷	含量≤52%，含增塑剂
52006	2,2-双(4,4-二叔丁基过氧化环己基)丙烷	含量≤42%，带有惰性固体
52009	2,5-二甲基-2,5-双过氧化苯甲酰)己烷	1. 含量≤82%，带有惰性固体 2. 含量≤82%，含水
52010	1,1-双(过氧化叔丁基)环己烷	1. 含量80%，含苯二甲酸二苄酯 2. 含量50%，含脂肪烃或白油 3. 含量40%，含惰性材料
52012	过氧化乙酰磺酰环己烷	1. 含量60%，含水及苯二甲酸酯 2. 含量28%，含苯二甲酸酯 3. 含量20%，含苯二甲酸酯
52017	过氧化氢叔丁基	1. 含量＞72%，或≤90%，含水 2. 含量≤72%，含水 3. 含量≤82%，含水≥7%，含过氧化二叔丁基≥9%
52023	过氧化氢蒎烷	工业纯，含不挥发性溶剂
52024	过氧化氢(对)盖烷	工业纯，含对盖烷
52029	1,3-双(2-叔丁基过氧化异丙基)苯	1. 含量≥98%，带有惰性固体 2. 含量＞42%，含碳酸钙
	1,4-双(2-叔丁基过氧化异丙基)苯	1. 含量≥96%，带有惰性固体 2. 含量＞42%，含陶土
52030	过氧化二异丙苯	1. 工业纯，含碳酸钙 2. 含量40%，含碳酸钙
52031	过氧化异丁基甲基甲酮	含量≤62%，含A型稀释剂(≥19%)及甲基异丁基酮(＞19%)
52033	过氧化乙酰丙酮	1. 含量≤42%，含水＞8%，含A型稀释剂≥48% 2. 含量≤32%，含溶剂≥44%，含水≥9%，带有惰性固体≥11%
52035	过氧化甲基环己酮	含量≤67%，含苯二甲酸酯
52036	过氧化二丙酮醇	含量≤57%，含水≥8%，含过氧化氢≤9%
52037	过氧化(二)乙酰	含量≤27%，含苯二甲酸二甲酯
52045	过氧化(二)苯甲酰	1. 含量≤77%，含水 2. 含量＞52%，带有惰性固体 3. 含量＞62%，带有惰性固体(≥28%)，含水＞10%
52046	过氧化二(2-甲基苯甲酰)	含量≤87%，含水
52047	过氧化二(2-氯苯甲酰) 过氧化二(4-氯苯甲酰)	含量≤72%，含水 1. 含量＜77%，含水 2. 含量≤52%，含增塑剂
52048	过氧化二(2,4-二氯苯甲酰)	1. 含量≤77%，含水 2. 含量≤52%，含邻苯二甲酸二甲酯和硅油
52051	过乙酸	含量35%，含过氧化氢(6.8%)及水
52052	过氧化(二)丁酸	含量95%、72%，含水
52053	过氧化壬二酸	含量≤27%，含壬二酸≥13%，含硫酸钠≥53%
52054	双过氧化十二烷二酸	含量≤42%，含硫酸钠≥56%
52056	过氧化-3-氯苯甲酸	1. 含量57%～86%，含3-氯苯甲酸 2. 含量≤57%，含水和3-氯苯甲酸

续表

危规号	有机过氧化物	过氧化物含量及减敏剂
52059	过氧化乙酸叔丁酯	含量75%或50%(苯或石油精溶液混合液)
52060	过氧化二乙基乙酸叔丁酯	含量≤33%,带有过氧化苯甲酸叔丁酯≤33%
52061	3,3-双(过氧化叔丁基)丁酸乙酯	1. 含量≤77%,混有增塑剂、溶剂 2. 含量≤52%,带有惰性固体
52064	过氧化新戊酸叔丁酯	含量75%,70%和50%,用脂肪烃溶剂稀释
52065	过氧化新戊酸叔戊酯	含量75%,用脂肪烃溶剂稀释
52066	过氧化新戊酸异丙基苯酯	含量75%,用脂肪烃溶剂稀释
52067	过氧化-2-乙基己酸叔丁酯	1. 含量≤31%,含2,2-二(过氧化叔丁基)丁烷≤36%,含钝感剂≥33% 2. 含量≤12%,含2,2-二(过氧化叔丁基)丁烷≤14%,含A型稀释剂≥14%,带有惰性固体≥60%
52067	过氧化-2-乙基己酸叔丁酯	3. 含量97%和50%,含苯二甲酸酯
52071	过氧化新癸酸叔丁酯	含量98.5%和75%,用脂肪烃溶剂稀释
52072	过氧化新癸酸叔戊酯	含量70%,用脂肪烃溶剂稀释
52073	过氧化新癸酸异丙基苯酯	含量75%和70%,用脂肪烃溶剂稀释
52086	过氧化二碳酸二异丙酯	1. 含量95%(固体) 2. 含量50%和30%,用苯二甲酸酯稀释
52089	过氧化二碳酸(2-乙基己)酯	1. 含量75%,用脂肪烃溶剂稀释 2. 含量40%,以冰冻形式稳定的分散在水中的乳化液
52093	过氧化二碳酸二(十八烷)酯	含量≤85%,含有十八烷基醇

商品有机过氧化物的包装,必须根据其性质,分别选用玻璃瓶、塑料瓶、塑料桶、聚乙烯听等。外包装也必须认真选用,如外用木箱内衬不燃材料,或塑料瓶带耐火衬套和耐火波纶纤维板的巢状分格板木箱等。对于用加水为减敏剂的,其包装的塑料瓶外加带有防潮装置的纤维桶,以保持容器内物品不致变干。有些过氧化物如过氧化丁酮、过氧化二乙酰等其包装容器必须用特殊的通风帽密封。如过氧化新戊酸叔丁酯、过氧化新癸酸叔丁酯,则使用有通风帽栓的方形聚乙烯容器。有机过氧化物的包装标志(根据国家标准GB 13690—92)如图1所示,其



图1 有机过氧化物包装标志

标志底色为柠檬黄色,符号为黑色。如果具有特殊危险的过氧化物,还应增加副包装标志。如2,5-二甲基-2,5-双(过氧化叔丁基)己烷、过乙酸应增加副包装标志"易燃液体"。又如表13中所列过氧化物都应增加副包装标志"爆炸品"。

表13 应增加副包装标志"爆炸品"的有机过氧化物

危规号	有机过氧化物	规 格
52010	1,1-双(过氧化叔丁基)环己烷	含量>52%
52014	3,3,6,6,9,9-六甲基-1,2,4,5-四氧环三烷	工业纯和含量≤52%混有惰性材料的粉末或糊状物
52061	3,3-双(过氧化叔丁基)丁酸乙酯	纯品
52062	过氧化异丁酸叔丁酯	含量>52%
52067	过氧化-2-乙基己酸叔丁酯	工业纯
52075	过氧化顺丁烯二酸叔丁酯	含量97%的粉末
52076	过氧化苯甲酸叔丁酯	含量>77%或工业纯
52086	过氧化二碳酸二异丙酯	工业纯
52094	过氧化二碳酸二环己酯	工业纯

某些有机过氧化物于一般的环境温度下贮存时能加速分解。为了防止在贮存中变质和确定贮存、运输的最大许可环境温度,提出了"自行加速分解温度"(SADT),这个温度是指过氧化物存放于运输容器内开始分解的最低温度。表14为部分商品有机过氧化物的自行加速分解

表 14　部分商品有机过氧化物的自行加速分解温度(SADT)

名　称	CAS 登录号	供应形式	SADT/℃	名　称	CAS 登录号	供应形式	SADT/℃
过氧化氢叔丁基	[75-91-2]	70%(水中)	88	过氧化二乙酰	[110-22-5]	25%(酞酸酯溶液)	约 35
		70%(磷酸酯溶液)	约 65	过氧化苯甲酸叔丁酯	[614-45-9]	工业纯	约 60
过氧化氢异丙苯	[80-15-9]	80%(水中)	80				
过氧化二叔丁基	[110-05-4]	工业纯(液体)	79～80	过氧化二碳酸二异丙酯	[105-64-6]	40%(酞酸酯溶液)	约 5
2,5-二甲基-2,5-双(过氧化叔丁基)己烷	[2618-77-1]	液体	82				
				过氧化乙酰磺酰环己烷	[3179-56-4]	水潮湿颗粒	约 15
过氧化二异丙苯	[80-43-3]	工业纯(粉末)	88			28%(酞酸酯溶液)	约 5
		40%(含白垩粉末)	>70	过氧化丁酮	[1338-23-4]	40%(磷酸酯溶液)	63
过乙酸	[79-21-0]	40%(乙酸水溶液)	55			50%(磷酸酯溶液)	约 65
		15%(乙酸-水-过氧化氢)	60	过氧化甲基异丁基酮	[37206-02-5]	60%(酞酸酯溶液)	64
过氧化二苯甲酰	[94-36-0]	工业纯(水溶液)	68	过氧化环己酮	[78-18-2]	用水潮湿	约 50
		工业纯(薄片)	约 50			50%(磷酸酯溶液)	约 50
		50%(含增塑剂)	52	2,2-双(过氧化叔丁基)丁烷	[2167-23-9]	50%(酞酸酯溶液)	63
		50%(含硅油)	63				

温度 (SADT)[61]。

过氧化物应贮存于阴凉、低温、通风良好的不燃材料结构的库房，远离热源和火种，仓库内照明等设施应防爆，或尽可能将电器设备设在建筑物外，对大量贮存须装自动喷水装置系统，对要求低温贮存的应安装冷藏或冷冻装置，并须在室内安装报警装置，遇到温度失调时就自动报警。表 15 为部分有机过氧化物贮运温度的控制要求[5,62,63]。

过氧化物应与还原剂、促进剂、可燃物、有机物、酸类、胺类隔离贮运，防止日光直射，避免光照，禁止在库内开启包装容器，严防电器打火，禁止使用易产生火花的工具，对于加水稳定的产品，在贮运过程必须定时检查含水量，以保证其稳定性。

搬运时，操作人员必须戴手套及穿防护服等，轻装轻卸，防止摩擦、撞击、振动。

1.6.3.　泄漏处置

商品有机过氧化物包括固体、液体或糊状物等供应形式，通常应贮藏于容器内。在生产或贮运过程中，若发生泄漏事故，必须立即采取有效的应急措施进行认真处置。当遇大量泄漏时，必须在技术人员指导下进行处置与清除工作。

表 15　部分有机过氧化物贮运温度

危规号	有机过氧化物	规　格	贮运温度,℃
52007	2,5-二甲基-2,5-双(过氧化-2-乙基己酰)己烷	工业纯	<20
52009	2,5-二甲基-2,5-双(过氧化苯甲酰)己烷	工业纯或含量≤82%	<30
52010	1,1-双(过氧化叔丁基)环己烷	工业纯	<30
52012	过氧化乙酰磺酰环烷	含量 60%,28%,20%	<−10
52017	过氧化氢叔丁基		<30
52020	过氧化氢异丙苯	工业纯	<30
52021	过氧化氢二异丙苯	含量≤72%	<30
52030	过氧化二异丙苯	工业纯或含量>42%	<5
52033	过氧化乙酰丙酮	含量≤42%或 32%	10～25
52034	过氧化环己酮浆	混合物	<35
52035	过氧化甲基环己酮	含量≤67%	<35
52036	过氧化二丙酮醇	含量≤57%	<30
52037	过氧化(二)乙酰	含量≤27%	<20
52038	过氧化(二)丙酰	含量≤27%	<15
52039	过氧化(二)异丁酰	含量≤52%	<−20
52040	过氧化(二)正辛酰	工业纯	<10

续表

危规号	有机过氧化物	规格	控温温度,℃
52041	过氧化(二)壬酰	工业纯	≤20
52042	过氧化(二)异壬酰	工业纯	≤0
52043	过氧化(二)癸酰	工业纯	≤15
52044	过氧化十二(烷)酰	工业纯	≤20
52045	过氧化(二)苯甲酰	工业纯	≤30
52047	过氧化二(4-氯苯甲酰)	含量≤77%	≤30
52052	过氧化(二)丁酸	含量95%或72%	≤10
52053	双过氧化壬二酸	含量≤27%	≤35
52054	双过氧化十二烷二酸	含量≤42%	≤40
52059	过氧化乙酸叔丁酯	含量52%～77%	≤30
52060	过氧化二乙基乙酸叔丁酯	工业纯或含量≤33%	≤20
52062	过氧化异丁酸叔丁酯	含量74%或52%	≤15
52064	过氧化新戊酸叔丁酯	含量75%，70%，50%	-18～-1
52065	过氧化新戊酸叔戊酯	含量≤77%	≤10
52066	过氧化新戊酸异丙基苯酯	含量≤77%	≤-5
52067	过氧化-2-乙基己酸叔丁酯	含量≤12%	≤35
		含量97%或50%	≤20
52068	过氧化-2-乙基己酸叔戊酯	工业纯	≤20
52069	过氧化-2-乙基己酸-1,1,3,3-四甲基丁酯	工业纯	≤20
52071	过氧化新癸酸叔丁酯	含量98.5%，75%	≤-5
52072	过氧化新癸酸叔戊酯	含量≤75%	≤-10
52073	过氧化新癸酸异丙基苯酯	含量≤77%	≤-10
52075	过氧化顺式丁烯二酸叔丁酯	含量97%，50%	≤25
52076	过氧化苯甲酸叔丁酯	工业纯	10～30
52082	2,4,4-三甲基戊基-2-过氧化苯氧基乙酸酯	含量≤37%	≤-10
52085	过氧化二碳酸二正丙酯	工业纯	≤-25
52086	过氧化二碳酸二异丙酯	含量95%，50%，30%	≤-18
52087	过氧化二碳酸二正丁酯	含量≤52%	≤-15
		含量≤27%	≤0
52088	过氧化二碳酸二仲丁酯	工业纯	≤-20
		含量≤52%	≤15
52089	过氧化二碳酸(2-乙基己)酯	工业纯	≤-20
		含量≤77%	≤-15
52090	过氧化二碳酸二(异十三烷)酯	工业纯	≤-10
52091	过氧化二碳酸二(十四烷)酯	含量95%，40%	≤15
52092	过氧化二碳酸二(十六烷)酯	工业纯	≤20
		含量≤42%	≤30
52093	过氧化二碳酸二(十八烷)酯	含量≤85%	≤30
52094	过氧化二碳酸二环己酯	含量90%，85%	≤-5
52095	过氧化二碳酸二(4-叔丁基环己)酯	含量93%，50%	≤30
52096	过氧化二碳酸二苯甲酯	含量≤87%	≤25
52098	过氧化二(3,5,5-三甲基-1,2-二噁烷)	含量≤52%	≤30

有机过氧化物的泄漏处置是十分复杂的，并受诸多因素影响，通常应采取以下措施。

(1) 泄漏现场的无关人员应立即撤离，采取有效措施避免泄漏物接触可燃物，并对泄漏区进行隔离，设置警示牌。

(2) 切断火源。在进行清除工作之前必须切断一切火源。

(3) 现场应急操作人员必须戴防毒面具和手套、穿防护服等。

(4) 堵漏。不要直接接触泄漏物，在确保安全情况下

堵漏，尽可能切断泄漏物。

(5) 在处理过程中应防止震动、撞击和摩擦。现场使用工具必须是无火花工具，严禁使用铁器或纤维材料(如纸、木等)，避免摩擦产生火星，造成事故。

(6) 根据有机过氧化物的性质，分别选择采取以下技术处置措施清除泄漏物：①通常泄漏物用湿润的不燃惰性材料，如蛭石、砂土等吸收，然后用塑料铲铲入塑料桶中，逐渐将小量物品分批送至空旷地方，置于钢锅或深坑中，从安全距离用长柄火把点燃焚烧掉，所用工具及空塑料桶须用 10%氢氧化钠溶液清洗；②有些有机过氧化物，如过乙酸用大苏打($Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$)覆盖，混合后移至塑料桶内，加入水并用纯碱中和，再用水冲洗，经稀释的污水进入废水系统[64]。过氧化氢异丙苯少量泄漏时，小心地加入 10 倍容积的氨水混合，静置 24h，中和后用大量水冲洗，经稀释的污水进入废水系统[65]。过氧化二苯甲酰用湿润的蛭石或砂土吸收，用塑料铲铲入塑料桶，送至空旷地方，并逐渐倒在约 10 倍重量的 10%氢氧化钠溶液中，剧烈搅拌直至过氧化物分解为止，在温度 20℃时约需 3h，经稀释后进入废水系统[66]。工具及空桶须用 10%氢氧化钠溶液清洗。

1.6.4. 消防方法

有机过氧化物多为易燃化合物，容易着火，且燃烧力强，一旦发生火灾，必须采取合适的消防方法迅速灭火。灭火时，现场操作人员必须在安全距离外，或在有防爆掩蔽处操作。遇大火时，切勿轻易接近，以防受到可能的爆炸危险。如果在过氧化物附近失火，对接近火场的容器需大量喷水冷却，保持容器冷却使之勿过热。在火熄灭后，需等到物品全部冷却，或冷却至控测温度以下，才可进行清理工作。

有机过氧化物的灭火方法的选择必须慎重，其灭火剂的选择是十分重要的，而灭火剂的选择和使用方法受各种特定情况的影响，如火灾的程度和类型等影响。部分有机过氧化物的灭火方法见表 16[5,63]。

表 16　部分有机过氧化物的灭火方法

危规号	有机过氧化物	规　格	灭火方法
52001	2,2-过氧化二氢丙烷	含量≤25%	二氧化碳、砂土
52012	过氧化乙酰磺酰环己烷	含量≤82%，含水≥12%	雾状水、二氧化碳
52013	过氧化双(1-羟基环己烷)	工业纯	二氧化碳、砂土
52016	过氧化氢异丙基		二氧化碳、砂土
52017	过氧化氢叔丁基		泡沫、二氧化碳、水、砂土
52018	过氧化氢叔戊基	含量≤88%，含水≥6%	二氧化碳、砂土
52020	过氧化氢异丙苯	工业纯	雾状水、泡沫、二氧化碳、干粉、砂土
52021	过氧化氢二异丙基苯	含量≤72%	雾状水、泡沫、二氧化碳、砂土
52023	过氧化氢蒎烷	工业纯	二氧化碳、砂土
52024	过氧化氢(对)蓋烷	工业纯	二氧化碳、砂土
52025	过氧化氢四氢化萘	工业纯	二氧化碳、砂土
52026	过氧化二叔丁基	工业纯	二氧化碳、砂土
52027	过氧化叔丁基苯	工业纯	水
52028	过氧化叔丁基异丙基苯	工业纯	二氧化碳、砂土
52030	过氧化二异丙苯	工业纯	雾状水、二氧化碳、砂土
52032	过氧化丁酮	含量≤45%	雾状水、泡沫、二氧化碳、砂土
52034	过氧化环己酮	含量≤72%	雾状水、二氧化碳、砂土
52036	过氧化二丙酮醇		雾状水、二氧化碳、砂土
52037	过氧化(二)乙酰	含量≤27%	雾状水、二氧化碳、干粉、泡沫
52038	过氧化(二)丙酰	含量≤27%	雾状水、二氧化碳、干粉、泡沫
52039	过氧化(二)异丁酰	含量≤52%	雾状水、二氧化碳、干粉、泡沫
52040	过氧化(二)正辛酰	工业纯	雾状水、二氧化碳、干粉
52041	过氧化(二)正壬酰	工业纯	雾状水、二氧化碳、干粉
52042	过氧化(二)异壬酰	工业纯	雾状水、二氧化碳、干粉
52043	过氧化(二)癸酰	工业纯	雾状水、二氧化碳、干粉
52044	过氧化十二(烷)酰	工业纯	雾状水、二氧化碳、干粉
52045	过氧化(二)苯甲酰	工业纯	雾状水、砂土
52046	过氧化二(2-甲基苯甲酰)	含量≤87%，含水	水、砂土
52047	过氧化二(4-氯苯甲酰)	含量≤77%，含水	雾状水、泡沫、二氧化碳、干粉、砂土
52047	过氧化二(4-氯苯甲酰)	含量≤52%，糊状物	水、砂土
52047	过氧化二(2-氯苯甲酰)	含量≤77%，含水	水、砂土

续表

危规号	有机过氧化物	规格	灭火方法
52049	过氧化乙酰苯甲酰	含量≤45%	水、砂土
52050	过甲酸		雾状水、二氧化碳、砂土
52051	过乙酸	含量≤43%	雾状水、泡沫、二氧化碳
52052	过氧化(二)丁二酸	工业纯	泡沫、二氧化碳、干粉、水、砂土
52055	过氧化氢苯甲酰		雾状水、砂土
52056	过氧化-3-氯苯酸	含量57%～86%	雾状水、二氧化碳、砂土
52057	过苯二甲酸		雾状水、二氧化碳、砂土
52059	过氧化乙酸叔丁酯	含量52%～77%	二氧化碳、抗溶性泡沫、干粉、砂土
52060	过氧化二乙基乙酸叔丁酯	工业纯	二氧化碳、抗溶性泡沫、干粉、砂土
52062	过氧化异丁酸叔丁酯	含量52%～77%	二氧化碳、抗溶性泡沫、干粉、砂土
52064	过氧化新戊酸叔丁酯	含量67%～77%	二氧化碳、抗溶性泡沫
52065	过氧化新戊酸叔戊酯	含量≤77%	二氧化碳、抗溶性泡沫
52066	过氧化新戊酸异丙基苯酯	含量≤77%	二氧化碳、抗溶性泡沫、干粉、砂土
52067	过氧化-2-乙基己酸叔丁酯	工业纯	二氧化碳、抗溶性泡沫、干粉、砂土
52068	过氧化-2-乙基己酸叔戊酯	工业纯	二氧化碳、抗溶性泡沫
52071	过氧化新癸酸叔丁酯	工业纯	二氧化碳、抗溶性泡沫、干粉、砂土
52072	过氧化新癸酸叔戊酯	含量≤77%	二氧化碳、抗溶性泡沫、干粉、砂土
52073	过氧化新癸酸异丙基苯酯	含量≤77%	二氧化碳、抗溶性泡沫、干粉、砂土
52074	过氧化丁烯酸叔丁酯	含量≤77%	二氧化碳、抗溶性泡沫
52075	过氧化顺丁烯二酸叔丁酯	工业纯	二氧化碳、抗溶性泡沫、干粉、砂土
52076	过氧化苯甲酸叔丁酯	工业纯	二氧化碳、抗溶性泡沫
52077	过氧化苯甲酸叔戊酯	含量≤92%	二氧化碳、抗溶性泡沫
52078	过氧化邻苯二甲酸叔丁酯	工业纯	二氧化碳、抗溶性泡沫
52080	过氧化异丙基碳酸叔丁酯	含量≤77%	二氧化碳、抗溶性泡沫
52081	过氧化十八烷酰碳酸叔丁酯	工业纯	二氧化碳、抗溶性泡沫、干粉、砂土
52084	过氧化二碳酸二乙酯	含量≤27%	二氧化碳、抗溶性泡沫
52085	过氧化二碳酸二正丙酯	工业纯	二氧化碳、抗溶性泡沫
52086	过氧化二碳酸二异丙酯	工业纯	雾状水
52087	过氧化二碳酸二正丁酯	含量≤52%	二氧化碳、抗溶性泡沫
52088	过氧化二碳酸二仲丁酯	工业纯	二氧化碳、抗溶性泡沫
52094	过氧化二碳酸二环己酯	工业纯	二氧化碳、抗溶性泡沫、干粉、砂土
52096	过氧化二碳酸二苯甲酯	含量≤87%	二氧化碳、抗溶性泡沫、干粉、砂土
52099	过氧化燕烯		泡沫、二氧化碳、砂土

1.6.5. 过氧化物的除去

部分有机溶剂放置过程中易产生有机过氧化物，存在着潜在的爆炸危险，虽然最初溶剂中的过氧化物的浓度可能是低的，而溶剂常要蒸馏，浓缩时相对不挥发性的过氧化物在残留物中，可引起爆炸。总之，有机溶剂放置过程中产生的有机过氧化物，处置不当时，常会剧烈爆炸造成严重事故，因此必须将有机过氧化物除去，或将其分解。

许多试剂可用于除去醚类溶剂中的过氧化物。其最常用的试剂是硫酸亚铁，例如在1L醚类溶剂中，加30%硫酸亚铁溶液40g，即可使过氧化物分解，如果溶剂中过氧化物的浓度高，反应会比较剧烈[23]。

醚中过氧化物也可用二氧化铅、四乙酸铅等分解处理除去[67,68]。

从醚中除去过氧化物的最简单的方法是将醚通过Dowex 1离子交换树脂[23,67]。

溶剂中简单的氢过氧化物可以用强碱、硫化钠、氯化亚锡、氢化铝锂、三苯膦等试剂将其除去[68]。烯烃中的过氧化物可利用碱或硫化物处理[67]。

另外，氧化铝吸附剂柱层析可将乙醚、丁醚、二噁烷、四氢呋喃、十氢化萘、1,2,3,4-四氢化萘、异丙醇和异丙醚中的有机过氧化物除去[69]。

有机溶剂中过氧化物形成的抑制方法也常被广泛采用。例如，为了抑制各种醚类物质中过氧化物的形成，常将醚类贮藏于惰性气体中；在醚中加入0.001%氢醌或二苯胺、多羟基苯酚、氨基苯酚和芳胺也可稳定醚类和抑制过氧化物的形成；异丙醚中加100mg/kg 1-萘酚，四氢呋喃中加氢醌，二噁烷中加氯化亚锡或硫酸亚铁也可抑制过氧化物的形成[69]。

1.7. 毒性及防护

1.7.1. 毒　性

有机过氧化物对眼睛、皮肤、粘膜及上呼吸道有强烈的刺激作用，尤其吸入某些过氧化物蒸气可引起喉和支气管的炎症、水肿、痉挛等。如果吸入高浓度蒸气则可发生肺水肿等。皮肤长期接触某些过氧化物可引起皮炎或造成灼伤，并能经皮肤吸收引起中毒。溅入眼内的过氧化物如不立即治疗，会给角膜造成严重伤害，有些过氧化物对眼具有强烈刺激，并具腐蚀性，还会导致失明。吸入蒸气或误服会引起中毒，如果经口摄入足够量，则可以引起严重伤害或死亡。

部分有机过氧化物毒性数据见表 17。

表 17　部分有机过氧化物毒性数据

有机过氧化物	CAS 登录号	毒性 LD_{50} mg/kg	参考文献
过氧化氢叔丁基	[75-91-2]	大鼠经口　410	[5,62]
		大鼠经皮　790	[62]
过氧化氢异丙苯	[80-15-9]	鼠经口　382	[70]
		大鼠经皮　400	[5]
过氧化羟基异丙苯		大鼠经口　380	[5,62]
		大鼠经皮　500	[62]
过氧化二叔丁基	[110-05-4]	大鼠经口＞25000	[5]
		大鼠吸入＞4103	[5]
1,4-双(2-叔丁基过氧化异丙基)苯		大鼠经口　2300	[5]
过氧化二异丙苯	[80-43-3]	大鼠经口　4100	[5,8]
过氧化丁酮	[1338-23-4]	小鼠经口　250	[9]
过氧化环己酮	[12262-58-7]	鼠经口　484	[70]
过氧化十二(烷)酰	[105-74-8]	鼠经口＞500	[70]
过氧化(二)苯甲酰	[94-36-0]	小鼠经口　3950	[8]
过乙酸	[79-21-0]	大鼠经口　1540	[5]
		豚鼠经口　10	[63]
		兔经皮　1410	[63]
过氧化乙酸叔丁酯	[107-71-1]	小鼠经口　632	[5]
过氧化新戊酸叔丁酯	[927-07-1]	大鼠经口　4300	[5]
过氧化苯甲酸叔丁酯	[614-45-9]	大鼠经口　4160	[5]
		小鼠经口　2500	[5]
过氧化二碳酸二异丙酯	[105-64-6]	大鼠经口　2140	[5]
		兔经皮　2025	[62]
过氧化-2-乙基己酸叔丁酯	[3006-82-4]	鼠经口　675	[70]
2,5-二甲基-2,5-双(过氧化叔丁基)己烷	[2618-77-1]	大鼠经口＞32000	[5]
2,5-二甲基-2,5-双(过氧化叔丁基)-3-己炔	[1068-27-5]	小鼠腹腔　1850	[5]
过氧化二(4-氯苯甲酰)	[94-17-7]	小鼠腹腔　500	[62]

1.7.2. 中毒急救[5,63,71]

中毒急救是指在接触有机过氧化物的操作处置或使用过程中，发生意外的化学品伤害时，在就医之前所应采取的自救或互救的简单有效的救护措施。

应根据不同的中毒情况及条件分别迅速地进行处置：应使吸入有机过氧化物粉尘、或挥发性的蒸气、或烟雾的患者迅速离开污染区，移至空气新鲜处，安置休息并保暖，若呼吸困难时需输氧，呼吸停止时应进行人工呼吸。必要时就医诊治。

眼睛受到有机过氧化物刺激，或溅入眼睛时，应立即用水冲洗，如可能最好立即翻开上下眼睑用流动清水冲洗 15min，严重者在冲洗后须立即就医诊治。

皮肤受有机过氧化物污染时，应脱去污染的衣着，皮肤先用水冲洗，再用肥皂水及清水彻底洗净。

误服有机过氧化物者，应立即漱口，饮牛奶、或蛋清、或镁乳，并立即送医院救治。

总之，现场及时准确处理，对急性中毒患者来说是十分重要的，尤其是简单有效的急救措施，常能减轻患者受害程度，达到争取时间为进一步治疗创造条件的目的。

2. 烷基氢过氧化物

氢过氧化物根据其结构可分为烷基氢过氧化物(通式为 ROOH)和有机金属过氧化物[通式为 $R_nM(OOH)_n$]。烷基氢过氧化物中的烷基可为伯、仲或叔烷基，在工业上重要的是叔烷基氢过氧化物。

2.1. 性　质

烷基氢过氧化物通常为液体或固体，较为稳定，但随着温度增加分解将显著增加，在某些情况下可能发生爆炸。某些烷基氢过氧化物的性质见表 18[72,73]。

烷基氢过氧化物在反应时，其 O—O 键可以裂解也可以不裂解。

例如，当烷基氢过氧化物与醇、醛、酮、酰氯等反应时生成各种产物：

$$ROOH + R'OH \longrightarrow ROOR' + H_2O$$
$$ROOH + R'CHO \longrightarrow ROOCH(OH)R'$$
$$2ROOH + R'COR'' \longrightarrow R'C(OOR)_2R'' + H_2O$$
$$ROOH + R'COCl \longrightarrow ROOCOR' + HCl$$

这些反应可用于制备其他的有机过氧化物。

又如，在碱性条件下，某些氢过氧化物分解生成羰基化合物：

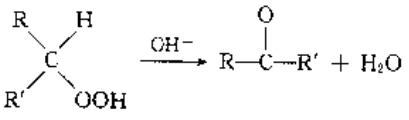
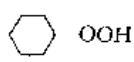
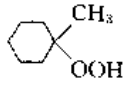
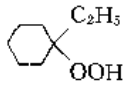
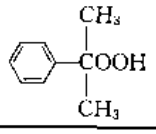


表18 某些烷基氢过氧化物的性质

名 称	CAS登录号	结 构	沸点(kPa),℃	折射率 n_D^{20}
过氧化氢甲基	[3031-73-0]	CH_3OOH	37～38(8.0)	1.3641
过氧化氢乙基	[3031-74-1]	C_2H_5OOH	42～43(8.0)	
过氧化氢正丙基	[6068-96-8]	n-C_3H_7OOH	35(2.7)	1.3890①
过氧化氢异丙基	[3031-75-2]	i-C_3H_7OOH	38～38.5(2.7)	1.8861②
过氧化氢正丁基	[4813-50-7]	n-C_4H_9OOH	40～42(1.1)	1.4057
过氧化氢仲丁基	[13020-06-9]	s-C_4H_9OOH	41～42(1.5)	1.4050
过氧化氢叔丁基	[75-91-2]	t-C_4H_9OOH	35(2.3)	1.4013
过氧化氢正戊基		n-$C_5H_{11}OOH$	41～42(0.53)	
过氧化氢叔戊基	[3425-61-4]	t-$C_5H_{11}OOH$	50～51(2.7)	1.4120①
过氧化氢正己基		n-$C_6H_{13}OOH$	42～43(0.27)	
过氧化氢正庚基	[764-81-8]	n-$C_7H_{15}OOH$	46～47(0.067)	1.4269
过氧化氢正辛基		n-$C_8H_{17}OOH$	54～55(0.093)	
过氧化氢正壬基		n-$C_9H_{19}OOH$	53～55(0.04)	
过氧化氢正癸基		n-$C_{10}H_{21}OOH$	61～63(0.04)	
过氧化氢环己基	[766-07-4]		57(0.16)	1.4622
过氧化氢(1-甲基环己基)	[4952-03-8]		87～88(1.6)	1.4652
过氧化氢(1-乙基环己基)			100(1.87)	
过氧化氢异丙苯基	[80-15-9]		60～62(0.027)	1.5242

① 25℃。② 23℃。

而叔烷基氢过氧化物在碱性条件下分解生成相应的醇和氧：

$$(CH_3)_3COOH \xrightarrow{OH^-} (CH_3)_3COH + \frac{1}{2}O_2$$

在酸性条件下，烷基氢过氧化物分解产生重排，其典型的例子是由异丙苯氢过氧化物工业化生产丙酮和苯酚。

氢过氧化物对光和热敏感，在加热时—O—O—键首先均裂，反应产生的自由基进攻未分解的氢过氧化物。叔烷基氢过氧化物的自由基分解反应是链式反应，可产生更多的自由基。如叔丁基氢过氧化物不经稀释或在氯苯中于140℃下热分解，或在较低温度下进行光解，均可得到叔丁醇和氧。

烷基氢过氧化物很容易被还原成相应的醇，而且反应完全，因而可用于分析的目的。

2.2. 生产方法

烷基氢过氧化物通常由醇类或烯类在强酸的存在下制得：

$$ROH + \frac{1}{2}H_2O_2 \xrightarrow{H^+} ROOH$$

烷基氢过氧化物能在酸或碱的条件下，由烷基卤化物、羧酸和磺酸酯、烷基磺酸酯、甲苯磺酰肼、醚等与过氧化氢反应制得。

在由过氧化氢制备氢过氧化物时，反应混合物中生成的氢过氧化物进一步烷基化，生成副产物二烷基过氧化物，而二烷基过氧化物常常难以除去，影响产品的质量。

在硫酸存在下，由叔丁醇与过氧化氢反应可制得过氧化氢叔丁基[75-91-2][74]，其反应如下：

$$(CH_3)_3COH \xrightarrow{H_2SO_4} [(CH_3)_3C]_2SO_4 \xrightarrow{H_2O_2} (CH_3)_3COOH$$

许多氢过氧化物可用氧的氧化作用来制备。方法包括一个自由基历程，其历程由自由基引发剂(例如过氧化物、偶氮化合物、卤素或卤化氢)，光化学、热和各种过渡金属离子引发。自由基历程由3步组成：

引发 $RH \longrightarrow R\cdot + H\cdot$

链传播 $R\cdot + O_2 \longrightarrow ROO\cdot$

$ROO\cdot + RH \longrightarrow ROOH + R\cdot$

链终止　$2R\cdot \longrightarrow R-R$

$ROO\cdot + R\cdot \longrightarrow ROOR$

$2ROO\cdot \longrightarrow O_2 + ROOR$

这个氧化方法是工业上制备氢过氧化物的重要方法。

以芳烷基氢过氧化物(如过氧化氢异丙苯基为例,其制备方法是:芳烷烃在催化剂存在下,用含氧的气体(如空气)进行氧化,反应温度 80℃,反应时间 7~8h,选择性 83%~87%。在各种制备芳烷基氢过氧化物的方法中,其选用的催化剂有多种。有用二氧化锰(MnO_2)或高锰酸盐为催化剂[75];有用过渡金属化合物[如$Mn(OAc)_3$]为催化剂[76];有用钌的氧化物(如 RuO_2)为催化剂[77];有用茂金属络合物[如二茂铁(ferrocene)]为催化剂[78];有用过渡金属(如 Fe、Mn、Co、Cu、Ru、Ni、Rh、Pt)络合物为催化剂[如 $K_2Fe(CN)_6$][79]、*N*,*N*′-双(1-甲基-3-氧代亚丁基)乙二胺-钴络合物[80]、各种胺-金属络合物[81];有用多核的过渡金属聚集体为催化剂[82]。

饱和的环萜烯氢过氧化物的生产方法,采用液氧或含氧的气体氧化法生产[83]。混合单萜二烯制造过氧化氢对蓋烷获成功,并已形成年产 200t 的能力[84]。

2.3. 用　途

过氧化氢二异丙苯用作丁苯橡胶聚合引发剂,其引发速度较过氧化氢异丙苯快 30%~50%,但较过氧化氢三异丙苯及过氧化氢叔丁基异丙苯为慢。在有机合成中氢过氧化物用作氧化剂或羟基化试剂,以及取代基反应中用作过氧化基团的引入剂。另外,氢过氧化物用作不饱和聚酯交联剂,及用作制备一些有机过氧化物。

3. 二烷基过氧化物

二烷基过氧化物的分子式为 ROOR′,其中 R 和 R′代表烷基、环烷基、芳烷基或芳基等,R 和 R′可以是相同的。R=R′为对称的二烷基过氧化物。

3.1. 性　质

某些二烷基过氧化物的性质见表 19[85,86]。

二烷基过氧化物能够因热或光的活化而均裂得到烷氧自由基:

$$R-O-O-R' \xrightarrow[\text{或热}]{h\nu} R-O\cdot + \cdot O-R'$$

这些自由基根据它们的结构和反应活性、环境以及温度等接着发生反应。

伯二烷基过氧化物的反应:

$$H_3C-O-O-CH_3 \longrightarrow 2H_3C-O\cdot$$

$$H_3C-O-O-CH_3 \longrightarrow HCHO + CH_3OH$$

中间体甲氧基自由基与甲醛反应,然后生成甲醇和一氧化碳:

$$H_3C-O\cdot + HCHO \longrightarrow CH_3OH + \cdot CHO$$

$$H_3C-O\cdot + \cdot CHO \longrightarrow CH_3OH + CO$$

仲二烷基过氧化物反应得到类似的相应的酮和醇。而叔二烷基过氧化物的反应:

$$(CH_3)_3C-O-O-C(CH_3)_3 \longrightarrow 2(CH_3)_3C-O\cdot$$

$$(CH_3)_3C-O\cdot \longrightarrow H_3C-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-CH_3 + \cdot CH_3$$

这些反应经过重排形成酮、醇和环氧化物,以及低级烃。而二叔丁基过氧化物分解的主要产物是丙酮和乙烷。

过氧化二异丙苯的分解一般分为热分解和酸分解两种[87]。

过氧化二异丙苯的热分解生成苯乙酮、甲烷及二甲基苯基甲醇等,由于分解中形成自由基,自由基反过来又促使过氧化二异丙苯进一步分解,从而使过氧化二异丙

表 19　某些二烷基过氧化物的性质

名　称	CAS 登录号	结　构	沸点 (kPa),℃	折射率 n_D
过氧化二甲基	[690-02-8]	CH_3OOCH_3	13.5 (98.7)	1.3503①
过氧化二乙基	[628-37-5]	$C_2H_5OOC_2H_5$	64 (98.7)	1.3701②
过氧化二丙基		$C_3H_7OOC_3H_7$	35 (2.67)	
过氧化二丁基	[4715-28-0]	$C_4H_9OOC_4H_9$	61 (2.67)	
过氧化二叔丁基	[110-05-4]	$(t\text{-}C_4H_9O)_2$	70 (26.3)	1.3860③
过氧化二戊基		$(n\text{-}C_5H_{11}O)_2$	42 (0.13)	
过氧化二叔戊基	[10508-09-5]	$(t\text{-}C_5H_{11}O)_2$	44 (1.3)	
过氧化二己基	[3903-89-7]	$(n\text{-}C_6H_{13}O)_2$	58 (0.067)	
过氧化二庚基	[55811-00-2]	$(n\text{-}C_7H_{15}O)_2$	78 (0.13)	
过氧化甲基乙基	[70299-48-8]	$CH_3OOC_2H_5$	40 (98.7)	1.3590②
过氧化甲基叔丁基	[51392-67-7]	$t\text{-}C_4H_9OOCH_3$	23 (15.9)	
过氧化乙基叔丁基		$t\text{-}C_4H_9OOC_2H_5$	35 (11.2)	

① 0℃;② 17℃;③ 25℃。

苯的分解形成连锁反应，产生的过氧化物自由基可从聚合物中夺取氢生成聚合物自由基，然后这些聚合物自由基相互键合而达到聚合物链间的交联。

$$C_6H_5C(CH_3)_2—O—O—C(CH_3)_2C_6H_5 \longrightarrow 2C_6H_5C(CH_3)_2—O\cdot$$

$$C_6H_5C(CH_3)_2—O\cdot \longrightarrow C_6H_5—\overset{O}{\overset{\|}{C}}—CH_3 + \cdot CH_3$$

$$PH + C_6H_5C(CH_3)—O\cdot \longrightarrow P\cdot + C_6H_5C(CH_3)_2OH$$

聚合物

$$PH + \cdot CH_3 \longrightarrow P\cdot + CH_4$$

$$P\cdot + P\cdot \longrightarrow P—P$$

以上反应实际上就是用过氧化物使聚合物交联的机理。

过氧化二异丙苯在酸性条件下，也易发生分解，其反应如下：

$$C_6H_5C(CH_3)_2—O—O—C(CH_3)_2C_6H_5 \xrightarrow{H^+}$$

$$C_6H_5C(CH_3)_2OH + {}^+O(CH_3)_2C—C_6H_5$$

$$C_6H_5C(CH_3)_2OH \xrightarrow{酸性} C_6H_5—\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}=CH_2 + H_2O$$

$$C_6H_5C(CH_3)_2—O^- + H_2O \longrightarrow C_6H_5OH + \overset{O}{\overset{\|}{C}}H_3CCH_3 + H^+$$

二烷基过氧化物对酸碱的敏感性取决于它的结构以及酸碱的种类。

3.2. 生产方法

二烷基过氧化物能从许多原料与双氧水、氢过氧化物或氧气的反应而得到。

(1) 过氧化氢的烷基化作用　烷基卤化物、醇、烯或烷基硫酸酯的过氧化氢二烷基化作用可得到对称的二烷基过氧化物。

$$2RX + H_2O_2 \longrightarrow R—O—O—R + 2HX$$

$$2ROH + H_2O_2 \longrightarrow R—O—O—R + 2H_2O$$

过氧化二叔丁基的生产是由叔丁醇在浓硫酸中与双氧水反应而得[88]。

$$(CH_3)_3COH \xrightarrow{H_2SO_4} (CH_3)_3CSO_4H$$

$$(CH_3)_3CSO_4H \xrightarrow[H_2SO_4]{H_2O_2} (CH_3)_3COOC(CH_3)_3$$

经改进的制备过氧化二叔丁基的方法[89]也是由叔丁醇在硫酸与双氧水混合物中反应制备。

过氧化二叔戊基可采用缓慢添加叔戊醇至双氧水和硫酸的混合物中，在20℃反应制得，其收率58%[90]。

(2) 氢过氧化物的烷基化作用　生产对称和非对称二烷基过氧化物的最好方法是氢过氧化物与醇、烯、酯、醚、卤化物或环氧化合物的烷基化作用[91]。

$$ROOH + R'OH \longrightarrow ROOR'$$

过氧化二异丙苯是由过氧化氢异丙苯经还原、缩合而得到[92~94]。

$$C_6H_5C(CH_3)_2OOH + Na_2SO_3 \xrightarrow{62\sim65℃} C_6H_5C(CH_3)_2OH + Na_2SO_4$$

$$C_6H_5C(CH_3)_2OH + C_6H_5C(CH_3)_2OOH \xrightarrow[42\sim45℃]{HClO_4} C_6H_5C(CH_3)_2—O—O—C(CH_3)_2C_6H_5$$

3.3. 用　途

二烷基过氧化物由于其相对高的热稳定性，主要用作悬浮和本体聚合的引发剂。过氧化二叔丁基用作不饱和聚酯和硅橡胶的交联；过氧化二异丙苯用作天然橡胶和合成橡胶（如丁腈橡胶、丁苯橡胶、氯丁橡胶、乙丙橡胶和聚氨酯橡胶等）的硫化剂，还可用作合成树脂（如聚苯乙烯、苯乙烯-丙烯腈共聚物、聚氯乙烯等）的交联剂。

4. 过氧酸

过氧酸可分为两大类：过氧羧酸 $R(CO_3H)_n$，R为烷基、芳烷基、环烷基、芳基或杂环基，n 为1或2；过氧磺酸 RSO_2OOH。

过氧羧酸的命名是在母体酸前加“过氧”前缀，如过氧丙酸，只有对人们公认的产品才用前缀“过”，如过甲酸、过乙酸和过苯甲酸。对二元酸，则可加“单过氧”或“二过氧”前缀，如单过氧邻苯二酸、二过氧化月桂二酸。过氧磺酸的命名是在过氧磺酸前加以母体R化合物的前缀，如环己烷过氧磺酸。

4.1. 性　质

短链脂肪族过氧羧酸为无色液体，与水可无限混溶，并具有强烈的刺激性气味，为化学性质活泼的氧化剂，尤其是纯品或高浓度时，它们有燃烧爆炸危险性。某些过氧羧酸的性质见表20[95]。

过氧酸的O—O键的离解能为80～90kJ/mol，比氢过氧化物或二烷基过氧化物都明显地低。过氧酸一般对震动不敏感，只有在一定条件下，受热或受冲击能分解爆炸，尤其纯的过甲酸和过乙酸是特别危险的。

过氧酸的稳定性较差，许多过氧酸在放置时会失去活性氧，水溶性的化合物倾向于缓慢水解生成相应的酸和过氧化氢：

$$RCOOOH + H_2O \rightleftharpoons RCOOH + H_2O_2$$

但甲酸是一个例外，它水解很快。过氧酸水溶液的稳定性

表 20　某些过氧羧酸的性质

过氧羧酸	CAS 登录号	结　　构	熔点，℃	p*Ka*
过甲酸	[107-32-4]	HCO_3H	−18①	7.1
过乙酸	[79-21-0]	H_3C-CO_3H	0	8.2
过氧丙酸	[4212-43-5]	$H_3C-CH_2-CO_3H$	−13	8.1
过氧丁酸	[13122-71-9]	$H_3C-(CH_2)_2-CO_3H$	−10	8.2
过氧己酸	[5106-46-7]	$H_3C-(CH_2)_4-CO_3H$	15	
过氧辛酸	[33734-57-5]	$H_3C-(CH_2)_6-CO_3H$	31	
过氧壬酸	[3058-35-3]	$H_3C-(CH_2)_7-CO_3H$	35	
过氧癸酸	[14156-10-6]	$H_3C-(CH_2)_8-CO_3H$	41	
过氧月桂酸	[2388-12-7]	$H_3C-(CH_2)_{10}-CO_3H$	50	10.8
二过氧化戊二酸	[28317-46-6]	$HO_3C-(CH_2)_3-CO_3H$	80～100	约 7～8.5
二过氧化己二酸	[5824-51-1]	$HO_3C-(CH_2)_4-CO_3H$	116～117	7.6
二过氧化辛二酸	[28317-47-7]	$HO_3C-(CH_2)_6-CO_3H$	89	约 7.5～8
二过氧化壬二酸	[1941-79-3]	$HO_3C-(CH_2)_7-CO_3H$	90	约 8.0
二过氧化癸二酸	[5796-85-0]	$HO_3C-(CH_2)_8-CO_3H$	98	约 8～8.5
二过氧化月桂二酸	[66280-55-5]	$HO_3C-(CH_2)_{10}-CO_3H$	>100(分解)②	9.7③
过苯甲酸	[93-59-4]	$C_6H_5-CO_3H$	41～42	7.8
间氯过苯甲酸	[937-14-4]	m-$Cl-C_6H_4-CO_3H$	88	7.7
对-硝基过苯甲酸	[943-39-5]	p-$NO_2-C_6H_4-CO_3H$	138(分解)	7.4
单过氧邻苯二酸	[2311-91-3]	o-$HO_2C-C_6H_4-CO_3H$	约 110(分解)①	约 6～8

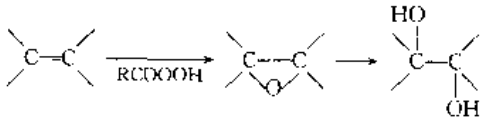
① 纯度 90%。② 纯度 95%。③ 在水/乙腈中。

取决于溶液 pH 值和过氧酸的结构，过氧酸随着分子量增加，其稳定性也增加。

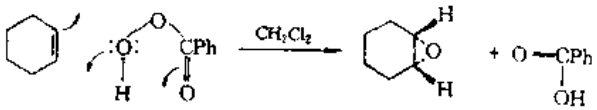
过氧酸在所有的有机过氧化物中氧化性最强，如过氧酸可把醛氧化成酸：

$$C_6H_5COOOH+C_6H_5CHO \longrightarrow 2C_6H_5COOH$$

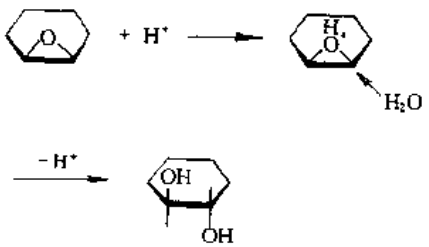
典型的氧化反应包括烯烃的环氧化和羟基化：



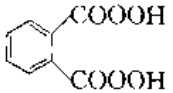
烯烃与过氧酸作用生成环氧化物：

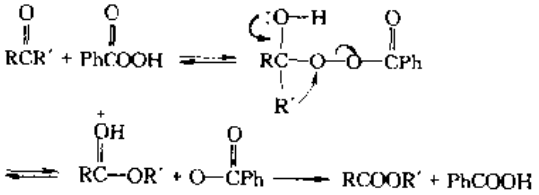


环氧化物在酸性溶液中水解生成反式二醇：

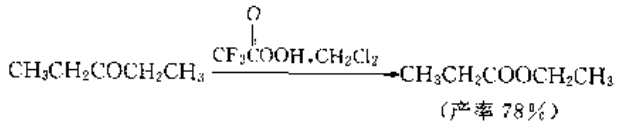


烯烃环氧化后再进行水解，等于在两个双键碳原子上从反位各加一个羟基。

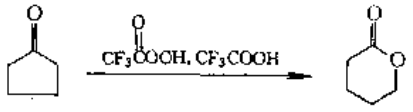
酮在酸性催化剂存在下，可以被过氧酸（如 C_6H_5COOOH，CH_3COOOH，  ，CF_3COOOH）氧化成酯，这是一个氧化反应，也是一个重排反应（Baeyer-Villiger 反应）。



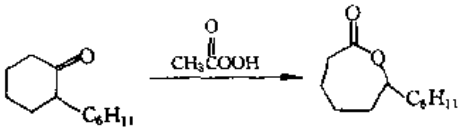
应用这个反应可以将酮氧化成酯：



（产率 78%）

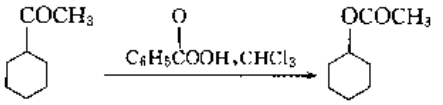


（产率 88%）



（产率 82%）

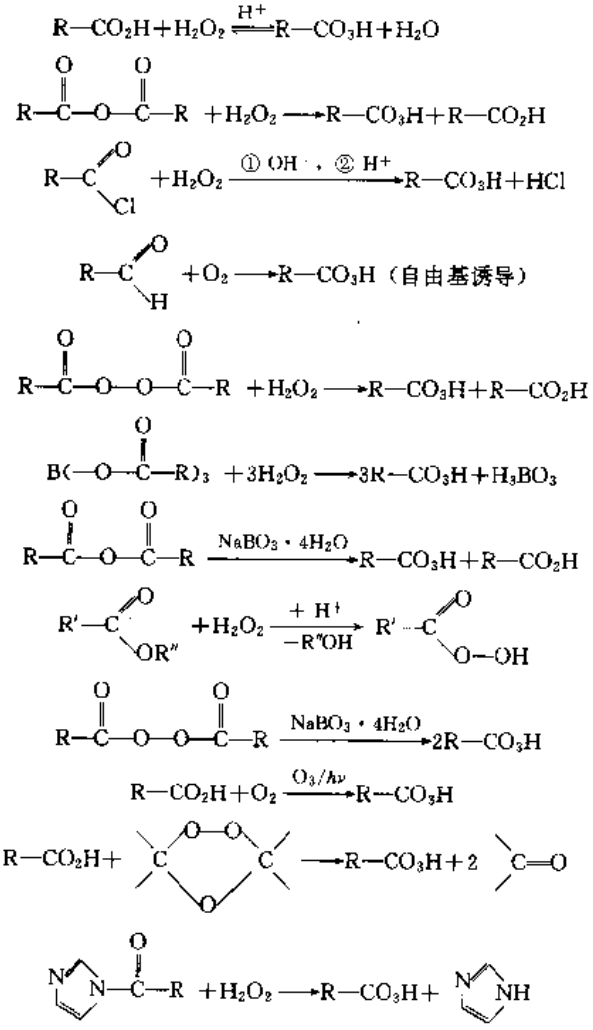
在重排步骤中不同烃基迁移到氧原子上的近似顺序为[96]：H>C_6H_5—>叔烷基>仲烷基>伯烷基>甲基。结构不对称的酮氧化时，与羰基相连的两个烃基在上面的迁移顺序中相距较远时，主要得到一种氧化产物。



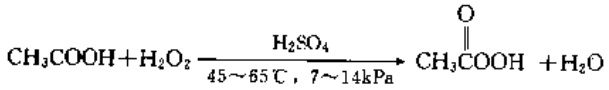
（产率 67%）

4.2. 生产方法

过氧酸可由许多方法生产，其中合成过氧酸应用的一些方法及反应为[97]：

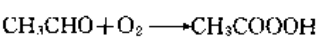


由羧酸与过氧化氢反应制取过氧酸，这是工业上重要的生产方法。通常采用酸催化，如过乙酸的生产，其反应：



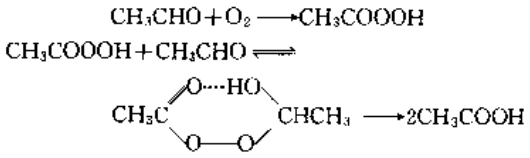
这一通用的生产过氧酸的方法具有设备简单，厂房占地面积小，操作方便等优点。

另一广泛应用的生产过氧酸的方法是醛的自氧化法，其反应：



采用乙醛氧化生产过乙酸的方法如下[25]：

（1）乙醛单过氧乙酸酯法（AMP 法） 在乙醛氧化制取醋酸时，中间生成过氧乙酸，但过氧乙酸又会变成乙酸，即



本方法缺点是爆炸危险性大，乙醛转化率不高，氧化反应必须维持在低温，并需分步进行，而且厂房占地也比较多。

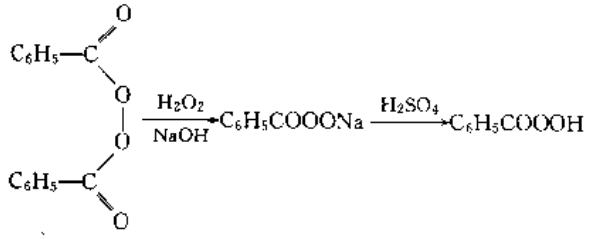
（2）气相法（BC 气相法和 FMC 气相法） BC 气相法由英国塞拉尼斯（Celanese）公司开发，日本 Oxirane 化学公司在 1969 年实现工业化生产。FMC 气相法改进之处主要在于使反应的气体组成不致达到爆炸极限，其反应选择性为 90%（BC 法为 85%），乙醛转化率为 20%～30%（BC 法为 10%～15%）。

（3）液相法 由德国贝克尔公司开发，日本达赛公司实现工业化生产。在乙醛液相氧化体系中，乙醛与氧反应生成过乙酸。该法用醋酸乙酯为溶剂，以微量可溶性金属盐为催化剂，在乙醛浓度为 25%～30%，反应温度为 25～30℃的条件下通入空气氧化 7～8min，乙醛转化率为 50%，过乙酸选择性为 73%～80%（摩尔）。该法在室温下即可进行，而且几乎不发生裂解和聚合等副反应，因此安全性较高，但该法乙醛循环量大，反应需冷却水温度低、用量大，同时由于采用重金属盐作催化剂，造成过乙酸选择性低，产品稳定性差。

（4）酸性催化法 本工艺采用一种特殊不锈钢制成长管反应器，酸性催化剂采用均苯四酸（浓度为 0.009%），溶剂为丙酮，乙醛浓度为 15%，反应温度80～100℃，压力 16kPa，滞留时间为 2～3min，用氧气进行氧化，乙醛转化率为 80%，过乙酸选择性为 88%。

本方法同其他乙醛氧化法相比，乙醛转化率较高，乙醛循环量、能耗及设备费用均较低，而且没有废气、废渣排出。

过苯甲酸由过氧化苯甲酰与双氧水进行氧化而得[98,99]。



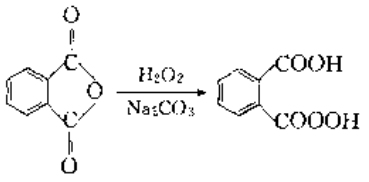
另一种由过氧化苯甲酰制备过苯甲酸的反应为[100]：

$$(C_6H_5CO)_2O_2+CH_3ONa \longrightarrow C_6H_5COOONa+C_6H_5COOCH_3$$
$$C_6H_5COOONa+H_2SO_4 \longrightarrow C_6H_5COOOH+NaHSO_4$$

过苯甲酸还可由苯甲酸制备[101]，其反应式：

$$C_6H_5COOH+H_2O_2 \longrightarrow C_6H_5COOOH+H_2O$$
(70%)

单过邻苯二甲酸可由碱性过氧化氢溶液与邻苯二甲酸酐作用制得[102]，其反应式：

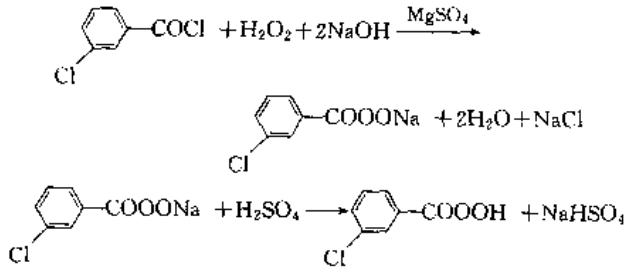


单过邻苯二甲酸常用来代替过苯甲酸，因其较易制备，也较为安定，并且在氯仿溶液中较难溶解（便于纯化反应产物）。

单过邻苯二甲酸的制备方法还有[103]：在水中，并有硫酸镁的存在下，由邻苯二甲酸酐与过氧化氢在（55±2）℃下反应制得。

二过氧化戊二酸的制备方法[104]：采用乙酸酐作脱水剂，由混合二元酸制取戊二酸酐，再用过氧化氢氧化制得过氧化戊二酸。

间氯过苯甲酸的制备方法[105]：在硫酸镁存在下，以二噁烷为溶剂，由间氯苯甲酰氯与过氧化氢反应制取。其反应式：



4.3. 用　途

过氧酸主要用作氧化剂，如烯烃的环氧化和羟基化，酮氧化成酯，将胺转变成胺的氧化物、亚硝基化合物或硝基化合物等。

近年来由于环境保护的要求越来越严格，纸浆漂白的废水中氯化有机物的排放越来越受到限制，而过氧酸由于其氧化性强，能有效地脱木素和漂白纸浆[105,107]。目前，过氧酸已广泛用于纸浆漂白，木材去木质素，纺织纤维漂白，重油氧化及合成羊毛的改性等。

过乙酸的各种用途如下：

（1）合成环氧单体　用过乙酸与多烯类化合物反应可得到一类新型的环氧化多烯树脂。过乙酸与丙烯反应，可制备环氧丙烷、甘油等。

（2）杂环化合物中的氮和硫的氧化　在杂环化合物，如对氮（杂）苯一类化合物中的氮和硫可用过乙酸氧化，并可以控制其反应条件，使其选择性氧化，得到所需一、二氧化物或二氧化物，此类反应在制药工业上有重要作用。

（3）消毒、杀菌　过氧乙酸是目前速效高效广谱性杀菌剂之一，用于传染病消毒、饮用水消毒和食品消毒等。

5. 过氧酯

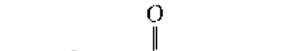
过氧酯包括如下种类。

过氧羧酸酯： 

单过氧二羧酸酯： 

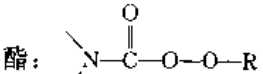
二过氧二羧酸酯： 

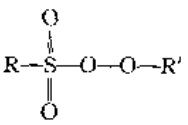
单过氧碳酸酯： 

二过氧碳酸酯： 

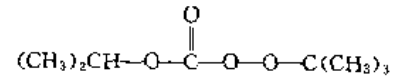
羧酸亚烷基双（过氧酯）：



过氧氨基甲酸酯： 

过氧磺酸酯： 

过氧二羧酸酯的命名，通常用单过氧或二过氧作二元酸的前缀命名；最好采用由 *O*,*O* 或 *O* 命名法，为了表明其烷基是附加于过氧基，如：



该化合物称为：*O*,*O*-叔丁基-*O*-异丙基单过氧碳酸酯。对于结构复杂的化合物，过氧酯命名为母体烷基的酰基过氧化物衍生物，如：

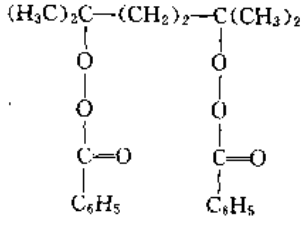


表21 某些过氧酯的性质[108]

过氧酯	CAS登录号	结构	沸点(kPa)，℃	熔点，℃
过甲酸叔丁酯	[819-50-1]	$HCOOC(CH_3)_3$	28(1.3)	
过乙酸叔丁酯	[107-71-1]	$H_3CCOOC(CH_3)_3$	50～51(2.0)	
过氧异丁酸叔丁酯	[109-13-7]	$(CH_3)_2CHCOOC(CH_3)_3$		45
过苯甲酸叔丁酯	[614-45-9]	$C_2H_5COOC(CH_3)_3$	75～77(0.27)	8
过苯甲酸异丙苯酯	[7074-00-2]	$C_6H_5COOC(CH_3)_2C_6H_5$		45
过氧壬酸叔丁酯	[22913-02-6]	$n\text{-}C_8H_{17}COOC(CH_3)_3$	52～53(0.001)	
单过氧马来酸叔丁酯	[1931-62-0]	$HOCCH{=}CHCOOC(CH_3)_3$		114～116(分解)
单过邻苯二甲酸叔丁酯	[15042-77-0]	$(H_3C)_3COOCC_6H_4COH$		104
己二酸二过氧叔丁酯	[22158-52-7]	$(H_3C)_3COOC(CH_2)_4COOC(CH_3)_3$		42～43
O,*O*-叔丁基-*O*-异丙基单过氧碳酸酯	[2372-21-6]	$(CH_3)_2CHOCOOC(CH_3)_3$		58～59
二过氧二碳酸二叔丁酯	[3236-56-4]	$(H_3C)_3COOCOOC(CH_3)_3$	54～55(0.07)	
过氧氨基甲酸叔丁酯	[18389-96-3]	$H_2NCOOC(CH_3)_3$		51

该化合物称为：2,5-二甲基-2,5-双（过氧化苯甲酰）己烷。

5.1. 性 质

某些过氧酯的性质列于表21。

过氧酯对热不稳定，其O—O键的离解能约为147～164kJ/mol。过氧酯可进行热解和光解，其反应过程为：

$$RCOOOR' \xrightarrow[\text{或热}]{h\nu} \left[\begin{matrix}O\\ \|\\ RCO\cdot\end{matrix} + \cdot OR'\right] \text{或 } [R\cdot + CO_2 + \cdot OR']$$

(1) O—O键的裂解和后续反应

$$(CH_3)_3C{-}O{-}O{-}\overset{O}{\overset{\|}{C}}{-}R \longrightarrow (CH_3)_3C{-}O\cdot + \cdot O{-}\overset{O}{\overset{\|}{C}}{-}R$$

$$(CH_3)_3C{-}O\cdot \longrightarrow (CH_3)_2CO + \cdot CH_3$$

$$(CH_3)_3C{-}O\cdot \xrightarrow{+HX} (CH_3)_3C{-}OH + X\cdot$$

$$R{-}\overset{O}{\overset{\|}{C}}{-}O\cdot \longrightarrow R\cdot + CO_2$$

$$R{-}\overset{O}{\overset{\|}{C}}{-}O\cdot \xrightarrow{+HX} R{-}COOH + X\cdot$$

(2) O—O键和C—R键同时裂解

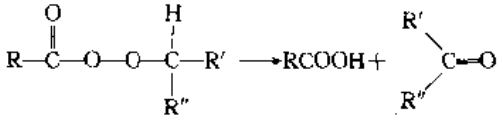
$$(CH_3)_3C{-}O{-}O{-}\overset{O}{\overset{\|}{C}}{-}R \longrightarrow (CH_3)_3C{-}O\cdot + CO_2 + R\cdot$$

叔烷基过氧酯的热分解由于过氧酯的结构和溶剂极性的影响，其稳定性的顺序为：叔丁基＞叔戊基＞叔辛基＞枯基。另外，其稳定性还取决于羧酸部分α-取代的程度，α-取代基对过氧酯分解速率的影响是非常显著的，在过氧键发生分裂时，很可能发生脱羧基反应。当发生二次反应时，叔丁氧基的自由基中可能分裂出一个甲基自由基。例如叔丁基过氧化新戊酸酯的分解反应：

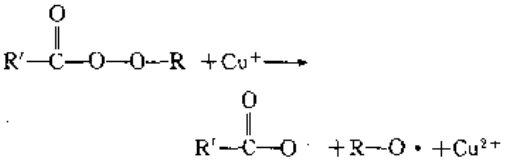
$$(CH_3)_3C{-}O{-}O{-}\overset{O}{\overset{\|}{C}}{-}C(CH_3)_3 \longrightarrow (CH_3)_3C{-}O\cdot + CO_2 + \cdot C(CH_3)_3$$

$$(CH_3)_3C{-}O\cdot \longrightarrow H_3C\cdot + (CH_3)_2C{=}O$$

而伯和仲烷基过氧酯的热分解则迅速分解为羧酸和羰基化合物：

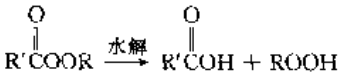


过渡金属离子，特别是铜(Ⅰ)离子通过电子转移过程催化过氧酯的分解：



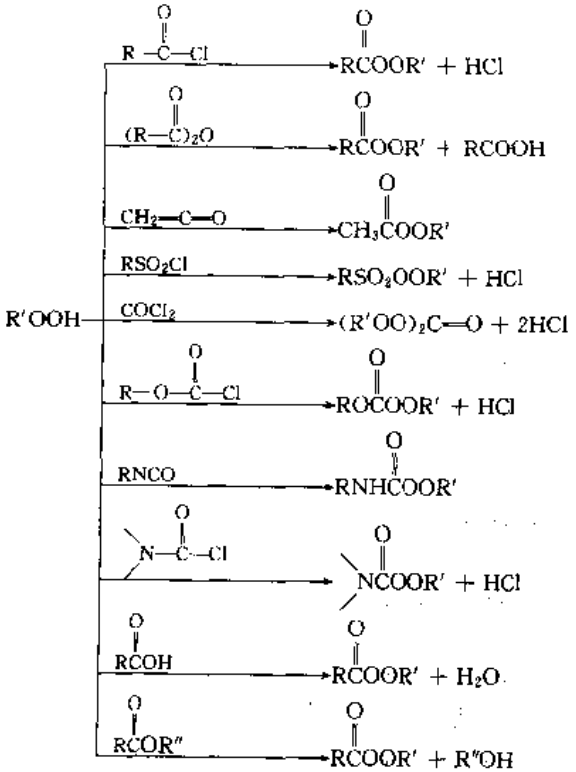
这种分解反应已被用于化合物与活性C—H键的酰氧化作用的制备。

过氧酯比相应的羧酸酯更容易水解，形成羧酸和氢过氧化物：

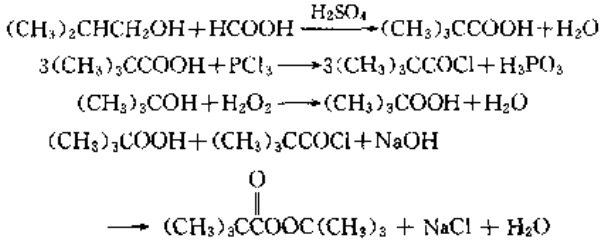


5.2. 生产方法

过氧酯不能由过氧酸直接酯化作用生产，可由烷基氢过氧化物与酰基化试剂在适当条件下制备。例如，烷基氢过氧化物(R′OOH)与酰氯、酸酐、烯酮、磺酰氯、光气、氯甲酸烷基酯、异氰酸酯、氨基甲酰氯、羧酸和羧酸酯的反应[109]：

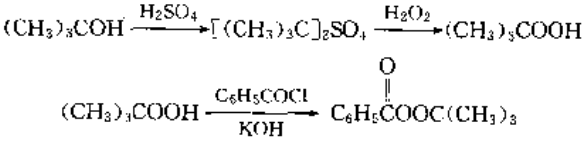


过氧化叔戊酸叔丁酯[927-07-1]的生产方法：甲酸与异丁醇在硫酸催化下反应生成叔戊酸，再与三氯化磷进行酰氯化反应生成叔戊酰氯，后者与叔丁基氢过氧化物在20℃下反应生成过氧化叔戊酸叔丁酯[110,111]。其反应式：



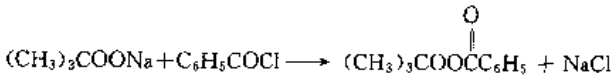
过氧化叔戊酸叔己酯的合成方法：以叔戊酸和叔己醇为原料，将叔戊酸经酰氯化反应生成叔戊酰氯，再与叔己醇反应制备过氧化叔戊酸叔己酯，反应中选用对甲基吡啶[113]或对二甲胺基吡啶[114]作催化剂可提高过氧化叔戊酸叔己酯的产率。

过氧化苯甲酸叔丁酯[614-45-9]的生产方法：由叔丁醇制得叔丁基氢过氧化物，再与苯甲酰氯反应而得[112,113]，其反应式：



另外，有的采用由含有伯烷基氢过氧化物或仲烷基氢过氧化物的叔丁基氢过氧化物，与苯甲酰氯或氯甲酸烷基酯制备过氧化苯甲酸叔丁酯[114]。

过氧化苯甲酸叔丁酯的生产方法还有：由过氧化叔丁醇与氢氧化钠反应，生成过氧化叔丁醇钠，然后在搅拌下使过氧化叔丁醇钠的碱性水溶液与苯甲酰氯反应，将生成物由水相分离，水洗去碱后，再脱水[115]。反应式为：



5.3. 用　途

过氧酯最重要的应用是用作聚合引发剂，主要是过氧酸的叔丁酯，其中过氧化苯甲酸叔丁酯用于高温引发剂，用于不饱和聚酯树脂加热成型的固化引发，以及高压聚乙烯、聚苯乙烯、邻苯二甲酸二烯丙酯等各种树脂的聚合催化剂。过氧化叔戊酸叔丁酯用于中温引发剂，如用作氯乙烯单体悬浮聚合的引发剂等。

过氧化异丁酸叔丁酯、4,4-双(过氧化叔丁基)戊酸正丁酯，可用于合成树脂和合成橡胶的交联剂。

过氧化乙酸叔丁酯、过氧化异丙基碳酸叔丁酯、过氧化-2-乙基己酸叔丁酯等，可用于不饱和聚酯的交联剂。

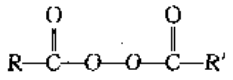
过氧化苯甲酸叔丁酯用作橡胶硫化剂、油和漆的干燥促进剂。

过氧酯在有机合成中起重要作用，如在铜盐存在下，

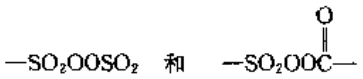
是一种良好的酰氧化剂。

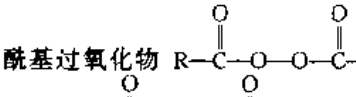
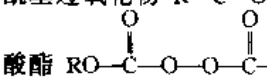
6. 二酰基过氧化物

二酰基过氧化物具有如下结构：



R和R′可以是烷基、芳基、杂环基、烷氧基、芳氧基、亚氨基或氨基，有R═R′对称的和R≠R′不对称的二酰基过氧化物。此外，也包括如下结构的过氧化物：



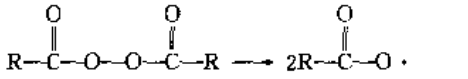
其中S可与烷基或芳基相联。工业应用上最重要的是二酰基过氧化物  和二烷基过氧化二碳酸酯  。

6.1. 性 质

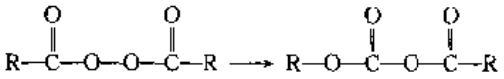
二酰基过氧化物大多是低熔点固体。二酰基过氧化物的O—O键离解能低，约为120～130kJ/mol。某些二酰基过氧化物的性质见表22[1116]。

二酰基过氧化物易燃，氧化性强，常常易分解爆炸，如二乙酰过氧化物温度超过32℃就能爆炸；二异丁酰过氧化物、二壬酰过氧化物、二异壬酰过氧化物在常温下剧烈分解。

二酰基过氧化物在加热或光照下发生分解，光分解一般产生自由基：



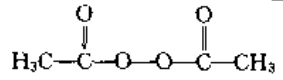
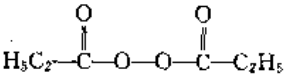
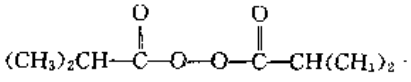
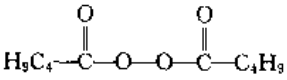
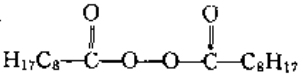
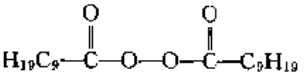
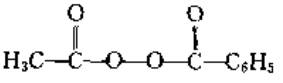
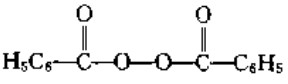
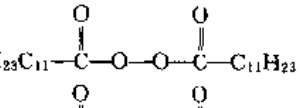
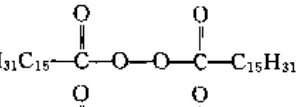
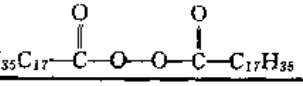
自由基形成引起进一步均裂，其均裂分解反应在Lewis酸和强极性溶剂中催化，得到重排的产物：



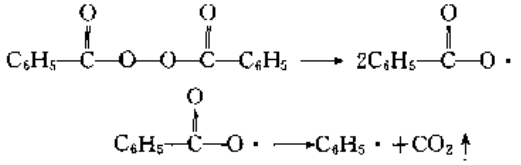
根据结构二酰基过氧化物的热分解，可产生自由基，也可产生非自由基。

用二苯甲酰过氧化物作为引发剂使苯乙烯聚合，链

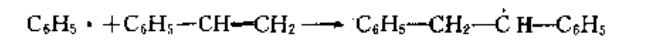
表22 某些二酰基过氧化物的性质

名 称	CAS登录号	结 构	熔点，℃
过氧化(二)乙酰	[110-22-5]		30
过氧化(二)丙酰	[3248-28-0]		
过氧化(二)异丁酰	[3437-84-1]		80～80.5
过氧化(二)戊酰	[925-19-9]		
过氧化(二)壬酰	[762-13-0]		13.0～13.5
过氧化(二)癸酰	[762-12-9]		44～45
过氧化乙酰苯甲酰	[644-31-5]		37～39
过氧化(二)苯甲酰	[94-36-0]		106～107
过氧化(二)月桂酰	[105-74-9]		54.7～55
过氧化(二)软脂酰	[2697-96-3]		71.4～71.9
过氧化(二)硬脂酰	[3273-75-4]		76.5～76.9

引发为：

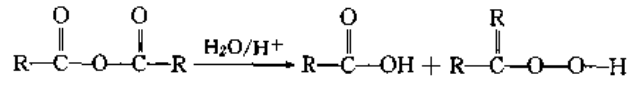


引发剂分解后产生的自由基与单体分子发生加成，生成新自由基—— 单体自由基，就是链的开始：

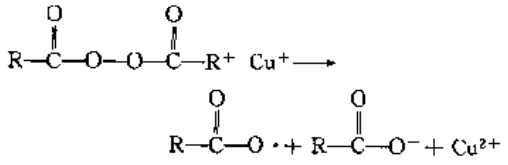


引发剂产生的自由基以末端基的形式参加了链的结构。由此可见，引发剂用量多少直接影响聚合反应速率，并影响聚合物的平均分子量。通常，引发剂用量一般为单体重量的 0.1%～1%。

二酰基过氧化物酸性水解得到酸和过氧酸的混合物：



二酰基过氧化物的分解受到过渡金属离子（如 Cu^{2+}、Fe^{2+}、Co^{2+}及 Mn^{2+}等）的催化：

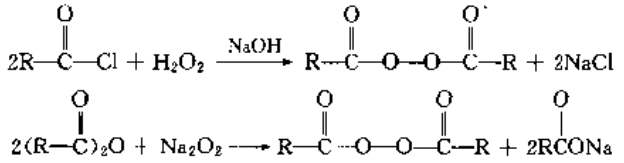


二烷基过氧化二碳酸酯大多易燃，氧化性强，尤其过氧碳酸酯在正常环境温度下会急剧分解，易引起燃烧和爆炸。某些二烷基过氧化碳酸酯的性质见表 23[117]。

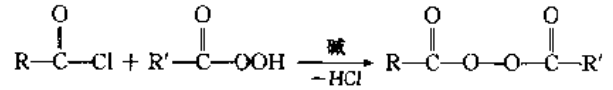
过氧化二碳酸二异丙酯在氯乙烯的悬浮聚合反应中，可作为引发剂，它首先分解产生 $(CH_3)_2\dot{C}H$ 自由基，再与氯乙烯分子作用生成单体自由基 $(CH_3)_2CHCH_2\dot{C}HCl$。

6.2. 生产方法

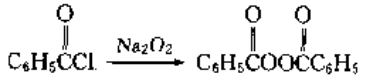
对称的二酰基过氧化物可由酰氯、酸酐与过氧化钠或过氧化氢与碱反应得到：



不对称二酰基过氧化物由酰氯或酸酐与过氧羧酸在碱的存在下反应得到：



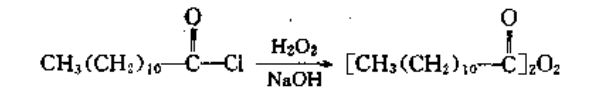
过氧化（二）苯甲酰的生产方法[121,122]：由双氧水与碱液反应生成过氧化钠溶液，再与苯甲酰氯反应而得。



经改进的过氧化苯甲酰的制备方法[20]：利用表面活性剂（如十二烷基磺酸钠）作乳化剂，在碱性介质中使过氧化氢与苯甲酰氯作用，可得产率高、纯度高的过氧化苯甲酰，反应条件温和，反应时间缩短，其过氧化苯甲酰的含量为 99.7%，产率达 91%。

过氧化苯甲酰需要提纯时，可选用氯仿[100]，或醇类、丙酮、苯及其他合适溶剂进行重结晶[121]。

过氧化十二酰可由十二酰氯与双氧水反应制得[123]：



也可由月桂酸与三氯化磷进行酰氯化反应，生成月桂酰

表 23　某些二烷基过氧二碳酸酯的性质

名　　称	CAS 登录号	ROCOOCOR（R）	折射率 n_D^{20}	熔点，℃
过氧化二碳酸二乙酯	[14666-78-5]	C_2H_5—	1.4065	
过氧化二碳酸二正丙酯	[16066-38-9]	n-C_3H_7—	1.4091	
过氧化二碳酸二异丙酯	[105-64-6]	i-C_3H_7—	1.4034	8～10
过氧化二碳酸二正丁酯	[16215-49-9]	n-C_4H_9—	1.4129	
过氧化二碳酸二仲丁酯	[19910-65-7]	sec-C_4H_9—	1.4112	
过氧化二碳酸二环己酯	[1561-49-5]	$cycl$-C_6H_{11}—		46
过氧化二碳酸二苯甲酯	[2144-45-8]	$C_6H_5CH_2$—		101～102
过氧化二碳酸二(2-乙基己)酯	[16111-62-9]	$CH_3(CH_2)_3CH(C_2H_5)CH_2$—	1.4366	凝固点[118]<－57
过氧化二碳酸二月桂酯	[24356-04-5]	n-$C_{12}H_{25}$—		28～30
过氧化二碳酸二(十四烷)酯	[53220-22-7]	n-$C_{14}H_{29}$—		40～42
过氧化二碳酸二(2-苯氧乙)酯	[41935-39-1]	$C_6H_5OCH_2CH_2$—		97～100[119,120]（在 92～93 开始分解）

氯，再与双氧水和氢氧化钠反应制得[124]：

$$3CH_3(CH_2)_{10}COOH+PCl_3\longrightarrow 3CH_3(CH_2)_{10}COCl+H_3PO_3$$

$$2CH_3(CH_2)_{10}COCl+H_2O_2+2NaOH\longrightarrow [CH_3(CH_2)_{10}CO]_2O_2+2NaCl+2H_2O$$

二烷基过氧化二碳酸酯的生产方法，通常由醇与光气反应生成氯甲酸酯，再与过氧化钠反应制得：

$$R-OH \xrightarrow{COCl_2} R-OCCl \xrightarrow{Na_2O_2} ROC-O-O-COR$$

过氧化二碳酸二(2-乙基己)酯的生产方法[125]：将2-乙基己醇在10℃以下通入光气，制得氯甲酸2-乙基己酯，再将其在15℃左右与过氧化钠反应，其反应：

$$H_2O_2+2NaOH\longrightarrow Na_2O_2+2H_2O$$

$$C_8H_{17}OH+COCl_2\longrightarrow C_8H_{17}OOCCl+HCl$$

2-乙基己醇　　氯甲酸2-乙基己酯

$$2C_8H_{17}OOCCl+Na_2O_2\longrightarrow C_8H_{17}OCOOCOC_8H_{17}+2NaCl$$

过氧化二碳酸二(2-苯氧乙)酯的生产方法[119,120]：将苯酚制得苯酚钠，再与2-氯乙醇反应，反应产物通入光气，得到产物再与过氧化钠反应而得到。其反应式为：

$$C_6H_5OH+NaOH\longrightarrow C_6H_5ONa+H_2O$$

$$C_6H_5ONa+ClCH_2CH_2OH\longrightarrow C_6H_5OCH_2CH_2OH+NaCl$$

$$C_6H_5OCH_2CH_2OH+COCl_2\longrightarrow C_6H_5OCH_2CH_2OCOCl+HCl$$

$$2C_6H_5OCH_2CH_2OCOCl+Na_2O_2\longrightarrow C_6H_5OCH_2CH_2OCOOCOCH_2CH_2OC_6H_5+2NaCl$$

6.3. 用　途

二酰基过氧化物及二烷基过氧化二碳酸酯由于容易热分解，主要用作聚合作用的聚合引发剂。如过氧化十二酰用作聚氯乙烯、高压聚乙烯的高效引发剂；过氧化二碳酸酯主要用于低温或中温(30～50℃)引发，其中过氧化二碳酸二环己酯与过氧化二碳酸二(2-苯氧乙)酯为高效引发剂；过氧化二碳酸二异丙酯与过氧化二碳酸二(2-乙基己)酯为自由基型引发剂；二酰基过氧化物既可单独用作中温引发剂，也可与叔胺一起用作室温氧化还原引发剂。

另外，还可用作聚酯树脂的交联剂和固化剂。利用二酰基过氧化物的氧化能力应用于有机合成，在食品工业和油脂生产中用作漂白剂等。

过氧化苯甲酰普遍用作面粉氧化型的增白剂，国家标准GB 2760—86规定面粉中过氧化苯甲酰的最大使用量为0.3g/kg (0.03%)，而美国、英国等允许添加50 mg/kg(0.005%)，日本允许的最大用量为300mg/kg (0.03%)，中国每年用作面粉添加剂的过氧化苯甲酰的消费量约为500t[126]。

过氧化二碳酸酯在有机合成方面，是一种良好的酰氧化剂(在铜盐存在下)。

新型高效引发剂过氧化二碳酸二(十六烷)酯具有活性高、在常温下不易分解、稳定性好、易贮存等特点，应用于氯乙烯的悬浮聚合，能达到聚合反应平稳、易控制、缩短反应时间等[17]。

7. α-氧代过氧化物

α-氧代过氧化的结构为[127]：

$$X-O-O-\underset{\displaystyle |}{\overset{\displaystyle |}{C}}-O-Y$$

式中：X＝—H、—R，Y＝—H、—R、—OH、—OR、X和Y也可是环状基。α-氧代过氧化物的结构和名称如表24所示。

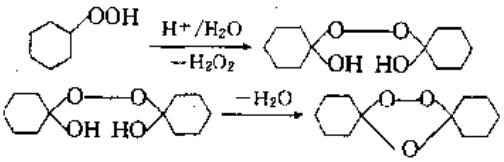
表24 α-氧代过氧化物的结构和名称

X—O—O—C(|)—O—Y		名　　称
X	Y	
H	H	α-羟基氢过氧化物
H	R	α-烷氧基氢过氧化物
H	OH	偕双氢过氧化物
H	OR	α-氢过氧代过氧化合物
R	H	α-羟基过氧化物
R	R	α-烷氧基过氧化物
R	OR	偕双过氧化物

7.1. 性　质

某些α-氧代过氧化物的性质见表25[128,129]。

各种α-氧代过氧化物的稳定性及化学特性取决于其结构。α-羟基氢过氧化物具有中等稳定性，但短链烷基特别是羟基甲基氢过氧化物会剧烈分解。α-羟基氢过氧化物在水中过热引起消去过氧化氢，生成α,α′-二羟基过氧化物，该化合物可脱水得到臭氧化合物，其反应式：



α-羟基氢过氧化物在过渡金属离子（如铁或铜盐）存在下，催化分解。环脂肪族α-氧代氢过氧化物分解形成开链的二羧酸，其反应式：

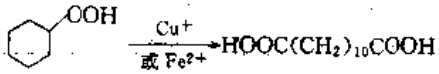
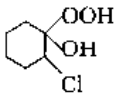
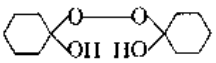
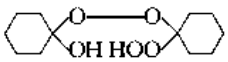
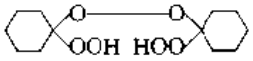
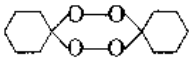
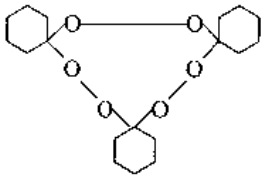
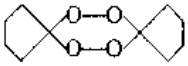
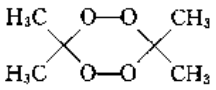
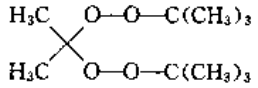
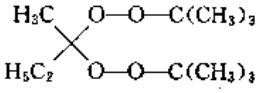
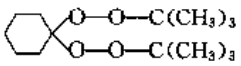
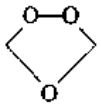
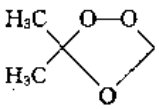
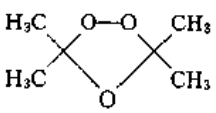
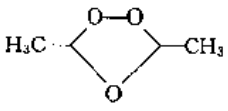
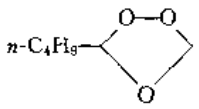
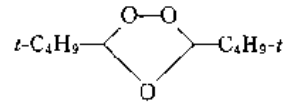
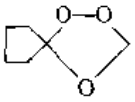
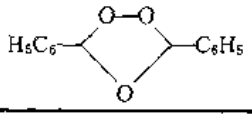


表 25　某些 α-氯代过氧化物的性质

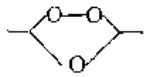
名　　称	CAS 登录号	结　　构	沸点(kPa),℃	熔点,℃
2-氯-1-过羟基环己醇	[15250-08-5]			76
α,α′-二羟基二环己基过氧化物	[2407-94-5]			69～71
α-过羟基-α′-羟基二环己基过氧化物(过氧化环己酮)	[78-18-2]			78
α,α′-双过羟基二环己基过氧化物	[2699-12-9]			82～83
二环己亚基二过氧化物	[183-84-6]			127～129
三环己亚基三过氧化物	[182-01-4]			93
二环戊亚基二过氧化物	[311-38-6]			95～98
二异丙亚基二过氧化物	[1073-91-2]			132
2,2-双(过氧化叔丁基)丙烷	[4262-61-7]		69～70 (2.0)	
2,2-双(过氧化叔丁基)丁烷	[2167-23-9]		50 (0.67)	
1,1-双(过氧化叔丁基)环己烷	[3006-86-8]		52～54 (0.02)	
乙烯臭氧化合物(1,2,4-三氧五环)	[289-14-5]		18 (2.1)	
异丁烯臭氧化合物(3,3-二甲基-1,2,4-三氧五环)	[22409-33-2]		42～42.5 (18.0)	−43～−42
四甲基乙烯臭氧化合物(3,3,5,5-四甲基-1,2,4-三氧五环)	[15532-50-4]			133～134
3,5-二甲基-1,2,4-三氧五环	[765-57-1]		15 (2.67)	

续表

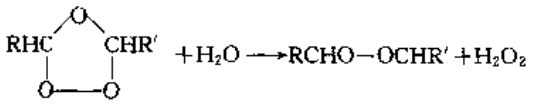
名 称	CAS登录号	结 构	沸点(kPa)，℃	熔点，℃
3-正丁基-1,2,4-三氧五环			48.5 (1.73)	
3,5-二叔丁基-1,2,4-三氧五环			23 (0.04)	−16～−10
3-环戊基-1,2,4-三氧五环			51 (1.87)	
3,5-二苯基-1,2,4-三氧五环	[23888-15-5]			73

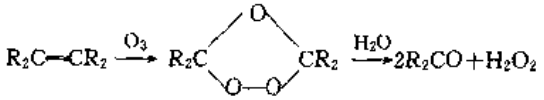
α-羟基过氧化物相当稳定，一般可在减压下蒸馏，但短链烷基的这类过氧化物(如羟基二过氧化物)是不稳定的，且易爆炸。

偕双氢过氧化物中，短链烷基过氧化物可溶于水，纯的状态下易爆炸。偕双过氧化物通常是液体，可溶于有机溶剂中，不溶于水，纯的短链烷基偕双过氧化物加热可剧烈分解。

典型的环状烷氧基化合物  是熟悉的臭氧化合物。通常情况下，纯的臭氧化合物(除乙烯臭氧化合物)是稳定的，但在过热或受到污染(如亚铁盐、银等)时会剧烈分解。

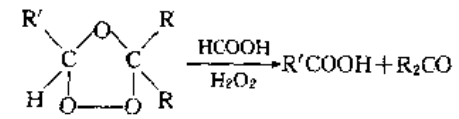
臭氧化合物加水可生成醛或酮[130]：

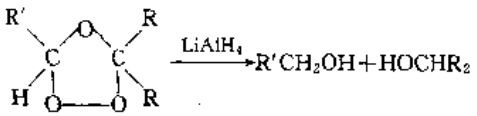




臭氧化合物可以在还原剂存在下进行分解，如加锌粉，或用氢气及铂催化剂还原。

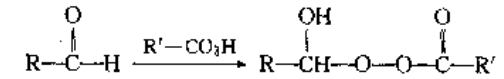
臭氧化合物可以在甲酸溶液中加过氧化氢氧化，产物为酮和酸，若用氢化锂铝($LiAlH_4$)或硼氢化钠($NaBH_4$)还原，则产物为醇：



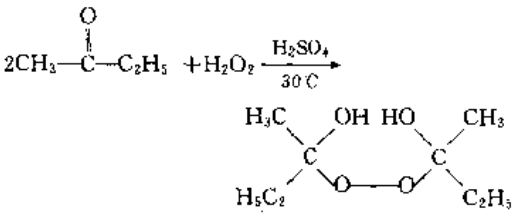


7.2. 生产方法

醛类与过氧羧酸反应可生成α-羟基过氧酯。

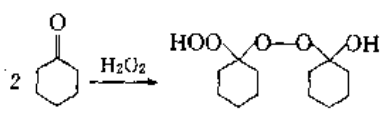


过氧化丁酮可由丁酮与过氧化氢在硫酸存在下反应制得[131,132]。



无盐和低含水量的过氧化丁酮的制备[133]：由丁酮与50%～70%过氧化氢在酸性催化剂和减感剂(例如苯二甲酸二丁酯、或双丙酮醇)存在下进行反应，反应得到的两相混合物不添加盐进行分离，有机相用与水可混溶的减感剂处理，可得到无盐和低含水量的、透明的过氧化甲乙酮溶液。

过氧化环己酮可由环己酮与过氧化氢反应制得[134,135]，其反应如下：



7.3. 用 途

α-氧代过氧化物主要用作交联剂、硬化剂、引发剂、硫化剂等。过氧化丁酮被认为是最安全的过氧化物，在聚酯及丙烯酸系聚合物生产中用作催化剂，还可作不饱和

聚酯树脂的交联剂、常温固化剂和引发剂，硅橡胶硫化剂，有机合成的引发剂，在强化聚酯玻璃纤维生产作硬化剂、漂白剂、杀菌剂等。

1,1-双(过氧化叔丁基)环己烷用作聚乙烯、不饱和聚酯、硅橡胶的交联剂。1,1-双(过氧化叔丁基)-3,3,5-三甲基环己烷用作聚乙烯、聚苯乙烯、乙烯-醋酸乙烯的交联剂，以及各种不饱和聚酯、硅橡胶的交联剂。

参考文献

[1] Brodie, B. C., Justus Liebigs, *Ann. Chem.*, **108**, 79 (1858).

[2] 中国化工信息中心主编，《中国化工产品目录》，上册，90页、725～726页、740～741页，化学工业出版社，北京，1996年。

[3] "Kirk-Othmer", 3rd ed., vol. 17, p. 28, 1980.

[4] 盛庆珠等主编，《中正科技大辞典·工科·化工分科》，213页，台湾商务印书馆，臺北，1978年。

[5] 上海市化工轻工供应公司编，《化学危险品实用手册》，556～585页，化学工业出版社，北京，1992年。

[6] 邹盛欧，"聚合引发剂有机过氧化物"，化工科技动态，(4)，3(1997)。

[7] 南京大学化学系有机化学教研室编，《有机化学》，下册，220～221页，人民教育出版社，北京，1979年。

[8] 化学工业出版社组织编写，《中国化工产品大全》，上卷，515、532、604、605、618、893、899页；中卷，717、1707页；下卷，553页，化学工业出版社，北京，1994年。

[9] 司航主编，《化工产品手册·有机化工原料》，第2版，155、194、366～369、401、1042、1055页，化学工业出版社，北京，1996年。

[10] 《实用精细化学品手册》编写组编，《实用精细化学品手册·有机卷》，上、下册，368、396、503、504、775、863、924、928、1126、1532、1568、1923、1924页，化学工业出版社，北京，1996年。

[11] 章思规主编，《精细有机化学品技术手册》，上、下册，277、296、368、373、562、626、670、673、760、824、826、1077、1191、1446、1447页，科学出版社，北京，1992年。

[12] 章思规、辛忠主编，《精细有机化工制备手册》，344、377、382、391、401、745、766页，科学技术文献出版社，北京，1994年。

[13] 刘键等，"PVC中效引发剂过氧化特戊酸叔己酯及同系物的合成"，精细石油化工，(1)，15(1997)。

[14] 刘键等，"新型PVC中效引发剂HPP及同系物的合成"，化学世界，(8)，409～412(1997)。

[15] 邓平等，"过氧乙酸的工业合成与应用"，化学工程师，(2)，35～37(1996)。

[16] 刘文生，"交联剂DCP(过氧化二异丙苯)的分解研究及预防"，辽宁化工，(6)，13～14(1996)。

[17] 张克新，"新型高效引发剂过氧化二碳酸二(十六烷基)酯在氯乙烯悬浮聚合中的工业性应用"，山西化工，(1)，12～14(1994)。

[18] 《合成材料助剂手册》编写组编，《合成材料助剂手册》，84～100页，石油化学工业出版社，北京，1977年。

[19] 俞志明主编，《中国化工产品大全》，1995年版，344、358、398、433页，中国物资出版社，北京，1996年。

[20] 蒋忠良等，"过氧化苯甲酰合成的研究"，化学试剂，**16** (3)，187(1994)。

[21] 南京大学化学系有机化学教研室编，《有机化学》，上册，195页，人民教育出版社，北京，1979年。

[22] 同[7]，229～230页。

[23] 楼书聪编著，《化学试剂配制手册》，193页，江苏科学技术出版社，南京，1993年。

[24] 同[23]，493～494页。

[25] 同[23]，709～710页。

[26] 同[23]，952～953页。

[27] Perenich, T. A., Avakian, M., *Text. Chem. Color.*, **19** (6), 27～28(1987).

[28] Перкель, А. Л. идр., Ж. анад. ХИМ., 46(7), 1411～1414 (1991).

[29] Benatsky, M., Tomik, B., *Chem. Listy*, **82**(7), 759～762 (1988).

[30] Hawkins, E. G. E., "Organic Peroxides Their Formation and Reactions", p. 332, E. and F. F. Spon Ltd., London, 1961.

[31] Alwyn G. Davies, "Organic Peroxides", p. 193, Butterworths, London, 1961.

[32] Dolezal, J., Rousal, M., Zima, J., *Microchem. J.*, **27** (2), 168～173(1982).

[33] Takeshita, Y., Yoshida, H., Kawai, K., 国土館大学工学部紀要，(16)，178～184(1983).

[34] 韩广甸等编译，《有机制备化学手册》，下卷，120页，化学工业出版社，北京，1980年。

[35] Zima, J., Rousal, M., Dolezal, J., *Microchem. J.*, **26**(4), 506～513(1981).

[36] Sibert, L. S., *Analyst, London*, **117**(4), 745～749(1992).

[37] ASTM E 1228—88.

[38] Davies, D. M., Deary, M. E., *Anal. Proc. London*, **26** (11), 366～368(1989).

[39] 曾江沈等，"过氧乙酸含量测定条件的比较与分析"，中国药物杂志，**26**(10)，611～613(1991)。

[40] Baj, S., Fresenius', J., *Anal. Chem.*, **350**(3), 159～161 (1994).

[41] Gaddipati, N., Volpe, F., Anthony, G., *J. Pharm. Sci.*, **72**(12), 1398～1400(1983).

[42] Cornish, L. A., Ferrie, R., Patereson, J. E., *J. Chromatogr. Sci.*, **19**(2), 85～87(1981).

[43] 唐振海、贺雅珍、张国庆，"过氧化二异丙苯的高效液相色谱分析"，色谱，**5**(6)，375～377(1987)。

[44] Kirk, O. et al., *J. Chromatogr.*, **606**(1), 49～53(1992).

[45] 王凯雄等，"反相薄层色谱法分析有机过氧化物的研究"，分析化学，**20**(1)，19～22(1992)。

[46] Davies, D. M., Deary, M. E., *Analyst, London*, **113**(9), 1477～1479(1988).
[47] Севостьянова, Е. М. идр., Гиг санит, (8), 90～91(1990).
[48] Bowger, J. R., Spurlin, S. R., *Anal. Chim. Acta*, **192**(2), 289～292(1987).
[49] Hool, K., Nieman, T. A., *Anal. Chem.*, **59**(5), 869～872(1987).
[50] 沢田英夫, 増山和代, 三谷元宏, 中山雅陽, 分析化学, **39**(10), 573～577(1990).
[51] Salvato, B., Jambon, C. et al., *Electroanalysis(N. Y.)*, **7**(1), 88～91(1995).
[52] Wang, J. et al., *Talanta*, **38**(10), 1077～1081(1991).
[53] Wang, J. et al., *Anal. Chim. Acta*, **254**(1/2), 81～88(1991).
[54] Pfaffli, P., Fresenius', J., *Anal. Chem.*, **342**(1/2), 183～185(1992).
[55] Bretschneider, K., John, D., *Z. Gesamte Hyg. Ihre Grenzgeb*, **33**(4), 209～211(1987).
[56] Богомодов, В. И., Етингер, А. г. идр., Высокочист. Вещества, (1), 203～208(1987).
[57] Stenger, V. A. et al., *Anal. Chem.*, **57**(1), 27A, 28A, 31A, 32A, 34A, 36A(1985).
[58] Перкедь, А. Д., Крутская, Д. В., Фрейбин, Б. Г., Ж. анад. ХИМ., **49**(7), 768～772(1994).
[59] Масденникова, Л. В., Тощев, В. Д., Хим. Промст(Москва), (7), 560(1989).
[60] 同[5], 567 页。
[61] "Ullmann", 5th ed., vol. A 19, p. 225, 1985.
[62] 张维凡主编,《常用化学危险物品安全手册》,第四卷, 1096～1111 页, 1354～1355 页, 化学工业出版社, 北京, 1994 年。
[63] 周国泰、吕海燕主编,《危险化学品安全标签大全》, 938～1013 页, 中国石化出版社, 北京, 1995 年。
[64] 同[5], 572 页。
[65] 同[5], 561 页。
[66] 同[5], 569 页。
[67] 同[30], p. 344.
[68] 同[31], p. 197.
[69] 同[23], 194 页。
[70] 同[61], p. 227.
[71] Douglas, B., Walters, Ph. D., "Compendium of Safety Data Sheets for Research and Industrial Chemicals", part I, p. 228, 252, 256; part Ⅳ, p. 2096, 2250; part Ⅴ, p. 2294, 2350, 2740; part Ⅵ, p. 3016. VCH Publishers, Inc., New York, 1987.
[72] 同[31], pp. 9～10.
[73] 同[61], p. 201.
[74] 同[10], 497 页。
[75] JP 08245571(1996).
[76] JP 08259529(1996).
[77] JP 08245570(1996).
[78] JP 08245569(1996).
[79] JP 08245568(1996).
[80] JP 08259528(1996).
[81] EP 729938(1996).
[82] US 5504256(1996).
[83] RU 2058305(1996).
[84] 沙珍雁,"混合单萜二烯制过氧化氢对蓋烷获成功",中国化工报, 2.(北京)(1997. 7. 25)。
[85] 同[31], pp. 46～48.
[86] 同[61], p. 204.
[87] 刘永生,"交联剂 DCP(过氧化二异苯)的分解研究及预防",辽宁化工, (6), 13～14(1996)。
[88] 同[10], 863 页。
[89] JN 173171(1994).
[90] DE—OS 1911176 (1969), Union Rhein, Bravnkohlen Kraftstoff.
[91] JP—Kokai 0161453; 8961453(1989).
[92] 同[10], 924 页。
[93] 同[9], 1042 页。
[94] 同[8], 893 页。
[95] 同[61], p. 206.
[96] 同[7], 199 页。
[97] 同[61], p. 208.
[98] 同[10], 1924 页。
[99] 同[11], 1447 页
[100] 同[34], 119～121 页。
[101] 同[34], 121～122 页。
[102] 同[34], 118 页。
[103] PL 166338(1995).
[104] 赵运胜等,"由混合二元酸制取过氧化戊二酸",石油化工, (2), 115～117(1995)。
[105] 同[34], 123 页。
[106] 詹怀宇,"过氧酸的制备及其在纸浆漂白中的应用",造纸化学品, (2), 1(1996)。
[107] 王德汉等,"过氧酸在纸浆中脱木素和漂白研究",造纸化学品, (2), 24(1996)。
[108] 同[61], p. 214.
[109] 同[61], p. 215.
[110] 同[9], 365 页。
[111] 同[8], 604 页。
[112] 同[10], 503 页。
[113] 同[11], 373 页。
[114] JP 08143543(1996).
[115] 化学工业部科学技术情报研究所编辑,《世界精细化工手册》, 482～483 页, 化学工业部科学技术情报研究所, 北京, 1982。
[116] 同[3], p. 65.
[117] 同[3], p. 71.
[118] 同[5], 582 页。
[119] 同[10], 1532 页,
[120] 同[8], 899 页。

[121] 同[10],368 页。
[122] 同[11],277 页。
[123] 同[10],1568 页。
[124] 同[8],618 页。
[125] 同[8],605 页。
[126] 汪家铭,"过氧化苯甲酰生产应用及市场前景",化工市场信息,(11),12(1997)。
[127] 同[61],p. 218.
[128] 同[31],pp. 105～106.
[129] 同[61],p. 219.
[130] 同[21],59～60 页。
[131] 同[9],155 页。
[132] 同[8],515 页。
[133] DE 4438147(1996).
[134] 同[8],1707 页。
[135] 同[10],775 页。

youji jinshu huahewu

有机金属化合物 Organometallic Compounds

谢庆兰 南开大学元素有机化学研究所
李 靖 南开大学元素有机化学研究所
刘 华 南开大学元素有机化学研究所

1. 绪论 …… 152
1.1. 有机金属化学的定义和范围 …… 152
1.2. 有机金属化合物的分类 …… 152
1.3. 主族金属有机化学和过渡金属有机化学的差别 …… 152
1.4. 有机金属化学的发展简史 …… 153
2. 主族金属有机化合物 …… 153
2.1. 综述 …… 153
2.1.1. 合成方法 …… 153
2.1.2. 元素周期系与有机金属化合物的理化性质 …… 155
2.2. 第1（ⅠA）族金属有机化合物 …… 156
2.2.1. 有机锂化合物 …… 156
2.2.2. 重碱金属有机化合物 …… 157
2.3. 第11（ⅠB）族金属有机化合物 …… 157
2.4. 第2（ⅡA）族和第12（ⅡB）族金属有机化合物 …… 158
2.4.1. 概述 …… 158
2.4.2. 有机镁化合物 …… 159
2.4.3. 有机铍、钙、锶和钡化合物 …… 159
2.4.4. 有机锌化合物 …… 159
2.4.5. 有机镉化合物 …… 160
2.4.6. 有机汞化合物 …… 160
2.5. 第13（ⅢA）族金属有机化合物 …… 161
2.5.1. 概述 …… 161
2.5.2. 镓、铟、铊的σ-有机化合物 …… 161
2.5.3. 镓、铟、铊的π-有机化合物 …… 161
2.5.4. 有机铊在有机合成中的应用 …… 162
2.6. 第14（ⅣA）族金属有机化合物 …… 162
2.6.1. 概述 …… 162
2.6.2. 正常4价化合物 …… 162
2.6.3. 高配位有机化合物 …… 163
2.6.4. 低价化合物 …… 164
2.6.5. 应用 …… 165
2.7. 有机砷、锑、铋化合物 …… 167
2.7.1. 概述 …… 167
2.7.2. 3价砷、锑、铋的有机化合物 …… 167
2.7.3. 5价砷、锑、铋的有机化合物 …… 167
2.7.4. M—M 单键和环状化合物 …… 168
2.7.5. M═M 双键化合物 …… 168
2.7.6. M═C 双键化合物 …… 169
2.8. 有机硒、碲化合物 …… 169
3. 过渡金属有机化合物 …… 171
3.1. 综述 …… 171
3.2. σ电子给予配体 …… 171
3.2.1. 过渡金属烷基及芳基化合物的制备方法 …… 172
3.2.2. σ-过渡金属有机化合物的存在形态和稳定性 …… 173
3.2.3. 天然存在的过渡金属σ配合物 …… 173
3.2.4. 过渡金属全氟化碳σ配合物 …… 173
3.3. σ电子给予/π电子接受配体 …… 173
3.3.1. 过渡金属的烯基及芳基配合物 …… 173
3.3.2. 过渡金属的炔基配合物 …… 173
3.3.3. 过渡金属卡宾配合物 …… 174
3.3.4. 过渡金属卡拜配合物 …… 176
3.3.5. 过渡金属羰基化合物 …… 176
3.3.6. 过渡金属异腈配合物（金属异腈） …… 178
3.4. σ，π电子给予/π电子接受配体 …… 178
3.4.1. 烯烃络合物 …… 178
3.4.2. 炔烃络合物 …… 180
3.4.3. 烯丙基络合物 …… 183
3.4.4. π键环状 C_nH_n 络合物 …… 185
3.5. 金属-金属键和过渡金属原子簇 …… 190
3.5.1. 簇合物类型 …… 190
3.5.2. 系统合成簇合物的方法 …… 191

参考文献…… 192 基本参考文献…… 195

1. 绪 论

1.1. 有机金属化学的定义和范围

有机金属化学是研究含金属原子有机化合物的制备、结构和应用的科学。一般来讲，有机金属化合物必须含有 M—C 键(包括离子键、共价配键、共价多重键等)。在多价金属有机化合物中，除含 M—C 键外，也可以同时含有羧基、氰基和金属-金属键等等。不含 M--C 键的羧酸盐、β-二酮络合物、氰基化合物、金属碳化物(carbide)等都不能称做有机金属化合物。因此，金属的有机化合物和有机络合物既有严格的区别，又有相同之处。所以西方国家往往把有机金属化学纳入无机化学的范畴。

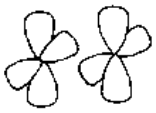
另一方面，人们又把络合催化反应和有机金属化合物在有机合成中的应用(OMCOS)也归入有机金属化学的研究范畴。此外，生命过程中微量金属的生化作用、化学模拟生物固氮和光合作用、具有特殊性能的有机金属高分子材料等也应是有机金属化学的研究内容。因此，有机金属化学是一门介于有机化学、无机化学、络合物化学、催化与结构化学、生物化学与高分子化学之间的一门边缘学科。

1.2. 有机金属化合物的分类

有机金属化合物是指那些含有直接相连的 M—C 键的化合物。$M^{\delta+}$—$C^{\delta-}$的极性有大有小。在许多情况下，元素 B、Si 和 P 的有机化合物由于在化学性质上与同族的金属同系物相近，因此有些学者往往用元素有机化合物一词来统称它们，并用 E 作为这些元素的代表符号，以涵盖其非金属或半金属属性。一个方便的分类方法是分为主族金属有机化合物和过渡金属有机化合物，另一个方法是按分子的键型来区分。

σ 键、π 键和 δ 键的定义如表 1 所列。

表 1 有机金属化合物的键型

键 型	成键方式	键轴上的节面数	范 例
σ		0	
π		1	
δ		2	

在考虑键的极性时，常常使用电负性这个参数。表 2 给出各种元素的电负性。

1.3. 主族金属有机化学和过渡金属有机化学的差别

从上节的分类可以明显地看到：主族金属有机化合物和过渡金属有机化合物的主要差别是在形成不同的价键，其原因在于金属原子结构的不同。主族金属原子不含有 d 轨道电子，它们主要利用 s、p 轨道电子成键。中心金属原子与有机基团成键数目主要是符合 8 电子规律，金属原子具有八隅体的电子构型，主要形成 σ 共价键。而对那些缺电子的金属成键时，当其电子未达到饱和时，则该有机金属物倾向于同给电子体相结合或自相缔合，以满足配位饱和的 8 电子规则，而形成桥键和多中心键。另外，当金属的正电性很强时，形成离子键，离子键也是非过渡金属的一种成键方式。

表 2 各种元素的电负性

H 2.2																
Li 1.0	Be 1.6											B 2.0	C 2.5	N 3.0	O 3.4	F 4.0
Na 0.9	Mg 1.3											Al 1.6	Si 1.9	P 2.2	S 2.6	Cl 3.1
K 0.8	Ca 1.0	Sc 1.3	Ti 1.5	V 1.6	Cr 1.6	Mn 1.6	Fe 1.8	Co 1.9	Ni 1.9	Cu 1.9	Zn 1.7	Ga 1.8	Ge 2.0	As 2.2	Se 2.6	Br 2.9
Rb 0.8	Sr 1.0	Y 1.2	Zr 1.3	Nb 1.6	Mo 2.3	Tc 1.9	Ru 2.2	Rh 2.3	Pd 2.2	Ag 1.9	Cd 1.7	In 1.8	Sn 1.8	Sb 2.0	Te 2.1	I 2.6
Cs 0.8	Ba 0.9	La 1.1	Hf 1.3	Ta 1.5	W 2.3	Re 1.9	Os 2.2	Ir 2.2	Pt 2.3	Au 2.5	Hg 2.0	Tl 2.0	Pb 1.9	Bi 2.0	Po 2.0	At 2.2

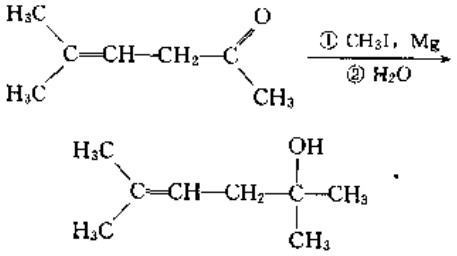
过渡金属成键主要通过 d 轨道，因此过渡金属有机化合物的键类型比主族金属有机物多，除了常见的 σ 键、π 键外，还有从金属原子到配体的反馈键、多中心键。配位体也可以多种多样，除一个碳同金属键合外，也有多个碳同金属键合。金属与金属之间不仅有单键，还有可能是多重键（包括附加桥键配体），这导致了原子簇化合物的形成。

过渡金属的成键规律必须符合 18 价电子规则（18VE），使稳定的过渡金属有机化合物中的金属原子外围的总电子数与其后一个惰性气体的相同（但对 f 轨道的镧系和锕系金属，18 价电子规则不能适用）。过渡金属与 CO、N_2、$CH_2{=}CH_2$ 分子中的不饱和键进行 π 键合，夹心结构和 δ 键（如 $[R_4Re\equiv ReR_4]^{2-}$）化合物成为过渡金属有机化合物的特色。

1.4. 有机金属化学的发展简史

有机金属化学是一门既古老又年轻的跨学科的科学。第一个有机金属化合物——氧化二甲基胂 $[(CH_3)_2As]_2O$ 虽早在 1760 年就已制成，但直至 19 世纪末，有机金属化合物的研究工作还只是零星的，这可视为有机金属化学的探索阶段。在这一阶段中，Zeise 盐 $Na[PtCl_3C_2H_4]$ 是第一个被发现的过渡金属有机化合物，它的结构被确定为烯烃 π 键络合物。

1899 年，P. Barbier 用 Mg 代替 Zn 完成了下列反应：



随后（1900 年），其学生 V. Grignard 详细地研究了镁试剂，制得 RMgX（格利雅试剂）并在有机合成中广泛地使用。因此，V. Grignard 获得了 1912 年的诺贝尔奖，这是一个划时代的伟大成果。由此，形成有机金属化学研究的第二阶段，即奠定基础和开始用于国民经济的阶段（1900～1949 年）。在这阶段中还有其他较突出的成果，如：1909 年 W. J. Pope 合成了第一个 σ-过渡金属有机化合物 $(CH_3)_3PtI$；1909 年 P. Ehrlich 合成了治疗梅毒的特效药胂凡纳明（商品名 606）(**14**)，后来经改进为新胂凡纳明（商品名 914）(**15**)，从而创立了化学治疗科学，为此 P. Ehrlich 也获得了诺贝尔奖；1922 年 T. Midgley 和 T. A. Boyd 制造出 $Pb(C_2H_5)_4$ 抗爆剂，一度成为年产量最大的有机金属化合物，但近年由于其毒性太大而产量逐年下降；1930 年 K. Ziegler 发现了有机锂试剂的简便合成方法，并且广泛用于有机合成中；1943 年 E. G. Rochow 直接合成有机硅单体，促进了有机硅工业的蓬勃发展。在这一阶段中，有机金属化学的理论研究也逐步发展起来。

1942 年 G. Wittig 用氟苯和 PhLi 作用，制得脱氢苯作为反应中间物的假说。1944 年 H. C. Brown 对 $Me_3B{\leftarrow}NR_3$ 配位络合物的研究，提出了空间张力的概念。1947 年 Wesmeynov 发现了有机汞化合物具有双重反应性能。1951 年英国 P. Pauson 和美国 S. A. Miller 制得第一个夹心化合物——二茂铁，开始了有机金属化学的大发展阶段。近 50 年来，有机金属化学的成果层出不穷，大量产品不断地被运用到国民经济中，产生极佳的经济和社会效益。一大批有机金属化学家被授予诺贝尔化学奖。1955 年 K. Ziegler 和 G. Natta 发明用过渡金属卤化物和倍半铝化物作催化剂使乙烯能在低温低压下生产聚乙烯，1963 年获诺贝尔奖。20 世纪的另一伟大成就是 Wilkinson 络合催化羰基合成工业化，使醋酸这一市场紧缺的化工原料得到缓解，且节约了大量的粮食（1965 年获奖）。1953 年 G. Wittig 制得的三苯基亚甲基膦（$Ph_3P{=}CH_2$），以及后来发展起来的 Wittig 试剂（ylide）成为有机合成上的一类重要试剂。随后中国科学院院士黄耀曾教授等在砷和锑的内鎓盐（ylide，叶立德）试剂中做了大量的研究工作。1956 年 H. C. Brown 的硼氢化反应也为有机合成开辟了另一种新途径。为此，Wittig 和 Brown 分享了 1979 年的诺贝尔奖。

另一方面，有机金属化学的理论研究工作也得到了很大发展，例如：R. Hoffmann 和 Fukui 分子轨道理论（1981 年获诺贝尔奖）；Lewis 和 Rundle 的缺电子结合理论（1953 年）；烯烃金属 π 键络合理论（M. J. Dewar，1951 年；J. Chatt 和 L. A. Duncason，1953 年）；络合物顺变现象的发现（F. A. Cotton 和 G. Wilkson，1955 年）等。

2. 主族金属有机化合物

2.1. 综　述

2.1.1. 合成方法

主族金属有机化合物的合成方法主要有以下几种反应类型[1~4]。

(1) 氧化加成

a. 直接用简单金属合成　反应式为：

$$2M+nRX\longrightarrow R_nM+MX_n\text{（或 }R_{n/2}MX_{n/2}\text{）（放热反应）}$$

例如：

$$2Li+C_4H_9Br\longrightarrow C_4H_9Li+LiBr$$

或

$$Mg+C_6H_5Br\longrightarrow C_6H_5MgBr$$

b. 混合金属的直接合成 对某些金属（M=Tl，Pb，Bi，Hg 等），由于它们的 M—C 键很弱，在这种情况下，需加一种正电性的金属来帮助其反应。

$$2Na+Hg+2CH_3Br \longrightarrow (CH_3)_2Hg+2NaBr$$

20 世纪 40 年代 Rochow 利用这一方法成功地解决了有机硅单体的生产，成为有机硅工业划时代的成就。

$$2CH_3Cl+Si \xrightarrow[Cu]{270\sim300^\circ C} (CH_3)_2SiCl_2$$

c. 由金属低价化合物氧化加成为高价化合物 例如：

$$Pb^{+2}I_2+CH_3I \longrightarrow CH_3Pb^{+4}I_3$$

由阿尔布左夫（Arbuzov）重排衍生而来的迈耶（Meyer）反应也是中心原子（锡、铅、砷）从低价原子变成高价时生成 M—C 键。例如：

$$As(ONa)_3+RX \xrightarrow{-NaX} RAs(O)(ONa)_2 \xrightarrow{H^+} RAs(O)(OH)_2$$

(2) 交换反应

a. 金属转移（transmetallation） 是用较不活泼的金属制备较活泼的金属有机化合物。

$$M+RM' \longrightarrow RM+M'$$

例如：

$$Zn+Me_2Hg \longrightarrow Me_2Zn+Hg$$

$$2Li+R_2Hg \longrightarrow 2LiR+Hg$$

b. 金属交换（metal exchange） 是两种有机金属化合物的金属交换。

$$RM+R'M' \longrightarrow R'M+RM'$$

例如：

$$4PhLi+(CH_2{=}CH)_4Sn \longrightarrow 4(CH_2{=}CH)Li+Ph_4Sn$$

四苯基锡可从反应液中析出而使反应向右移。

c. 置换或复分解（metathesis） 是由较活泼的金属有机化合物和较不活泼的金属卤化物反应。

$$RM+M'X \longrightarrow RM'+MX$$

M 多为碱金属或碱土金属，M 正电性>M'。此反应在有机金属化合物的合成中用得很多，最常用的就是格利雅反应：

$$4C_4H_9MgCl+SnCl_4 \longrightarrow (C_4H_9)_4Sn+4MgCl_2$$

有机锂试剂受空间阻碍影响较小，比格利雅试剂活泼，个别有机金属化合物只能利用有机锂试剂。例如：

$$3CH_3Li+TlCl_3 \longrightarrow Tl(CH_3)_3+3LiCl$$

用格氏法只能得到 $(CH_3)_2TlCl$。

在许多情况下，也可以利用不活泼金属的有机化合物来进行格利雅试剂和锂试剂所不能起的烃基化作用。例如可用有机汞化合物烃基化作用比较温和的特点，使某些反应停留在中间阶段。

$$(C_2H_5)_2Hg+AsCl_3 \longrightarrow (C_2H_5)_2AsCl+HgCl_2$$

而用格利雅试剂则 3 个氯都被烃基化，得 $(C_2H_5)_3As$。

d. 金属卤素交换（metal halogen exchange） 反应式为：

$$RM+R'X \longrightarrow RX+R'M$$

例如：

$$n\text{-}BuLi+PhX \longrightarrow n\text{-}BuX+PhLi$$

R 的电负性超过 R'。对卤代芳烃来讲，这个反应只适合 X=I 或 Br，很少对 Cl，F 更不可能。反应进行很快，且在低温下进行，是动力学控制的反应。

目前对反应机理的认识是通过自由基中间体的单电子传递转移。

$$RLi+R'X \longrightarrow \left\{\begin{matrix} RLi^+ \\ R'X^- \end{matrix}\right\} \longrightarrow RX+R'Li$$

（溶剂笼）

e. 金属化反应（metallation） 是有机金属化合物取代烃基上活泼氢的反应。

$$RM+R'H \rightleftharpoons RH+R'M$$

例如：

$$PhNa+PhCH_3 \rightleftharpoons PhH+PhCH_2Na$$

金属取代氢的反应是酸-碱平衡反应，这个反应是由 CH—的酸性来决定，生成酸性较小的 RH。某些有机化合物的酸性列于表 3。

另一种金属化反应是金属直接同酸性较强的烃基反应，能用的金属多为化学活性较大的碱金属。例如：

$$C_5H_6+Na \longrightarrow C_5H_5Na+\frac{1}{2}H_2$$

f. 汞化反应（mercuration） 例如：

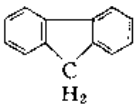
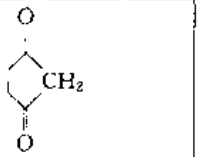
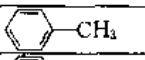
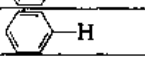
$$Hg[N(SiMe_3)_2]_2+2CH_3COCH_3 \longrightarrow (CH_3COCH_2)_2Hg+2HN(SiMe_3)_2$$

实际上这也是金属化反应的一种，只是局限于高酸性的 CH（如炔基、羰基、硝基、腈、卤素等化合物）。

如果用汞盐 $Hg(CH_3COO)_2$ 制备芳基汞化合物，则称芳基化合物的汞化。

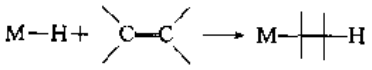
$$Hg(CH_3COO)_2+ArH \xrightarrow[HClO_4\ 催化]{MeOH} ArHg(CH_3COO)+CH_3COOH$$

表 3　某些有机化合物的酸性

化　合　物	pK_a	化　合　物	pK_a
$(CN)_3C-H$	−5		15
H_2SO_4	−2	H_2O	15.7
$(NO_2)_3C-H$	0		21
$HClO_3$	0	$HC\equiv C-H$	24
	4.5	Ph_3C-H	30
CH_3COOH	4.7		35
HCN	8.4		37
O_2N-CH_3	10	$C_3H_7CH_2-H$	44

（3）插入反应

a. 氢化金属化反应（hydrometallation）　即 M—H 对不饱和键的加成。



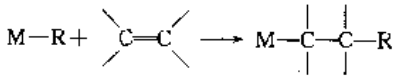
（M=B，Al，Si，Ge，Sn，Pb，Zr 等）

例如：

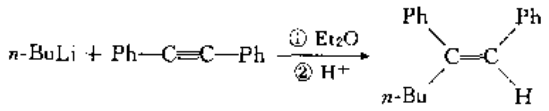
$$Et_2AlH+C_2H_4 \longrightarrow (C_2H_5)_3Al$$

第 14（ⅣA）族金属有机化合物的反应活性顺序为 Pb—H>Sn—H>Ge—H>Si—H。

b. 碳化金属化反应（carbometallation）　是 M—C 对不饱和键的加成。



例如：



与氢化金属化反应不同，该反应只对电正性高的金属的有机化合物有效（M＝碱金属，铝，……）。

c. 卡宾插入反应（carbene insertion）　例如：

$$PhSiH_3+CH_2N_2 \xrightarrow{h\nu} PhSi(CH_3)H_2+N_2$$

$$Me_2SnCl_2+CH_2N_2 \longrightarrow Me_2Sn(CH_2Cl)Cl+N_2$$

$$Ph_3GeH+PhHgCBr_3 \longrightarrow Ph_3GeCBr_2H+PhHgBr$$

本反应不能将卡宾插入到 M—C 中，而对 M—H、M—X 的插入最为有利。

（4）消除反应

a. 脱羧反应（decarboxylation）　例如：

$$HgCl_2+2RCOONa \longrightarrow (RCOO)_2Hg \xrightarrow{\triangle} R_2Hg+2CO_2$$

R 应是强吸电子基团（R＝C_6F_5，CF_3，CCl_3，…）。

另一脱羧反应导致生成 M—H。

$$(n\text{-}Bu)_3SnOOCH \xrightarrow[\text{减压}]{160\,^\circ C} (n\text{-}Bu)_3SnH+CO_2$$

这一反应可用在工业上合成 Sn—H 化合物中间体。

b. 金属卤化物（或氢氧化物）与重氮盐反应　例如：

$$ArN_2^+Cl^- + HgCl_2 \longrightarrow ArN_2^+HgCl_3^- \xrightarrow[-N_2]{Cu}$$

ArHgCl，Ar_2Hg　（Nesmeyanov 反应）

（取决于催化剂）

$$ArN_2^+X^- + As(OH)_3 \longrightarrow ArAsO(OH)_2+N_2+HX \text{（Bart 反应）}$$

2.1.2.　元素周期系与有机金属化合物的理化性质

化合物性质与金属元素在周期表中的位置密切相关，下面就主族金属有机化合物的物理化学性质与元素周期表的关系作一简述。

（1）物理性质　以$(C_2H_5)_nM$为例，在同族中，沸点随金属原子量的增加而增加，折射率和密度也是如此变化。

在同一周期中，沸点由第Ⅰ族到第Ⅳ族递增到高峰，又从Ⅳ族到Ⅵ族递减。其中铍和铝化合物例外，原因是它们在纯态时不是单体，而是以缔合状态存在。其规律性如图 1 所示。

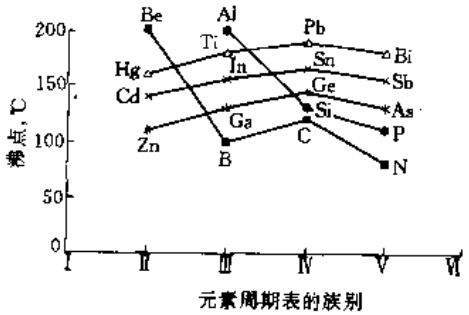


图 1　第二至第六周期各元素乙基化合物的沸点

化合物的热稳定性也同上述规律一致。

（2）化学性质　有机金属化合物的化学性质主要是指 M—C 键的化学稳定性。化学反应活性主要有动力学和热力学因素。Gilman 用 R—M 对  ，  或 —C≡N 的加成反应（碳化金属化反应）来讨论比较 R_nM 化合物的反应活性。结果归纳如下：

a. 在同一主族中，化学活性随原子序数增加而增加。其中 $R_3Al>R_3Ga$，$R_4Si\approx R_4Ge$ 是例外。

同一副族中，与上述正好相反，活性随原子序数的增加而递减。

Ⅰ、Ⅱ主族和Ⅰ、Ⅱ副族比较，主族中最不活泼的有机金属化合物活性比同一副族最活泼的还要活泼。例如R—Li>R—Cu；R—Be>R—Zn。

b. 在同一周期中，R—M的化学活性由左向右随原子序数的增加而递减，但也有例外（R—Al>R-Mg）。

c. 同一元素的有机金属化合物，低价态化合物的活性高于正常价态和高价态化合物。例如$RTl>R_3Tl$；$R_2Sn>R_4Sn$；$R_3Sb>R_5Sb$。

以上化学活性的比较都是在同等条件下作出的，不包括溶剂分子等的影响。

（3）影响有机金属化合物化学性质的因素 有机金属化合物的化学性质为什么会有差别？这是受其周期系规律的制约，也就是由于它在周期表中的位置不同，它的物质结构内在因素不同。这些因素包括3个方面：极性因素、空间因素和能量因素。一般来说化合物的性质是这3个因素的综合作用结果，有时是某一因素起主导作用。而键能的大小与原子间的距离决定M—C键能的大小。M—C的共价键能越大，热稳定性越高。

2.2. 第1（ⅠA）族金属有机化合物

在这族化合物中，有机锂化合物是最重要的。其他碱金属有机化合物的应用较少，但环戊二烯基钠是个例外，它是合成其他金属环戊二烯化合物的重要中间体。

2.2.1. 有机锂化合物[5~7]

由于有机锂化合物对空气和水高度敏感，因此所有的操作必须在惰性气体的保护下进行。有机锂化合物在烷烃中具有很大的溶解度，常用的溶剂是己烷和戊烷，它们既便宜又可以长期保存。

有机锂化合物的重要结构特点是它们倾向于形成寡聚体，不论是在溶液中还是在固态均是如此。最经典的例子是固态甲基锂以$(CH_3Li)_4$为单元的中心堆砌立体结构。

（1）制备 丁基锂、甲基锂和叔丁基锂均是商品化试剂，另一个常用的有机锂试剂是苯基锂。典型的制备方法如下式。

$$CH_3Br+2Li \xrightarrow[20℃]{Et_2O} CH_3Li+LiBr$$

$$C_5Me_5H+n\text{-}BuLi \xrightarrow[-78℃]{THF} C_5Me_5Li+n\text{-}BuH$$

（2）分析 测定有机锂化合物溶液浓度的常用方法是“双滴定法”[8]。它基于下列反应。

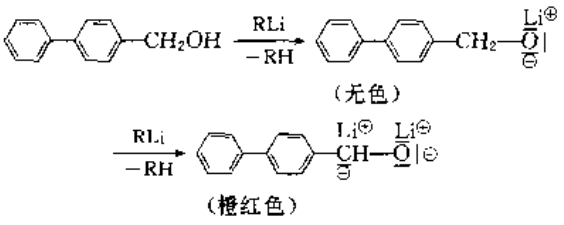
$$mRLi+nROLi+(m+n)HX \longrightarrow mRH+nROH+(m+n)LiX$$

$$mRLi+nROLi+mBrCH_2CH_2Br \longrightarrow mRBr+mLiBr+mC_2H_4+nROLi$$

$$nROLi+nXH \longrightarrow nROH+nLiX$$

首先利用第一个反应测出样品的总碱量，包括烷基锂和烷氧基锂；然后利用第二个反应消耗掉样品中的烷基锂，再用酸滴定出烷氧基锂的含量。两者相减即得烷基锂的含量，进而计算出浓度。

最近发展了一种新的方法[9]，可以直接测出烷基锂的浓度。



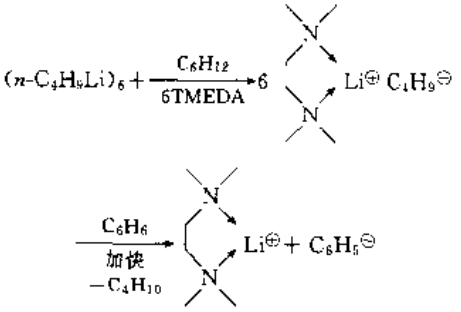
当浓度大于0.1mol/L时，可以用^1H NMR方便地测出有机锂化合物的浓度，条件是需要一个有标准浓度的内标（$-1.0ppm>\delta RCH_2Li>-1.3ppm$）。

（3）化学反应和应用 在化学性质上，有机锂化合物与格利雅试剂非常相似，但它们更活泼。

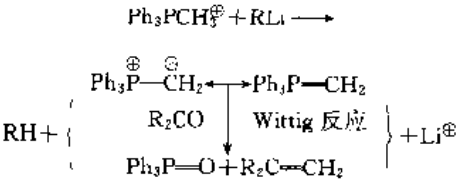
a. 金属化和后续反应 这是将锂引入到酸性更强的碳上，从而得到新的锂化合物进行下一步反应的重要方法。

$$C_6H_6+n\text{-}C_4H_9Li \rightleftharpoons C_6H_5Li+n\text{-}C_4H_{10}$$

虽然平衡是远远偏向右边的，但在烃类溶剂中，反应速度极慢，难以测定。当加入强的σ-配体，如*N*，*N*-四甲基乙二胺（TMEDA）或叔丁氧基（*t*-BuO^-）后，反应速度大大加快。



b. 磷离子的去质子化 这是产生Wittig试剂的最常用的方法。

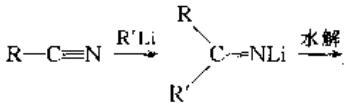


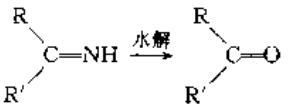
c. 对多重键的加成 向C-C多重键的加成能力，有机锂化合物介于格利雅试剂和有机硼或有机铅化合物

之间，即 RMgX<RLi<R_3B。在温和条件下，有机锂化合物仅加到共轭双烯上并使之聚合。与在金属化反应中一样，TMEDA 也能加速反应。

有机锂引发的异戊二烯聚合生产合成橡胶（Hsieh，1957）[10]是导致有机锂化合物大规模应用的开始。这种合成橡胶在许多性质上与天然物相近。

在 RLi 与 C-N 多重键的加成中，与腈的反应比较重要。因为这是合成酮的一种有效的方法。



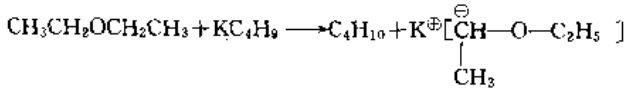


d. 与主族和过渡金属卤化物的反应[11]　在主族金属有机化合物的制备方法中，已经介绍了用烷基锂与金属卤化物反应来合成其他金属的有机化合物［2.1.1.(2) c.］。这个反应的使用非常广泛，在有机金属化学研究中经常会用到它。

对于高价态金属的卤化物，反应是分步进行的，但很难控制，因此在许多情况下得到的是混合物，需要进行分离。

2.2.2.　重碱金属有机化合物

从 Li 到 Cs，M—C 键的离子性特征逐渐增加。重碱金属的有机化合物是极其活泼的，它们虽然在烷烃中并不溶解，但可以慢慢地将饱和烷烃金属化。溶解在其他溶剂中往往伴随进攻溶剂分子而本身发生分解。



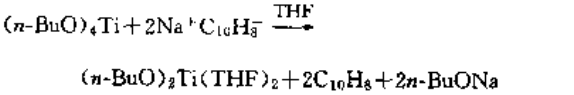
如果碳负离子可以通过共轭等方式得到稳定，如在 C_5H_5Na 和 Ph_3CK 中电子得到离域，化合物的稳定性会大大提高。

还有一类碱金属化合物是通过电子转移而形成的，在反应过程中，电子从碱金属转移到有机母体上，没有键的断裂。

$$M+ArH \rightleftharpoons M^+ + ArH^-$$

$$2M+ArH \rightleftharpoons 2M^+ + ArH^{2-}$$

用这个方法得到自由基负离子 ArH^- 和二负离子 ArH^{2-}。萘钠 $C_{10}H_8^-Na^+$ 在乙醚中是深绿色的，在制备低氧化态金属络合物中可以作为自指示的还原剂。



环状共轭体系的电子转移反应有时会引起结构上的变化，如图 2 所示。

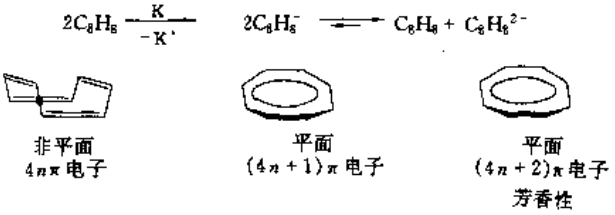
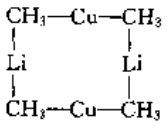


图 2　环状共轭体系的电子转移

2.3.　第 11（ⅠB）族金属有机化合物

铜、银、金在有机化合物中的主要氧化态是+1，它们有 σ 键有机化合物和 π 键络合物二大类型。其中 σ 键化合物在有机合成中有广泛用途，特别是有机铜化合物，所以把它们放在主族金属有机化学中来介绍。有机铜包括简单的有机铜（RCu）、有机铜锂（R_2CuLi）、混合有机铜锂（RCuXLi，X = ArS、*t*-Bu 等）和有机铜镁（$RCuMgX_2$）等试剂，其中有机铜锂的用途最广。

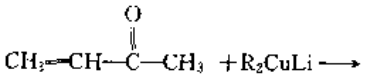
经强蒸汽压下降法研究证明，后又经 NMR 证实和 X 射线衍射确证，有机铜锂（R_2CuLi）的结构在溶剂中是以二聚体的形式（1）存在[12]。

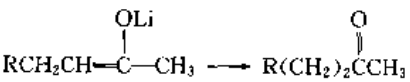


(1)

有机铜作为有机合成试剂的优点是反应条件温和，作为烷基化试剂不必分离出来，即在原地反应，而且许多功能基例如酯基、酮基和氰基等都不受影响（有机锂试剂则不然）。有机铜试剂的主要用途是有机卤化物的烷基化[13]和 α，β-不饱和羰基化合物的 1,4-加成[14]。

$$RX+R'_2CuLi \longrightarrow R-R'$$



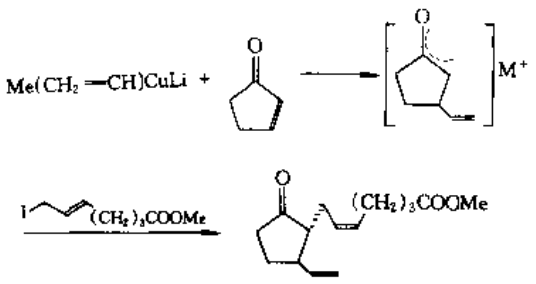


卤代烃和有机铜锂反应为 S_N2 反应，卤代烷的反应速度有如下顺序：伯烷基>仲烷基≫叔烷基。虽然卤代烃同其他有机金属试剂也能发生偶联反应，但是它们常常伴随卤素-金属交换、消除和对称偶联（即生成 R—R，R′—R′的偶联产物）等副反应。而有机铜锂试剂制法简单，由等摩尔的有机锂和卤化亚铜即在原地形成直接使用，没有上述副产物。

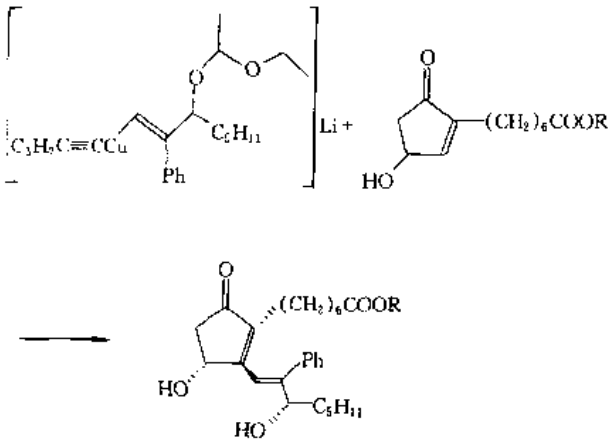
有机铜锂对 α，β-不饱和羰基化合物的 1，4-加成使用范围很广，可以是直链的和有支链的烷基、芳基、取代

芳基和烯基。α，β-不饱和羰基化合物的范围也很宽，但其中共轭烯酮最活泼（在室温时，不到0.1s即可完成反应）。α，β-不饱和酯比共轭烯酮的反应活性稍差，且在α，β-位或β，β-位有取代基时反应性能更差。共轭羧酸不同有机铜锂试剂反应，共轭醛能生成1，2-加成产物，共轭酸酐和酰胺的反应还未很好研究过。

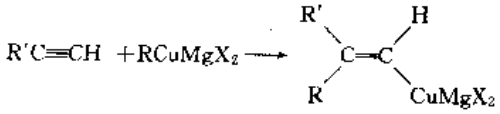
有机铜锂试剂对α，β-不饱和羰基化合物的1，4-加成已有许多实际应用，例如去氧前列腺素E_2模型化合物的合成。



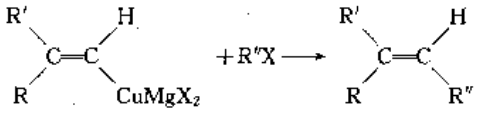
尽管有机铜锂试剂有很多优点，但也有一些缺点，其中之一就是有机铜锂试剂中的两个R基在反应时只能利用一个，且为了使反应完全，需加入3～5倍的过量铜锂试剂，也就是说需要7～11倍过量的R。特别是在合成前列腺素化合物时，其R基团更大，反应活性更差，所需铜锂试剂过量更大，这在经济上极不合算。为解决这一缺点，人们设计用混合R的有机铜锂试剂。在这种铜锂试剂中，一个R是有用的转移基，另一个是不能转移的，后者可以用炔基、烃氧基。使用这样的混合型铜锂试剂，无需太大的过量，从而节约了铜锂试剂和有用基团。下面是一个合成前列腺素化合物的实例：



$RCuMgX_2$能对末端炔烃进行区域选择性和立体选择性的加成反应，这是RCu和R_2CuLi做不到的。



所得顺式加成的烯基铜又能同各种底物反应，生成各种各样的三取代烯烃衍生物。这种试剂在萜类化合物和昆虫激素的合成上常有应用。例如：



2.4. 第2（ⅡA）族和第12（ⅡB）族金属有机化合物

2.4.1. 概 述

第2族（Be，Mg，Ca，Sr，Ba）和第12族（Zn，Cd，Hg）金属有机化合物开发最早并在有机合成中占有重要的地位。它们的基本特性差异见图3。在图3中，电负性由左向右增加，而反应活性则逐步降低。重碱土金属-碳键是离子型的，其他是共价键。括号内的金属能通过配体形成桥联化合物。第12族有明显的π键特征，因此在这里一并讨论。由于在有机合成中的广泛应用使得有机镁化合物占有最重要的地位[15～17]，其次，有机镉和有机汞也有许多合成上的用途[18]。

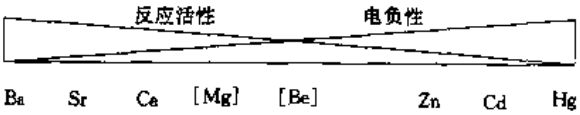
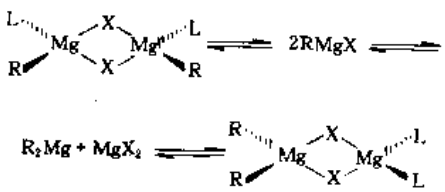


图3 第2族和第12族金属有机化合物基本特性对比

第2族金属有机化合物有两种存在方式：R_2M和RMX，它们在溶液中处于平衡状态，如下式（L＝Et_2O）。



此平衡称为Schlenk平衡[19]，不同的金属有不同的平衡点。此外，溶剂的性质也会对平衡产生影响。

法国Grignard由于在烷基卤化镁类化合物的性质和它们在有机合成中的应用取得辉煌成就，早在1912年就获得诺贝尔奖。由于镁化合物另有专门论述（见格利雅反应；镁化合物），这里不作详细介绍，只进行一般性的概述。

Zn、Cd、Hg虽然属于过渡金属，但因它们在化合物中外层轨道是占满的，故常把这一族金属的有机化合物放在主族金属有机化学中讨论。1849年英国Frankland用C_2H_5I和Zn合成了二乙基锌后，二烷基锌在有机合成中占有很重要的地位，到1900年格利雅试剂发现前，几

乎所有的烷基化反应都由 R_2Zn 来完成。但由于这类化合物在空气中自燃，不易处理，后来就被格利雅试剂所取代。现在某些烷基过渡金属有机化合物的制备还常常用到有机锌试剂。

2.4.2. 有机镁化合物

(1) 制备　金属镁和卤代烃在醚类溶剂中反应制备格利雅试剂是最重要的合成方法。

$$Mg+RX \xrightarrow{Et_2O} RMgX(Et_2O)_n \quad (X=Br,I)$$

为了使反应适用于各种卤代烃，采用不同的方法来活化金属镁。

a. 加入极少量的 I_2 来活化镁的表面，形成的 MgI_2 还可以和体系中痕量的水结合而将之除去。

b. 用碱金属（如金属钾）还原二氯化镁可以制得活性极高的 Rieke 镁，这种镁甚至可以和氟化物反应[20]。

c. 在惰性气体保护下，将镁条（片）加热至 100℃ 以上，直接滴入卤代烃与溶剂的混合物来引发反应[21]。

此外，采用烃-醚混合溶剂可以降低反应成本而具有工业化意义。另一方面，高沸点的烃有助于提高反应温度。

用溶剂诱导的平衡移动可制备二烷基镁，如镁杂环化合物。

$$BrMg(CH_2)_nMgBr \xrightarrow[n=4,5,6]{\text{二噁烷(DO)}} \square(CH_2)_nMg\square + MgBr_2(DO)_2$$

(2) 化学反应　与有机锂类似，格利雅试剂可用作亲核试剂；同时也作为主族金属卤化物的烷基化和芳基化试剂。图 4 的反应仅是其众多应用中很小的一部分。

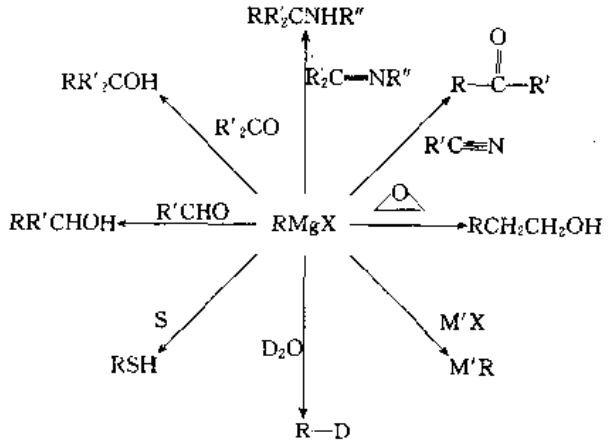
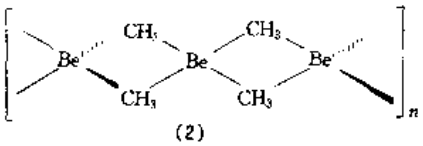


图 4　格利雅试剂的化学反应

2.4.3. 有机铍、钙、锶和钡化合物

铍是一个剧毒的金属元素，且在空气中挥发性较大，空气中允许浓度仅为 $<0.001mg/m^3$。其有机化合物对水和空气敏感，一般也都有很高的毒性。$Be(CH_3)_2$ 是一个以二电子三中心键（2e3c）为桥键的聚合物（2）[22]。二茂铍在气相中分子是 $C5_v$ 对称的，Be 原子处于五重轴上，但与两个茂环中心的距离不等[23]。



(2)

制备重碱土金属有机化合物比较困难，需要苛刻的条件。另一方面，由于它们没有表现出比格利雅试剂更多的优点，因此对这些化合物的研究没有得到广泛的开展。只有有机钡化合物在引发聚合反应中得到少量的应用。

与重碱金属有机物类似，这些金属的格利雅试剂类似物 RMX（M=Ca，Sr，Ba）是离子型的，也可以进攻醚的 α-位。这个特性，再加上它们在非极性溶剂中不易溶解，使得它们在均相溶剂中的研究受到极大的限制。

重碱土金属的有机化合物以它们的二环戊二烯基衍生物研究较多。所有的 $M(C_5H_5)_2$（M=Ca，Sr，Ba）均被分离出来，并在气相中用电子衍射法（1987）和在晶体中用 X 射线衍射法（1990）研究了它们的结构。它们都具有弯曲的夹心结构，如图 5 所示[24]。

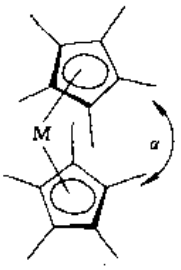


图 5　重碱土金属的 $M(C_5Me_5)_2$ 立体结构

M	化学键夹角 α，(°)	
	$M(C_5Me_5)_2$	MI_2(参比)
Mg(参比)	180	180
Ca	154	148
Sr	149	144
Ba	148	138

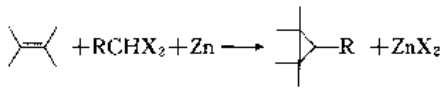
2.4.4. 有机锌化合物

低碳二烷基锌是挥发性的和非极性的液体，二芳基和高碳二烷基锌则往往是低熔点的固体。

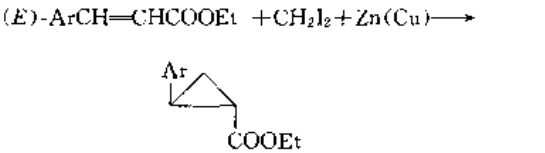
二烷基锌能同一些电子给予体形成络合物，例如同 2，2′-联吡啶络合，得到颜色较深的晶体。同有机碱金属则形成酸根型络合物，例如 $LiZnR_3$、Li_2ZnR_4。

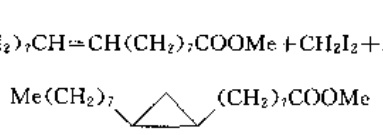
有机锌的重要反应体现在 Simmons-Smith 反应和 Reformatskii 反应上[25]。前者是同 C=C 键的反应，

例如：



这个反应在合成具有环内烷结构的化合物时是很有用的。它可能是先生成卡宾，然后卡宾和烯烃作用生成环丙烷化合物。这个反应具有一定立体专一性，例如：





2.4.5. 有机镉化合物

二烷基镉化合物是通过二氯化镉同烷基锂或格利雅试剂反应制备的。

在结构和反应活性方面，有机镉化合物同锌同系物相似，但挥发性小，反应活性也较弱。R_2Cd 的路易斯酸性比 R_2Zn 低（CdR_3^- 是不稳定的）。烷基镉的最大用途是可以用于从酰卤制备酮[26]。

$$RCOX+R'CdY \xrightarrow{LiX\text{ 或 }MgX_2} RCOR'+CdXY$$

虽然用有机锂和格利雅试剂也能和酰卤反应生成酮，但由于它们的反应活性高，使反应很难控制在酮的一步。而且镉试剂可以允许底物中含有如 $>C=O$，—COOR 和—C≡N 等官能团。

2.4.6. 有机汞化合物

有机汞化合物在100多年以前就已合成出来。由于它们的生理活性，早期的工作都集中在药用方面（杀菌、防霉剂等）[27]。

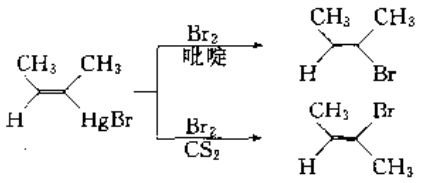
2价汞的有机化合物具有很好的热稳定性。固体化合物易于重结晶，对水、空气、稀酸、稀碱都比较稳定。这些性质使得有机汞化合物在有机合成中成为有用的起始物质或中间体。它们有如下有用反应。

（1）卤化反应　制备卤代烃时，比较有效的方法是先将烯烃进行溶剂汞化反应，然后再进行卤化，制备有取代基的有机卤化物。

$$RCH=CH_2 \xrightarrow{HgXY} RCH(Y)CH_2HgX \xrightarrow{X_2} RCH(Y)CH_2X$$

$$(Y=OH,OR;X=Br,I)$$

还有一个反应也很有用，乙烯基溴化汞进行溴化，在不同的溶剂中可以得到构型保持不变或构型翻转的溴化物。



（2）有机汞化合物很容易被臭氧氧化，伯烷基汞能生成相应的羧酸，仲烷基汞能得到高产率的酮。

1-己烯在水或甲醇中用 $Hg(OAc)_2$ 处理后，加入氯化铜和催化剂量的氯化钯，可以分别得到84%（水）和100%（甲醇）的2-己酮。

$$n\text{-}C_4H_9CH=CH_2 \xrightarrow[ROH]{Hg(OAc)_2} n\text{-}C_4H_9CH(OR)CH_2HgOAc$$

$$(R=H\text{ 或 }CH_3)$$

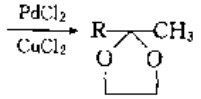
$$\xrightarrow[CuCl_2]{PdCl_2} n\text{-}C_4H_9\text{—}\overset{O}{\overset{\|}{C}}\text{—}CH_3$$

如果用乙二醇作溶剂，可以得到1,3-二氧杂环戊烷衍生物。

$$RCH=CH_2 \xrightarrow[HOCH_2CH_2OH]{Hg(OAc)_2} RCHCH_2HgOAc$$

$$|$$

$$OCH_2CH_2OH$$



（3）有机汞化合物的还原　烯烃经溶剂汞化后，随之还原脱汞，是烯烃马氏加成植入某种基团的有用方法。

$$RCH=CH_2 \xrightarrow[Y^-]{HgX_2} RCH(Y)CH_2HgX \xrightarrow{NaBH_4} RCH(Y)CH_3$$

（4）有机汞化合物的脱汞烷基反应　在过氧化物和过渡金属化合物的催化下，有机汞化合物可以发生脱汞烷基反应，用烷基卤代物偶合其烷基。

$$Ar_2Hg+CCl_4 \xrightarrow{ROOR} ArHgCl+ArCCl_3$$

如果没有卤代烃，也可进行自身偶合。

$$2RCH=CHHgCl \xrightarrow[LiCl]{PdCl_2} RCH=CHCH=CHR$$

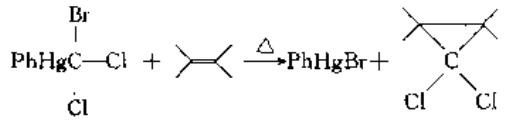
（5）有机汞化合物同酰氯和羰基的反应　在 $AlCl_3$ 催化下生成酮。

$$R_2Hg+R'COCl \xrightarrow{AlCl_3} RCOR'+RHgCl$$

在乙醇溶液中用钯盐催化，得产率很高的酯。

$$RCH=CHHgCl + CO \xrightarrow[R'OH]{Li_2PdCl_4} RCH=CHCOOR'$$

（6）卡宾转移反应　α-卤甲基汞同烯烃反应能合成环丙烷衍生物。



这个反应是先游离出卡宾，然后卡宾插入到双键上。下面是几个卡宾转移试剂：$Hg(CH_2Br)_2$（转移：CH_2）；PhHgCHBrCl（转移：CHCl）；$PhHgCClF_2$（转移：CF_2）；PhHgClBrCOOR（转移：CBrCOOR）等。

（7）汞盐催化炔烃加成反应　例如：

$$HC{\equiv}CH + HgCl_2 \rightarrow ClHgCH{=}CHCl \xrightarrow{HCl} HgCl_2 + CH_2{=}CHCl$$

放出的 $HgCl_2$ 再进入催化循环。这曾是工业上制取氯乙烯的方法之一，因有机汞化合物的毒性和乙炔价格相对高昂而逐渐被淘汰。

有机汞化合物不仅毒性大，且残留在食用生物体内不易被分解而容易造成二次中毒[27]。有机汞在细菌和光的作用下转化成易溶于水的甲基汞化合物，从而更增加了危险性。日本熊本县发生的水俣病曾在世界上产生了极大的影响。

2.5.　第 13（ⅢA）族金属有机化合物

2.5.1.　概　述

从 13 族金属的电负性（B，2.04；Al，1.61；Ga，1.81；In，1.78；Tl，2.04）可以看到 Al、Ga、In 有机化合物的性质比较接近，B 和 Tl 的性质差别较大。

三烃基硼一般是单体，而三烃基铝、镓、铟则为聚合体。Me_3Ga 和 Me_3In 在低聚状态是缔合的，其三烃基衍生物的聚合度随烃基的增大而减少，同时随原子序数的增加而减少。

13 族金属有机化合物的结构类型除存在有机硼的原子簇化合物外，其主要结构类型有：

（1）R_nMX_{3-n}类型，主价键数等于族数（个位数）的 3 价金属有机化合物；

（2）主价键数高于族数的缺电子桥键化合物；

（3）络合物，其中又可分为：

a. 内络合（internal coord.）物 $Me_2M{\leftarrow}NMe_2$，

b. 外络合（external coord.）物 $R_3M^{-}{\leftarrow}{}^{+}NR_3$，

c. 盐型（ate）络合物 $M'^{+}[MR_4]^{-}$（M′一般为碱金属）。

第 13 族中的硼、铝有机化合物分别见*硼化合物　2. 有机硼化合物*和*铝化合物　2. 有机铝化合物*，这里只介绍镓、铟、铊的有机化合物。

与硼和铝相比，镓、铟和铊的有机化合物要少得多。镓和铟的有机物在半导体制造中可以作为添加剂。用金属有机汽相沉积法（metal organic chemical vapor deposition，MOCVD）汽相热解三甲基镓和砷化氢的混合物可以制备砷化镓薄膜。

$$(CH_3)_3Ga + AsH_3(g) \longrightarrow GaAs(s) + 3CH_4$$

2.5.2.　镓、铟、铊的 σ-有机化合物

用一般的有机金属化学方法可以合成 R_3Ga，R_3In，R_3Tl 及相应的 R_nMX_{3-n}。

$$GaBr_3 + 3MeMgBr \xrightarrow{Et_2O} Me_3Ga \cdot OEt_2 + 3MgBr_2$$

$$InCl_3 + 2MeLi \longrightarrow Me_2InCl + 2LiCl$$

$$Me_3M + HCN \longrightarrow Me_2MCN + CH_4 \quad (M=Ga,In)$$

$$Et_2GaH + CH_2{=}CHCH_3 \longrightarrow Et_2(n\text{-}Pr)Ga$$

与镓和铟不同，铊的有机化合物中，氧化态的变化是重要的特点。因此用烷基锂或格利雅试剂与 3 价的无机铊反应制备三烷基铊的收率由于 3 价铊的氧化作用而明显降低。不过，三烷基铊可以通过 RI 对一价铊的氧化加成来制备。

$$Tl + 2MeLi - MeI \longrightarrow Me_3Tl + 2LiI$$

三烷基铊的 Tl—C 键可以被卤素断裂形成二烷基铊卤化物，这个产物在强极性介质中形成非常稳定的正离子。

$$\left.\begin{array}{l} R_3Tl + X_2 \xrightarrow{-RX} \\ TlCl_3 + 2RMgX \xrightarrow{-MgCl_2} \end{array}\right\} R_2TlX \xrightarrow{H_2O} R_2Tl^{+}(aq) + X^{-}$$

与其等电子体 R_2Hg 和 R_2Sn^{2+} 一样，R_2Tl^{+} 是线性的。R_2TlOH 在水中是一个强碱。

$$R_2TlOH \xrightarrow{H_2O} R_2Tl^{+}(aq) + OH^{-}$$

2.5.3.　镓、铟、铊的 π-有机化合物

很早就知道铟在其环戊二烯基化合物中有＋3 和＋1两种价态[28]。

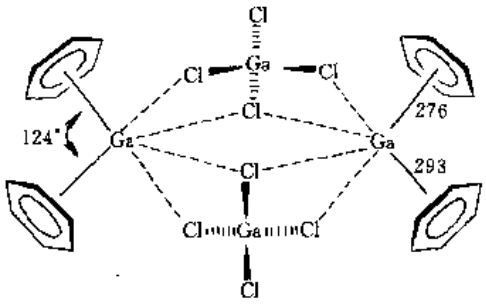
$$InCl_3 + 3NaC_5H_5 \xrightarrow{THF} (\eta^1\text{-}C_5H_5)_3In \xrightarrow{-C_{10}H_{10}} InCl + LiC_5H_5 \longrightarrow (\eta^5\text{-}C_5H_5)In$$

$(C_5H_5)_3In$ 即使在－90℃，3 个环戊二烯基之间快速的流变使它的 ^1H NMR 也只显示一个单峰。$(C_5H_5)In$ 则是一个可升华的对水稳定而对空气敏感的物质，是唯一的容易得到的 1 价铟有机化合物，而且也是制备其他 1 价铟有机物的起始物。

知道得最多的 1 价铊有机化合物是 $(C_5H_5)Tl$，它甚至可以在水溶液中制备。这是一个可升华的在有机溶剂中微溶的化合物，而且可以在空气中处理。它是非常方便的制备过渡金属化合物的环戊二烯基转移试剂。它的结构与 $(C_5H_5)In$ 基本相同。

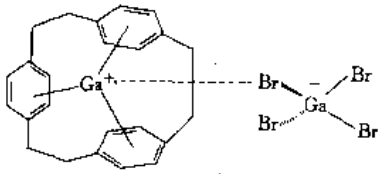
$$Tl_2SO_4(aq)+2C_5H_6\xrightarrow{NaOH}2(C_5H_5)Tl+Na_2SO_4+2H_2O$$

镓和铟除了可以与环戊二烯基形成π-络合物外，也可以形成主族金属芳烃π-络合物。有相当一段时间，人们知道$Ga^{+1}[Ga^{+3}Cl_4]$在苯中有令人惊奇的高溶解度，因而猜测可能有1价镓与芳烃的作用。然而真正分离和鉴定这个加合物（3）到1985年才实现[29]。



(3)

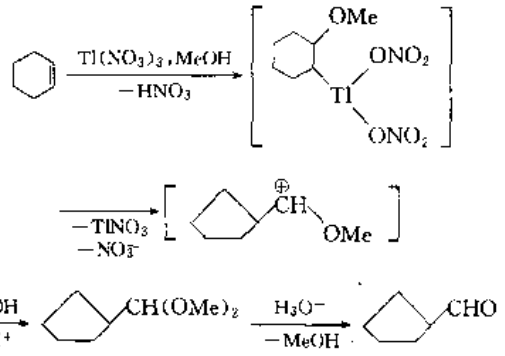
化合物（4）的结构更独特一些（Schmidbaur，1987）[30]。还没有发现类似结构的过渡金属络合物。



(4)

2.5.4. 有机铊在有机合成中的应用

3价铊盐可以进攻烯烃形成Tl—C键，随后金属以1价铊离去生成新的化合物。例如用$Tl(NO_3)_3$在甲醇中氧化环己烯，几乎全部形成环戊基甲醛。



2.6. 第14（ⅣA）族金属有机化合物

2.6.1. 概 述

第14族金属与碳原子同属一族。它们的原子外层既无富余的电子，也不缺电子，主要是形成四面体结构，不利于形成电子授受络合物。它们的有机化合物是一种“软有机金属物”（soft organometallics），但由于它们所处的周期不同，互相之间也显示出较大的差别，见表4。

表4 第14族元素有机化合物的特性差异

元素 E	热稳定性比较	E—C键能 kJ/mol	E—C键长 pm	E—C键的极性比较	电负性 EN
C		358	154		2.5
Si		311	188		1.9
Ge		249	195		2.0
Sn		217	217		1.8
Pb		152	224		1.9

从表中可以归纳以下几点。

（1）由于第14族元素有机物的键能和热稳定性随原子序数增加逐渐减小，在光和热的作用下，同等条件下氯化时，所得产物差别很大，例如：

$$(C_2H_5)_4E\xrightarrow{Cl_2}(C_2H_5)_3CC_2Cl_nH_{5-n}\quad(E=C)$$

或 $(C_2H_5)_3SiC_2Cl_nH_{5-n}$ $(E=Si)$

或 $(C_2H_5)_3GeCl$ $(E=Ge)$

或 $(C_2H_5)_nSnCl_{4-n}$ $(E=Sn)$

或 $PbCl_4$ $(E=Pb)$

即随原子序数增大，而发生E—C断裂的倾向越强。

（2）由于电负性和键的极性差异，R_3EH化合物（E=Si，Ge，Sn，Pb）中的$R_3E^{\delta+}$容易进行亲电取代反应。而E—H对不饱和键的金属氢化反应则是反马氏规则的。

（3）由于键能随原子序数增大而减小，E—E键的稳定性逐渐降低，聚合键的长度逐渐减小。例如，—C—C—C—的高聚物可达几十万个键；—Si—Si—Si—则只能达到24个；—Sn—Sn—Sn—则更少，只有9个。Pb—Pb键极不稳定。

（4）本族元素具有可利用的空d轨道，因此很容易形成高价或低价络合物。其趋势随原子序数的增加而增强。

14族金属有机化合物是研究较早的有机金属化合物，目前的产量最大，用途最广，可以说产品已普及到国民经济的各个部门。有机硅化合物另见硅化合物 2. 有机硅化合物，在这里主要介绍Ge、Sn、Pb的有机化合物。

2.6.2. 正常4价化合物

直接法是制备14族金属有机化合物最常用且已工业化的方法。由于它的成功，促进了有机硅工业的蓬勃发展，也大大降低了有机锡稳定剂的生产成本。

$$RX+M\xrightarrow[或\triangle]{室温}R_nMX_{4-n}$$

直接法常用的 R 一般为低碳链的烷基和苯基，X 为 Cl。所得产品主要是 R_2MCl_2，同时也生成 $n=0$，1，3，4 的化合物，视反应条件不同而异。不同的卤代烃和金属，反应条件也各异。所用的催化剂主要是同 14 族金属组成的合金，其中最常用的是金属铜，也可用其他电正性较强的金属如 Na、Ca、Mg、Zn、Al、As、Sb、Bi 等。在合成 Bu_2SnCl_2 时常要加入 I_2 作催化剂，致使生产成本太高，而在工业上逐步被淘汰。

作为常用工业原料，Sn、Ge 的有机化合物的另一工业化的生产方法已被广泛应用。

$$Sn+2HCl+CH_2{=}CHCOOR\longrightarrow(ROOCCH_2CH_2)_2SnCl_2$$

$$2GeO_2+6HCl+NaH_2PO_2\longrightarrow2HGeCl_3+NaH_2PO_4+2H_2O$$

$$HGeCl_3+CH_2{=}CHCOOH\longrightarrow Cl_3GeCH_2CH_2COOH$$

格氏法和孚兹法是合成 14 族金属有机化合物的另一重要方法，它们已在工业上广泛应用。例如，制备有机锡 PVC 稳定剂的中间体 Bu_4Sn 就是用格氏法合成的。

$$SnCl_4+4BuMgCl\longrightarrow Bu_4Sn+4MgCl_2$$

M—H 对不饱和化合物的加成也是制备 14 族金属有机化合物的重要方法。

$$SnCl_2+HCl\xrightarrow{Et_2O}HSnCl_3\cdot Et_2O\xrightarrow{R_2C{=}CHCOOR'}Cl_3SnCCH_2COOR'$$

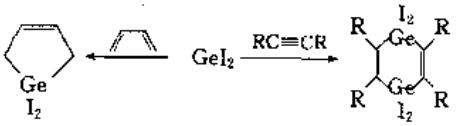
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad R_2$$

硅氢加成是制备含官能团的具有特殊性能的有机硅橡胶的重要方法之一。

其他合成方法还有 M—C 键断裂及非 M—C 键的重排、转位、置换等方法。

$$GeCl_4+3Bu_4Ge\xrightarrow[120℃]{AlCl_3}4Bu_3GeCl$$

$$R_4Ge+HCl\xrightarrow{AlCl_3}R_3GeCl+RH$$

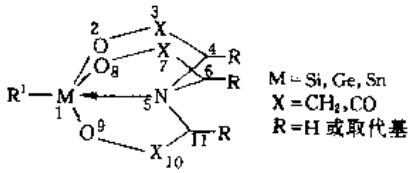


$$R_3SnCl+LiNR'_2\longrightarrow R_3SnNR'_2$$

2.6.3. 高配位有机化合物

由于第 14 族金属具有空 d 轨道，它们可以接受未共用电子对而形成高配位有机金属化合物，其难易顺序为 Pb>Sn>Ge>Si，但金属的氧化态仍为+4。配位方式可以是分子内或分子间的。

(1) 五配位化合物　金属杂氮三环是 14 族金属有机化合物的特殊结构类型，它是一类笼状的含 N→M 配位键的有机金属化合物(5)[31~34]。其化学名为 1-取代-2，8，9-三氧杂-5-氮杂-1-金属杂三环[3. 3. 3. $0^{1,5}$]十一烷。这类化合物具有独特的结构和强烈的生物活性，有的品种已有工业化生产。



(6)

它们的合成方法主要是由三乙醇胺(或三乙酸胺)同单取代的 14 族金属有机化合物反应[35,36]。

$$RMX_3'+(HOXCH_2)_3N\longrightarrow RM(OXCH_2)_3N$$

(M=Si，Ge，Sn；X'=卤素，OR，OOCR，NR_2，$OSiR_3$ 等；X=CH_2，CO)

这类化合物的稳定性很高。当 R 为烷基时，R—M 键很难断裂。由于 M←N 配位键的作用，金属杂环也不易被开环。但当 R 为极性基团时(如 RCOO—，RO—，卤素等)，一般容易进行 1-位的置换反应，形成新的金属杂氮三环化合物，例如：

$$EtOSn(OCH_2CH_2)_3N+RCOOH\longrightarrow RCOOSn(OCH_2CH_2)_3N+EtOH$$

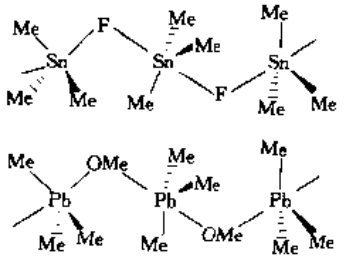
对于锗杂氮三环的制备，可利用它们的倍半氧(硫)化物来合成[37]：

$$X_3(GeCH_2CH_2COOH)_2+(HOCH_2CH_2)_3N\longrightarrow HOOCCH_2CH_2Ge(OCH_2CH_2)_3N$$

(X=O 或 S)

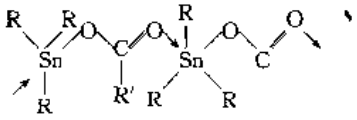
除上述 1-位反应外，也可以进行一些环上侧位的反应而制得环上带取代基的化合物。

另一种 14 族五配位的有机金属化合物是分子间的聚合结构。例如：三甲基氟化锡和三甲基甲氧基铅就是通过分子间配位键桥联的聚合结构。


Me
F
Sn
Me
Me
Me

合物。

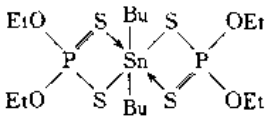
通过对一系列三烃基锡羧酸酯的合成和结构研究，发现在$R_3SnOOCR'$化合物中，随R基由大变小，化合物可能由四配位结构转为五配位结构。当R'为给电子基时，有利于羰基氧向金属锡配位[38]。



另一类五配位化合物是盐式络合物，例如$[Me_3SnH(OR)]^+Cl^-$。

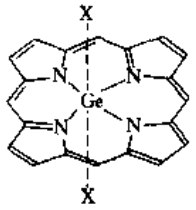
(2) 六配位化合物　金属原子上带有小取代基的二取代化合物很容易形成六配位的14族金属有机化合物。

谢庆兰等测定了$Bu_2Sn[SP(S)(OC_2H_5)_2]_2$(6)的晶体结构[39]：



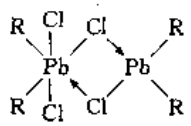
(6)

有机锗的六配位化合物的典型例子是卟啉锗(7)[40]：



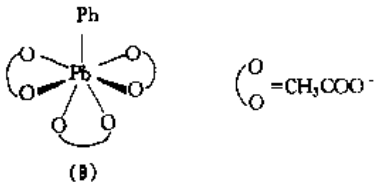
(7)

二烃基二氯化铅是以氯为桥联的六配位化合物(8)：



(8)

(3) 形成大于六配位的14族有机化合物的可能性随原子序数的增加而增大。前周期元素(Si，Ge)形成大于六配位化合物的可能性很小。只有锡、铅才可能形成少量的此类化合物，例如化合物(9)。



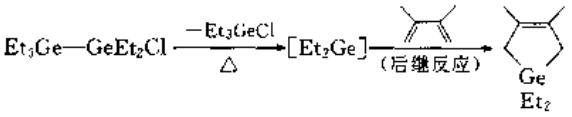
(9)

2.6.4. 低价化合物

(1) 二或三配位的有机锗化合物　低配位的有机锗化合物在性质上非常接近其硅类似物。烷氧基锗化合物经α-消除可以得到锗烯$(R_2Ge:)_n$[41]。

$$RGeH_2(OMe)\xrightarrow[-MeOH]{}[RGeH]\longrightarrow(RGeH)_n$$

其他制备锗烯的方法还有：



$$Me_2GeCl_2\xrightarrow[-LiCl]{Li,THF}[Me_2Ge]\longrightarrow(Me_2Ge)_6+(Me_2Ge)_n$$

$$Ge(g)+Me_3SiH(g)\xrightarrow{-196℃}[Me_3SiGeH]$$

然而这些简单的高活性的锗烯只能通过后继反应的产物，如多锗环烷或加成产物而间接推测。1967年，Lappert在室温下分离出含大体积基团的稳定的锗烯[42]。

$$[(Me_3Si)_2N]_2Ge+2(Me_3Si)_2CHLi\xrightarrow{Et_2O}[(Me_3Si)_2CH]_2Ge+2(Me_3Si)_2NLi$$

一些小体积的锗烯可以通过作为过渡金属络合物的配体而得到稳定，但这时锗一般通过溶剂配位成为四配位[43]。

$$Na_2[Cr_2(CO)_{10}]+Me_2GeCl_2\xrightarrow{THF}Me_2GeCr(CO)_5\cdot THF+NaCl+NaCr(CO)_5Cl$$

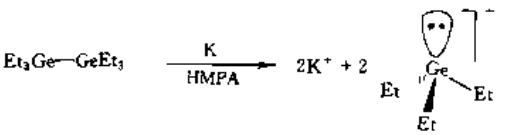
如果锗烯被大体积基团稳定，三配位的锗烯络合物也是可以得到的。例如$[(Me_3Si)_2CH]_2Ge—Cr(CO)_5$(Lappert，1977)。

二环戊二烯基锗是一个特殊的锗烯，可以从$Ge^{+2}X_2$制备[44]。

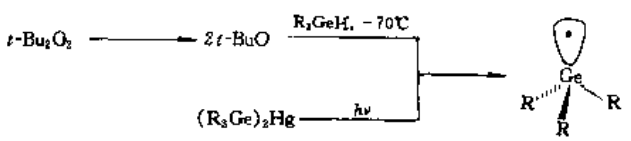
$$GeBr_2+2C_5H_5Tl\longrightarrow(C_5H_5)_2Ge+2TlBr$$

与二茂锡和二茂铅一样，二茂锗单体也具有弯曲的夹心结构。它比锡和铅的类似物更容易以C_5H_5为桥缔合。

三烷基锗负离子可以由二锗烷或四烷基锗与碱金属在强极性溶剂中制备。



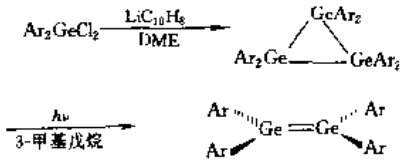
有机锗自由基则可以下面的反应制备。



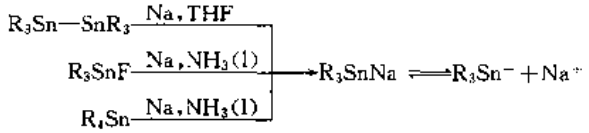
ESR的数据表明三烷基锗自由基是锥形的。而手性的锗烷通过自由基过程的氯化反应是保持构型的[45]。



Ge═Ge 双键非常活泼，但可以被大体积基团所稳定[46]。



(2) 二或三配位的有机锡化合物　三烷基锡负离子可以通过以下不同的途径得到。



解离平衡的位置取决于 R 的性质和介质溶剂化能力的强弱。Ph_3SnNa 在 NH_3 (l) 中，大部分是解离的。而另一方面，Me_3SnLi 在 $EtNH_2$ 中导电性很小。

三烷基锡的碱金属盐用于生成含过渡金属-锡键的化合物。

$$Ph_3SnLi+Ni(CO)_4 \xrightarrow[-CO]{THF} Li(THF)_n^+[Ni(CO)_3(SnPh_3)]^-$$

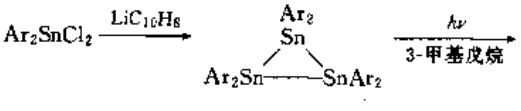
由于溶剂化效应，严格意义上说 R_3Sn^- 和 R_3Sn^- 都不是三配位的，而 $R_3Sn\cdot$ 自由基则确是三配位的。当 R 是大体积基团时，从二锡烷均裂可以得到稳定的 $R_3Sn\cdot$ 自由基。

$$Ar_3SnSnAr_3 \xrightarrow{\triangle} 2Ar_3Sn\cdot \quad (Ar=均三乙苯基)$$

$R_3Sn\cdot$ 的寿命强烈地取决于 R 的体积，如 $[(Me_3Si)_2CH]_3Sn\cdot$ 的半衰期达 1 年。

锡烯 (stannylenes) R_2Sn 是二配位的有机锡分子，当取代基只是简单的烷基或芳基时，与硅烯和卡宾一样，它们只是以活性中间体存在。

大体积的取代基可以稳定 Sn═Sn 双键[47]。



$$Ar_2Sn{=}SnAr_2 \quad (Ar=均三异丙苯基)$$

$[(Me_3Si)_2CH]_2Sn$ 单体存在于过渡金属-锡烯络合物中。

$$R_2Sn+Cr(CO)_6 \longrightarrow R_2SnCr(CO)_5 \quad [R=CH(SiMe_3)_2]$$

已知最早的二配位有机锡化合物是二茂锡 $(C_5H_5)_2Sn$。

$$SnCl_2+2NaC_5H_5 \xrightarrow{THF} (\eta^5\text{-}C_5H_5)_2Sn$$

这类化合物具有弯曲的夹心结构，当茂环上取代基变化时，两个环之间的角度也发生变化，如图 6 所示。

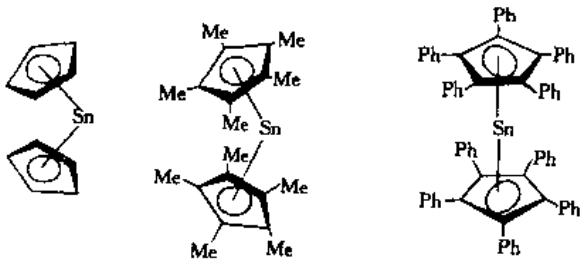


图 6　几种二茂锡的立体结构

(3) 二或三配位的有机铅化合物　氧化态低于 4 价的有机铅化合物有有机铅自由基、多铅烷和铅烯。它们的键能很低，只有少数几个含支链的化合物得到了鉴定。

与相应的锡类似物一样，铅烯也可以作为配体与过渡金属发生配位，例如 $[(Me_3Si)_2CH]_2Pb\text{—}Mo(CO)_5$。

二茂铅也是一种铅烯，它在溶液中具有与二茂锡类似的弯曲夹心结构[48]。

2.6.5.　应　用

前面已经提到，第 14 族金属有机化合物是当今产量最大、用途最广的一类有机金属化合物。因为有机硅化合物另有专条论述，这里只简介锗、锡和铅的有机化合物的某些应用。

锗在地壳中的含量只有约 1.5g/t。锗金属具有半导体性能。而当今有机锗的最大应用是具有生物活性的有机锗化合物的研究和推广。日本学者浅井发现了 Ge-132$[(GeCH_2CH_2COOH)_2O_3]$的抗癌活性后，陆续出现了大量的药理、药效研究报道。近年来又发现了一系列具有抗癌活性的有机锗化合物，例如 Ge-385 $[(GeCH_2CH(NH_2)COOH)_2O_3]$。除此之外，还研究了这一系列化合物的抗衰老、治疗糖尿病等的药效作用。

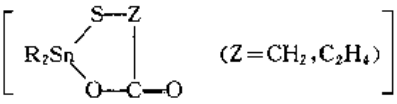
有机铅化合物的毒性较大，主要用途是作为汽油的抗爆剂（四乙基铅），产量曾达每年几十万吨，其耗铅量占铅总消费的 1/5 到 1/4。近年来人们逐渐利用其他抗爆剂来代替四乙铅，所以它的产量正逐年降低，并将最终完全被取代。

与有机锗和有机铅相比，有机锡的应用更为广泛，产量也相当大。其应用领域大致有以下几个方面。

(1) PVC 稳定剂[49]　聚氯乙烯 (PVC) 在光和热的作用下容易分解出 HCl 而使聚合物断裂（老化），因此必

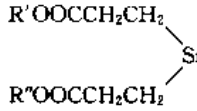
须加入一些金属皂类等无机或有机物来防止这一老化过程。其中有机锡稳定剂能使塑料制品具有透明性和优良的耐热性，且可制成无毒塑料，已成为最重要的一类热稳定剂。第一个商品化的有机锡热稳定剂是二丁基锡二月桂酸酯[$(C_4H_9)_2Sn(OOCC_{11}H_{23})_2$]。由于大量的PVC用于食品和饮料的包装，因此无毒的有机锡热稳定剂倍受青睐。尽管有机锡热稳定剂的品种有上百种，但从化合物类型来讲大体分为两类：烷基锡和酯基锡。

烷基锡(R_2SnY_2)中的R一般为Me，*n*-Bu和*n*-C_8H_{17}；Y为阴离子基团，它们分为月桂酸型($C_{11}H_{23}COO-$)，马来酸型($R'OOCCH=CHCOO-$)，硫醇型[$-SCH_2COOR'$（R'=*i*-C_8H_{17}，*n*-C_4H_9)]和环状类



。

酯基锡是近20～30年发展起来的一类新型稳定剂，其优点是成本较低，可以直接合成。其通式为



，R'、R"可以相同或不同，Y为与烷基锡相类似阴离子。工业化合成方法如下。

$$H_2C{=}CHCOOR + Sn + HCl \longrightarrow (ROOCCH_2CH_2)_2SnCl_2$$

$$\xrightarrow{HY} (ROOCCH_2CH_2)_2SnY_2$$

其中R=Bu，Y=$SCH_2COOC_4H_9$为工业化产品。该稳定剂的缺点是具有不雅的气味。

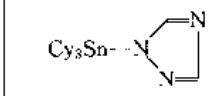
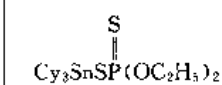
目前世界上生产的约40kt有机锡化合物中，大约有2/3都是有机锡热稳定剂。

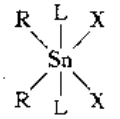
(2) 农药[50,51] 生物活性有机锡化合物的研究极为广泛，它们可以作为杀菌剂、杀螨剂、木材防腐剂、海洋船舶防污涂料等。有机锡化合物作为农药的特点：①对农作物相对较低的药害；②有较强的选择性；③抗性产生较慢；④在自然界中易被紫外光分解成无毒的无机锡化合物。目前工业化的有机锡农药见表5。

Ph_3SnCl和$Bu_3SnOSnBu_3$用作船舶防污涂料效果可达5年以上。

(3) 抗癌药物[52] 80年代初，Crow等报道了一些具有抗癌活性的二烃基锡衍生物后，引起了人们极大的兴趣。至1989年，美国国家癌症研究所(NCI)对2000种有机锡化合物进行了抗癌活性测定，结果表明，二烃基锡衍生物比相应的单和三烃基锡衍生物的抗P388白血病效果要好。目前具有实验抗癌活性的有机锡化合物主要有两类：一类是类似顺铂结构的二烃基锡衍生物(**10**)；另一类是类似卡铂结构的二烃基锡衍生物(**11**)和(**12**)。它们的抗MGF-7(结肠癌)和Widr(乳腺癌)的能力大大高于顺铂，且副作用小，见表6。

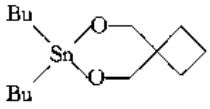
表5 已工业化的有机锡农药品种

中文名	结构式	首先生产厂家及其商品名	主要用途
三环锡	Cy_3SnOH	美国Dow化学公司，Plictran	杀螨剂
三唑锡		德国Bayer公司，Peropel	杀螨剂
三磷锡		中国南开大学元素有机化学研究所	杀螨剂
薯菌锡	Ph_3SnOAc	德国Hoechst公司，Brestan	杀菌剂
毒菌锡	Ph_3SnOH	荷兰Philips公司，Fenolovo	杀菌剂
苯丁锡	$[(PhMe_2CCH_2)_3Sn]_2O$	美国Shell公司，Torque	杀菌剂
丁螨锡	$Bu_3SnOSnBu_3$	美国M&T公司，TBTO	杀钉螺剂

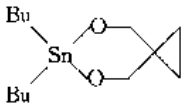


R=烷基
X=卤素
L=含氮配体

(**10**)



(**11**)



(**12**)

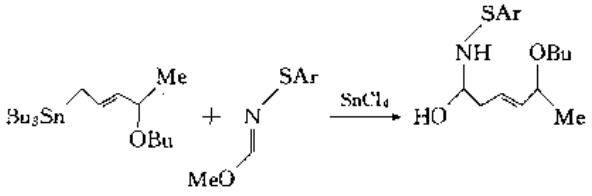
表6 某些化合物的抗癌能力对比

化合物	ID_{50}，mg/mL	
	MGF-7	Widr
(**11**)	63	121
(**12**)	60	302
顺铂	850	624

(4) 有机合成 近年来有机锡化合物在有机合成中的应用(包括杂原子和等键化合物的应用)[53]发展十分迅速，并有专著出版。近年来这方面的工作又有不少新的进展。例如下面两个反应被成功地用于合成某些天然化合物的片断。



(1,5-顺式：1,5-反式=97：3)



(1,5-反式：1,5-顺式≈90：10)

2.7. 有机砷、锑、铋化合物

2.7.1. 概　述

第15(ⅤA)族元素有机化合物中的有机磷化合物另见磷化合物　2. 有机磷化合物，这里主要介绍砷、锑和铋的有机化合物。

As，Sb，Bi 的几项基本性质比较如表 7。表中数据说明，随着原子半径的增大，M—C 键的键能减小，也就是说 R_3M 化合物的热稳定性降低。

表 7　As，Sb，Bi 的若干基本性质

项　　目	As	Sb	Bi
电负性	2.2	2.0	2.0
原子半径，pm	118	136	146
平均键能 (Me_3M)，kJ/mol	238	224	140

这族元素有+3和+5两种氧化态。其有机化合物中 M^{+3} 化合物有三配位 (MR_3) 和四配位 $[(R_2MX_2)^-]$ 两类化合物；M^{+5} 化合物有四配位 $[(R_4M)^+$，$R_3M^+—C^-R_2]$、五配位 (R_5M) 和六配位 $[(Ph_6M)^-]$ 有机化合物。以上化合物中也可以是混合取代基的衍生物，例如在 R_nMY_{3-n} ($n=1\sim2$) 和 R_nMY_{5-n} ($n=1\sim4$) 中 Y=H、X、OR、OH、NR_2、SR 等。

三烷基和三芳基金属化合物具有路易斯碱的性质，其电子给予性从砷到铋减小，即 As>Sb>Bi。特别是它们能和过渡金属形成 $d\rightarrow d$ π 键 (σ-donor/π-acceptor ligands)。R_5M 不显示给电子性能，但却显示路易斯酸的性质，能够形成 R_6M^- 负离子。

第 15 族有机化合物具有很强的形成 M··M 键的能力，其强度随原子序数增加而减弱，As—As>Sb—Sb>Bi··Bi。

高价的 15 族元素普遍存在 $R_3M=Y$ (Y=O，S，NR，CR_2) 双键化合物。而低价化合物的双键化合物 RM=Y (Y=M，C，O 等) 并不是真正的 $p\pi$-$p\pi$ 键，而是一种寡聚环状或线型化合物。

Ⅴb 族元素有机化合物特别是有机砷化合物和有机磷化合物一样具有强烈的生物活性，曾在治疗梅毒中起过重大作用，并且可以作为杀菌剂和除草剂，但是由于它们的毒性而逐渐被禁止使用。有机锑化合物的生物活性研究也有不少新进展，其中包括抗癌、抗病毒、杀虫、杀菌等的研究。酒石酸锑盐 (不能看作有机金属化合物，因它没有 M—C 键) 在中国治疗血吸虫病中发挥过重大作用。

2.7.2. 3价砷、锑、铋的有机化合物

3价15族金属有机化合物可用 R_nMY_{3-n} 表示 (Y=烃基、碱金属、卤素、OH、OR、NR_2、H 等)，是一类具有路易斯碱性质的化合物。

此类化合物的合成可以用直接法、有机金属试剂法和不饱和键加成等方法。

$$2As+3MeBr \xrightarrow[Cu]{\triangle} Me_2AsBr+MeAsBr_2$$

$$MX_3+3RMgI \xrightarrow{THF} R_3M+3MgIX \quad (M=As,Sb,Bi)$$

$$AsCl_3+nHC{\equiv}HC \xrightarrow{AlCl_3} (ClCH{=}CH)_nAsCl_{3-n} \quad (n=1,2,3)$$

最后一个反应生成的有路易斯毒气，路易斯毒气 ($ClCH{=}CHAsCl_2$) 是一种糜烂性、窒息性和催泪性的神经毒气，0.12mg/L 吸入 10min 或 0.04mg/L 吸入 30min 即可使人致死。

3价15族金属有机化合物的特点是除元素上有未共用电子对能作为过渡金属的配体和形成正离子以外，还特别容易氧化成5价金属的有机化合物和形成 M—M 键，如图 7 所示。

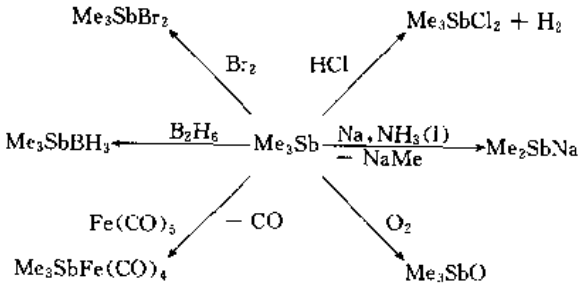


图 7　三甲基锑的一些化学反应

一般来讲，R_nMY_{3-n} 的 M··Y 键具有较高的极性，反应活性比较高，其在空气中的稳定性顺序为 As>Sb>Bi。然而 M··H 键的极性较低，所以比较稳定，能够从卤化物还原而制得。例如：

$$MeAsCl_2 \xrightarrow{Zn/Cu,HCl} MeAsH_2 \quad (沸点\ 2℃)$$

2.7.3. 5价砷、锑、铋的有机化合物

5价化合物是电子饱和、符合八隅体外层电子结构的有机化合物，相对比较稳定，研究报道也较多。有些化

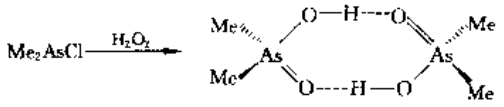
合物已作X射线衍射单晶结构测定，例如Ph_5As、Me_3AsCl_2、$Me_2As(O)(OH)$、Ph_5Sb、Me_4SbF、Me_3SbF_2、Ph_3SbBr_2和Ph_3BiCl_2等。

R_nMY_{5-n}的合成一般不直接用MX_5（X＝卤素）同锂试剂或格利雅试剂反应，因MX_5有很强的氧化性。往往用R_3M先卤化成R_3MX_2，再同上述有机金属试剂反应而制得$R_3MR'_2$（R、R'可以相同，也可以不同）。

R_5M的热稳定性很高，对空气比较稳定，但同质子试剂反应能使M—R断裂（例如：$Ph_5M+BPh_3\longrightarrow[Ph_4M]^+[BPh_4]^-$）和生成$[MR_6]^-$负离子（$Ph_5M+LiPh\longrightarrow Li^+[MPh_6]^-$）。

带有活性基团的5价金属有机化合物R_nMY_{5-n}的反应活性比R_5M复杂得多，首先进行反应的是M—Y键。

由3价砷有机化合物氧化水解可以得二聚的胂酸。



它具有两性性质：

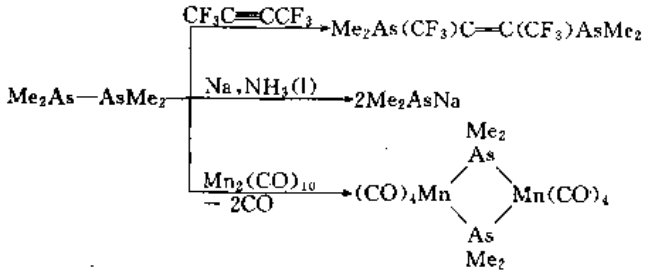
$$[Me_2AsO_2]^-\underset{OH^-}{\overset{H_2O}{\rightleftharpoons}}Me_2AsO(OH)\underset{H_2O}{\overset{H_3O^+}{\rightleftharpoons}}[Me_2As(OH)_2]^+$$

直到今天，一些取代的芳基胂酸仍在用作除草剂和杀菌剂。

2.7.4. M—M单键和环状化合物

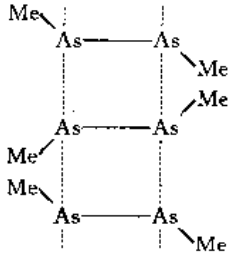
100多年前Bunsen用Me_2AsCl和Zn反应制得第一个$Me_2As—AsMe_2$化合物（当时称其为双卡可基dicacodyl）。其后不断地制得一系列As—As，Sb—Sb的M—M单键化合物。然而$R_2Bi—BiR_2$至今只有R＝Me和Ph两个化合物。

双卡可基类似物的M—M键都很弱，能够进行一系列反应，例如：



15族金属的有机环状化合物可以通过缩合或还原来制得。例如，利用Bu_3Sb来还原$MeAsI_2$，很快地得到环状化合物$(MeAs)_n$（**13**）[54]。

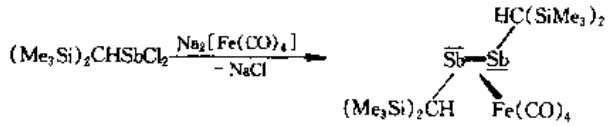
$$nMeAsI_2+nBu_3Sb\xrightarrow[25℃]{10min}(MeAs)_n+nBu_3SbI_2$$



（**13**）

2.7.5. M═M双键化合物

作为偶氮化合物（RN═NR）的同系物，稳定的M═M化合物需要大取代基团的保护。在这种化合物中M可以相同，也可以不同，它们作为过渡金属的配体起着重要的作用，例如[55]：



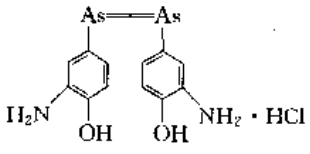
另一研究报道了既有相同也有不同的M═M′双键化合物（Cowley，1983年）。

$$2,4,6\text{-}(t\text{-}Bu)_3C_6H_2MH_2+(Me_3Si)_2CHM'Cl_2\xrightarrow[DBU]{THF}$$

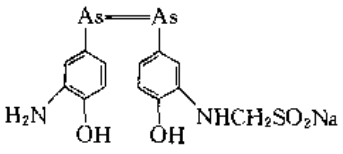
$$2,4,6\text{-}(t\text{-}Bu)_3C_6H_2M{=}M'CH(SiMe_3)_2$$

（M＝As；M′＝As，P）或（M＝P；M′＝As，Sb）

1910年德国Ehrlich开创了化学治疗的先例。他使用某些染料对微生物染色时，发现这些染料有杀菌作用，因此他又合成了数千种有机偶氮染料的类似物，从其中得到了对梅毒原虫非常有效的胂凡纳明（即606）（**14**）。后来经过改进，1912年又合成出新胂凡纳明（即914）（**15**）。

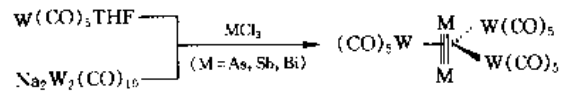


（**14**）



（**15**）

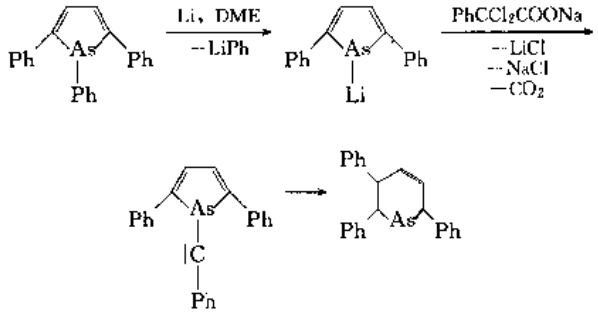
没有取代基的M≡M，可以像N_2分子一样同过渡金属形成络合物，但这类化合物的稳定性很差[56]。



2.7.6. M═C 双键化合物

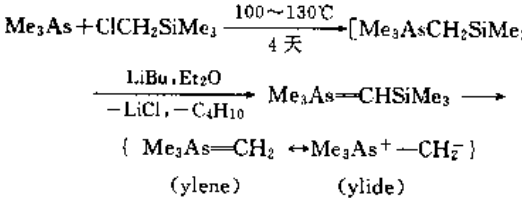
这是一类既有理论意义又有实际用途的化合物。这里着重讨论芳香杂环化合物和内鎓盐两类化合物。

第一个芳香砷杂环化合物是由 Märkl (1972 年) 合成出来的[57]。

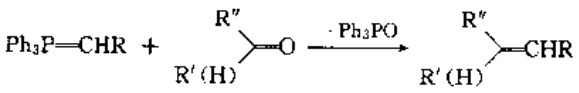


这种杂苯 C_5H_5M 适合于 15 族所有元素。随着原子序数的增加，六元环的变形也增加，但芳香性和稳定性则随之降低。

和有机磷化学一样，内鎓盐 (ylide) 是指一种内盐结构的化合物。最简单的砷内鎓盐是亚甲基三甲基胂，合成步骤如下：



砷内鎓盐和磷内鎓盐(Wittig 试剂)广泛地用于有机合成中，例如有名的 Wittig 反应即由醛酮合成烯烃的反应。



黄耀曾先生利用一系列醛酮同磷、砷内鎓盐反应对照，发现砷内鎓盐所得产率高于磷内鎓盐。又用 X 射线衍射单晶结构测定证明磷内鎓盐为平面几何构型，砷内鎓盐则为假四面体构型，表明前者有更多的 ylene 行为，而后者有更多的 ylide 行为，所以后者有更高的活性。当然从波谱研究中也同样得到证明。CH_2 的 ^{13}C、^1H NMR 谱的化学位移在很高场，而 ^1J (^{13}C-^1H) 偶合常数又很小，也说明上述平衡中砷 ylide 结构占主导地位。

2.8. 有机硒、碲化合物

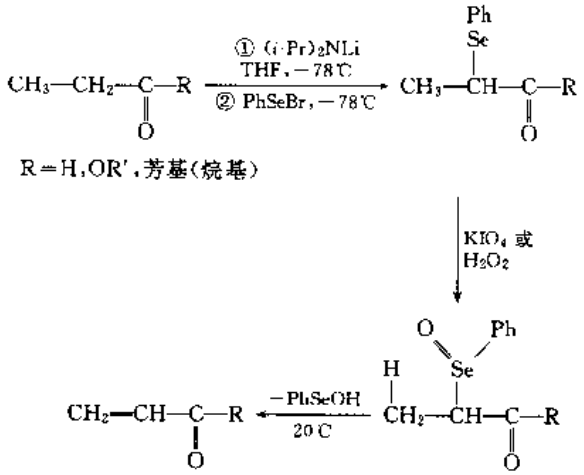
在 16 (ⅥA) 族中，O、S 是典型的非金属，Se、Te 可以形成和甲醛、一氧化碳相类似的化合物，如 H_2C═Se 和 C═Te 。而元素钋由于^{210}Po 极强的 α 射线会分解有机化合物。自 1973 年发现有机硒很容易以氧化物方式顺式消除，使得有机硒化合物在有机合成上得到重要的应用。

硒比硫有较低的氧化态，更多是以 Se^{-2}形式存在，只有极少量的 Se^{+4}化合物。硒醇的酸性比硫醇高，RSe^- 的亲核性高于 RS^-，而 RSeX 的亲电性也高于 RSX。

作为许多有机硒化合物的中间体，二烷基硒 (硒醚 R_2Se) 和二硒化合物 (RSeSeR) 是用图 8 的方法制备的。

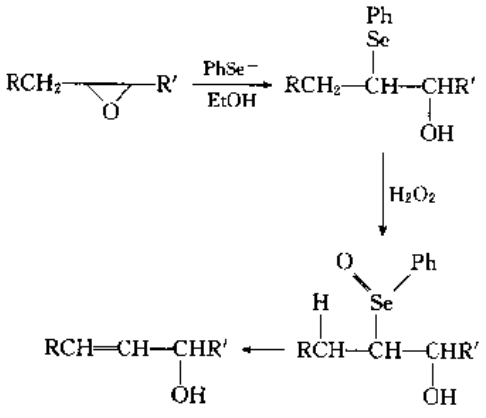
从相应的 R_2Se 和 RSeSeR 出发，可以制备各种氧代、羟基和卤代的有机硒化合物。这里再列出一些在有机合成中应用最多的例子。

(1) 消除 RSeOH 形成不饱和羰基化合物 (Riech, Sharpless, 1973)[58]，例如：



这可能是从醛、酮和酯制备不饱和化合物的最温和的方法。

(2) 另一个类似的反应是将环氧化合物转化为烯丙基醇，例如：



这个反应可用于将用环氧化保护的碳-碳双键还原。

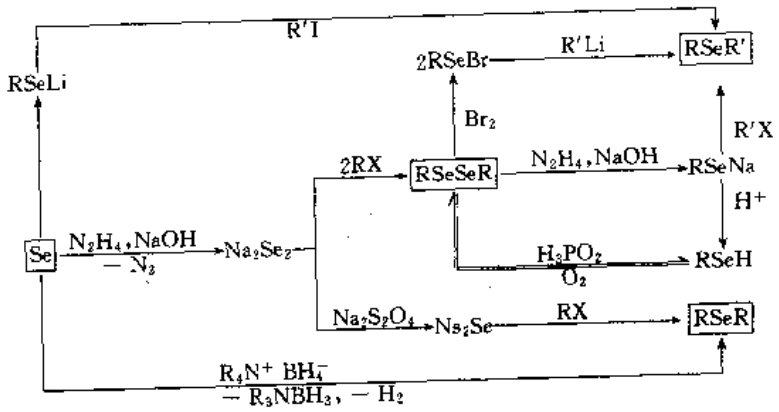
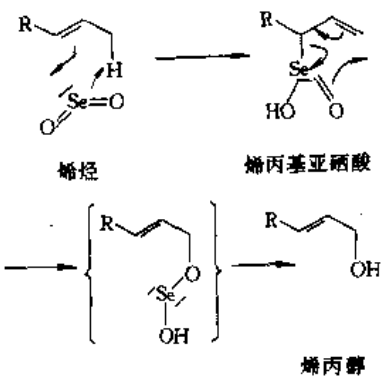


图 8 硒醚和二硒化合物的制备方法

(3) 用二氧化硒将烯烃氧化为烯丙醇是通过 4 价硒有机中间体进行的。



(4) 硒醛 ($H_2C{=}Se$) 一般不稳定，容易发生下列聚合反应。

$$H_2C{=}O \xrightarrow[-MgBrOH]{MgBrSeH} [\ H_2C{=}Se\ ] \rightarrow \begin{matrix} Se \\ Se \\ Se \end{matrix} + (H_2CSe)_n$$

当硒上有两个大体积基团的时候，则单体是稳定的(D. H. Barton，1975 年)[59]。

$$\begin{matrix} \\ C{=}N{-}N{=}PPh_3 \\ \\ \end{matrix} \xrightarrow[-N_2\ -PPh_3]{Se,120℃\ (n\text{-}Bu)_3N\ 催化} \begin{matrix} \\ C{=}Se \\ \\ \end{matrix}$$

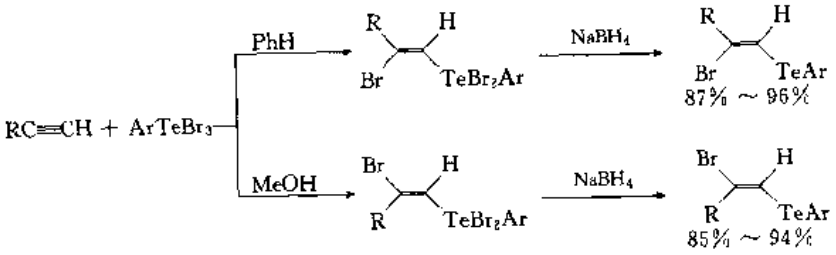
(5) 硒和碲的芳香化合物可用炔烃加成法制备。

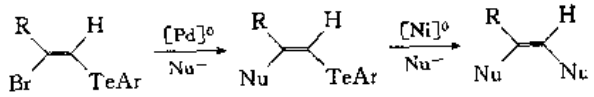
$$HC{\equiv}CH + Se \xrightarrow{400℃} \underset{Se}{\bigcirc}$$

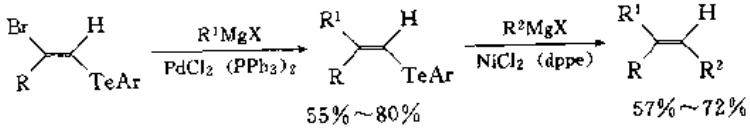
$$RC{\equiv}C{-}C{\equiv}CR + Na_2Te_2 \xrightarrow[20℃]{MeOH} R\underset{Te}{\bigcirc}R$$

1974 年确定芳香性顺序为苯＞噻吩＞硒吩＞碲吩＞呋喃。

(6) 黄宪教授报道了一系列取代烯基硒和碲化合物的立体有择合成反应，并将之用于有机合成实践[60,61]。







3. 过渡金属有机化合物

3.1. 综　述

各种类型有机金属化学特性均存在于过渡金属有机化学领域内。此外，过渡金属有机化学的贡献还有如下几点。

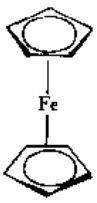
(1) 增加了金属-碳键的类型　对于主族元素来说，用 *nd* 轨道成键是罕见的。但对于过渡元素来说，(*n*—1) *d*、*ns* 和 *np* 轨道均是常见的价键轨道，这些轨道被部分占有使得过渡金属同时具有得电子和给电子的性质。它们同授/受电子配体（如 CO、异腈、卡宾、烯基和芳基）相连，可使相当多的金属-配体键序 M═L 的存在成为可能(σ-给电子/π-受电子作用)。这一原则广泛存在于过渡元素有机金属化学中。

(2) 存在多种形式的金属-金属多重键（包括附加桥键配体）　这导致了簇合物的形成，它们无论从理论还是从结构的角度都是很有趣的。

(3) 实现了有机金属催化反应　过渡金属具有改变配位数的能力，同金属-碳键的不稳定性结合在一起，使得有机金属催化成为可能。

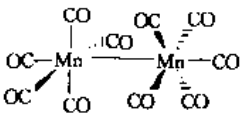
18 价电子规则 (18VE)[62]是讨论过渡金属有机化合物结构及成键的基础。18 价电子规则由 Sidgwick 于 1927 年提出，其基础是形成定域金属配位键的价键轨道理论。这个规则指出，当金属的 *d* 轨道电子与配体所提供的电子数目之和为 18 时，形成的过渡金属有机化合物是热力学稳定的。因为它们具有与同一周期稀有气体相同的外层电子构型，18 价电子规则也被称作“惰性气体规则”。当应用 18 价电子规则时，须考虑以下规律。

(1) 分子内电子数的分配须保持总电子数的不变　例如二环戊二烯基铁(二茂铁)$Fe(C_5H_5)_2$：



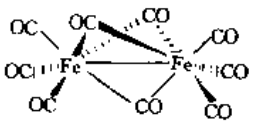
	$2(C_5H_5^-)$	12e
	Fe^{2+}	6e
		18e
或者是	$2(C_5H_5\cdot)$	10e
	Fe^0	8e
		18e

(2) M—M(金属-金属单键)为每一金属提供一个电子　例如十羰基二锰：



	5(CO)	10e
	Mn^0	7e
	Mn—Mn	1e
		18e

(3) 羰基桥配体上的电子对为每个桥上金属提供一个电子　例如九羰基二铁 $Fe_2(CO)_9$：



	3(CO)	6e
	3(μ-CO)	3e
	Fe^0	8e
	Fe—Fe	1e
		18e

在表 8 中，列出了有机金属化学中的常见配体及在应用 18 价电子规则时相应电子数目。

表 8　常见配体在 18 价电子规则中的电子数

配　体　L	中性	正电性	负电性
烷基，芳基，氢化物，卤素(X)	1	0	2
乙烯，单烯，CO，膦等	2		
π-烯丙基，环丙基，NO	3	2	4
环丁二烯基(C_4H_4 或 $C_4H_5^-$)	4		
环戊二烯基，二烯	5		6
芳烃，三烯	6		
草鎓离子($C_7H_7^+$)	7	6	
环辛四烯	8		10

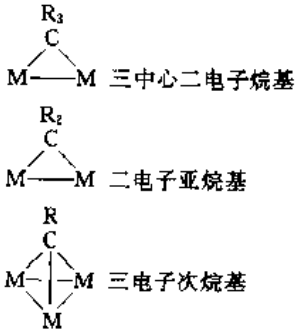
18 价电子规则具有相当的预见价值。由一系列的配体与具有合适 *d* 电子的金属化合，可以预见许多过渡金属有机化合物。但对于 *f* 过渡金属元素（如镧系和锕系）18 价电子规则不能适用。

3.2. σ 电子给予配体

将过渡元素的有机金属化合物根据它们各自的配体将其分类是很便利的，表 9 列出了至少包括两个碳原子的较重要的有机配体，它们经由 σ 键与过渡金属配位。

依赖于配体形成多重键的能力，纯粹的 σ 键 (M—C 单键) 能够用各类程度 π 电子 (M═C 多重键) 相互作用来补充。在这一节和下节的讨论中将其根据 π-接受体性质的增加程度粗略排列，从烷基取代的过渡金属开始 (σ 配合物)[63,64]至过渡金属环状 π 配体的配合物(π 配合物)。

表 9　重要的 σ-电子给予配体

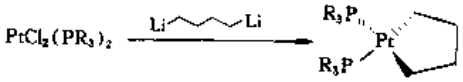
碳的杂化态	配体种类	
	末端配位	桥联配位
sp^3	M—CR_3　烷基	 三中心二电子烷基；二电子亚烷基；三电子次烷基

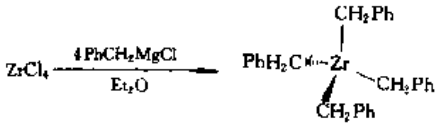
续表

碳的杂化态	配体种类	
	末端配位	桥联配位
sp^2	M—Ph 芳基	M—Ph—M 三中心二电子芳基
	M=CR_2 卡宾或亚烷基	M—CR—M 二电子次烷基
	C=C M 乙烯基	
	O=C M R 酰基	R C C R M—M 二电子亚乙烯基
sp	M≡CR 卡拜或次烷基	CR C M—M 二电子(σ,π)-炔基
	M—C≡CR 炔基	
	M—C=CR_2 亚乙烯基	R C C M—M 三中心二电子炔基

3.2.1. 过渡金属烷基及芳基化合物的制备方法[65,66]

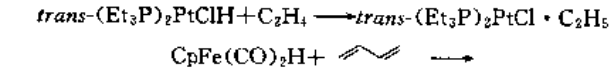
(1) 金属卤化物+有机锂、镁或铝试剂(金属化反应)

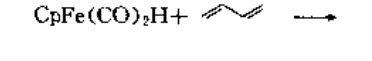


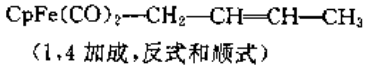


除了烷基锂试剂及格利雅试剂外，其他主族元素如Al、Zn、Hg和Sn的有机金属化合物也能使用。

(2) 金属氢化物+烯烃(烯基插入法的氢化金属化反应)



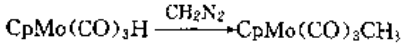




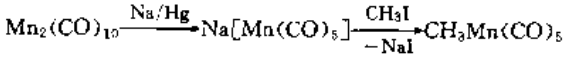
(1,4加成，反式和顺式)

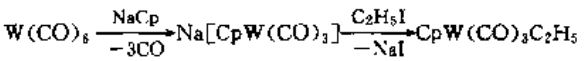
烯烃插入M—H键的过程也是某些均相催化过程中的决速步。

(3) 金属氢化物+卡宾(卡宾插入)

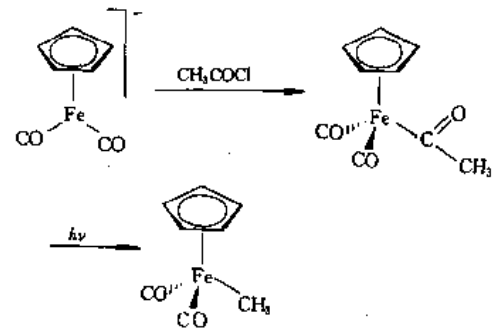


(4) 羰基化物负离子+卤代烃(金属烷基化)



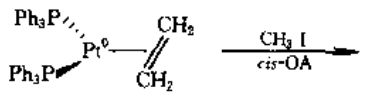


(5) 羰基化物负离子+酰卤(金属酰基化)

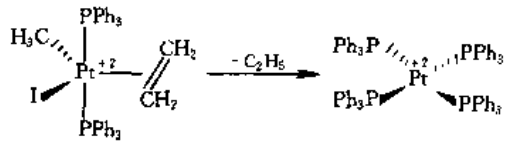


许多金属酰基化物在加热或光化学辐射下，会消去一分子的CO。这一反应通常是可逆的。

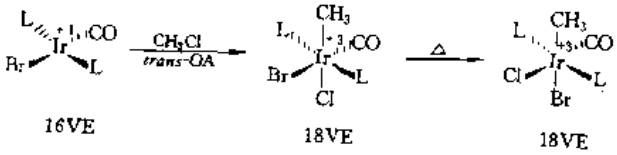
(6) 16价电子金属配合物+卤代烃(氧化加成，OA) 许多具有16价电子的配合物，其金属有d^{10}或d^8的电子构型。它们能与卤代烃反应，这样就升高了正规的氧化态，增加了+2价金属离子的配位数，这一过程称为氧化加成，并且既能顺式加成，也能反式加成。



16VE

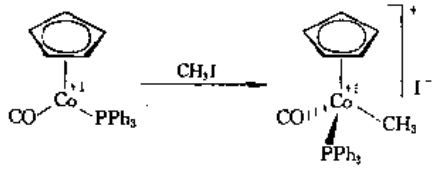


18VE 16VE

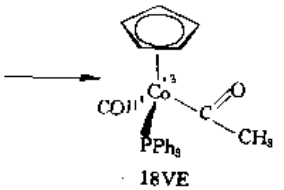


16VE 18VE 18VE

18价电子的碱性金属配合物也有此类型的反应。



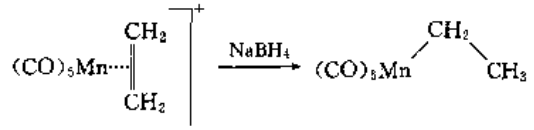
18VE 18VE



18VE

中心原子具有高的电荷密度且有增加其配位数倾向的配合物有时被称作“金属碱”[67]。

(7) 烯基配合物+亲核试剂（加成反应）　当一个 η^2-配体发生亲核加成时，可能发生 π/σ-重排，例如：



3.2.2.　σ-过渡金属有机化合物的存在形态和稳定性

二元过渡金属烷基化合物或芳香化合物尽管可能在低温以溶剂化物的形式存在，但已知的具有过渡金属-碳 σ 键的化合物都无一例外地包含附加配体，一般为 η^5-C_5H_5、CO、PR_3 或卤化物。例如：

$$PtCl_4+4CH_3MgI \longrightarrow \frac{1}{4}[(CH_3)_3PtI]_4$$

(Pope, Peachey, 1909)[68]

$$CrCl_3+3C_6H_5MgBr \xrightarrow{THF} [(C_6H_5)_3Cr(THF)_3]$$ (Zeiss, 1957)[69]

二元过渡金属烷烃较难制备并非因为它们的热力学稳定性特别低，而是由于动力学不稳定性[70]。因此，制备这类化合物须阻止其可能的分解方式。

3.2.3.　天然存在的过渡金属 σ 配合物

可能除了含于氧化还原酶细胞色素(血红素)的铁及含于辅助因子中的镍(在产甲烷细菌中起作用)以外，维生素 B_{12} 是现在已知天然存在的仅有的具有某种程度 $TM-\overset{\sigma}{}C$ 键的含钴配合物。另见铁化合物；镍化合物；维生素。

3.2.4.　过渡金属全氟化碳 σ 配合物

含有全氟配体的 R_F—M 有机金属化合物与相应的 R_H—M 配合物相比较时，显示出热稳定性的增加，这可能是热力学和动力学因素的综合结果。例如，$CF_3Co(CO)_4$ 能在 91℃时被蒸馏而不会分解；但 $CH_3Co(CO)_4$ 在 −30℃时分解。

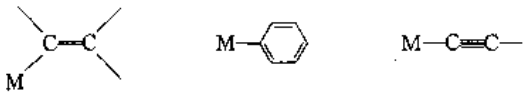
制备全氟代烷烃及全氟代金属配合物适宜的方法主要有偶姻反应、氧化加成及插入反应。全氟代酰氟能很容易地与羰基盐离子反应生成全氟代烷烃金属配合物。运用此反应可方便地由脱羰基反应来制备全氟代烷烃。

$$R_FCOCl+Na[Mn(CO)_5] \longrightarrow R_FCOMn(CO)_5 \xrightarrow[-CO]{\triangle} R_FMn(CO)_5$$

3.3.　σ 电子给予/π 电子接受配体

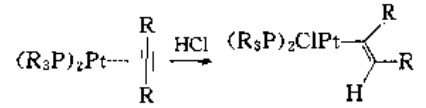
3.3.1.　过渡金属的烯基及芳基配合物

含有以下结构的配合物在纯粹的 σ-给电子配体（过渡金属烷烃）及一大类的 σ-π 授受配合物（L=CO、膦等）间占有一定位置。结构数据表明，这类化合物的 M—C 间的相互作用几乎没有双键的性质。

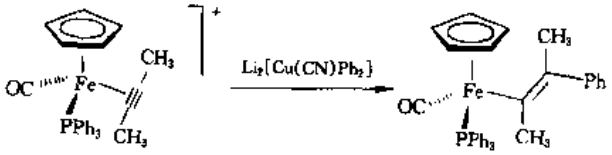


(烯基配合物)　(芳基配合物)　(炔基配合物)

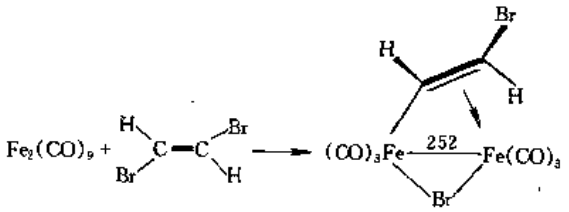
除了 3.2.1. 列出的运用于过渡金属烷基配合物的常用制法外，用氧化加成的办法将 HX 加到 η-炔基物上去也是制备过渡金属 σ-烯基配合物一条可行的路线。



也可以通过炔基正离子配合物的亲核加成来制备过渡金属 σ-烯基配合物。产物的反位立体化学性质说明亲核进攻是在配体未配位的一侧进行的。



乙烯基有时也充当二齿 σ/π 桥配体，以 σ-配位形式而保持烯烃的双键不变。因此，下式也可以看作是乙烯基铁与另一个铁的配位[71]。

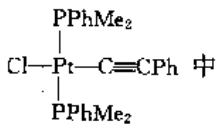


同炔基金属配合物相比，烯基金属配合物要相对少一些。

过渡金属 σ-芳基配合物并不比类似的烷基配合物稳定，例如 $TiPh_4$ 在高于 0℃分解，并放出 $TiPh_3$ 及联苯。

3.3.2.　过渡金属的炔基配合物

在化学计量、颜色及磁性上，金属炔基物与相应的腈配合物非常相近。乙炔基配体由于在形成配合物及沉淀反应上的相似之处，可以看作是拟卤素配体。因此，过渡金属炔基化物的化学通常被看作是经典配位化学的一部分，而不属于有机金属化学。

据测定，  中的 Pt—C 键长 198pm，C≡C 键长 118pm，此数据表明炔基配体 π 电子接受特

性也不显著。

同 CN^- 或 CO 相比，$RC{\equiv}C|^{\ominus}$ 有很强碱性。因此，乙炔基配合物极易水解，它们的制备均需非水溶剂，如液氨。

$$K_3[Cr(CN)_6] + 6NaC{\equiv}CH \xrightarrow[-40℃]{NH_3} K_3[Cr(C{\equiv}CH)_6] + 6NaCN$$

六乙炔基铬(Ⅲ)盐

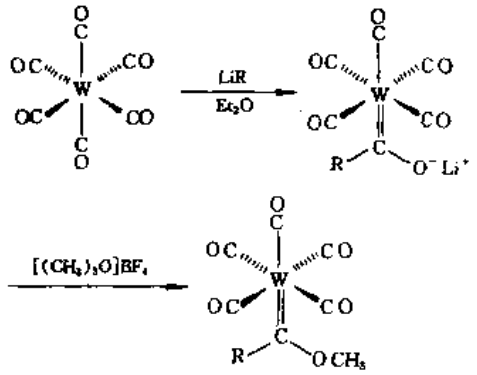
乙炔基配合物通常都易爆，它们的热稳定性按以下顺序递减：$(ArC_2)_nM > (HC_2)_nM > (RC_2)_nM$，Cu(Ⅰ)、Ag(Ⅰ)、Au(Ⅰ)多聚的炔基配合物与单体相比，较难水解，但更易爆炸。

3.3.3. 过渡金属卡宾配合物

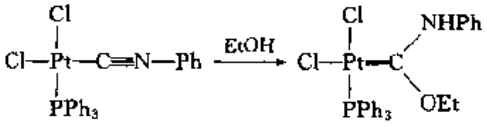
第一个卡宾(carbene，$=CR_2$)配合物在1964年被制备出来；第一个卡拜(carbyne，$\equiv CR$)配合物于1973年被制备出来。从那时起，这两类配合物便逐渐发展成为金属有机化学一个重要的分支。

(1) 制备方法　合成卡宾配合物有多条路线。

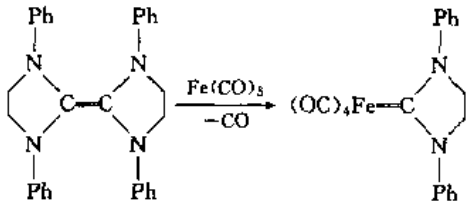
a. 加成烷基锂至 M—CO



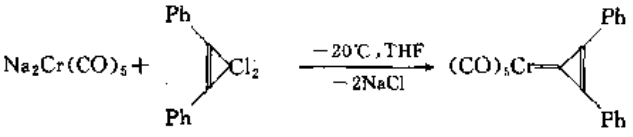
b. ROH 与异腈配合物的加成[72]



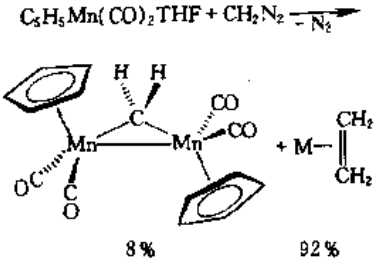
c. 从富电子烯烃合成[73]

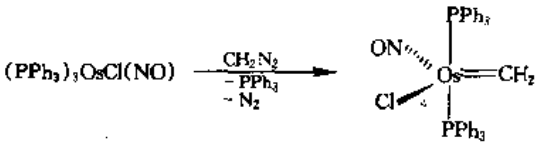


d. 从金属羰基化物和胞二卤代物合成[74]



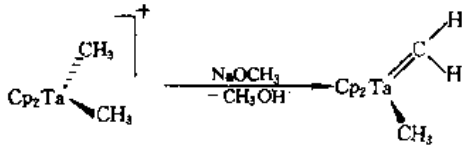
e. 自由卡宾的插入[75]



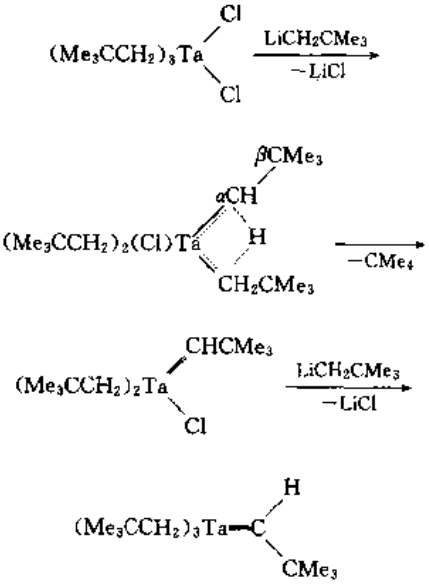


f. M—烷基化物的 α-脱氢[76]

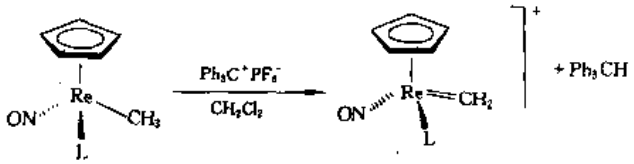
(a) 分子内反应



(b) 分子间反应



g. 由 M—烷基化物中消去氢[77]



h. 有累积双键的卡宾配合物可用 σ-炔基配合物在原来的位置质子化或烷基化而取得[78]。如图9所示。

(2) 结构与成键　金属-卡宾键可用多种共振式表式，如图10所示。

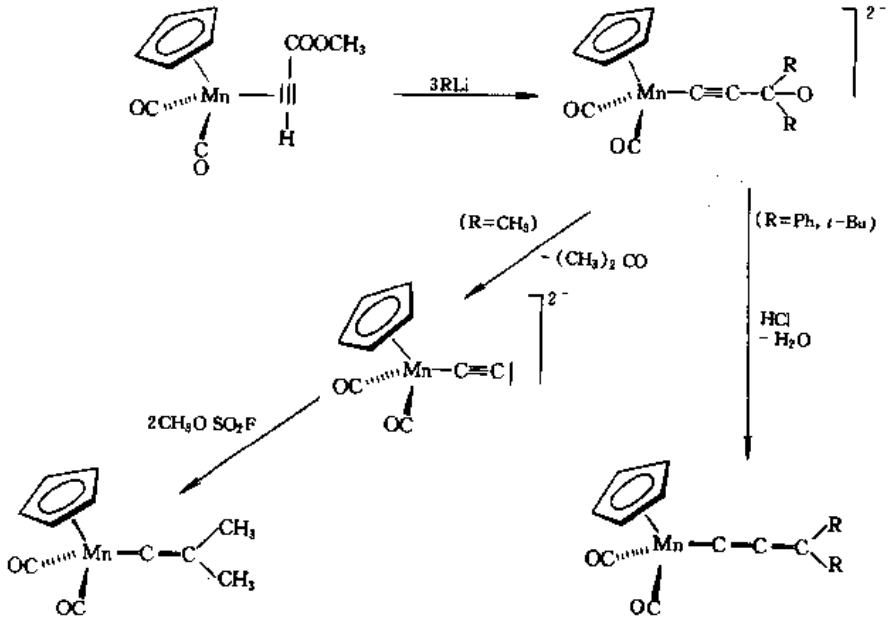


图 9　有累积双键卡宾配合物的制备路线

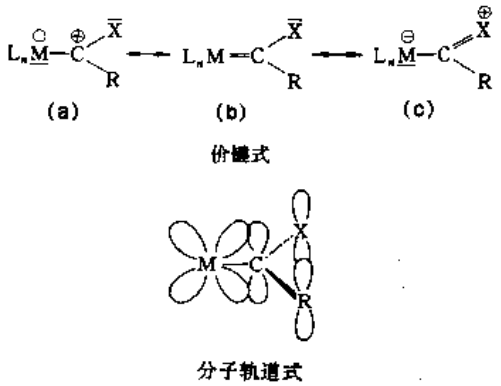


图 10　金属-卡宾键的共振式

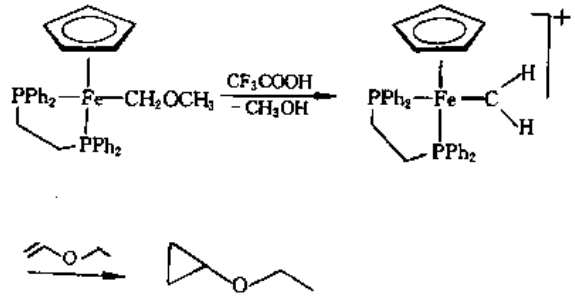
(a)、(b)及(c)共振式各自的贡献取决于卡宾碳原子上取代基 M、X 及 R 的 π-给电子性质。根据对各类卡宾配合物的结构研究，可导出下列特性。

a. 卡宾配位具有平面三角形的几何构型，碳原子的杂化类型接近于 sp^2。

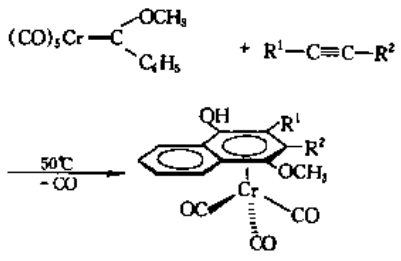
b. 卡宾 M═C 键键长明显较 M—C 单键的键长短，但是比金属羰基化合物中 M—C (CO) 的键长。这表明了共振式(b)[(M($d\pi$)—C($p\pi$)]贡献的重要性。

c. C—X (X=杂原子) 键长较单键为短，由此可推知共振式 (c) [C($p\pi$)←X($p\pi$)相互作用]的贡献。

(3) 化学反应　一般来说，卡宾配合物不宜作为自由卡宾的来源。然而在特殊情况下，它们可以用作卡宾转运剂。例如卡宾正离子配合物$[CpFe(CH_2)\cdot L_2]^+$，它的生成及应用如下式[79]。

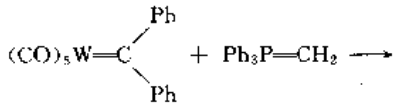


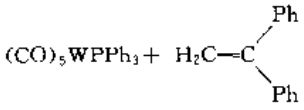
卡宾配合物在有机合成中的另一个用途是利用它们和炔烃的反应。在温和条件下，一些无杂原子取代的炔烃能与五羰-[甲氧基（苯基）卡宾]合铬反应生成 4-甲氧基-1-萘酚，并且它用 π 键与 $Cr(CO)_3$ 碎片相连。无取代基的半边萘环与另半边环上的 $COCH_3$ 单元来自于卡宾配体，而基团 COH 则来源于一个羰基配体[80]。



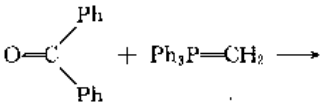
这一成环反应同样也能运用于其他羰基卡宾配合物，可用来合成某些天然产物，如维生素 E 和 K。

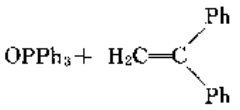
如同有机羰基化合物一样，卡宾配合物能进行一定类型的 Wittig 反应[81]。





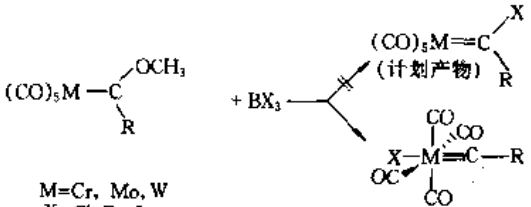
这类似于





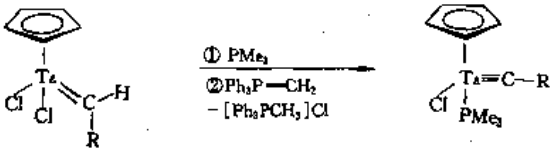
3.3.4. 过渡金属卡拜配合物

第一次制得这类化合物是非常偶然的[82]，计划中的产物没有生成，却意外地得到一种新化合物——卡拜配合物，它的取代总是羰基以反式接到卡宾配体上。

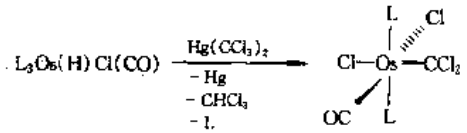


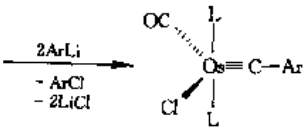
M=Cr, Mo, W
X=Cl, Br, I
R=Me, Et, Ph

另一条制备路线是一个卡宾配合物的 α-去质子化反应，仅能用于处在高氧化态的前期的过渡金属。



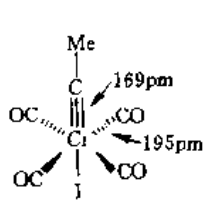
或者用有反应活性的二氯卡宾配合物与一个有机锂化合物反应[83]。



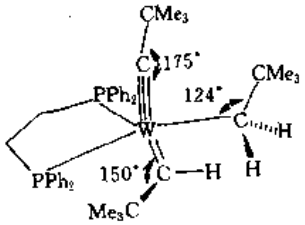


L = PPh_3
Ar = o-Tolyl

M≡C （卡拜）键通常比相应的 M—C（羰基）键短， M≡C—R 的键轴是直线形或接近直线形。例如：



Cr—C—Me 夹角约 180°



3.3.5. 过渡金属羰基化合物

过渡金属羰基化合物是有机金属化合物中人们了解最多的一类化合物[84~86]，它们是合成其他低价态金属配合物特别是簇合物的起始原料。羰基配体不仅能够取代多种其他配体（路易斯碱、烯基、芳基），还能以保留 CO 的方式稳定分子不被氧化或热分解。各种过渡金属的中性、二元羰基化合物见表 10。

（1）制备方法

a. 金属+CO

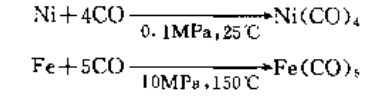


表 10 过渡金属的中性、二元羰基化合物

族 别	4	5	6	7	8	9	10	11
第 4 周期	Ti	$V(CO)_6$	$Cr(CO)_6$	$Mn_2(CO)_{10}$	$Fe(CO)_5$ $Fe_2(CO)_9$ $Fe_3(CO)_{12}$	$Co_2(CO)_8$ $Co_4(CO)_{12}$ $Co_6(CO)_{16}$	$Ni(CO)_4$	Cu
第 5 周期	Zr	Nb	$Mo(CO)_6$	$Tc_2(CO)_{10}$ $Tc_3(CO)_{12}$	$Ru(CO)_5$ $Ru_3(CO)_{12}$ $Ru_6(CO)_{18}$	$Rh_2(CO)_8$ $Rh_4(CO)_{12}$ $Rh_6(CO)_{16}$	Pd	Ag
第 6 周期	Hf	Ta	$W(CO)_6$	$Re_2(CO)_{10}$	$Os(CO)_5$ $Os_3(CO)_{12}$	$Ir_4(CO)_{12}$ $Ir_6(CO)_{18}$	Pt	Au

表面没有被氧化的纯铁在室温及 0.1MPa 压力下同 CO 反应。

b. 金属盐＋还原剂＋CO

$$TiCl_4 \cdot DME + 6KC_{10}H_8 + 4(15\text{-冠醚-}5) + 6CO \longrightarrow$$

$$\{[K(15\text{-冠醚-}5)_2]^+\}_2[Ti(CO)_6]^{2-} + 4KCl + DME + 6C_{10}H_8$$

$$VCl_3 + 4Na + 6CO \xrightarrow[30MPa]{\text{diglyme}}$$

$$[Na(diglyme)_2]^+[V(CO)_6]^- \xrightarrow[-H_2]{H_3PO_4} V(CO)_6$$

[diglyme＝二甘醇二甲醚，$O(CH_2CH_2OCH_3)_2$]

$$CrCl_3 + Al + 6CO \xrightarrow[140℃,30MPa]{C_6H_6,AlCl_3} Cr(CO)_6 + AlCl_3$$

$$WCl_6 + 2Et_3Al + 6CO \xrightarrow[7MPa]{C_6H_6,50℃} W(CO)_6 + 3C_4H_{10}$$

$$2Mn(OAc)_2 + 10CO \xrightarrow[(i\text{-}Pr)_2O]{AlEt_3} Mn_2(CO)_{10} + 2C_4H_{10}$$

$$Re_2O_7 + 17CO \longrightarrow Re_2(CO)_{10} + 7CO_2$$

$$3Ru(acac)_3 \xrightarrow[30MPa,130℃]{CO,H_2} Ru_3(CO)_{12}$$

$$2CoCO_3 + 2H_2 + 8CO \xrightarrow[30MPa,130℃]{} Co_2(CO)_8 + 2CO_2 + 2H_2O$$

c. 其他方法

$$2Fe(CO)_5 \xrightarrow{CH_3COOH} Fe_2(CO)_9 + CO \quad (\text{光解作用})$$

$$Fe(CO)_5 + 2OH^- \longrightarrow [HFe(CO)_4]^- + HCO_3^-$$

$$3[HFe(CO)_4]^- + 3MnO_2 \longrightarrow Fe_3(CO)_{12} + 3OH^- + 3MnO$$

(2) 分子结构　图 11 列出了 3 种 CO 配体配位的模型。

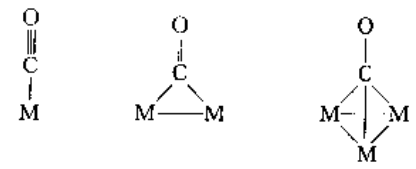


图 11　羰基配体配位模型

双桥型羰基化合物是最普遍的，特别是在多核金属簇中，它们几乎无一例外地以金属-金属键相连。

CO 桥通常成对出现并且能与非桥型处于热力学平衡态，例如八羰基二钴在溶液中至少存在两种异构体。

(3) 物理性质　一些过渡金属羰基化合物的物理性质见表 11。

(4) 主要反应类型

a. 取代　CO 基团能够被其他配体（路易斯碱、烯基、芳基）热取代或光化学取代。这种普遍的反应是合成低价金属配合物的标准方法，但完全取代羰基是很难完成的。

$$Cr(CO)_6 + \bigcirc\!\!\!\!\bigcirc \xrightarrow[-CO]{h\nu} \bigcirc\!\!\!\!\bigcirc \cdots Cr(CO)_5 \xrightarrow{-L} LCr(CO)_5$$

已经满足 18 价电子的羰基化合物进行羰基取代反应时，首先解离一个 CO（慢过程，18VE→16VE），形成低配位的中间体，然后配体 L 快速配位至低配位中间体，恢复 18VE。

$$Cr(CO)_6 \xrightarrow[-CO]{\text{慢}} [Cr(CO)_5] \xrightarrow[+L]{\text{快}} LCr(CO)_5$$

$D(Cr—CO)=155kJ/mol$

$$Ni(CO)_4 \xrightarrow{-CO} [Ni(CO)_3] \xrightarrow{+L} LNi(CO)_3$$

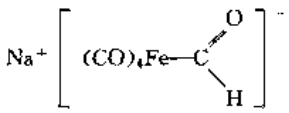
$D(Ni—CO)=105kJ/mol$

表 11　过渡金属羰基化合物的物理性质

化合物	颜色	熔点，℃	对称性	ν_{CO}，cm^{-1}	其他
$Cr(CO)_6$	白色	130(分解)	O_h	2000	$d(Cr—C)=192pm$
$Mo(CO)_6$	白色	(升华)	O_h	2004	$d(Mo—C)=206pm$
$Mn_2(CO)_{10}$	黄色	154	D_{4d}	2044(m)，2013(s)，1983(m)	$d(Mn—Mn)=293pm$
$Re_2(CO)_{10}$	白色	177	D_{4d}	2070(m)，2014(m)，1976(m)	
$Fe(CO)_5$	黄色	−20	D_{3h}	2034(s)，2013(m)	沸点 103℃，高毒性
					$d(Fe—C_{ax})=181pm$
					$d(Fe—C_{eq})=183pm$
$Ru(CO)_5$	无色	−22	D_{3h}	2035(s)，1999(vs)	不稳定，易形成 $Ru_3(CO)_{12}$
$Fe_2(CO)_9$	金黄色	(分解)	D_{3h}	2082(m)，2019(2)，1829(s)	$d(Fe—Fe)=246pm$
$Co_2(CO)_8$	桔红色	51(分解)	C_{2v}		$d(Co—Co)=254pm$
$Ni(CO)_4$	无色	−25	T_d	2057	沸点 43℃，高毒性
					$d(Ni—C)=184pm$
					易分解为 Ni 和 CO

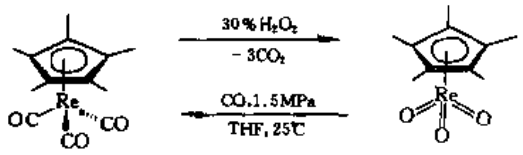
b. 亲核加成 例如：

$$Fe(CO)_5+Na^+[(MeO)_3BH]^- \xrightarrow{-(MeO)_3B}$$



此外还可以形成卡宾络合物和羰基金属负离子等。

c. 氧化脱羰 例如：



3.3.6. 过渡金属异腈配合物（金属异腈）

一氧化碳 C≡O 中的氧被 NR 基团取代便形成异腈 C≡NR 。在组成与结构上，金属异腈与相应的金属羰基化合物非常相似。见表 12。

表 12 过渡金属的异腈配合物

化合物类型	$M(CNR)_6$	$M(CNR)_5$	$M_2(CNR)_8$	$M(CNR)_4$
金属 M	Cr,Mo,W	Fe,Ru	Co	Ni

然而，经过 L. Malatesta 等进一步详细分析，发现了 CNR 与 CO 间重要的区别在于：

(1) 与 CO 相比，异腈有相当大的瞬间偶极矩。例如 $\mu_{CNPh}=3.44$debye（碳为负电），而 $\mu_{CO}=0.1$debye。

(2) CNR 能取代 CO 成为配体。

$$Ni(CO)_4+4CNPh \longrightarrow Ni(CNPh)_4+4CO$$

(3) 一些金属异腈还没有金属羰基类似物，如 $[Pt(CNR)_4]^{2+}$、$[M(CNR)_4]^+$(M=Cu,Ag,Au)。

(4) 尽管已有文献报道，但 CNR 作为桥配体的能力还未被公认。

(5) 与金属羰基化合物相比，金属异腈趋向于形成高氧化态 (M^{+1}, M^{+2})，而稳定低氧化态 (M^0, M^{-1}) 的能力则较低。

(6) CO 与金属络合无一例外地引起 ν_{CO} 伸缩振动频率的降低；而异腈和某些金属络合时，ν_{CN} 可能升高，但和另外一些金属络合时 ν_{CN} 也可能降低。

(7) 与 CO 相比，异腈 CNR 显示较强的 σ-给电子和较弱的 π-接受体性质。

3.4. σ，π 电子给予/π 电子接受配体

许多类 π-络合物的一个共同特点是 L→M 给予配键具有 π-对称性，这和被认为是内配位键的利用配位体轨道的 L←M 电子接受相互作用一样。π-络合物中的配位金属键通常具有 L←M p 电子接受部分，L→M 电子给予的贡献就象后面将要被讨论的各种配体一样，应具有 σ-对称性（单烯）或 σ-和 π-对称性（寡烯、烯炔配体、芳烃和芳香杂环）。

3.4.1. 烯烃络合物

过渡金属的烯烃络合物普遍存在。这些络合物在反应中遵从一个很重要的原则，即它必须由过渡金属有机化合物进行催化，如氢化反应、低聚反应、聚合反应、环化、羰基化、异构化和氧化反应。

共轭寡烯可形成非常稳定的化合物，在空间上有双键特殊分布的非共轭双烯也如此（螯合效应）。

(1) 制备方法

a. 取代反应 例如：

$$K_2[PtCl_4]+C_2H_4 \xrightarrow[6MPa]{\text{稀 HCl}} K[C_2H_4PtCl_3]\cdot H_2O+KCl$$

反应生成的这个络合物是在 1827 年由 Zeise 通过 $PtCl_4$ 在乙醇中沸腾而首先合成出来的[87]。另外还有热配位取代反应[88]、在低温下进行的光化学配位取代反应、金属诱导配位异构化[89]以及不饱和的配位络合物与烯烃配位体加成。

b. 金属盐＋烯烃＋还原剂[90] 如图 12 所示。

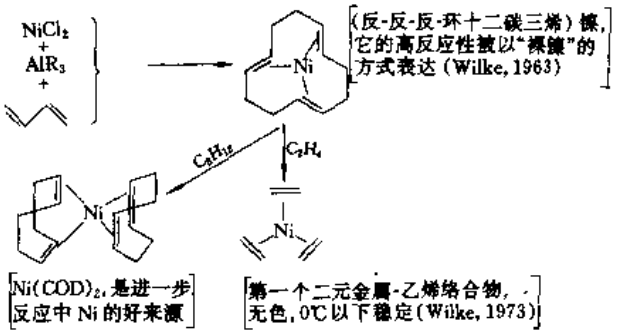


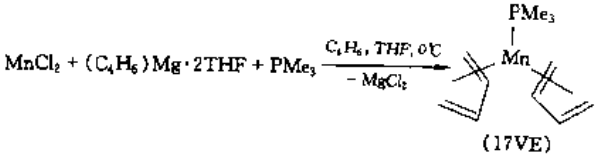
图 12 用金属盐、还原剂制备烯烃络合物

另外的例子还有：

$$PtCl_2(1,5\text{-COD})+C_8H_8Li_2+1,5\text{-COD} \xrightarrow{Et_2O}$$

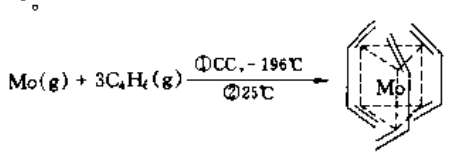
$$Pt(1,5\text{-COD})_2 \xrightarrow{C_2H_4} Pt(C_2H_4)_3$$

c. 通过丁二烯镁转移丁二烯[91] 例如：

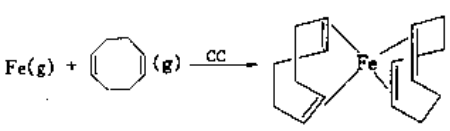


这一反应也可应用于其他过渡金属卤化物。

d. 金属-原子配位体气相共缩合(CC)　在共缩合法中(有时指金属蒸气合成)金属蒸气在冷的表面与气态的配位体或在低蒸气压下与配位体溶液缩合。当温度升至室温时金属络合物的形成与金属聚合竞争。对于许多基础金属有机物,共缩合技术通常是唯一的制备方法。这一方法的欠缺是通常产率低,且需要大量的冷却试剂[92,93]。

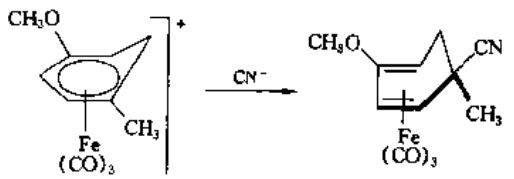


[三棱柱配位(Skell, 1974)]



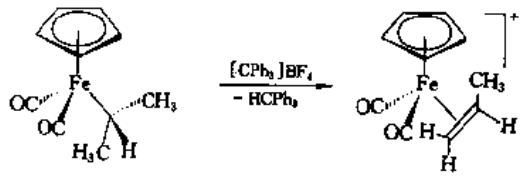
[-20℃以上分解,其他 Fe^0-络合物的起始原料(Timms, 1974)]

e. 烯烃络合物的转移　例如:



这种亲核加成常常是区域选择性的或者是立体选择性的,亲核试剂从反式进攻金属。

f. 从烷基络合物中分离氢化物　例如:



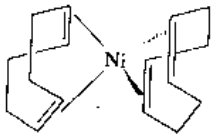
(2) 非共轭烯烃络合物的反应　烯烃的特性严重地影响了这些络合物的热力学稳定性。

a. 吸电子取代基使稳定性增加,给电子取代基则相反。

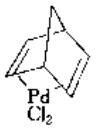
b. 在顺、反异构体都可能存在的条件下,较稳定的络合物是由顺式烯形成的。

c. 具有环张力的环烯烃如环丙烯、反式环辛烯和降冰片烃表现出惊人的稳定性。

d. 由于螯合效应的结果,在一特殊几何结构的碳环中孤立的烯处于环的一部分所形成的络合物表现出非常高的稳定性,例如



和



。

烯烃的氧化还原特性不容易概括,例如:

$$(C_5H_5)M(CO)_2(\text{烯烃}) \xrightarrow[(M=Mn,Re)]{H_2,25\,^\circ C} \text{不反应,}$$

但是$[C_2H_4PtCl_2]_2 \xrightarrow{H_2,25℃} 2Pt+4HCl+2C_2H_6$ 却能成立。

单烯络合物最特征的反应是配位体取代反应,许多情况下反应条件温和,并且提供了合成低热稳定性金属络合物的重要方法[94]。

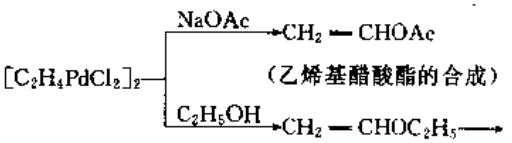
$$[(C_6H_{11})_3P]_2Ni(C_2H_4)+O_2 \longrightarrow [(C_6H_{11})_3P]_2Ni(O_2)+C_2H_4$$

(第一个 O_2-镍络合物,-5℃下稳定)

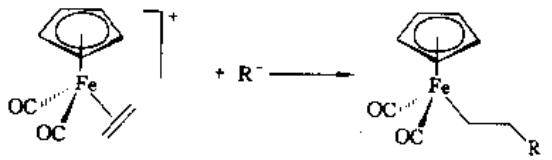
$$(Ph_3P)_2Pt(C_2H_4)+C_{60} \xrightarrow{\text{甲苯}} (Ph_3P)_2Pt(\eta\text{-}C_{60})+C_2H_4$$

C_{60}被称为笼状结构的富勒烯,是英式足球形状的碳的一个新的同素异形体。C_{60}中的碳-碳双键是非常缺电子的烯烃[95]。

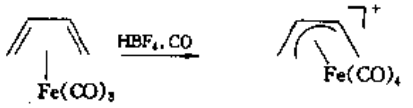
一些金属-乙烯络合物与亲核试剂的反应特性也可用于合成中。用二(乙烯氯化钯)对这一反应进行了许多研究,例如:



$[CpFe(CO)_2(\text{烯烃})]^+$类型的络合物与各种亲核试剂反应发生金属-配位体键的 π-σ-重排,生成稳定的中性烷烃金属[96]。



(3) 双烯和寡烯络合物的反应　与代表性的自由乙烯相比,金属配位的双烯和寡烯不十分活泼。它们既不能被催化氢化,也不能发生 Diels-Alder 反应。虽然它们对氧化反应稳定,但它们能与亲电试剂如强酸反应。如果向配位的碳而不是金属提供一个质子,价电子层会被一个有两个额外电子的配位体如一氧化碳所填充。



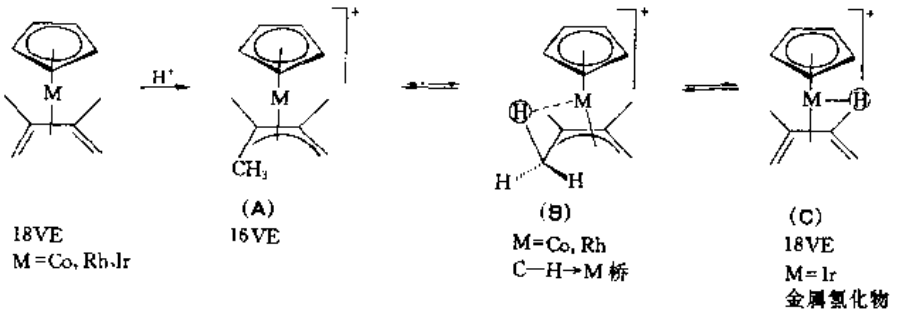
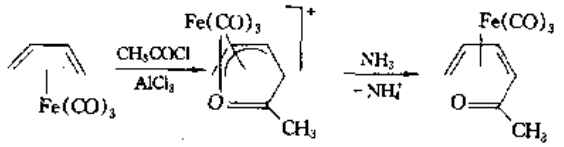


图 13 双烯络合物阳离子的动态平衡

另一种补偿金属上缺电子的方法是形成一个C—H→M桥。质子化的双烯络合物（类型A）存在于具有类型B和C的一个动态平衡中。在低温下，当M=Co、Rh，类型B占优势；当M=Ir，类型C占优势[97]。见图13。与Rh络合物同类的C_5Me_5络合物是一个可变的分子。

(双烯)$Fe(CO)_3$络合物的Friedel-Crafts酰基化反应也是通过对一个配位体的末端碳原子的亲电进攻开始的[98]。



除了亲电加成外，对于配位烯烃的亲核加成的重要性也在增加。在-78℃，烷基锂进攻(异戊二烯)$Fe(CO)_3$内部的未取代的碳原子。因为这一反应是动力学控制并且是可逆的，升至室温有利于形成热力学更稳定的烷基络合物。阴离子络合物只在溶液中稳定，因此它们的结构只能通过水溶液骤冷后的产物分析推断[99]。见图14。

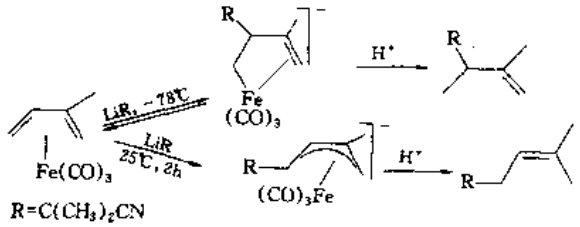


图 14 配位烯烃的亲核加成

虽然金属络合的寡烯会发生在某种意义上类似于自由烯烃的化合价异构化，但是有机化学的“Woodward-Hoffmann规则”不能适用于这些有机金属化合物，反应过程主要受各个有机金属碎片和配位优先权的影响。双环[6.1.0]壬三烯和它的金属络合物可作为例子说明，见图15。包含有环壬四烯配位体的铁和钴络合物，在未配位时稳定性较低，在σ-π共轭的中间体能够分离的络合物$CpCo(CO)_2$情况下，钴络合物优先插入环丙烷环中。当双环壬三烯与$Cr(CO)_3$部分络合时化合价异构化采取一个不同的过程。

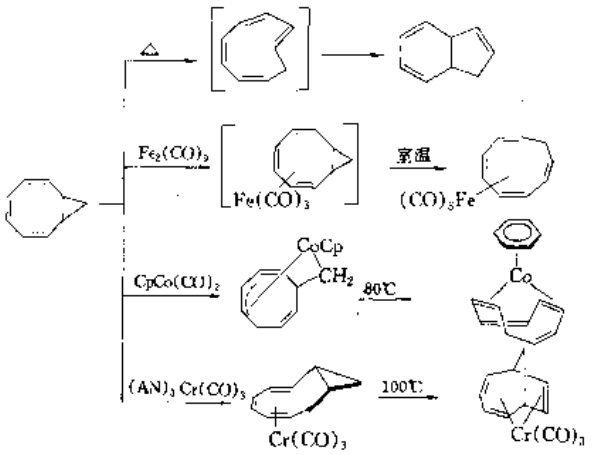


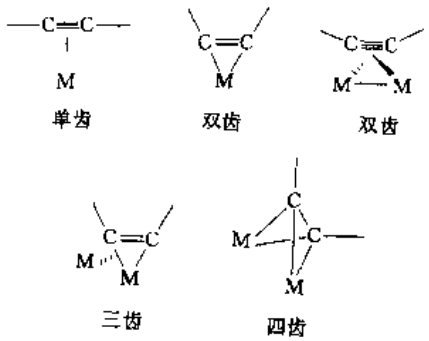
图 15 双环 [6.1.0] 壬三烯及其金属络合物的反应

3.4.2. 炔烃络合物

炔的有机金属化学的最重要的方面包括乙炔和金属羰基之间反应中发现的乙炔的环齐聚合作用和令人惊奇的产物变种。这主要是受下面的因素影响，

a. 炔配体可以像两个正交乙烯单体进行配位。

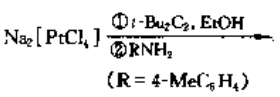
b. 炔配位可在形式上占据1个或2个（3个或4个）配位位置，齿配位的排布与所描述的键类型相联系。

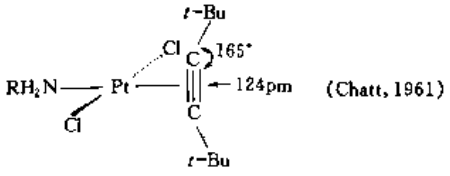


c. 炔配位体可以二聚或三聚的形式络合。

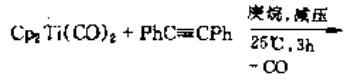
d. 炔的低聚也涉及羰基和/或金属原子的结合。

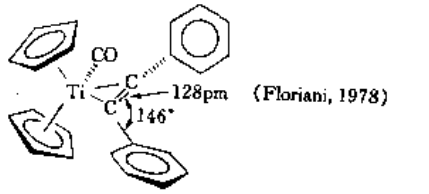
(1) 炔作为单齿或双齿配位体　如：



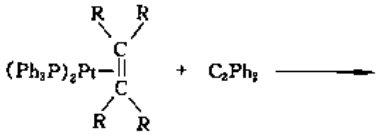


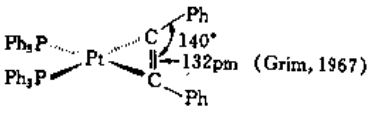
$\nu_{CC} = 2028cm^{-1}$





$\nu_{CC} = 1780cm^{-1}$

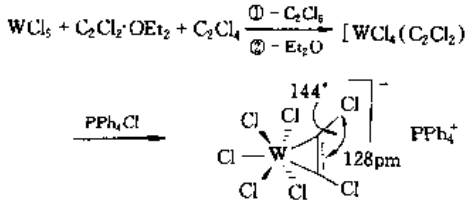




$\nu_{CC} = 1750cm^{-1}$

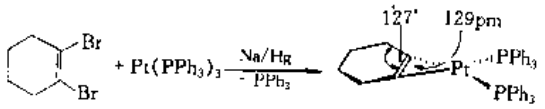
过渡金属与炔配位的 C—C 键长几乎覆盖了 $d(C{\equiv}C)_{free}=120pm$ 和 $d(C{=}C)_{free}=134pm$ 之间的整个区域。在这里值得注意的是 $d(CC)_{coord}$、CCR 键角和伸缩振动频 ν_{CC}（$\nu_{C\equiv C,free}=2190\sim2260cm^{-1}$，与取代基有关）之间的相关关系。事实上，由于炔形式上占有两个配位位置，似乎是可以恰当地将 $(PPh_3)_2Pt(Ph_2C_2)$ 描述为金属杂环丙烯。

像烯烃络合物一样，炔烃络合物的稳定性随 XC≡CX 中 X 的吸电子特性的增强而增强。因此，在未配位状态下具有高爆炸性的卤代乙炔可通过形成络合物而被稳定[100]。

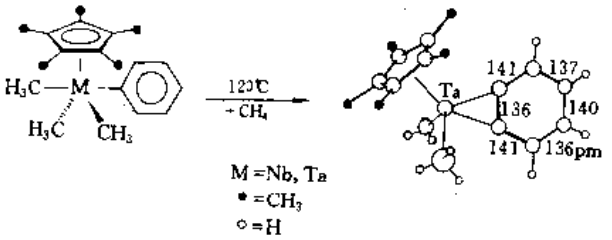


这个例子表明炔可与高氧化态下的过渡金属配位，这种络合物也会便于理解 WCl_6^- 催化炔的聚合[101]。

甚至在自由分子状态下不稳定的环己炔能在金属配位形式下得到。这种稳定性是由于炔烃在配位时发生了线性畸变而释放了环张力[102]。

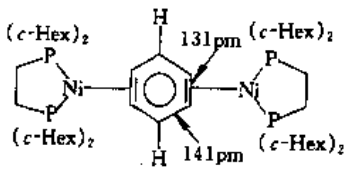


苯炔的配位也是如此，它在自由分子状态下也是不稳定的[103]。



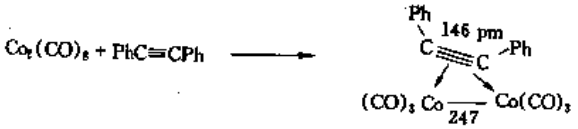
η^2-苯炔单元的芳香环表现出 C—C 键长的交替（D_{3h}对称）。两个配位碳原子之间的键长与其他两个短的 C—C 键相差无几。这个络合物作为芳炔 π-络合物或金属杂苯并环丙烯的系统阐述蕴涵了大量语义上的问题。

最近，即使是苯二炔（去四氢苯）也可通过与两个 Ni (0)中心配位而被稳定。这个独特的络合物(16)的结构参数表明 π 电子定域在配位的碳原子范围内[104]。



(16)

(2) 炔作为桥配位体　如：

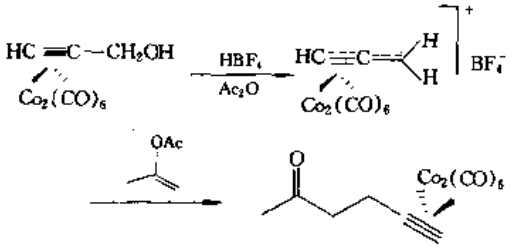




像乙炔络合物这样的化合物或类似于低核配合物的分类稍微灵活一点，它们也可被看作为金属-碳簇合物。

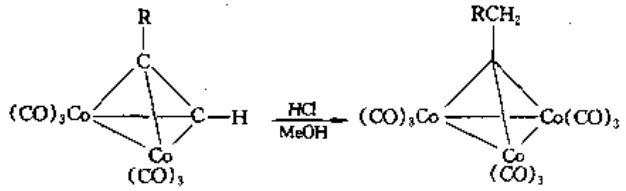
炔与 $Co_2(CO)_6$ 部分的配位相当大地减弱了 C≡C 叁键的反应活性、能够进行配位炔的官能团的选择反应。例如，炔丙醇被强酸变成金属配位的炔丙基离子，光谱数据表明正电荷分布于整个（炔）$Co_2(CO)_6$ 单元上。这种

络合物可用于同酮、烯醇乙酸酯和芳烃反应中的选择性亲电烷基化试剂[105]。

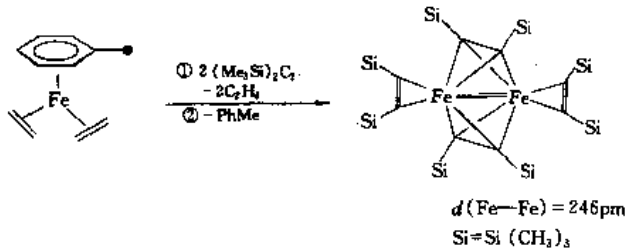


产物通过氧化解络作用可得到自由的炔。

钴簇(炔) $Co_2(CO)_6$ 的更进一步引起人们注意的反应是 μ_2-炔到 μ_3-亚烷基炔的转化。



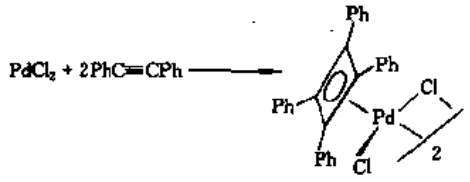
占据两个顶点的金属四面体簇构成二元铁炔络合物 $(Me_3SiC_2SiMe_3)_4Fe_2$ 的结构，这一络合物是由很容易经过金属-原子配位体的气相共缩合得到的(η^6-甲苯)二乙烯铁前体形成的[106]。



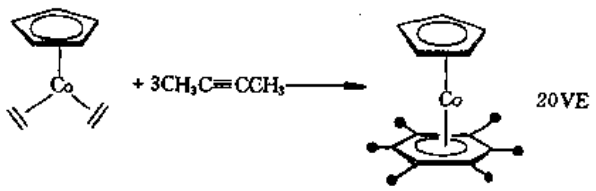
d(Fe—Fe) = 246pm

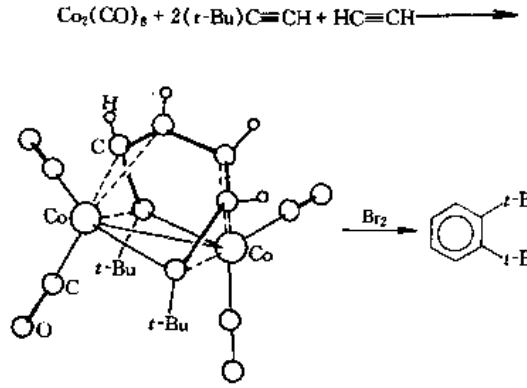
Si=Si $(CH_3)_3$

(3) 炔的低聚 与炔金属化合物的反应可导致有机配位体的二、三或四聚反应的发生，但不是在所有情况下都会形成一个可分离的金属络合物。炔与钯盐的反应除了生成炔络合物和苯络合物之外还生成环丁二烯络合物[107]。



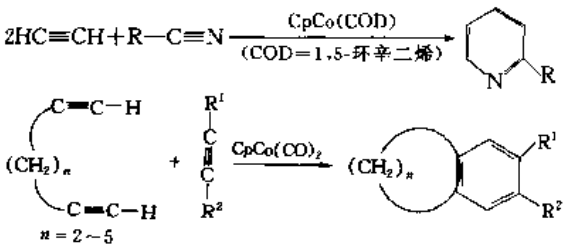
某一有机钴络合物也已证明适合于炔的环化三聚反应。在个别情况下芳烃络合物有可能分离[108]。





由炔三聚形成的有一个交叉配位体的双核络合物包含有 Co(d^7)中心，这一中心包含有对末端碳的 η^1-成键和内部烯丙基单元的 η^3-成键。羰基配位体和 Co—Co 键完成 18VE 层。通过 $Co_2(CO)_8$ 催化炔三聚反应第一次合成了有空间阻碍的六异丙基苯[109]。

较为重要的是 Yamazaki 发现的钴催化乙炔和腈的共三聚反应[110]。这一反应已被扩展为通用的合成吡啶[111]和合成碳环系统[112]的方法。



对于由乙炔环四聚反应形成环辛四烯衍生物最好的催化剂是不稳定的 Ni(Ⅰ)络合物，如 $Ni(acac)_2$ 或 $Ni(CN)_2$[113]。这一反应为工业合成环辛四烯奠定了基础。

环化低聚也可伴随着结合一个或多个 CO 分子，如图 16 所示。

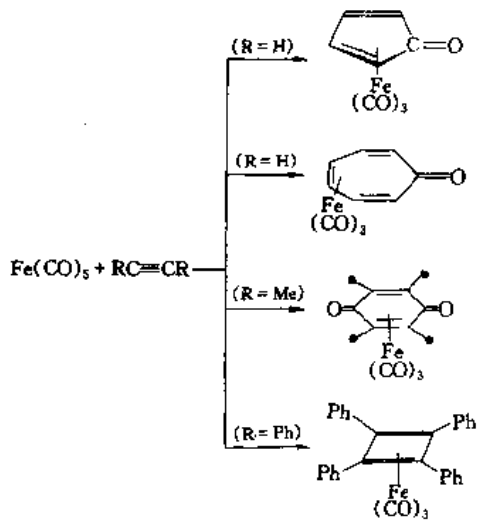
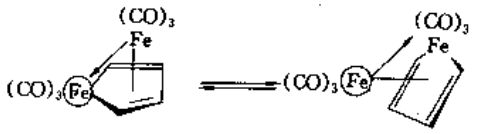


图 16 不同炔烃的环化低聚与 CO 的结合

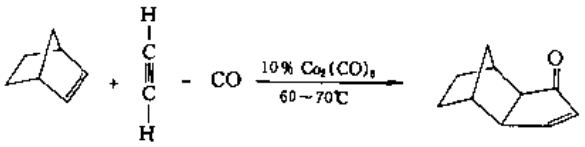
可能的产物之一是一个 $Fe(CO)_3$ 组成部分是 π 成键的二聚络合物，另一个变为金属杂环戊二烯的组成成分(亚铁)。

$$HC{\equiv}CH + Fe(CO)_5 \longrightarrow$$

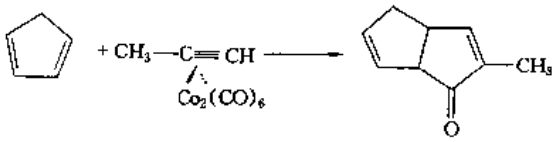


两个 $Fe(CO)_3$ 单元可能被金属-金属键(249pm)连接，并且根据标记实验表明容易发生分子内交换。这些环戊二烯基铁的手性衍生物会发生快速的热外消旋。

一个相关的环化反应是 Pauson-Khand 反应，这一反应是在 $Co_2(CO)_8$ 催化下由一个炔、一个烯和 CO 经过简单的一步合成取代的环戊烯酮[114]。

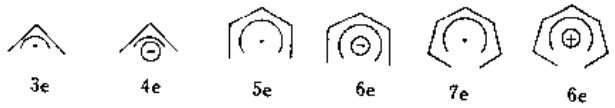


在许多情况下，这一反应首先分离出(炔)$Co_2(CO)_6$ 络合物，然后再与烯进行定量加成。Pauson-Khand 反应具有高的区域选择性和立体选择性。例如在上面的例子中专一地形成了外式产物，CO 基团通常紧邻着炔上体积较大的取代基。



3.4.3. 烯丙基络合物

具有奇数碳原子的不饱和碳氢化合物 C_nH_{n+2} 可以被看作具有奇数 π 电子的中性配位体或具有偶数价电子的阴离子或阳离子。



鉴于以 Li、K、Mg 盐形式存在的阴离子是稳定的和可表征的，中性基虽然对空气和水敏感，但具有高的反应性，在它们的过渡金属络合物中，烯丙基和烯基单元是异常惰性的，对热和水解稳定。在诸多二元烯基和寡烯络合物中只有二元烯丙基络合物是易变的，它们倾向于释放金属发生有机配位体的二聚并且成为均相催化环的重要中间体。至于考虑到成键和反应活性，烯基和寡烯络合物之间没有根本的区别。事实上，它们彼此的互变是它们的合成和反应活性最重要的特征之一。

Smidt 和 Hafner[115]首先合成了 η^3-烯丙基金属络合物并进行了准确描述，他们用氯化钯和烯丙醇反应生成 $[(C_3H_5)PdCl]_2$。从那时起，(η^3-烯丙基)M 结构在过渡金属有机络合物中显示很普遍，有时表现为较大配位体的一部分。

(1) 制备方法　生成 η^3-烯丙基金属络合物的途径是多样的，主要分为以下几种类型。

a. 烯丙基负离子取代 X^- (过渡金属盐和主族金属有机物的置换反应)

$$NiBr_2 + 2C_3H_5MgBr \xrightarrow[-10℃]{Et_2O} Ni(C_3H_5)_2$$

$$Co(acac)_3 + 3C_3H_5MgBr \longrightarrow Co(C_3H_5)_3 (>-55℃分解)$$

$$ZrCl_4 + 4C_3H_5MgCl \xrightarrow[-78℃]{Et_2O} Zr(C_3H_5)_4$$

$$4PdCl_2 + (C_3H_5)_4Sn \xrightarrow[-SnCl_4]{4PPh_3} 4(C_3H_5)PdCl(PPh_3)$$

这是合成二元烯丙基络合物的一般方法。前 3 个络合物对热非常不稳定，因此合成和分离必须在低温下进行[116]。

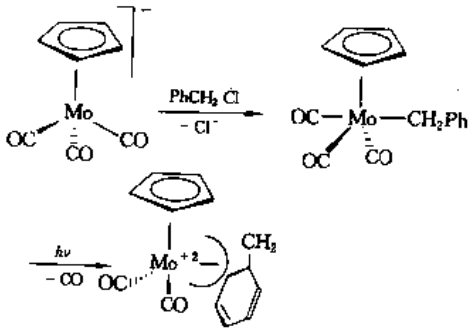
b. [σ-烯丙基(η^1)→π-烯丙基(η^3)]重排

(a) 羰基金属取代物＋烯丙基卤

$$Na[Mn^{-1}(CO)_5] + \text{烯丙基-Cl} \longrightarrow$$

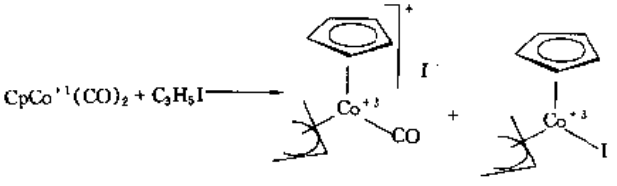
$$\eta^1\text{-烯丙基-}Mn^{+1}(CO)_5 \xrightarrow{-CO} \eta^3\text{-烯丙基-}Mn^{+1}(CO)_4$$

附带失去 CO 的 σ/π 重排可以被热(80℃)或光化学引发。

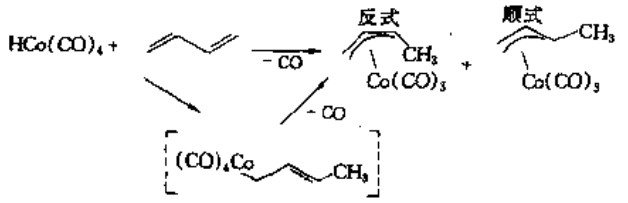


苄基负离子的烯丙基-π-络合物

另外的例子还有：



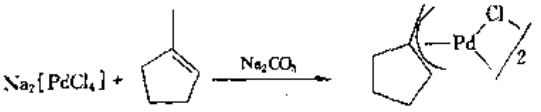
(b) 金属氢化物＋丁二烯



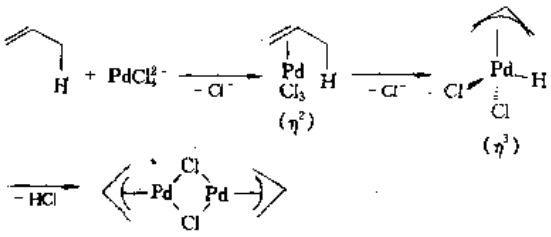
这个反应是由丁二烯的1,4-钴氢化开始。顺式络合物是一个较稳定的异构体。

c. [π-烯烃(η^2 或 η^4)→π-烯丙基(η^3)]转化

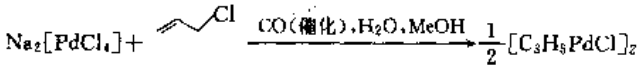
(a) 金属盐+烯烃+碱



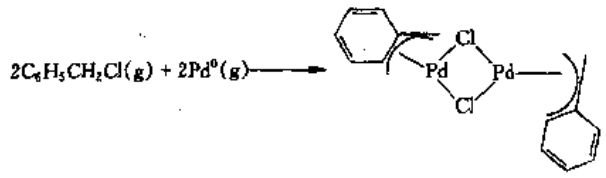
这一反应的机理是由 Trost 提出的[117]。



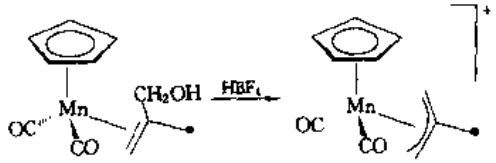
(b) 金属盐+烯丙基卤



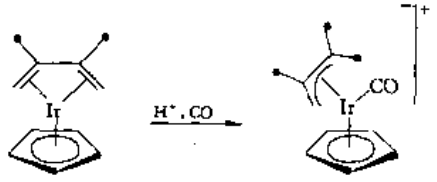
由烯丙基卤正式地形成 η^3-烯丙基络合物是一个歧化反应，它除了产生配位的烯丙基负离子之外还生成有机羰基物[118]，加入其他还原剂（如 CO，$SnCl_2$）可使反应加速。当一个反应由 Pd^0 起始时，这个方法变得不必要[119]。



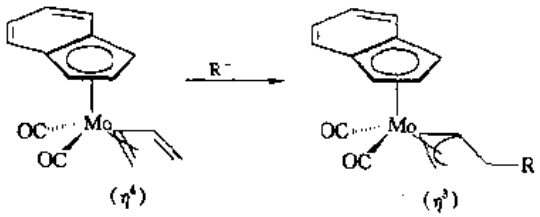
(c) η^2-烯丙醇→η^3-烯丙基转化



(d) 对烯烃络合物的亲电或亲核加成

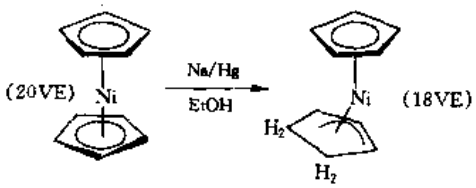


配位不饱和的16价电子络合物接受1分子路易斯碱发生质子化。

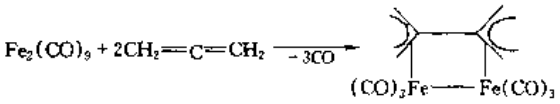


d. 其他类型

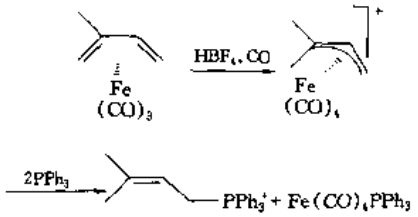
(a) 带有过剩电子的络合物的加氢反应



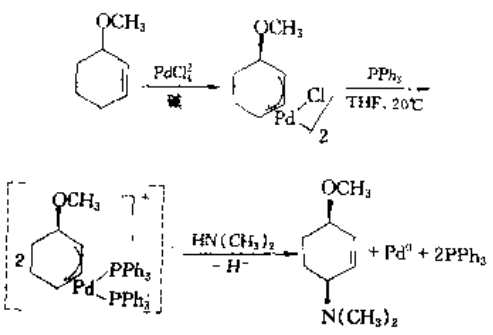
(b) 丙二烯的二聚



(2) 化学反应　除了烯丙基络合物在均相催化中作为中间体的重要性之外（例如寡聚反应），在有机合成中它们作为选择性亲电底物的重要性正在增加。因此，在CO存在下由(η^4-二烯)$Fe(CO)_3$质子化很容易得到具有高的亲电性的[(烯丙基)$Fe(CO)_4$]$^+$正离子。它们的末端碳原子被各种亲核试剂进攻生成很容易分解释放出各个烯烃的不稳定的(η^2-烯)$Fe(CO)_4$[120]。



在二聚络合物[(烯丙基)$PdCl]_2$的情况下，这一反应通常需要磷烷或亲核溶剂存在，因为只有形成的烯丙基络合物阳离子作为中间体，才能与其他亲核试剂进行充分的亲电反应。



亲核进攻总是发生在反面方向，也即配位体的非络合一边。

由于经济上的原因，Pd 络合物很少被用于大量的聚合。人们通常选择 Pd^0 催化反应，η^3-烯丙基络合物作为中间体扮演着重要角色[121]。对烯丙基乙酸酯的亲核取代反应可作为一个例子，如图 17 所示。

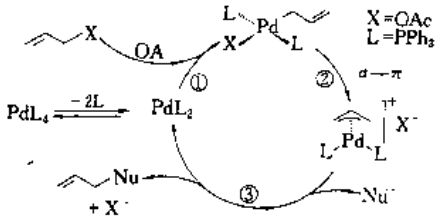
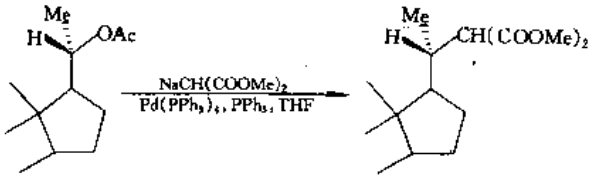


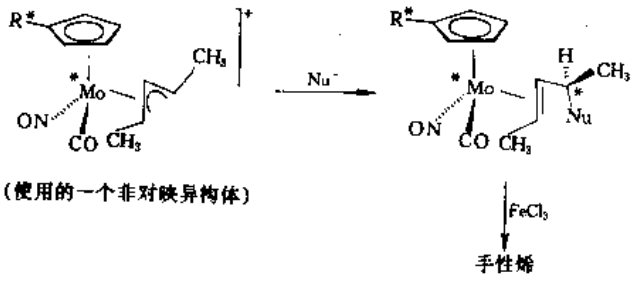
图 17　乙酸烯丙基酯的亲核取代反应

Pd^0 催化烯丙基取代反应通过保留 α-烯丙基碳原子构型而立体专一地进行[122]。

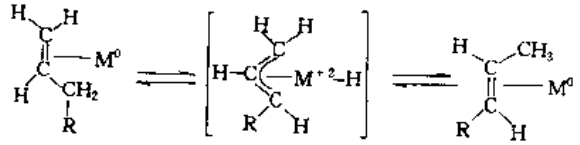


这是由于乙酰基由反式离开与钯结合并且新的亲核试剂又从反方向进入。

在手性烯丙基络合物中，甚至对称的烯丙基配位体的末端碳原子是不等价的。亲核试剂对这些中心之一的选择性进攻和随后的氧化解络能够得到高对映异构统一纯度的手性烯[123]：



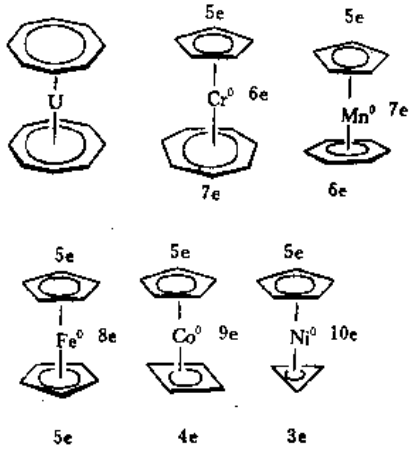
烯烃异构化反应被过渡金属催化，可能也经过烯丙基络合物中间体而进行。通过金属插入到与配位烯相邻的 CH_2 基团形成一个烯丙基氢络合物，它然后再重排得到异构化的烯烃络合物。



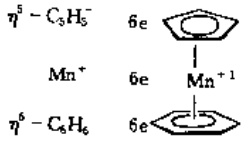
3.4.4.　π 键环状 C_nH_n 络合物

已知环状共轭配位体以 $C_nH_n^{+,0,-}$5 种化合物类型存在。

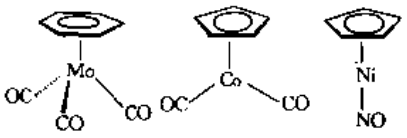
（1）夹层络合物　例如：



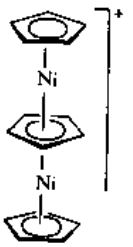
上列中心原子为 0 价氧化态的一系列化合物都是 18VE 络合物，它们都已被合成。但是，18VE 规则不适用于镧系和锕系夹层络合物。另一种排布方法是将配体电荷按其最稳定的非配位状态下的同等电荷计算，而金属的形式氧化态按电荷平衡推导。例如：



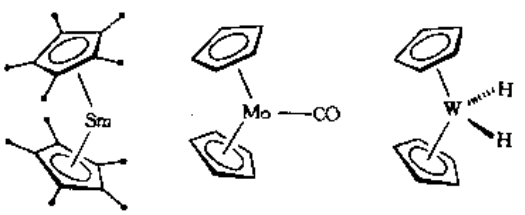
（2）半夹层络合物　如：



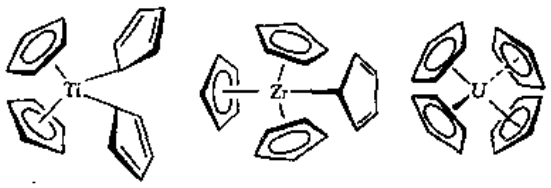
（3）多层夹层络合物　如：



（4）具有倾斜夹层结构的络合物　如：



(5) 具有两个以上 C_nH_n 配位体的络合物 如：

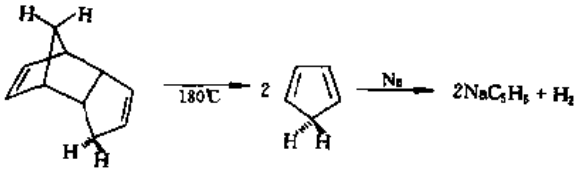


4个 η^5-Cp 配位体只能被锕系金属容纳，这是由于空间大小、5*f* 轨道的效力和锕系金属共价键状态的缘故。

3.4.4.1. C_5H_5 配体 C_5H_5 配位体络合物分为二元环戊二烯基过渡金属络合物、环戊二烯基羰基金属、环戊二烯基金属亚硝基、环戊二烯基金属氢化物和环戊二烯基金属卤化物等几种类型。下面重点介绍二元环戊二烯基过渡金属络合物。

(1) 制备方法

a. 金属盐＋环戊二烯基试剂 在逆 Diels-Alder 反应中二环戊二烯首先断裂得到 C_5H_6 单体。环戊二烯是一个弱酸，p*K*$_a$ 约为 15，它能被强碱或碱金属脱去质子。环戊二烯基钠是引入环戊二烯基配位体的最常用试剂。



$$MCl_2+2NaC_5H_5 \longrightarrow (C_5H_5)_2M$$

[M=V,Cr,Mn,Fe,Co;溶剂=THF,DME,NH_3(l)]

$$Ni(acac)_2+2C_5H_5MgBr \longrightarrow (C_5H_5)_2Ni+2(acac)MgBr$$

$$MCl_2+(C_5H_5)_2Mg \longrightarrow (C_5H_5)_2M+MgCl_2$$

NaC_5H_5 除了作为一个配位体源外，也可作为还原剂。

$$CrCl_3+3NaC_5H_5 \longrightarrow Cr(C_5H_5)_2+\frac{1}{2}C_{10}H_{10}+3NaCl$$

在许多情况下，用金属 (4*d*, 5*d*) 盐处理 NaC_5H_5 得不到 MCp_2 络合物，但可得到含有 σ-成键的环戊二烯基环的 Cp 金属卤化物或络合物。

$$TaCl_5 \xrightarrow{NaCp} (\eta^5\text{-}C_5H_5)_2TaCl_3 \xrightarrow{NaCp}$$

$$(\eta^5\text{-}C_5H_5)_2TaCl(\eta^1\text{-}C_5H_5)_2$$

$$ReCl_5 \xrightarrow{NaCp} (\eta^5\text{-}C_5H_5)_2ReH$$

b. 金属＋环戊二烯

$$M+C_5H_6 \longrightarrow MC_5H_5+\frac{1}{2}H_2 \quad (M=Li,Na,K)$$

$$M+2C_5H_6 \xrightarrow{500℃} (C_5H_5)_2M+H_2 \quad (M=Mg,Fe)$$

电正性较小的金属只在升高温度或共缩合方法中作为金属原子反应。

c. 金属盐＋环戊二烯

$$(Et_3P)Cu(t\text{-}BuO)+C_5H_6 \longrightarrow (\eta^5\text{-}C_5H_5)Cu(Et_3P)+t\text{-}BuOH$$

在这一步骤中，如果盐离子的碱性不足以使环戊二烯脱质子，则需要一个辅助碱。

$$Tl_2SO_4+2C_5H_6+2OH^- \xrightarrow{H_2O} 2TlC_5H_5+2H_2O+SO_4^{2-}$$

$$FeCl_2+2C_5H_6+2Et_2NH \longrightarrow (C_5H_5)_2Fe+2[Et_2NH_2]Cl$$

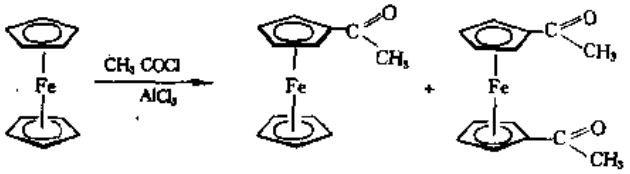
在另外情况中，需要一个还原剂：

$$RuCl_3(H_2O)_x+3C_5H_6+\frac{3}{2}Zn \xrightarrow{EtOH}$$

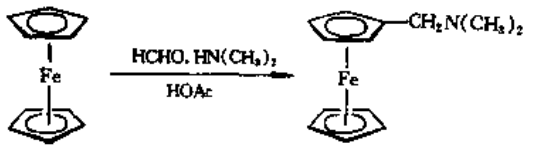
$$(C_5H_5)_2Ru+C_5H_6+\frac{3}{2}ZnCl_2$$

(2) 茂金属的化学反应 二茂铁中的环戊二烯环带有部分负电荷，这由下列性质中反映出来：$C_5H_5FeC_5H_4NH_2$ 是一个比苯胺强的碱；而 $C_5H_5FeC_5H_4COOH$ 是一个比苯甲酸弱的酸。二茂铁基团在这里扮演了一个电子给予体的角色。它的主要反应有：

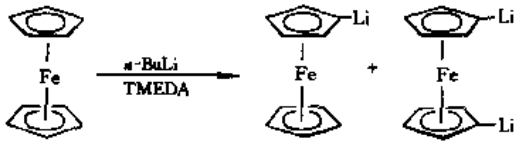
a. Friedel-Crafts 酰基化反应



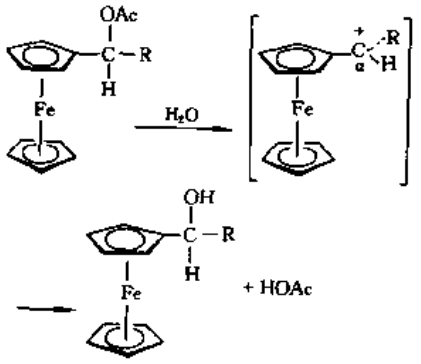
b. Mannich 氨甲基化反应

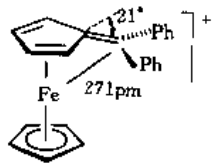


c. 金属取代反应



二茂铁展示出广阔的有机化学。α-二茂铁基卡宾离子特别稳定，甚至可与抗衡离子结合成盐而分离得到[124]。

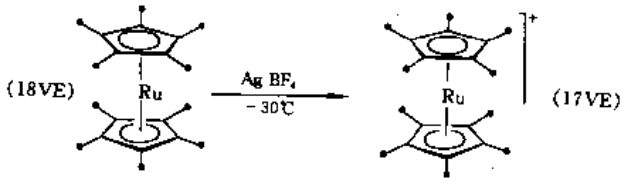




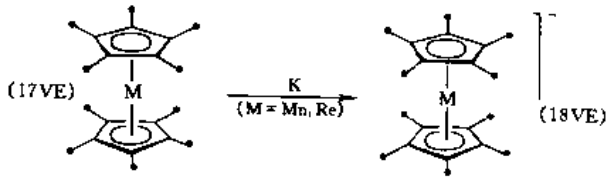
二茂铁可被电化学或许多化学氧化剂(如 HNO_3)所氧化。

$$(C_5H_5)_2Fe \underset{E=+0.31V,在(AN+LiClO_4)中对SCE}{\overset{-e}{\rightleftharpoons}} [(C_5H_5)_2Fe]^+$$
(18VE)　　(17VE)

二茂钌和二茂锇也可被氧化，但是相应的二茂金属离子单体不稳定，代之以发生二聚或歧化得到 MCp_2 和 $[MCp_2]^{2+}$。相反，全甲基化络合物 $(C_5Me_5)_2Ru$ 形成阳离子 $[(C_5Me_5)_2Ru]^+$，它在−30℃稳定[125]。



甲基取代对二茂金属稳定性产生的影响也在二茂锰和二茂铼的性质中显示出来。然而 $MnCp_2$ 不能被还原，而且 $ReCp_2$ 单体只有在低温模型中检测到。十甲基二茂锰和十甲基二茂铼形成稳定的 18VE 阴离子[126,127]。

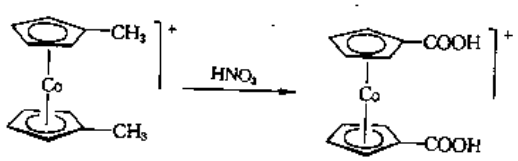


因此 $[(C_5Me_5)_2Ru]^+$，$[(C_5Me_5)_2Os]^+$ 和 $(C_5H_5)_2Re$ 是 4*d* 和 5*d* 周期中不服从 18VE 规则但能够定量分离的二茂金属的仅有的实际例子。

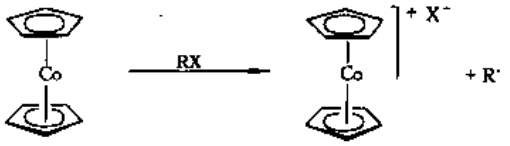
钴和镍的二茂金属和它们的同系物的化学受它们完成 18VE 构型趋势的影响。

$$(C_5H_5)_2Co \underset{E=-0.90V,对SCE}{\overset{-e}{\rightleftharpoons}} [(C_5H_5)_2Co]^+$$
(19VE)　　(18VE)

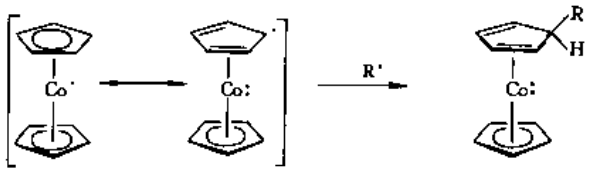
二茂钴离子盐对进一步的氧化相当稳定。在强氧化剂作用下，二甲基二茂钴阳离子不断裂 Co—Cp 键而生成二羧酸。



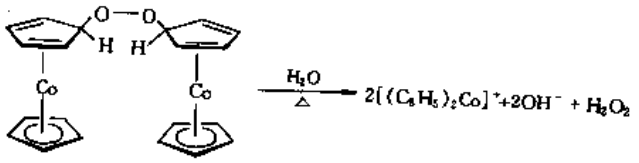
与卤代烃反应，二茂钴成为一个还原剂。



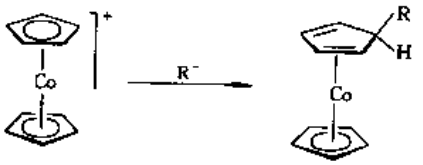
有机基团向二茂钴加成，从而 η^5-环戊二烯基配位体转化为 η^4-环戊二烯，同时伴随着 19VE 构型向 18VE 构型的变化。



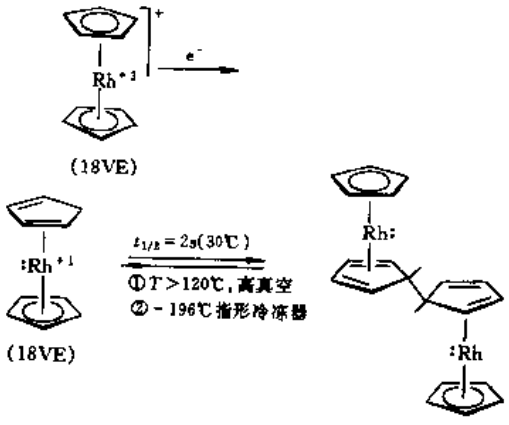
双自由基 O_2 也与二茂钴加成，得到的双(二茂钴基)过氧化物受热极易分解，只能在低温条件下分离。



对二茂钴离子的亲核加成由外方向进行。



18VE 的 $[RhCp_2]^+$ 和 $[IrCp_2]^+$ 与 $[CoCp_2]^+$ 一样非常稳定，这与只能在基体分离中观测到的中性 $RhCp_2$ 和 $IrCp_2$ 单体相反。在室温下，它们迅速二聚。ESR 测定和 EHMO 计算表明这些络合物中的非成对电子主要位于 C_5H_5 环上。



二茂镍是唯一的具有20个价电子的二茂金属。它是顺磁性的，并且很容易被氧化成有低稳定性的二茂镍离子。在低温和极纯的溶剂中可观察到再减去一个电子发生进一步的氧化[128]。

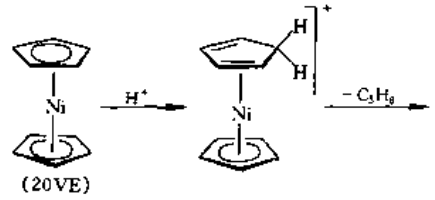
$$[(C_5H_5)_2N:]^- \underset{-60℃}{\overset{-e}{\underset{-1.6V}{\rightleftharpoons}}} (C_5H_5)_2Ni \overset{-e}{\underset{0.1V}{\rightleftharpoons}}$$

(21VE) (20VE)

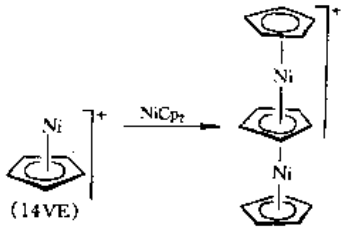
$$[(C_5H_5)_2Ni]^- \overset{-e}{\underset{0.74V}{\rightleftharpoons}} [(C_5H_5)_2Ni]^{2+}$$

(19VE) (18VE)

非常意外的是在丙醛中用 HBF_4 处理二茂镍，形成多层夹层络合物的典型[129]。

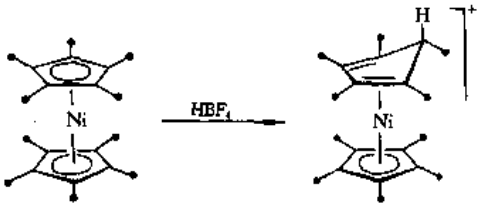


(20VE)



(14VE) (34VE)

尽管以前曾合成了许多含大环或杂环的多层夹心络合物，$[(C_5H_5)_3Ni_2]^+$ 正离子（三层夹心）仍是具有非取代环戊二烯基环的类型的唯一络合物，中间体只有在特殊条件下才能检测。十甲基二茂镍在质子化中，反应停在第一步。



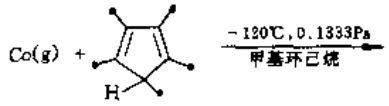
配位体 $C_5Me_5^-$（Cp^*）与第8族金属形成三层络合物[130]。

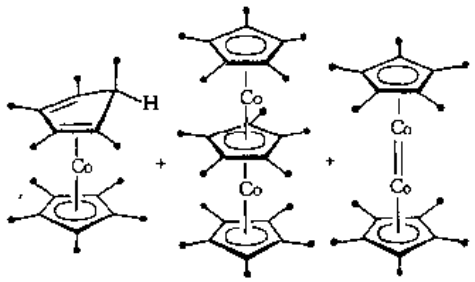
$$Ru(C_5Me_5)_2 + [(C_5Me_5)Ru(AN)_3]^+PF_6^- \longrightarrow [(C_5Me_5)_3Ru_2]^+PF_6^-$$

(30VE)

上述两个三层络合物对于具有34个和30个价电子的两个系列是具有代表性的，按MO计算它们应表现出特殊的稳定性[131]。

不管怎样，最近通过金属蒸气技术合成了具有33个价电子的顺磁性钴三层夹心物[132]。





(33VE)

特别有趣的是 $Cp^*Co{=}CoCp^*$ 分子具有一个无支撑的 Co═Co 双键。对于 Cp^*Ni，它的二聚被正电荷阻碍。另一具有31～33个价电子的三层络合物的例子将在后文描述，价电子数少于“幻数”的例子也在后文描述。

(3) 茂金属催化剂　夹心结构的 $(C_5H_5)_2TiCl_2$ 具有 Ziegler-Natta 催化剂的性能是很早就知道的[133]。它能催化烯烃的聚合，并且比三氯化钛稳定，具有在溶剂中的高溶解度，开创了可溶性 Ziegler-Natta 催化剂的先例。

1984年，John A. Ewen 首次报道用手性的均相催化剂催化聚合丙烯得到部分全同立构的聚丙烯[134]。旋即由 Kaminsky 和 Brintzinger 用手性的桥联茚基锆配合物和甲基铝氧烷获得高度全同立构的聚丙烯，该聚合物的分子量分布也较窄。不久，通过改变过渡金属配合物的配体结构来控制聚丙烯及其他 α-烯烃的立体规整性的工作被大量报道[135]。H. H. Brintzinger[136] 等用 $[Me_2Si(Cp\{2\text{-}Me,4\text{-}R\})_2ZrCl_2]$/MAO（甲基铝氧烷）的复合物来研究聚合活性（R═*i*-Pr>*t*-Bu）及其聚合物的立体规整性（R═*i*-Pr<*t*-Bu），这个顺序被认为是空间因素的作用。相似的结果由 S. Collins[137] 等人用 $[rac\text{-}C_2H_4(Cp\{3\text{-}R\})_2ZrCl_2]$/MAO（R═Me，*i*-Pr，*t*-Bu）作为聚合催化剂获得，当桥联环戊二烯基上的取代基增大时，聚合活性降低，而等规度则增加。一系列的 $[Me_2Si(CpR_n)_2MCl_2]$/MAO 复合物用于催化，n 的不同、取代基的位置和类型变化对聚合活性和聚合物的等规度都有很大的影响，但规律性的变化没有发现[138,139]。

近年，有人合成了若干桥链上含手性碳的不对称的桥联锆（或铪）配合物（见图18），用来研究催化丙烯的聚合反应[140]。

以上的大量研究主要着重于提高催化产物的立体规整性，但这类桥联配合物催化丙烯聚合得到的聚合物分子量偏低，因而仅停留在理论研究。一个有重要突破的催化剂是取代茚基的硅桥联锆的配合物[141]。在催化剂的硅

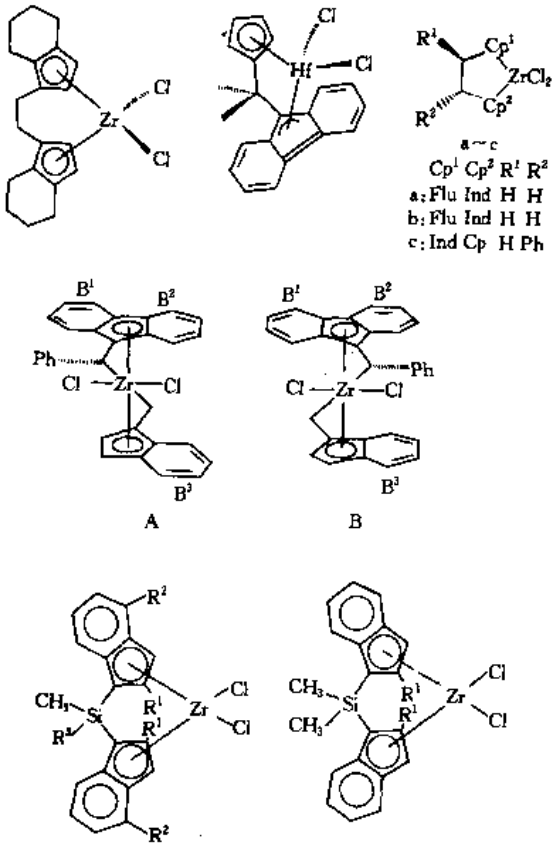


图 18　某些用于研究催化丙烯聚合的锆（或铪）配合物

桥链附近引入的甲基（R^1=Me，R^2=H）和非取代的催化剂相比，其聚合物分子量大大提高，超过了 10^5。R^1 这个位置上更大位阻的基团（R^1=Et）没有提高聚合物的性能。相反，在苯并环上的取代基（R^2=*i*-Pr）对分子量有相当程度的提高。这类含取代基的催化剂的活性和非取代的配体相比也有很大的提高，因而有望在工业生产中得到应用。

3.4.4.2.　C_6H_6 配体　中性芳烃对金属的配位已在主族金属有机化合物中进行了讨论。可是，对于主族金属元素来说，金属芳烃配位只是一个弱的相互作用，这仅限于固体状态。过渡元素形成了包含（η^6-芳烃）-金属部分的大量化合物的基础。早在 1919 年，F. Hein 在乙醚中用 PhMgBr 处理 $CrCl_3$ 而得到苯基铬化合物[142]，虽然那时没有认识到这个化合物是双（η^6-芳烃）铬（I）阳离子。第一个双（芳烃）金属络合物的合理合成是 1955 年由 E. O. Fischer 和 W. Hafner 开发的[143]。

C_6H_6 配体络合物有双（芳烃）金属络合物、芳烃羰基金属、其他普通类型（η^6-ArH）ML_n 络合物和苯环戊二烯基金属络合物等几种类型。下面重点介绍双（芳烃）金属络合物。

（1）制备方法

a. Fischer-Hafner 合成　适用于 V，Cr，Fe，Co，Ni，Mo，Tc，Ru，Rh，W，Re，Os，Ir。例如：

$$3CrCl_3+2Al+6ArH \xrightarrow[②H_2O]{①AlCl_3} 3[(ArH)_2Cr]^+ + 2Al^{3-}$$

$$\downarrow Na_2S_2O_4,\ KOH$$

$$(\eta^6\text{-}ArH)_2Cr$$

这个反应的限制条件是：芳烃必须对 $AlCl_3$ 呈惰性，有烷基取代的芳烃易被 $AlCl_3$ 异构化；也不能使用有孤对电子的取代芳香配位体如卤代苯、二甲基苯胺或苯酚，因为它们与 $AlCl_3$ 形成 Lewis 加成物。

b. 炔烃的环三聚　双（芳烃）金属络合物的这种合成途径重要性较小。

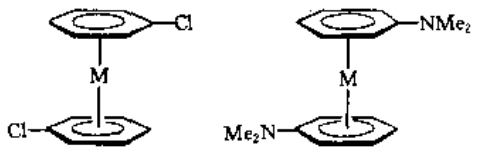
$$(C_6H_5)_3Cr(THF)_3 + H_3CC{\equiv}CCH_3 \xrightarrow[②H_2O,O_2]{①THF,\ 20℃}$$

c. 配位体交换（见化学反应）

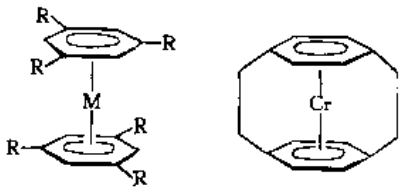
d. 金属原子配位体蒸气共缩合　例如：

$$Ti(g) + 2C_6H_6(g) \xrightarrow[②25℃]{①CC,\ -196℃}$$

至今，下列简单的双（η^6-芳烃）金属络合物只能通过共缩合技术的方法制备。



M=Cr, Mo(Skell, 1974)



R=H,　M=Ti, Nb(Green, 1973; 1978)
R=*t*-Bu,　M=Ti, Zr, Hf, Y, Gd(Cloke, 1987)

（2）化学反应

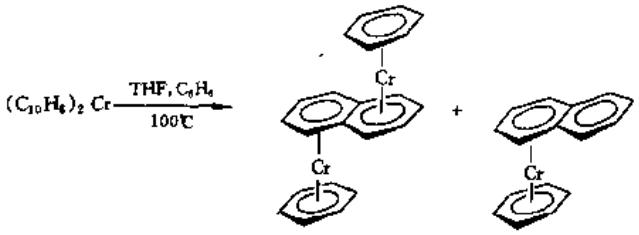
a. 氧化　具有烃配位体的所有的中性双（苯）金属是对空气敏感的。当用吸电子基团取代环上的氢原子时，这种氧化的敏感性降低。例如 L（η^6-$C_6H_5Cl)_2Cr$ 是对空

气稳定的。

b. 配位体交换 双（苯）铬（0）是动力学惰性的，只有在路易斯酸（如 $AlCl_3$）存在下才会发生环交换。但是这个反应不适于合成其他衍生物（对于 Fischer-Hafner合成的局限性比较）。相反，缩合芳烃的二元络合物是不稳定的。例如：

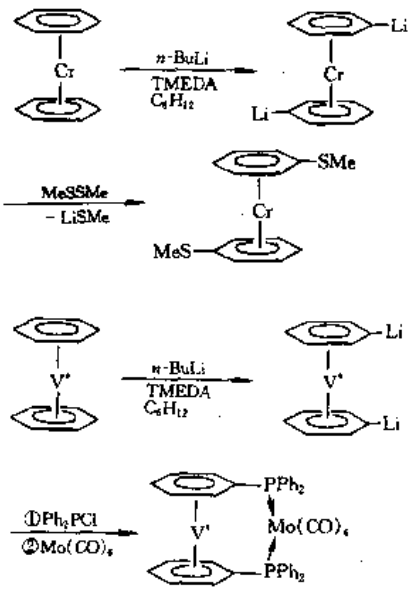
$$(\eta^6\text{-}C_{10}H_8)_2Cr + 3bipy \xrightarrow{25\,^\circ C} (bipy)_3Cr + 2C_{10}H_8$$

$(C_{10}H_8)_2Cr$ 的不稳定性使得合成混合苯-萘双核络合物变为可能[144]。



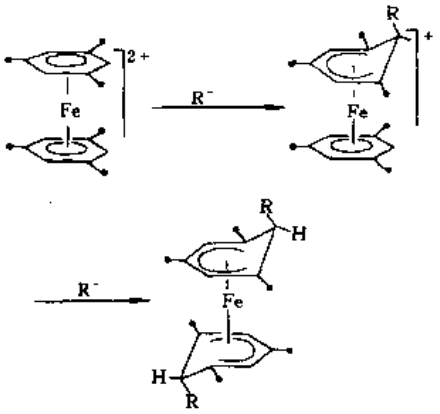
c. 亲电芳香取代 与二茂铁相反，这个反应对于双（苯）铬不适用，因为由 Cr（0）到 Cr（Ⅰ）的亲电氧化进攻得到阳离子 $[(C_6H_6)_2Cr]^+$，它不发生外部的亲电取代。

d. 金属取代 氢-金属交换通过异戊基钠或在 *N*,*N*,*N*′,*N*′-四甲基乙二胺（TMEDA）存在下的丁基锂来实现。π键苯较自由的苯金属取代快，因为苯的动力学酸性在与铬配位时增加。这一反应为制备取代的双（苯）金属络合物铺平了道路。例如：

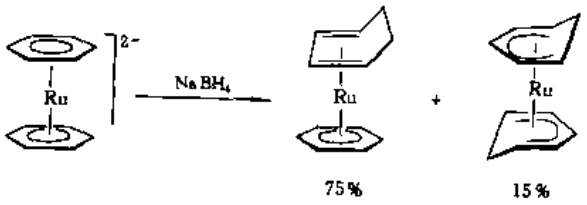


π键配位的 PPh_3 钛络合物可以起到顺磁双齿配体的作用。

e. 亲核加成 双（苯）金属络合物阳离子通过环加成很容易与亲核试剂反应。



R^- 对铁络合物二级加成遵循 DGM 规则。另一方面，钌络合物类似物发生同环二级加成，得到两个产物。



这个差异是热力学控制的结果，较贵的金属钌易形成 M^0 氧化态（DGM 规则只能应用于动力学控制的反应）。

3.5. 金属-金属键和过渡金属原子簇

配位化学的先驱 A. Werner（1866～1919）最早研究了低（少）核金属配合物[145,146]。这些低核配合物（图19）的性质与单核类似，区别并不大。低核数是通过桥配体及形成金属-金属键而实现的。当今配合物化学中，金属-金属键起了至关重要的作用，对金属原子簇合物的形成很重要。

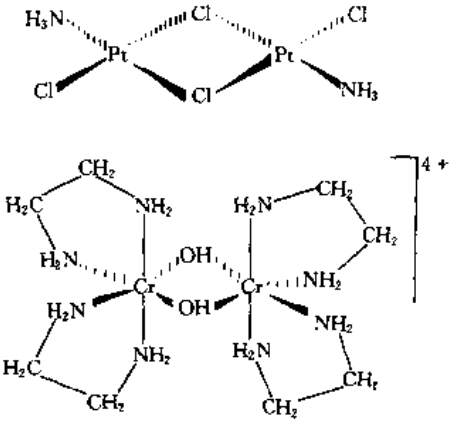
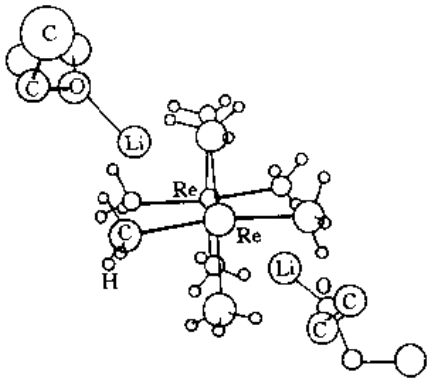


图19 经典的 Werner 配合物

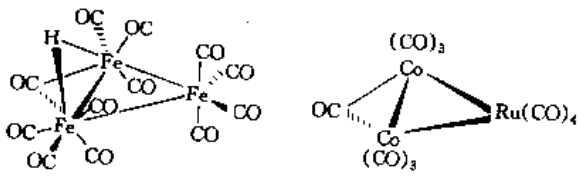
3.5.1. 簇合物类型

（1）双核簇合物 例如用 Re_2Cl_{10} 和 $LiCH_3$ 在 Et_2O

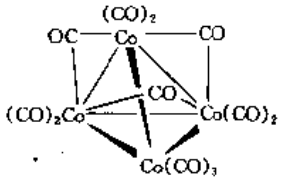
中反应得到的 $Li_2[Re_2(CH_3)_8]\cdot 2(C_2H_5)_2O$，红色，对空气和水汽敏感，常温下稳定，$d$ (Re≡Re) =218pm。对比金属 Re 的 d(Re--Re)=274pm。



(2) 三核簇合物　例如从 $Fe_3(CO)_{12}$通过 Hieber 碱反应得到的$[HFe_3(CO)_{11}]^-$及从 $Ru_3(CO)_{12}$和$Co_2(CO)_8$中得到的 $RuCo_2(CO)_{11}$。



(3) 四核簇合物　例如从 $Co_2(CO)_8$ 脱 CO 得到的 $Co_4(CO)_{12}$。



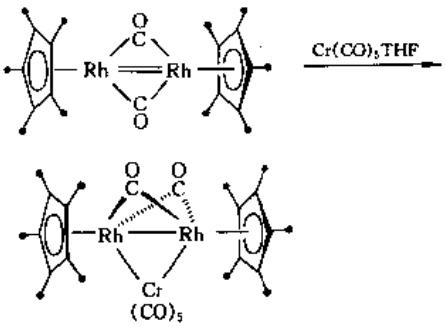
(4) 高核簇合物　指含 5 个和 5 个以上金属原子的簇合物。

3.5.2. 系统合成簇合物的方法

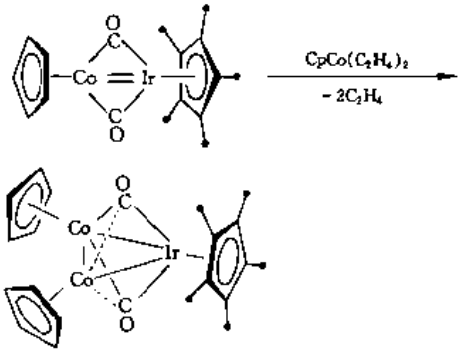
与 C--C 键的形成不同，簇合物的合成方法还没有达到为具有深远影响的一般规则所保证的阶段。许多新的簇合物分子的存在只是由于科学家新奇的发现，为其形成写出方程式颇费周折。在尝试合成簇合物时，人们的思想已从簇合物碎片中不同前线轨道的特征转变成合成反应的步骤。由于金属原子簇合物的化学结构千变万化，有机化学所能提供的模型是有限的。仅粗略地叙述几个较有希望的方法。

(1) 起始于 M—M 和 M═C 多重键的簇合物堆积

a. 类卡宾物对 M═M 的加成[147]　例如：

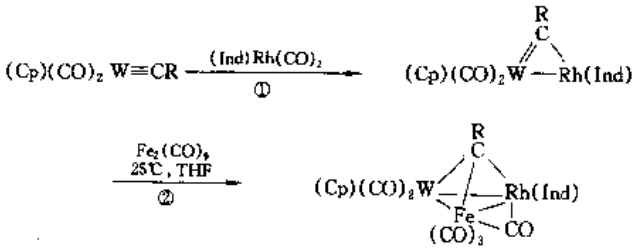


由于 $Cr(CO)_5$ ←○→CH_2 的等瓣连接，这类反应与由乙烯和甲基卡宾形成环丙烷对应。



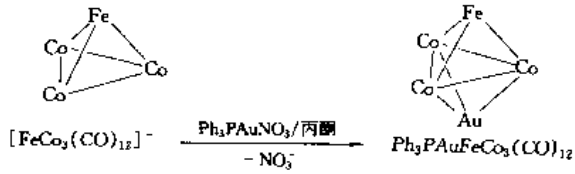
两个 CO 形成不对称桥[148]。

b. 类卡宾物对 M≡C 和 M═C 的加成 (Stone, 1982)[149]　例如：



(2) 簇合物扩展

a. 碎片 Ph_3PAu 的加入[150]　H 和 Ph_3PAu 组分在羰基金属化合物中可相互取代，文献中给出了 $(CO)_4CoH$、$(CO)_4CoAuPPh_3$ 和 $(CO)_4FeH_2$、$(CO)_4Fe(AuPPh_3)_2$这两对组分的相互取代。这一发现导致产生了一种由羰基金属化合物和 Ph_3PAu^+合成过渡金属原子簇合物的一般合成法。这一步骤用途广泛。

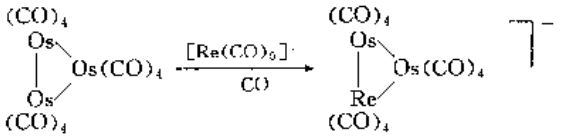


b. 羰基金属化合物对 $M_3(CO)_{12}$的加成[151]　通过

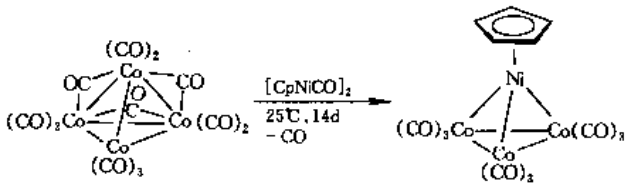
这一方法，三角形的 48 价电子簇合物可转变成包含连接 Fe、Ru、Os 和 Co 的多种四面体 60 价电子的簇合物。这个方法在一般情况下很少运用。产物组成对反应温度和放置时间很敏感。

c. 主族元素的簇合物扩展　见参考文献[152]。

(3) 利用等瓣碎片进行金属交换　例如：



d^8-ML_4: $Re(CO)_4^-$ ⟷ $Os(CO)_4$ (Mays, 1972)



d^9-ML_3: CpNi ⟷ $Co(CO)_3$ (Vahrenkamp, 1982)

与簇合物初始合成阶段的热解过程相比，这些反应在温和条件下进行，因此更专一。在以上列举的例子中，羰基金属化合物$[Re(CO)_5]^-$的亲核性以及 17 价电子组分 CpNi(CO)（与其二聚体共平衡）的反应活性起决定性作用。这种金属交换的机理研究仍在起步阶段。在设计的簇合物分裂-重组、消除-加成和加成-消除 3 个步骤中，第三步现已与实验事实很好地吻合。

(4) 高核簇合物的合成　合成高核簇合物的一个途径是通过热引发的聚集反应。

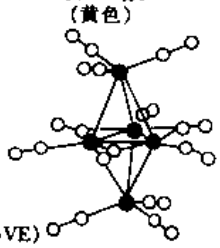
$$Os_3(CO)_{12} \xrightarrow[\text{耐压管}]{\triangle} Os_5(CO)_{16}+Os_6(CO)_{18}+Os_7(CO)_{21}+Os_8(CO)_{23}$$

配体球的转变可通过 Hieber 碱反应实现。

$$Os_5(CO)_{16} \xrightarrow[-CO_2]{OH^-} [Os_5(CO)_{15}]^{2-} \xrightarrow{H^+} [Os_5(CO)_{15}H]^- \xrightarrow{H^+} Os_5(CO)_{15}H_2$$

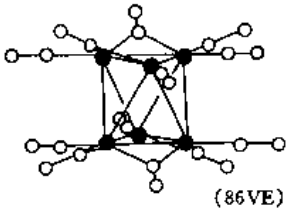
另一合成方法是单核前体的还原堆集。

$$Ni(CO)_4 \xrightarrow{Na,\ THF} [Ni_5(CO)_{12}]^{2-}$$
(黄色)



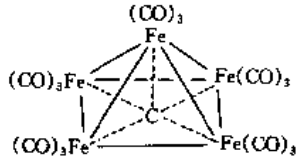
(76VE)

$$Ni(CO)_4 \longrightarrow [Ni_6(CO)_{12}]^{2-} + 4CO \quad \text{(Chini, 1976)}$$
(红色)



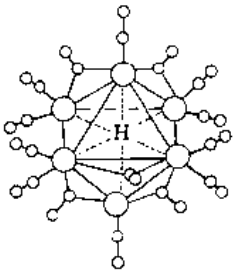
(86VE)

中等大小簇合物中心的空间方向适合，允许 B、C、N 等低周期主族元素进入，这些嵌入的原子增加了簇合物的稳定性。注意此时 C，N 和 H 具有非常规的配位数。例如 $Fe_5(CO)_{15}C$（74VE，方棱锥形）。



就金属氢化物的氢的成键机制而论，氢嵌入的簇合物的合成和结构特征也是相关的。

$$Co_2(CO)_8 \xrightarrow[EtOH]{\triangle} [Co_5(CO)_{15}]^{2-} \xrightarrow[H_2O]{\text{浓 HCl}} [HCo_6(CO)_{15}]^-$$
d(Co—Co) = 251pm　　d(Co—Co) = 258pm



(86VE)

参考文献

[1] Eisch, J. J., "Organometallic Synthesis", vol. 1, 1965; vol. 2, 1981; vol. 3, 1986; vol. 4, 1988, Academic Press, New York; Elsevier, Amsterdam.

[2] Brandsma, L., "Preparative Polar Organometallic Chemistry", Springer, Berlin, 1988.

[3] Zuckerman, J. J., "The Formation of Bonds to C, Si, Ge, Sn, Pb", in "Inorganic Reactions and Methods", vols. 10~12, VCH, Weinheim, 1988.

[4] Timms, P. L., *Adv. Organomet. Chem.*, **16**, 53 (1977).

[5] Kaufmann, E. et al., *Organometallics*, **7**, 1597 (1988).

[6] Schleyer, P. V. R., *Organometallics*, **7**, 1597 (1988).

[7] Reetz, M. T., *Topics Curr. Chem.*, **106**, 1 (1982).

[8] Gilman, H., *J. Organomet. Chem.*, **2**, 447 (1964).

[9] Juaristi, E., *J. Org. Chem.*, **48**, 2603 (1983).
[10] Hsieh, H. L., *J. Polym. Sci.*, **25**, 245 (1957).
[11] Reetz, M. T., *Angew. Chem. I. E.*, **26**, 477 (1987).
[12] Pearson, R. G., *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 4098 (1976).
[13] Gilman, H., *J. Org. Chem.*, **17**, 1630 (1952).
[14] House, H. D., *J. Org. Chem.*, **33**, 949 (1968).
[15] Walborsky, H. M., *Acc. Chem. Res.*, **23**, 286 (1990).
[16] Rieke, R. D., *Acc. Chem. Res.*, **10**, 301 (1977).
[17] Ashby, E. C., *Chem. Rev.*, **75**, 521 (1975).
[18] Larock, R. C., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **17**, 27 (1978).
[19] Schlenk, W., *Chem. Ber.*, **62**, 920 (1929).
[20] Rieke, R. D., *Acc. Chem. Res.*, **10**, 301 (1977).
[21] Xie Qing-Lan et al., *Chem. J. of Chinese Univ.*, **12**, 1185 (1991).
[22] Rundle, R. E., *J. Chem. Phys.*, **18**, 1125 (1950).
[23] Haaland, A., *J. Organomet. Chem.*, **170**, 271 (1979).
[24] Hanusa, T. P., *Organometallics*, **9**, 1128 (1990).
[25] 南京大学,《有机化学》,上册,285 页,人民教育出版社,北京,1978 年。
[26] Jones, P. R., *Chem. Rev.*, **78**, 491 (1978).
[27] Rabenstein, D. L., *Acc. Chem. Res.*, **11**, 100 (1978).
[28] Fischer, E. O., *Angew. Chem.*, **69**, 639 (1957).
[29] Schmidbaur, H., *Angew. Chem. I. E.*, **24**, 893 (1985).
[30] Schmidbaur, H., *Angew. Chem. I. E.*, **26**, 338 (1987).
[31] Voronkov, M. G., *Pure and Appl. Chem.*, **13**, 35 (1966).
[32] Voronkov, M. G., *Topics in Current Chemistry*, **84**, 78 (1979).
[33] Frye, C. L., Vicent, G. A., *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 6805 (1971).
[34] Dainis, D., *J. Organomet. Chem.*, **458** (1～2), 29 (1993).
[35] 廖仁安等,化学学报,**48**,511 (1990)。
[36] 李婧等,自然科学进展,**3**,159 (1993)。
[37] 孙丽娟等,化学学报,**52**,921 (1994)。
[38] 谢庆兰等,化学学报,**49**,743 (1991)。
[39] 谢庆兰等,结构化学,**15**,198 (1996)。
[40] Miyamoto, T. et al., *Chem. Lett.*, 1695 (1983).
[41] Neumann, W. P., *Chem. Rev.*, **91**, 311 (1991).
[42] Lappert, M. E., *J. Chem. Soc. Commun.*, 261 (1976).
[43] Marks, *J. Chem. Soc. Commun.*, 458 (1977).
[44] Curtis, M. D., *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 924 (1973).
[45] Sakurai, H., *J. Chem. Soc. Commun.*, 1581 (1971).
[46] Märkl, G., *Tetrahedron Lett.*, 405 (1980).
[47] Masamune, S., *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 6390 (1985).
[48] Noltes, J., *J. Organomet. Chem.*, **99**, 71 (1975).
[49] Gitlitz, M. H., in Zuckerman, J. J. (ed.), "Organotin Compounds: New Chemistry and Application", p. 134, Am. Chem. Soc., New York, 1976.
[50] 化学工业部农药信息总站,《国外农药品种手册》,新版合订本,385、386、401、479～481、1009 页,沈阳,1996 年。
[51] 同 [49], p. 167.
[52] Gielen, M. F. (ed.), "Metal-Based Antitumour Drugs", p. 29, Freund Publ. House Ltd., England, 1992.
[53] Pereyre, M., *Pure and Appl. Chem.*, **53**, 2401 (1981).
[54] Rheingold, A. L., *Inorg. Chem.*, **12**, 2845 (1973).
[55] Cowley, A. H., *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 8211 (1985).
[56] Huttner, G., *Angew. Chem. I. E.*, **21**, 215 (1982).
[57] Märkl, G., *Angew. Chem. I. E.*, **11**, 441 (1972).
[58] Sharpless, K. B., *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 6137 (1973).
[59] Barton, D. H. R., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 539 (1975).
[60] Huang Xian, Wang Ya-Pin, *Tetrahedron Lett.*, **37** (41), 7417 (1996).
[61] Huang Xian, Wang Ya-Pin, *Synth. Commun.*, **26**, 3087 (1996).
[62] Mitchell, P. R., *J. Chem. Educ.*, **46**, 811 (1969).
[63] Wilkinson, G., *Science.*, **185**, 109 (1974).
[64] Bruce, M. I., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **16**, 13 (1977).
[65] Schrock, R. R., *Chem. Rev.*, **76**, 243 (1976).
[66] Chappell, J. D., *Polyhedron*, **1**, 739 (1982).
[67] Shriver, D. F., *Acc. Chem. Res.*, **2**, 231 (1970).
[68] Pope, W. J., *J. Chem. Soc.*, **95**, 371 (1909).
[69] Zeiss, H. H., *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 6561 (1957).
[70] Wilkinson, G., *Science*, **185**, 109 (1974).
[71] Krüger, C., *Isr. J. Chem.*, **10**, 201 (1972).
[72] Chatt, J., *J. Chem. Soc. Dalton*, 1322 (1969).
[73] Lappert, M. E., *J. Chem. Soc.* (*Dalton*), 2172 (1977).
[74] Öfele, K., *Angew. Chem. I. E.*, **7**, 950 (1968).
[75] Herrmann, W. A., *J. Organomet. Chem.*, **97**, 245 (1975).
[76] Schrock, R. R., *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 6577 (1975).

[77] Gladysz, J. A., *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 4958 (1983).
[78] Berke, H., *Z. Naturforsch.*, **35B**, 86 (1980).
[79] Brookhart, M. S., *Chem. Rev.*, **87**, 411 (1987).
[80] Dötz, K. H., *Angew. Chem. I. E.*, **23**, 587 (1984).
[81] Casey, C. P., *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 5833 (1973).
[82] Fischer, E. O., *J. Organomet. Chem.*, **56**, 279 (1973).
[83] Roper, W. D., *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 1206 (1980).
[84] Abel, E. W., *Quart. Rev.*, **24**, 498 (1970).
[85] Dobson, G. R., *Acc. Chem. Res.*, **9**, 300 (1976).
[86] Werner, H., *Angew. Chem. I. E.*, **29**, 1077 (1990).
[87] Zeise, W. C., *Ann. Phys.*, **9**, 932 (1827).
[88] Reihlen, H., *Ann.*, **482**, 161 (1930).
[89] Birch, A. J., *J. Chem. Soc. (A)*, 332 (1968).
[90] Wilke, G., *Angew. Chem. I. E.*, **2**, 105 (1963); **12**, 565 (1973).
[91] Wreford, S. S., *Organometallics*, **1**, 1506 (1982).
[92] Skell, P. S., *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 626 (1974).
[93] Timms, P. L., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 650 (1974).
[94] Wilke, G., *Angew. Chem. I. E.*, **6**, 92 (1967).
[95] Fagan, P. J., *Science*, **252**, 1160 (1991).
[96] Rosenblum, M., *Acc. Chem. Res.*, **7**, 122 (1974).
[97] Salzer, A., *Helv. Chim. Acta*, **70**, 1487 (1987).
[98] Pauson, P. L., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 257 (1974).
[99] Semmelhack, M. F., *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 2715 (1984).
[100] Dehnicke, K., *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **533**, 73 (1986).
[101] Masuda, T., *Acc. Chem. Res.*, **17**, 51 (1984).
[102] Whimp, P. O., *J. Organomet. Chem.*, **32**, C69 (1971).
[103] Schrock, R. R., *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 263 (1979).
[104] Bennett, M. A., *Angew. Chem. I. E.*, **27**, 941 (1988).
[105] Nicholas, K. M., *Acc. Chem. Res.*, **20**, 207 (1987).
[106] Zenneck, U., *Angew. Chem. I. E.*, **27**, 1519 (1988).
[107] Maitlis, P. M., *Acc. Chem. Res.*, **9**, 93 (1976).
[108] Jonas, K., *Angew. Chem. I. E.*, **22**, 216 (1983).
[109] Arnett, E. M., *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 4729 (1964).
[110] Yamazaki, H., *Tetrahedron Lett.*, 3383 (1973).
[111] Bönnemann, H., *Angew. Chem. I. E.*, **24**, 248 (1985).
[112] Vollhardt, K. P. C., *Angew. Chem. I. E.*, **23**, 539 (1984).
[113] Reppe, W., *Ann*, **560**, 1 (1948).
[114] Pauson, P. L., *Tetrahedron*, **41**, 5855 (1985).
[115] Smidt, J., Hafner, W., *Angew. Chem.*, **71**, 284 (1959).
[116] Wilke, G., *Angew. Chem. I. E.*, **5**, 151 (1966).
[117] Trost, B. M., *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 3407 (1978).
[118] Jira, R., *Tetrahedron Lett.*, 1227 (1971).
[119] Klabunde, K. J., *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 2509 (1977).
[120] Whitesides, T. H., *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 5792 (1973).
[121] Tsuji, J., *J. Organomet. Chem.*, **300**, 281 (1986).
[122] Trost, B. M., *Tetrahedron*, **33**, 2615 (1977).
[123] Faller, J. W., *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 3893 (1983).
[124] Watts, W. E., *J. Organomet. Chem. Library*, **7**, 399 (1979).
[125] Kölle, U., *J. Organomet. Chem.*, **243**, C27 (1983).
[126] Smart, J. C., *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 3853 (1979).
[127] Cloke, G., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 967 (1985).
[128] Geiger, W. E., *Adv. Organomet. Chem.*, **23**, 1 (1984).
[129] Werner, H., *Angew. Chem. I. E.*, **11**, 930 (1972).
[130] Rybinskaya, M. I., *J. Organomet. Chem.*, **336**, 187 (1987).
[131] Hoffmann, R., *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 3219 (1976).
[132] Schneider, J. J., *Angew. Chem. I. E.*, **30**, 1124 (1991).
[133] Breslow, D. S., Newburg, N. R., *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 5072 (1957).
[134] Ewen, J. A., *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 6355 (1984).
[135] Jun Okada, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **31** (1), 47 (1992).
[135] Werner, R., *Angew. Chem. I. E.*, **29**, 3 (1990).
[137] Collins, S, *Organometallics*, **10**, 2061 (1991).
[138] Miya, S., "Catalytic Olefin Polymerization, Proc. Int. Symp.", p. 531, Tokyo, 1989.
[139] Miya, S., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **56**, 531 (1990).

[140] Bernhard, R., *Organometallics*, **13**, 647 (1994).
[141] Walter, S., *Angew. Chem. I. E.*, **31**, 1347 (1992).
[142] Hein, F., *Chem. Ber.*, **52**, 195 (1919).
[143] Fischer, E. O., Hafner, W., *Z. Naturforsch.*, **10B**, 665 (1955).
[144] Lagowski, J. J., *Organometallics*, **6**, 1267 (1987).
[145] Kauffman, G. B., Bernal, I., *Pure Appl. Chem.*, **60**, 1379 (1988).
[146] Kauffman, G. B., *J. Chem. Educ.*, **43**, 155 (1966).
[147] Stone, F. G. A., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 759 (1983).
[148] Herrmann, W. A., *Organometallics*, **4**, 172 (1985).
[149] Stone, F. G. A., *J. Chem. Soc.* (*Dalton*), 2475 (1982).
[150] Lauher, J. W., *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 7648 (1981).
[151] Geoffroy, G. L., *Prog. Inorg. Chem.*, **27**, 123 (1980); *Inorg. Chem.*, **19**, 1821 (1980); *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 379 (1981), **98**, 8054 (1976).
[152] Vahrenkamp, H., *Adv. Organomet. Chem.*, **22**, 169 (1983).

基本参考文献

1. Elschenbroich, Ch., Salzer, A., "Organometallics, A Concise Introduction", 2nd ed., VCH, Weinheim, 1992.
2. Powell, P., "Principles of Organometallic Chemistry", 2nd ed., Chapman and Hall, London, 1988.
3. Collman, P., Hegedus, L. S., "Principles and Applications of Organotransition Metal Chemistry", 2nd ed., University Science Books, Mill Valley, 1987.
4. 陈寿山、张正之等,《金属有机化合物制备手册》,化学工业出版社,北京,1986 年。
5. 王积涛等,《金属有机化学》,高等教育出版社,北京,1989 年。

youjiyanliao

有机颜料　Organic Pigments

见颜料　2. 有机颜料。

youjiyiqingsuanzhi

有机异氰酸酯 Organic Isocyanates

李乔生 中国石油化工总公司上海石油化工研究院
朱德宝 中国石油化工总公司上海石油化工研究院
杨用娟 中国石油化工总公司上海石油化工研究院

1. 物理性质 …… 198
2. 化学性质 …… 198
2.1. 与活性氢化合物的反应 …… 201
2.1.1. 与羟基化合物反应 …… 201
2.1.2. 与水反应 …… 201
2.1.3. 与卤化氢反应 …… 201
2.1.4. 与含有N—H链合的化合物反应 …… 201
2.1.5. 与羧酸反应 …… 202
2.2. 自聚反应 …… 202
2.2.1. 二聚反应 …… 202
2.2.2. 三聚反应 …… 202
2.2.3. 多聚反应 …… 202
2.3. 其他反应 …… 202
3. 工业生产方法 …… 202
3.1. 简述 …… 203
3.2. 甲苯二异氰酸酯的光气法工业生产 …… 204
3.2.1. 硝化 …… 204
3.2.2. 还原 …… 204
3.2.3. 光气化 …… 204
3.3. 二苯基甲烷4,4′-二异氰酸酯的光气法工业生产 …… 207
3.4. 其他非游离胺光气化生产异氰酸酯的方法 …… 207
3.4.1. 胺盐酸盐光气化 …… 207
3.4.2. 氨基甲酸盐光气化 …… 208
3.4.3. 脲光气化 …… 208
3.5. 光气法生产成本及消耗定额 …… 208
4. 非光气法合成的研究开发 …… 209
4.1. 羰化法 …… 209
4.1.1. 一步合成法 …… 209
4.1.2. 二步合成法 …… 211
4.2. 其他合成方法 …… 218
4.2.1. 异氰酸酯衍生物热分解制异氰酸酯 …… 218
4.2.2. 氰酸盐与有机卤化物或硫酸酯的反应 …… 219
4.2.3. 分子重排反应 …… 219
4.2.4. 胺和氯代甲酸酯反应 …… 219
4.2.5. 氯代甲酰胺水解 …… 219
4.2.6. 胺酰亚胺热分解 …… 219
4.2.7. 近年来发现的一些新方法 …… 219
5. 产品规格和分析方法 …… 220
5.1. 产品规格 …… 220
5.2. 异氰酸酯主要指标分析方法 …… 220
5.3. 其他分析方法 …… 220
6. 贮藏和运输 …… 220
7. 毒性和安全 …… 220
7.1. 毒性 …… 220
7.2. 防护及安全措施 …… 221
7.2.1. 中毒处理 …… 221
7.2.2. 安全作业和防护措施 …… 221
7.3. 消防安全 …… 221
8. 经济概况 …… 221
8.1. 世界有机异氰酸酯生产能力和增长情况 …… 221
8.2. 中国有机异氰酸酯生产能力和近期发展情况 …… 223
8.3. 价格和销售情况 …… 223
8.3.1. 价格 …… 223
8.3.2. 销售情况 …… 223
9. 用途 …… 224
参考文献 …… 225

有机异氰酸酯是一种异氰酸基团（—NCO）与有机基团结合的化合物。有机化学上通常将它们划归异氰酸（HNCO）的酯类，其通式为 R—N═C═O 。分子中只有一个—NCO 基团的称为单异氰酸酯，分子中含有两个或多个—NCO 基团的称为二异氰酸酯或多异氰酸酯。

早在1849年，A. Wurtz 首先用硫酸二乙酯和氰酸钾合成了异氰酸酯化合物[1]。1884年，W. Hentschel 发现由胺和光气反应可制得异氰酸酯[2]。但是，直到第二次世界大战之后，人们对这类具有高活性的不饱和异氰酸酯化合物才产生广泛兴趣，并开始进行多方面的研究和应用。1937年，德国化学家 O. Bayer 等人发现二异氰酸酯与多元醇可合成聚氨基甲酸酯[3]。由于聚氨基甲酸酯具有耐磨、耐低温、耐燃和高绝缘性等多方面的优良性能，很快便成为塑料工业的一个重要部门，从而也为异氰酸酯工业的大规模发展创造了前提。自1951年联邦德国 Bayer 公司建成了第一个生产甲苯二异氰酸酯的工业装置以来[4]，世界各国纷纷建厂生产。

单异氰酸酯是有机合成的重要中间体，主要用于合成氨基甲酸酯与脲类衍生物，用以制造杀虫剂、杀菌剂、除草剂和涂料系统的干燥剂等。二异氰酸酯能与许多官能团起反应，在制造具有特定性质聚合物系列时具有重要的作用，它们是聚氨基甲酸酯的主要原料，由聚氨基甲酸酯制成的泡沫塑料、弹性体、弹力纤维、涂料、合成橡胶、人造革、人造木材、粘合剂等广泛地应用于农业、国防等国民经济各个领域中[5]。

随着上述应用工业的发展，异氰酸酯的品种和产量也迅速增长，目前全世界已有数千种异氰酸酯，而已工业生产的有50余种单体异氰酸酯及其改性物，其中用途和产量最大的异氰酸酯是：甲苯二异氰酸酯（toluene diisocyanate，简称 TDI），4,4′-二苯基甲烷二异氰酸酯（diphenyl-methane-4,4′-diisocyanate，简称 MDI）。其他品种产量较少。1990年世界 TDI 的生产能力已发展为1090kt，1992年 MDI 为1916kt[6]。1993年世界 TDI 的生产能力约1426kt，MDI 约达2222kt。

1. 物理性质

有机异氰酸酯是无色液体或低熔点固体。加热至100～120℃时发生热降解作用。挥发性较大的衍生物具有较强毒性，为催泪剂，不宜敞口存放。

TDI 的主要物性：分子式 $C_9H_6O_2N_2$，分子量174.16。商品有 T-100（2,4-TDI/2,6-TDI＝95以上/5以下）、T-80（2,4-TDI/2,6-TDI＝80/20）、T-65（2,4-TDI/2,6-TDI＝65/35）3种不同异构体比例的混合物。常温下三者都是具有刺激性气味的无色液体，密度（50℃）1.22g/cm³，T-100 熔点为19.5～21.5℃，T-80 熔点为11.2～13.5℃，T-65 熔点为3.5～5.5℃，沸点251℃，闪点132℃（开杯法）。遇紫外光变黄。能溶于丙酮、苯、四氯化碳、氯苯、硝基苯等[7]。在空气中可燃范围为0.9%～9.5%。

H. K. Frensdorff 等测得2,4-TDI 的蒸气压数据见表1[8]，并整理成经验方程式如下：

$$\lg p = 38.179 - \frac{4821}{T} - 9.612 \lg T$$

（温度范围 20～170℃）

式中 p ——蒸气压，Torr（1Torr＝133.322Pa）；

T ——热力学温度，K。

表1 2,4-TDI 蒸气压数据

温度,K	实测蒸气压,Torr	按方程式计算蒸气压值,Torr
20.0	0.0105±0.0005	0.0105
30.0	0.025±0.0005	0.0265
40.0	0.062±0.0005	0.0624
103.3	4.2±0.08	4.12
123.5	11.25±0.10	11.2
128.2	14.0±0.12	13.88
137.9	21.15±0.16	21.19
144.1	27.3±0.19	27.41
150.5	35.35±0.23	35.40
159.8	50.2±0.30	50.44
170.1	72.8±0.42	73.07

注：1Torr＝133.322Pa。

MDI 的主要物性：分子式 $C_{15}H_{10}O_2N_2$，分子量250.6，白色到微黄色的固体。密度（50℃）1.19g/cm³，沸点190℃（666.6Pa，即5mm Hg），凝固点36～39℃，闪点160℃（蒸气压106.7Pa，即0.8mmHg）、180℃（360.0Pa，即 2.7mmHg）、200℃（1066.6Pa，即8.0mmHg）。溶于芳香烃（苯、甲苯等）、芳香族卤代烃（氯苯等）、硝基苯、丙酮、醚、醋酸乙烯、二噁烷等有机物。常温下腐蚀性较小[7]。

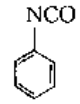
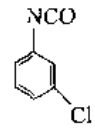
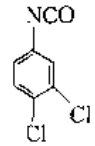
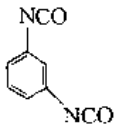
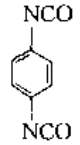
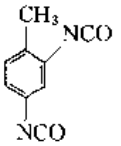
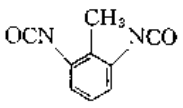
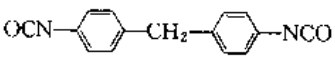
几种工业上有价值的单或双异氰酸酯的某些物理性质列于表2。

2. 化学性质

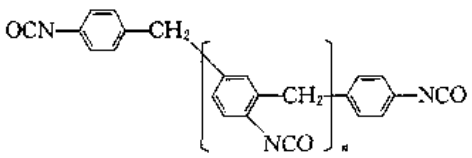
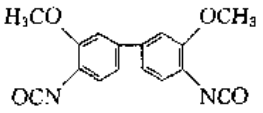
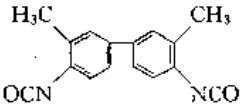
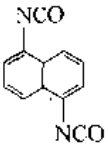
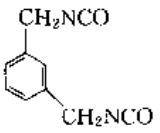
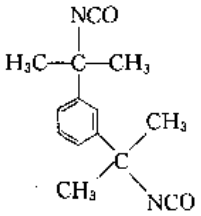
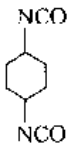
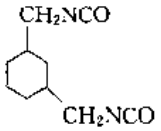
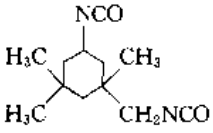
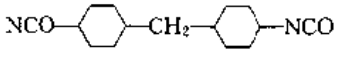
有机异氰酸酯是一类化学性质非常活泼的化合物，易自身反应，也能与各种有机化合物发生反应。这是由于异氰酸基团的中心碳原子电子密度低，具有下面所示的共振结构：

$$R—\ddot{N}—C^{+}=O \longleftrightarrow R—N=C=O \longleftrightarrow R—\overset{-}{N}\equiv\overset{+}{C}—\ddot{O}—$$

表 2　某些异氰酸酯的物理性质

化　合　物	CAS 登录号	分子式或结构式	熔点 ℃	沸点 ℃(kPa)	密　度 g/cm³	折射率 n_D^t	闪点,℃ (开杯法)
异氰酸甲酯(MIC)	[624-83-9]	CH_3NCO		38 (101)	0.96(20℃)	1.36^{20}	−7
异氰酸正丙酯	[110-78-1]	C_3H_7NCO	<−30	87.8 (101)	0.8948(20℃)	1.3947^{20}	
异氰酸异丙酯	[1795-48-8]	$(CH_3)_2CHNCO$		70～75 (101)	0.8669(20℃)	1.3886^{20}	
异氰酸正丁酯(BIC)	[111-36-4]	C_4H_9NCO	<−70	115 (101)	0.89(20℃)	1.4064^{20}	约 20
环己烷异氰酸酯	[3173-58-3]	$C_6H_{11}NCO$	<−80	171 (101)	0.96(20℃)	1.4557^{20}	54
异氰酸十八(烷)酯	[112-96-9]	$C_{18}H_{37}NCO$	21	170 (0.27)	0.86(25/15℃)	1.4486^{30}	184
异氰酸苯酯(PIC)	[103-71-9]		−30	165 (101)	1.10(20℃)	1.5362^{20}	60
3-氯苯基异氰酸酯	[2909-38-8]		28	88 (1.3)	1.25(40℃)	1.5543^{40}	110
3,4-二氯苯基异氰酸酯	[102-36-3]		42	113 (1.3)	1.39(50℃)	1.5710^{50}	142
六亚甲基二异氰酸酯(HDI)	[822-06-0]	$OCN(CH_2)_6NCO$	−67	127 (1.3)	1.05(20℃)	1.4530^{20}	140
间亚苯基二异氰酸酯(*m*-PDI)	[123-61-5]		51	110 (1.5)	1.21(60℃)	1.5573^{50}	107
对亚苯基二异氰酸酯(*p*-PDI)	[104-49-4]		94～96	110～112 (1.6)			
2,4-甲苯二异氰酸酯(2,4-TDI)	[584-84-9]		22	120 (1.3)	1.22(25/15℃)	1.5654^{25}	132
2,6-甲苯二异氰酸酯(2,6-TDI)	[91-08-7]		18.15	120 (1.3)	1.2270(20℃)	1.57111^{20}	132
80/20(2,4/2,6 异构比)TDI	[26471-62-5]		11～14	120 (1.3)	1.22(25/15℃)	1.5666^{25}	132
65/35(2,4/2,6 异构比)TDI	[24671-62-5]		3～5	120 (1.3)	1.22(25/15℃)	1.5653^{25}	132
4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)	[101-68-8]		38	196 (0.7)	1.19(50℃)	1.5906^{50}	201

续表

化合物	CAS登录号	分子式或结构式	熔点 ℃	沸点 ℃(kPa)	密度 g/cm³	折射率 n_D^t	闪点,℃ (开杯法)
二苯基甲烷二异氰酸的聚合体(PMDI)	[9016-87-9]				1.236 (20℃)		
4,4′-二异氰酸基-3,3′-二甲氧基-1,1′-二苯基二异氰酸酯(二茴香胺二异氰酸酯)	[91-93-0]		122	200～210 (0.7)	1.397 (20℃)		245
4,4′-二异氰酸基-3,3′-二甲基-1,1′-二苯基二异氰酸酯(二甲基联苯二异氰酸酯)(TODI)	[91-97-4]		70	160～170 (0.5)	1.156 (80℃)		214
1,5-萘二异氰酸酯(NDI)	[3173-72-6]		130～132	183 (1.33)			
间二亚甲基苯基二异氰酸酯(*m*-XDI)	[3634-83-1]			159～162 (1.6)			
间四甲基二甲苯基二异氰酸酯(*m*-TMXDI)	[58067-42-8]		−10	150 (0.4)			
1,4-环己烷二异氰酸酯(CHDI)	[2556-36-7]			122～124 (1.6)			
间二亚甲基环己烷二异氰酸酯(H_6XDI)	[38661-72-2]			98 (0.05)			
3-异氰酸甲基-(3,5,5-三甲基)环己烷二异氰酸酯(异佛尔酮二异氰酸酯)(IPDI)	[4098-71-9]			158 (1.33)			
4,4′-二环己基甲烷二异氰酸酯(H_{12}MDI)	[5124-30-1]		60～70	179 (0.12)	1.029 (70℃)	1.4759 (80℃)	

2.1. 与活性氢化合物的反应

所谓活性氢化合物是指具有能被金属钠置换的氢原子的一类化合物。异氰酸酯与该类化合物的反应通式为：

$$R-N=C=O + H-A \longrightarrow RNH-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-A$$

这是一个碳氮双键上的加成反应。活性氢原子将连接于其中的氮原子上，而剩余的亲核部分则很快地与异氰酸基团的亲电子碳原子相结合。在这类反应中，芳香族异氰酸酯比脂肪族异氰酸酯更为活泼。芳环上有负电性取代基则活性增高，有正电性取代基则活性降低。两种反应物无论是异氰酸酯还是活性氢物质，任何一方存在空间障碍都会影响反应速率，因此，脂肪族异氰酸酯反应速率的次序为：单异氰酸酯＞双异氰酸酯＞三异氰酸酯。带有取代基的芳香族异氰酸酯越接近取代基的异氰酸基团反应越慢。例如 2,4-甲苯二异氰酸酯在与亲核物质结合时，4 位上的那个异氰酸基团比较优先，曾有人测得它在与 2-乙基己醇反应时，其 2,4 位异氰酸基团反应活化能分别为 33.9J/mol 和 33.1J/mol[9]。活性氢化合物受空间障碍影响，以醇类为例，其反应速率的次序为：伯＞仲＞叔。此外，活性氢化合物的反应速率还与其亲核部分的亲核性相对应，因此它们的反应速率次序是：脂肪族胺＞芳香族胺＞醇＞苯硫酚＞苯酚。此类反应通常以酸或碱作为催化剂。

2.1.1. 与羟基化合物反应

(1) 与醇类反应　生成氨基甲酸酯类 (urethan)。

$$RNCO + R'OH \longrightarrow RNHC\overset{\overset{O}{\|}}{O}R'$$

反应由叔胺和有机锡化合物作催化剂。产物氨基甲酸酯受热容易分解。

当二异氰酸酯与二元醇（或多元醇）发生这类反应时，则生成直链或支链结构的高分子，是泡沫塑料、合成弹性体和某些涂料的基础，在工业上非常重要。从二异氰酸酯与一些终端为羟基的聚酯、聚醚衍生出来的终端为异氰酸基的高聚物，在工业上称为聚氨酯化合物 (polyurethan)，其反应式如下：

$$OCN-R-NCO + HO\sim\sim OH \longrightarrow$$

$$OCN-R-NH-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-O\sim\sim O-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-NH-R-NCO$$

(2) 与酚的反应

$$RNCO + Ar-OH \rightleftharpoons RNH\overset{\overset{O}{\|}}{C}-OAr$$

苯酚的碱性比脂肪醇低，反应较慢，需要使用催化剂和较高的反应温度。在 150℃左右，酚与异氰酸酯的反应是可逆的。工业上利用这一特性作为保护异氰酸酯的方法。被保护的异氰酸酯在贮藏时，它的抗湿性和稳定性都比原异氰酸酯强。

2.1.2. 与水反应

异氰酸酯遇水迅速水解，经由氨基甲酸生成胺及二氧化碳，而胺又能与异氰酸酯进一步反应生成二元取代脲。

$$RNCO + H_2O \longrightarrow RNHCOOH \longrightarrow RNH_2 + CO_2$$

$$RNH_2 + R'NCO \longrightarrow RNHCONHR'$$

与水的反应在制备软泡沫塑料时显得非常重要，反应放出的二氧化碳起到一种发泡剂的作用。

2.1.3. 与卤化氢反应

异氰酸酯与卤化氢反应实际上是一个可逆平衡反应，生成物是酰胺的卤化物，通常在室温时稳定，在 100℃左右分解。

$$RNCO + HX \rightleftharpoons RNHCOX \qquad (X=\text{卤素})$$

光气法生产异氰酸酯的第二步工序就是利用其加热分解这一原理。

2.1.4. 与含有 N—H 链合的化合物反应

(1) 与胺类及酰胺反应　异氰酸酯与胺反应生成二个取代基的脲，该反应迅速而定量地进行。例如，与过量的二正丁基胺的反应被用来测定异氰酸酯的含量[10]。

$$RNCO + HN\begin{matrix}R'\\R''\end{matrix} \longrightarrow RNHCON\begin{matrix}R'\\R''\end{matrix}$$

胺类对此反应的活性与其本身碱性强弱成正比。

由于空间障碍的影响，除了伯胺容易得到二取代基脲并获得高收率外，仲脂肪胺与芳香族伯胺一样，反应的活性受到很大限制，这一性质在某些聚氨酯生产过程中被用来控制反应速度及链长。

在 100℃左右异氰酸酯能与酰胺缓慢地反应，生成酰基脲 (acylurea)。

(2) 与脲衍生物反应　在高温下异氰酸酯与脲类 (ureas) 发生反应，生成缩二脲类 (biuret)。

$$RNCO + R'NHCONHR'' \longrightarrow \begin{matrix}R'N-CONHR''\\|\\CONHR\end{matrix}$$

此反应在制造聚氨酯高分子物时有很大的意义，可

以形成具有交链结构的产物。

（3）与氨基甲酸酯（urethan）反应 在约120～140℃下，不用催化剂，异氰酸酯就能与氨基甲酸酯发生反应生成脲基甲酸酯（allophanates）。

$$RNCO + R'NHCOOR'' \longrightarrow \begin{matrix} R'NCOOR'' \\ | \\ CONHR \end{matrix}$$

2.1.5. 与羧酸反应

异氰酸酯与羧酸反应经由酸酐，得到酰胺和二氧化碳。

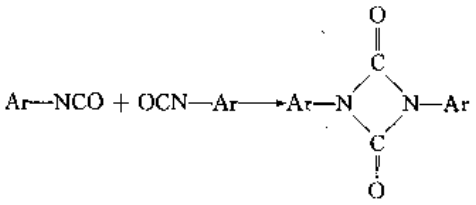
$$RNCO + R'COOH \longrightarrow RNHCOOCOR' \longrightarrow RNHCOR' + CO_2$$

其他还有许多含有活性氢的化合物能与异氰酸酯发生反应，不再赘述。

2.2. 自聚反应

2.2.1. 二聚反应

异氰酸酯能自身相互反应生成二聚体、三聚体和多聚体。一般认为，脂肪族异氰酸酯不形成二聚体，一个特例是六亚甲基二异氰酸酯（HDI）的二聚体已通过分离获得并已为红外仪器所表征。芳香族异氰酸酯通过加热容易二聚化。三烷基膦是二聚化有效的催化剂。

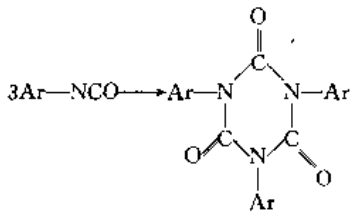


异氰酸酯二聚反应受空间障碍的影响，甲苯二异氰酸酯（TDI）在分子结构中邻近—NCO基团处存在一个取代基，所以其二聚化的趋势比邻近没有取代基的4,4′-二苯基甲烷二异氰酸酯（MDI）或对亚苯基二异氰酸酯（*p*-PDI）都小。TDI的二聚体为四元环，不稳定，加热可重新分解为异氰酸酯，但当受热或在高温下长期存放，则也会有痕迹量的二聚体产生。

MDI的二聚速率较慢，然而贮存几周以上时也足以产生麻烦，它的二聚反应是可逆的，200℃以上二聚体完全分解，在120℃下的平衡混合物含6.3%的二聚体。

2.2.2. 三聚反应

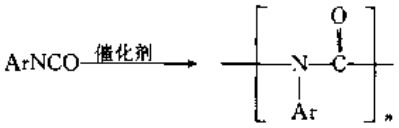
脂肪族及芳香族异氰酸酯都容易发生三聚反应，其三聚体具有异氰尿酸酯环结构。用于三聚反应的催化剂，除了三乙基膦外，像醋酸钾那样的碱性羧酸盐及溶于有机介质的许多金属化合物都能促进三聚反应。



三聚体的产生对某些聚合物来说是不希望的副产，而对于一些需要有支链结构的高分子聚合体则希望有三聚体存在。三聚体引进泡沫塑料中后，可以提高该塑料的分解温度，减少热分解所造成的可燃气体，从而提高了泡沫塑料的耐热和阻燃性能。

2.2.3. 多聚反应

用二甲基酰胺作溶剂，在氰化钠或碱金属盐的水溶液催化剂存在下，低于室温时可获得如下多聚产物[11]：



2.3. 其他反应

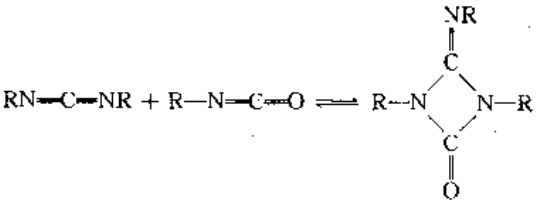
异氰酸酯还可发生许多反应，较为有用的一例为生成碳化二亚胺（carbodiimides）的反应。

异氰酸酯在加热或催化剂存在下生成碳化二亚胺，同时放出二氧化碳：

$$2R-N=C=O \xrightarrow[\text{或催化剂}]{\triangle} RN=C=NR + CO_2$$

许多催化剂可以促进此反应，其中以三烷基膦氧化物最为有效。

碳化二亚胺在制造液态MDI中具有重要意义。它与过量异氰酸酯作用生成一种环状加成产物[12]。在MDI中存在此种物质，使熔点降低，从而获得一种在室温下为液态的混合物。



3. 工业生产方法

异氰酸酯传统的工业生产方法是光气法，迄今已有40多年的生产历史。20世纪60年代起，特别是近年来，各国相继研究开发非光气法合成异氰酸酯的方法，即一步直接合成法和经氨基甲酸酯二步合成法，但都未工业化生产。异氰酸酯的合成以甲苯2,4-二异氰酸酯为例，其光气法与羰化法的合成路线如图1所示。

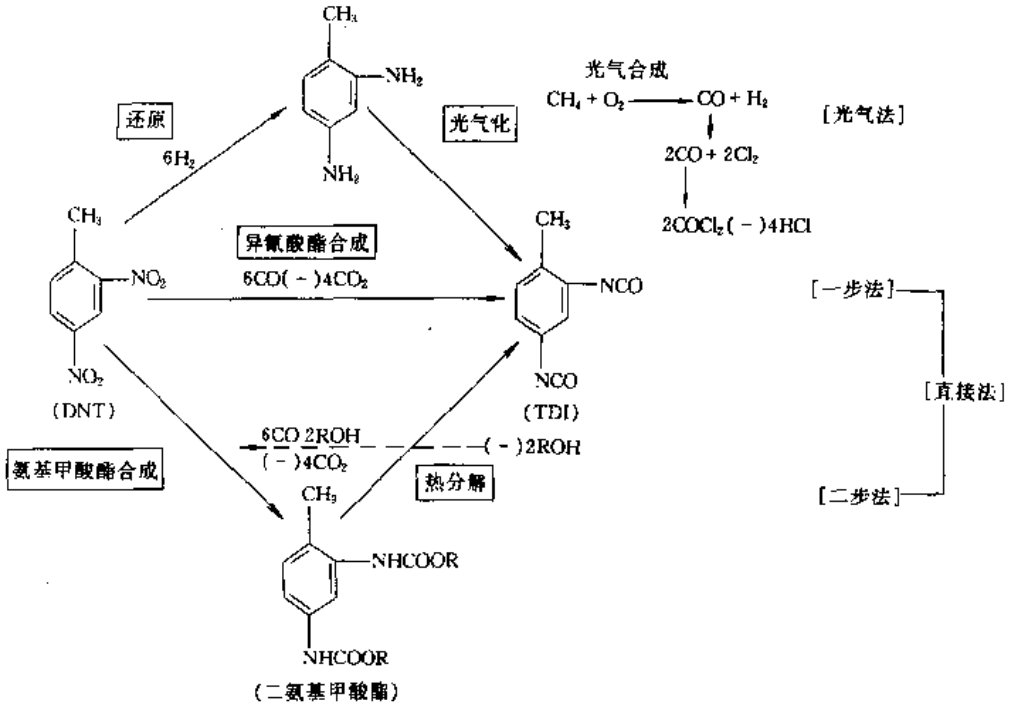


图 1　TDI 合成路线

3.1.　简　述

1884 年，Hentschel 第一个从光气与伯胺反应制得异氰酸酯，这一反应特别适用于制备高沸点的异氰酸酯和二异氰酸酯，此后，经过不断改进和开发，就发展成为生产异氰酸酯的工业方法。德国在 1930 年开始工业开发，1951 年，Bayer 公司建成了第一个生产甲苯二异氰酸酯的工业装置[4]。由于光气法采用剧毒的光气，工艺过程复杂，能耗大，成本高，腐蚀和污染严重，为此德国、日本、美国、法国等工业发达国家都相继研究开发羰化法，即由硝基化合物、一氧化碳直接合成异氰酸酯的工艺技术。迄今虽然取得较大进展，能够克服上述光气法所存在的一些问题，但由于羰化法所使用的贵金属催化剂需要回收，而回收过程中贵金属会损失，以及工程设备等问题，致使羰化法在技术经济上，尚不能与光气法相竞争。因此，直到目前为止，世界各国和中国仍然采用光气法生产异氰酸酯。

光气与胺反应生成异氰酸酯总的反应式为：

$$R-NH_2+COCl_2\xrightarrow{-HCl}[RNHC(=O)-Cl]\xrightarrow{-HCl}RN=C=O(\text{吸热反应})$$

工业生产异氰酸酯过程分冷光气化和热光气化二步。

冷光气化反应：

$$RNH_2+COCl_2\longrightarrow RNHCOCl+HCl$$
$$RNH_2+HCl\longrightarrow RNH_2\cdot HCl$$
$$RNH_2+RNHCOCl\longrightarrow RNH_2\cdot HCl+RNCO$$

冷光气化（预光气化）反应温度为－20～60℃，反应主要生成氨基甲酰氯与胺盐酸盐，由于其在溶剂（邻二氯苯等）中的溶解度小，因而形成非均相的浆液。冷光气反应为放热反应。

热光气化反应：

$$RNHCOCl\longrightarrow RNCO+HCl$$
$$RNH_2\cdot HCl+COCl_2\longrightarrow RNCO+3HCl$$

热光气化反应温度为 100～200℃，反应主要是氨基甲酰氯分解和胺盐酸盐直接光气化生成异氰酸酯。

光气化反应过程中的主要副反应有：

$$RNH_2+RNCO\longrightarrow RNHCONHR$$
$$RNH_2\cdot HCl+RNCO\longrightarrow RNHCONHR+HCl$$
$$RNHCONHR+COCl_2\longrightarrow RNCO+\text{焦油状聚合物}$$

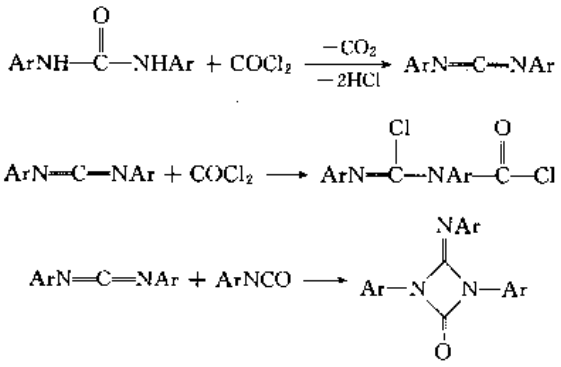
副反应主要是异氰酸酯与未反应的胺反应生成脲类衍生物（即取代脲）及取代脲进一步树脂化的产物多脲类高聚物。

对于脂肪胺，副产脲进一步与光气反应生成脲基甲酰氯，脲基甲酰氯可以热转化为异氰酸酯。反应式如下：

$$RNH-C(=O)-NHR+COCl_2\xrightarrow{-HCl}RNH-C(=O)-NR-C(=O)-Cl$$
$$RNH-C(=O)-NR-C(=O)-Cl\xrightarrow{-HCl}2RN=C=O$$

对于芳香胺，副产脲由光气脱水生成碳二亚胺，然后碳二亚胺与光气反应产生 *N*-氯甲酰氯甲脒；碳二亚胺与

异氰酸酯可形成环状加成物。反应式如下：



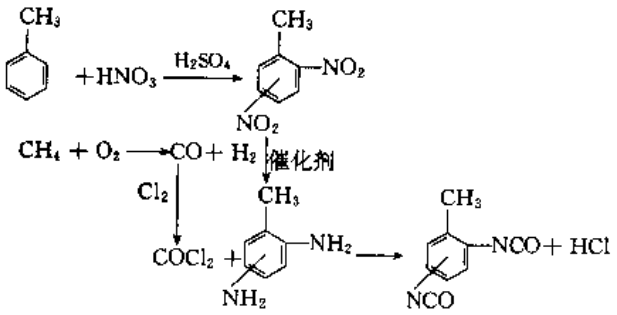
芳香族异氰酸酯蒸馏时，环状加成物会分解。在蒸馏时，*N*-氯甲酰氯甲胺一般会热分解而产生光气。

此外，其他副产物还有异氰酸酯二聚体、三聚体，—NCO基团与光气组成的氯化衍生物等。

通常，光气化反应大多在溶剂中进行，无需应用催化剂。溶剂应在光气化反应中呈惰性，主要有甲苯、二甲苯、十氢化萘、氯苯、邻二氯苯，以氯苯和邻二氯苯为最佳，因为氯苯、邻二氯苯极性较高，有助于盐酸胺的溶解。

3.2. 甲苯二异氰酸酯的光气法工业生产

光气法工业生产TDI，通常就是胺液相光气化生产TDI，其工艺过程大多从原料甲苯经硝化得硝基甲苯，硝基甲苯经还原而得甲苯二胺，甲苯二胺与光气反应制得TDI，再经分离提纯即得成品TDI。反应式如下：



3.2.1. 硝 化

目前国内外工业生产的异氰酸酯以80∶20的2,4-、2,6-TDI的混合物为主，此外还有65∶35的2,4-、2,6-TDI的混合物。2,4-与2,6-TDI的异构体之比，主要取决于甲苯二硝化的工艺过程。因此，工厂生产TDI通常是由原料甲苯硝化为起始工序的。

甲苯一步连续二硝化可制得80∶20的2,4-、2,6-二硝基甲苯（DNT）混合物。甲苯一硝化分离出邻硝基甲苯后继续硝化，则制得65∶35的2,4-、2,6-DNT的混合物。由甲苯制二硝基甲苯与制造三硝基甲苯（TNT）的方法相似。

如甲苯与25%～30%的硝酸和55%～58%的硫酸组成的混酸，在35～45℃下进行硝化，得到一硝基甲苯混合物，经蒸馏分离出邻硝基甲苯，邻硝基甲苯继续用60%的硝酸和30%的硫酸组成的混酸进行第二次硝化，则得到65∶35的2,4-、2,6-DNT混合物。甲苯二硝化的二硝基甲苯异构体的典型组成为：2,4-DNT 76%，2,6-DNT 19%，3,4-DNT 2.5%，2,3-DNT 1.5%，3,6-DNT 1%。

中国光气法原料二硝基甲苯大多来源于染料和炸药工业。

3.2.2. 还 原

二硝基甲苯加氢还原制甲苯二胺（TDA）。由二硝基甲苯加氢还原制甲苯二胺，工业上早期采用铁粉还原。由于污染严重，收率低，现已为加氢还原法所取代。加氢催化剂采用镍或钯、铂[13]。以骨架镍为催化剂，甲醇作溶剂，氢压3.03 MPa（30.87 kgf/cm²），加氢反应温度100℃。用Pt、Pd/C或Pd/α-Al_2O_3为催化剂，醇或水作溶剂，压力为0.98～1.96 MPa（10～20kgf/cm²），温度约为100℃[14]。加氢还原的生产能力高，消耗低。镍催化剂的消耗低于0.6kg/t TDI。日本三井东压公司催化剂采用Pd-Pt，载体为活性炭，细度为40μm，用量为DNT的18μg/kg，将精制后的氢气及液态DNT以0.981MPa（10kgf/cm²）的压力进入催化加氢装置，反应温度为100℃左右，加氢停留时间约2～3min，装置保证气液固三相充分混合和接触，加氢转化率为99%，收率为96.5%。

一硝化产生少量间硝基甲苯，二硝化时其80%生成2,3-、3,4-DNT，加氢还原为相应的2,3-、3,4-二氨基甲苯，含量约为二氨基甲苯异构体混合物的4%，它们在光气中生成苯并咪唑啉酮，因而降低TDI产率，并影响聚氨酯泡沫质量。因此，需要用蒸馏方法[15]或其他化学分离方法在光气化前尽量除去这些邻二氨基甲苯。

3.2.3. 光 气 化

二氨基甲苯光气化制甲苯二异氰酸酯，世界各大公司均有各自的方法，但实质上大都相似，都是采用液相光气化。

胺气相光气化仅仅在某些特殊情况下应用，即原料胺如环己胺、苯胺等易气化，且气化时不分解。气相光气化反应温度在160～260℃，C_6或碳数稍低的异氰酸酯的收率在75%～85%[16]。二胺气相光气化生成的高沸物多，收率不高。

液相光气化有高压和低压之分；按其过程又可分为间歇法和连续法。其主要工艺技术参数大致范围为：

反应温度	第一步	0～80℃
	第二步	100～200℃
	一步光气化	120～170℃

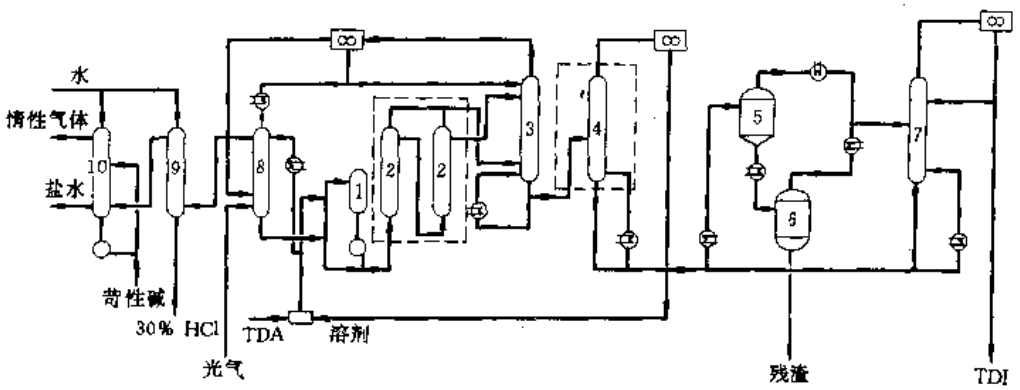


图 2　典型的 TDI 生产工艺流程图

1—冷光气化反应器；2—热光气化反应器；3—洗涤塔；4—溶剂蒸馏塔；5—预闪蒸器；6—蒸发器；7—TDI 蒸馏器；8—脱光气塔；9—HCl 吸收器；10—光气分解器

反应压力　低压　0.1～0.2MPa
　　高压　1～5 MPa
原料配比　光气与二氨基甲苯摩尔比（3～6）：1
反应收率　90％～96％（相对于原料 2,4-、2,6-二氨基甲苯计）

（1）间歇法　间歇法光气化过程适用于生产规模小的装置，其反应条件与连续法基本相近，但 TDI 收率较低。

间歇法光气化工艺过程，将二氨基甲苯溶于邻二氯苯、二甲苯等芳香烃惰性溶剂中，一般大多采用邻二氯苯，其原因是邻二氯苯沸点高，可使热光气化反应温度提高，溶剂用量为胺的 5～10 倍。先将光气冷却至 10℃以下，溶于邻二氯苯溶剂中，光气的浓度为 20％，光气用量为胺的 1～5 倍（摩尔比）。胺溶液与液化光气在 70℃以下先进行冷光气化反应，生成氨基甲酰氯及盐酸盐等浆状混合物，然后再进入热光气化反应器，进行热光气化反应，反应温度为 100～200℃，反应数小时，直至浆状物溶解。反应结束后通入氮气以除去产生的氯化氢及未反应的光气，光气回收再用。再进行蒸馏即得到甲苯二异氰酸酯产品，而蒸馏残渣则焚烧化灰。异氰酸酯的收率以二胺计一般为 85％～90％。典型的生产工艺流程如图 2 所示。

（2）连续法　近代异氰酸酯包括甲苯二异氰酸酯 TDI 工业生产都采用连续法工艺，且大部分是用二步光气化法[17～20]。二氨基甲苯的液相光气化制甲苯二异氰酸酯连续法工艺，又分为低压（常压）法和高压法。

a. 低压法　美国杜邦公司的连续工艺是 Beck[17]的改进方法。该公司采用 Beck 的湍流工艺，用二步光气化解决了连续化中反应时间长的问题。其过程是：①将胺溶于 5 份邻二氯苯中，用胺的 1.25～2.1 倍（摩尔比）的光气，混合进入第一光气化反应器，液体平均停留时间 20～120min，温度为－20～170℃；②连续取出第一光气化反应器所生成的盐酸气及过量光气进入回收设备，而将液体生成物移入第二光气化反应器，其进料速度依赖于第二光气化反应器移走产物料液的速度，要求保持第一光气化反应器内组成恒定；③在第二光气化反应器内加入光气的量为第一光气化反应器反应液的 0.75～2.1 倍（摩尔比），反应时间为 4～45min，温度为 130～190℃；第二光气化反应器内连续取出副产的盐酸及过剩的光气，进入光气回收器。生成的异氰酸酯溶液连续转送至蒸馏塔。流程图见图 3。

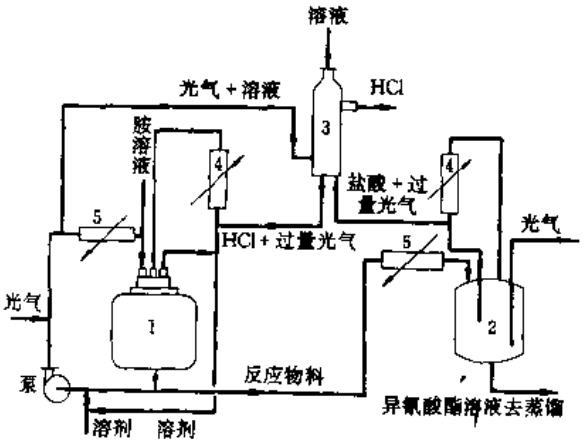


图 3　两步法连续光气化流程

1—第一光化器；2—第二光化器；3—光气回收器；4—冷凝器；5—加热器

日本保土谷公司所采用的连续化二步法工艺[20]，其冷光气化温度为 0～30℃（一般低于 60℃），热光气化温度为 110～190℃（低于溶剂沸点），光气回收是通过冷冻方法，即将生成的氯化氢分开而回收光气和溶剂。反应系统压力为 0.490 MPa（5kgf/cm²）。日本三井东压公司则采用高温低压（0.098 MPa 即 1kgf/cm²）一步连续反应[9]，其特点为能耗低，反应安全，收率高。TDA 的转

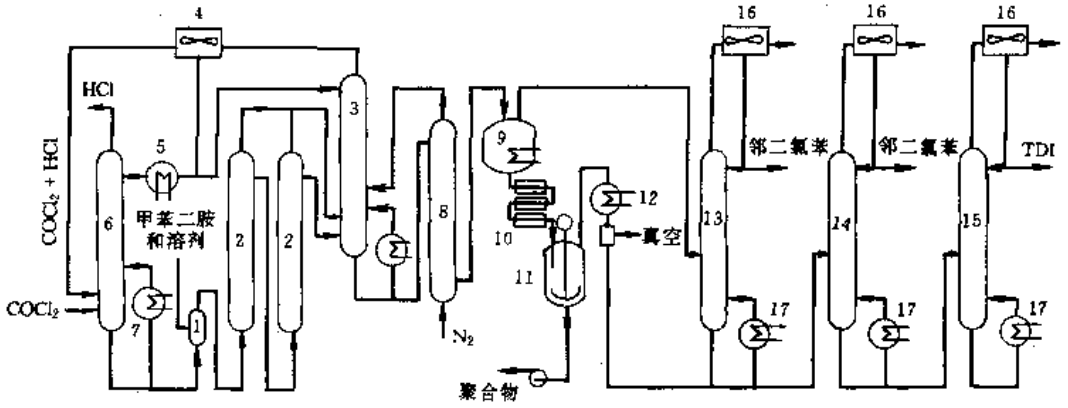


图4 液相光气化反应常压法生产甲苯二异氰酸酯工艺流程

1—混合器；2—反应器；3—蒸发塔；4，16—空气冷凝器；5—冷冻盐水换热器；6—吸收塔；7—热交换器；8—脱气塔；9—预蒸发器；10—加热器；11—残液蒸发器；12—冷凝器；13，14，15—第一、第二、第三蒸馏器；17—再沸器

化率为88%。

二氨基甲苯液相光气化常压生产TDI工艺是10%～20%的二氨基甲苯(105～110℃熔融)的邻二氯苯溶液与25%～50%的光气的邻二氯苯溶液在混合器中混合，后被加热而进入反应器反应。反应产物甲苯二异氰酸酯、氯化氢及其他副产物与未反应的光气、邻二氯苯一起送入蒸发塔，蒸出的部分邻二氯苯通过空气冷凝器和冷冻盐水换热器冷却后送至吸收塔，作为回收光气的吸收剂。蒸发塔釜液进入脱气塔，以氮气吹脱残留于甲苯二异氰酸酯中的光气、氯化氢和光气化反应中生成的可水解氯化物。脱气塔釜液送至预蒸发器进行闪蒸。蒸出的甲苯二异氰酸酯与邻二氯苯进入第一蒸馏塔（溶剂回收塔），塔顶回收纯溶剂。预蒸发器釜液经加热器进入残液蒸发器，其间歇或连续排放聚合物残液，后送去焚烧或处理。残液蒸发器蒸出物与第一蒸馏塔釜液一并送至第二蒸馏塔进一步回收溶剂。第二蒸馏塔釜液送至第三蒸馏塔，塔顶得纯甲苯二异氰酸酯。工艺流程如图4所示。

b. 高压法 高压法[21,22]连续生产甲苯二异氰酸酯，可以获得较高的收率，但需光气大量过量，一般为理论量的100%，亦可为150%～350%，光气可单独通入，也可与溶剂组成溶液加入，胺与光气的反应温度为40～120℃，选用80～115℃，压力为0.981～4.903MPa(10～50kgf/cm²)。

高压法的优点在于：①使用过量光气可使异氰酸酯的收率提高；②在高压下减少了从氯化氢中分离过剩的光气，光气在高压下易于分离，从而使回收设备缩小，且产生的氯化氢中不含光气，操作上也安全；③反应物料中异氰酸酯浓度高，可减少蒸馏设备，提高蒸馏收率；④不采用低沸点溶剂作稀释剂，这样只需简单蒸馏就可分出产物。由此可见，高压法的最大特点是简化了连续光气化的工艺设备。

高压法流程如图5所示。

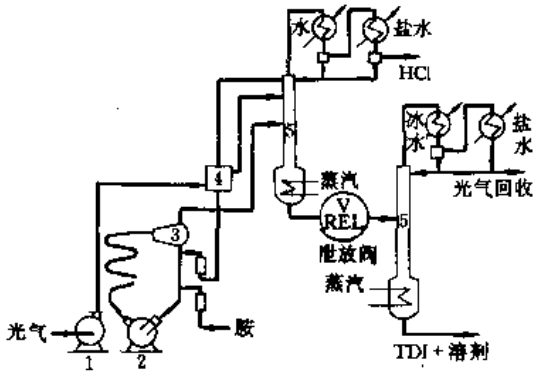


图5 高压法光气化流程示意图

1—进料泵；2—循环泵；3—分离器；4—平衡罐；5—蒸馏塔

(3) 过程的主要设备及其材质和三废处理

a. 各种连续光气化工艺中，其设备各有特点。光气化反应器尤其是第一步光气化反应器是关键设备。除带搅拌反应器外，也相继出现了一些新的反应器型式，如高塔式反应器[23]、管式反应器[20,22]及管道连续化[24]等。第一步反应器的关键设备是高效混合装置，要求防止因出现反应产物的粘稠而难以处理，更要防止出现结块堵塞现象。

对于高效混合装置世界各大公司都有各自的专利，如杜邦公司的分路进循环泵系统的混合装置[17]，拜耳公司的离心泵混合[25]，Tolochimie公司的文丘里混合[26]，Mobay公司的旋转混合器[27]，ICI公司、Olin公司的特殊搅拌釜[28]，三井东压公司的静态混合器，还有一些公司采用反应器为筒形结构[29]，进料胺液与光气溶液形成对流的装置[18,23]，近年拜耳公司的轴向流横向流节流混合装置[30]等。

b. 大部分设备材质使用碳钢，易受氯化物腐蚀或磨蚀，部分使用或衬用高镍钢。光气溶液泵为含镍不锈钢，其他泵为一般不锈钢。

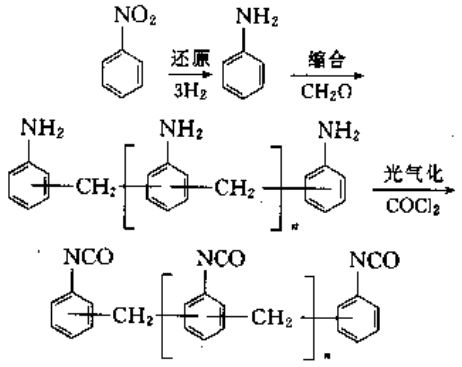
c. 含光气的废气须经处理后排放，处理方法有碱液或氨水喷淋吸收法，催化分解法或直接焚烧法。碱液吸收后的废气中光气含量小于 5×10^{-6}。

废渣如聚合物等采用焚烧方法处理。

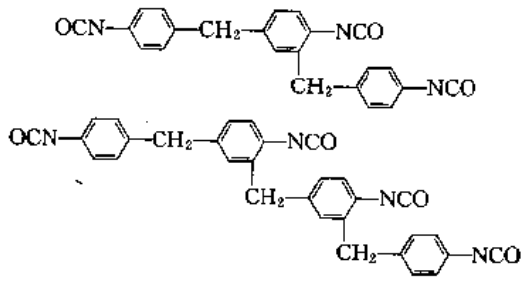
3.3. 二苯基甲烷 4,4′-二异氰酸酯的光气法工业生产[31]

在芳基异氰酸酯工业生产中，产量最大、应用最广泛的是甲苯二异氰酸酯（TDI）和二苯基甲烷 4,4′-二异氰酸酯（MDI），二苯基甲烷 4,4′-二异氰酸酯的产量次于甲苯二异氰酸酯。但近年来，发现前者的聚氨酯产品存在毒性问题，导致 MDI 制的聚氨酯硬质泡沫发展迅速，总的趋势是 MDI 产量超过 TDI 产量。

光气法工业生产 MDI 工艺过程是由硝基苯加氢还原成苯胺，苯胺与甲醛缩合得二苯基甲烷二胺，再由二苯基甲烷二胺光气化制得 MDI。反应式如下：



苯胺缩合反应中，$n=0$ 时得到 MDI；当 $n\geqslant1$ 时，则得到齐聚物即亚甲基多苯基多异氰酸酯。亚甲基多苯基多异氰酸酯分子式代表如下：



通常市场上销售的 MDI 产品是约含 50%的二苯基甲烷 4,4′-二异氰酸酯、50%的齐聚物亚甲基多苯基多异氰酸酯的混合物（一种粘稠的液体），成品中每分子平均含 2.8 个—NCO 基团，主要杂质是二苯基甲烷 2,2′-二异氰酸酯、二苯基甲烷 2,4′-二异氰酸酯、酸性化合物、含氯化合物等。

苯胺与甲醛制二苯基甲烷二胺（MDA）将苯胺与甲醛在盐酸（或催化剂）存在下，于 100℃进行缩合反应，生成二苯基甲烷二胺及亚甲基多苯基多胺的混合物。此缩合反应为放热反应，反应热为 46kJ/mol 苯胺。苯胺与甲醛的比率一般为苯胺：甲醛＝（1.6～2.0）：1。苯胺过量则生成物含多量的二苯基甲烷二胺，苯胺大量过量则反应产物中二苯基甲烷二胺的含量可高达 85%～90%；反之，甲醛过量则多胺量增加。缩合反应产物减压蒸馏可得到高沸点二胺，通常可不经蒸馏而直接光气化。

MDA 光气化制 MDI，其光气化工艺过程及设备与制 TDI 很相似，溶剂亦采用邻二氯苯和氯苯。所不同之处如下：

第一段反应产物浆液在光气中的溶解度高，这样浆液结晶物少；第二段反应速率较快；光气化产物回收溶剂后一般不需蒸馏。

产物 MDI 必须用急冷方式冷却，否则易生成二聚体。二聚体在 MDI 中溶解度小（约 1%），沉淀后致使输送困难。

副产物脲类、光气及氯化氢腐蚀性更大，为避免腐蚀及铁离子污染产品，设备材质应用特种不锈钢。

纯的 MDI 可由纯的二苯基二胺制取，而工业上则是将粗 MDI 拨头蒸馏（例如用薄膜蒸发器）而得。纯的 MDI 有一定用途。

典型的工艺流程如图 6 所示。

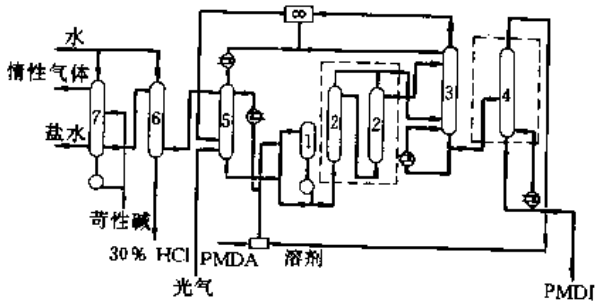


图 6　典型的 MDI 生产工艺流程图

1—冷光气化反应器；2—热光气化反应器；3—洗涤塔；4—溶剂蒸馏塔；5—脱光气塔；6—HCl 吸收塔；7—光气分解器

3.4. 其他非游离胺光气化生产异氰酸酯的方法

除上述胺光气化生成 TDI 和 MDI 等工业生产方法之外，还有胺盐酸盐、氨基甲酸盐、脲等光气化方法，用于生产脂肪族异氰酸酯等。

一种用途广泛的重要的脂肪族异氰酸酯六亚甲基二异氰酸酯的典型的工艺流程如图 7 所示。

3.4.1. 胺盐酸盐光气化

胺盐酸盐光气化是一种能避免副反应的方法，如由异佛尔酮二胺转化为异佛尔酮二异氰酸酯就采用胺盐酸

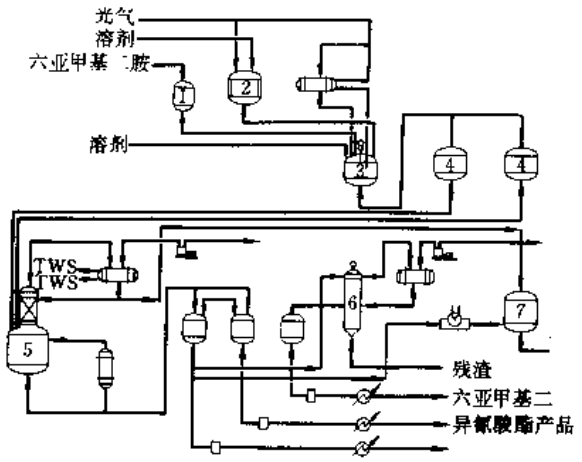


图7 六亚甲基二异氰酸酯生产工艺流程图

1—HMDA（六亚甲基二胺）贮槽；2—光气溶液贮槽；3—光气化反应器；4—副反应器；5—分批蒸馏器；6—薄膜蒸发器；7—溶剂接受器

盐光气化法。异佛尔酮二胺是由丙酮三聚得异佛尔酮，与氢氰酸作用成腈，腈加氢而得二胺。异佛尔酮二胺的十氢化萘溶液（向下）与氯化氢气流逆向接触，得纯胺盐浆液，加热至150℃，在带搅拌的高压釜内与光气反应，可得异佛尔酮二异氰酸酯溶液。用氮气吹除过量的光气，经解吸和真空蒸馏就得到异佛尔酮二异氰酸酯。对于脂肪族二胺盐酸盐光气化必须低于150℃，以避免ω-氯化单异氰酸酯的生成。这种方法需另增加制胺盐酸盐的过程，胺盐酸盐的溶解度小，反应速度慢。

3.4.2. 氨基甲酸盐光气化

氨基甲酸盐可用以替代脂肪族二胺盐酸盐，能使反应较快地进行。这是一改进方法。如六亚甲基二胺的氯苯溶液与二氧化碳作用生成氨基甲酸盐悬浮液后，在3个反应器内与光气反应，第一、第二反应器反应温度均为30℃，反应时间12h，第三反应器为100℃，6h完成反应。其后的工艺过程与其他光气化工艺相似，即得六亚甲基二异氰酸酯。

3.4.3. 脲光气化

二取代脲光气化可用以生产芳基磺酰异氰酸酯。在极性溶剂中，于200℃，磺酰胺直接光气化，副产物芳基磺酰氯的生成量较多。相反，1-芳基磺酰-3-烷基脲与光气约150℃反应，则反应快。工业生产芳基磺酰异氰酸酯，磺酰胺在150℃反应，在有适量的催化剂正丁基异氰酸酯存在下，反应速率快。控制步骤是中间体脲的生成。在脲光气化中，催化剂正丁基异氰酸酯能再生。

$$RSO_2NH_2 + C_4H_9NCO \longrightarrow RSO_2NH-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-NHC_4H_9$$

$$RSO_2NH-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-NHC_4H_9 + COCl_2 \longrightarrow RSO_2NCO + C_4H_9NCO$$

二取代脲与光气的反应也可用于合成脂肪族异氰酸酯，如含酯或醚基团的脂肪族异氰酸酯。

3.5. 光气法生产成本及消耗定额

据报道，年产7200t TDI工厂的生产成本（估算值），见表3[32]。

表3 7200t/a TDI的制造成本

项 目	1t消耗定额	费用，日元
甲苯	0.674t	14828
硝酸	1.045t	36575
光气	1.562t	124960
氢气	1000m³	3000
其他		3000
公用事业费		6000
工资	20人	2500
经费		50667
副产物		约7000
每吨制造成本		234530

注：生产能力7200t/a，建设费用2400百万日元（24亿日元）。

日本TDI生产的消耗定额，见表4[33]。

表4 TDI的消耗定额（1t TDI计）

日本曹达		三菱化成	
甲苯二胺	728kg	甲苯	652kg
光气	1370kg	硝酸（98%）	921kg
二氯代苯	10kg	硫酸	747kg
NaOH	340kg	氯气	944kg
蒸汽	11t	氧气	956kg
工业用水	320t	一氧化碳	313m³
自来水	6t		
电力	1250kW·h		

国外MDI生产的消耗定额，以1kg MDI计，见表5。

表5 MDI生产消耗定额

项 目	消耗定额，kg
苯胺	0.78
光气	0.85
NaOH	0.25
37%的甲醛水溶液	0.43

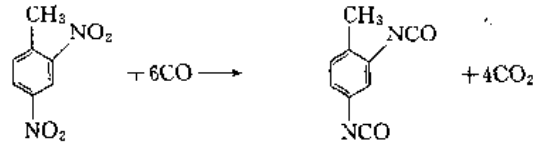
4. 非光气法合成的研究开发

4.1. 羰 化 法

目前，世界上不少公司正在开展芳香族硝基化合物直接还原羰化生成相应的异氰酸酯的研究开发。羰化法又称为非光气法，早在 1963 年美国氰胺公司[34,35]首先提出采用羰化法合成异氰酸酯，70 年代初有大量关于此法制备甲苯二异氰酸酯(TDI)的专利出现，其后美国、日本、德国、比利时等国对该法都进行了大量研究工作。羰化法又可分为一步和二步合成法。

4.1.1. 一步合成法

一步法是异氰酸酯合成方法中最短的工艺路线，以合成 TDI 为例，其反应式如下：



二硝基甲苯 (DNT)　　甲苯二异氰酸酯 (TDI)

一步合成法须在较高压力和温度下操作。为了保证一氧化碳对硝基化合物有足够高的比例，通常反应必须在 19.6～29.4MPa(200～300kgf/cm²)加压下进行，也有采用更高的压力，反应温度为 190～200℃。硝基化合物同一氧化碳可以在没有溶剂的情况下进行反应，但使用溶剂时效果较好，所使用的溶剂应该是对一氧化碳和硝基化合物惰性的无水溶剂，适用于硝基甲苯羰化的溶剂可用脂族烃、环脂族烃等化合物。事实上制取 TDI 时几乎都在邻二氯苯中进行，硝基化合物的浓度一般控制在 13%～43%范围内。

此法最大困难是催化剂活性低，并且必须使用大量的贵金属，因此到目前为止，尚停留在小试开发阶段。现在世界各国都在积极进行以提高催化剂活性为目的的助催化剂和添加剂的研究，特别是美国奥林(Olin)公司[36～43]和日本住友化学株式会社[44～50]发表了许多专利。

从发表的专利来看，催化体系大致可分类如表 6 所示。各公司使用的具有代表性的催化体系的试验结果列于表 7[51]。

从表 6、表 7 可看到，主催化剂大部分采用贵金属 Pd 或 Rh 效果较好，其中以氯化钯与吡啶等芳杂环氮化物的混合物或络合物中添加一些金属氧化物为助催化剂时显示出良好的催化性能，大大延长了催化剂寿命。而使用镍或钴为催化剂时活性较低。

Olin 公司以 $Pd(Py)_2Cl_2$ 为催化剂，苯酚作添加剂，在温度 200℃和压力 17.8MPa(175atm)下反应 0.5h，DNT 转化率为 100%，TDI 的收率为 61%，异氰酸酯总

表 6　羰化一步法制 TDI 催化剂

主催化剂	助催化剂或添加剂	示　例
贵金属(Pd 或 Rh)		
金属 —— 金属卤素化合物，氧化物		……Pd/Al_2O_3，$Pd/C + FeCl_3$
氧化物 —— 金属氧化物		……$PdO\text{-}MoO_3\text{-}MgO$
卤化物	ⅤA，ⅥA 族氧化物(+ 金属卤化物、光气等)	……$PdCl_2 + V_2O_5$，$PdCl_2 + MoO_3 + CuBr_2$；$RhCl_3 + V_2O_5 + COCl_2$
	ⅧB 族化合物	……$PdCl_2 + PbPh_2Cl_2$
	磷、硫、氧化物	……$Pd[Ph_3]Cl_2$，$RhCl_3$ + 砜、呋喃
	氮化物：胺、酰胺、腈	……$PdCl_2 + PhNH_2$，$PhNHCOCH_3$，$(R)_2NCN$，PhNO
	芳杂环化合物	……$Pd_2(CO)_2Cl + i\text{-}Q$
	+ 金属卤化物	……$Pd(i\text{-}Q)_2Cl_2 + GeCl_4$
	+ 金属氧化物	……$Pd(i\text{-}Q)_2Cl_2 + Fe_2O_3$，$Fe_2Mo_7O_{24}$，$Fe_2O_3 \cdot V_2O_5$；$CuO \cdot MoO_3$
	+ 硼化物	……$PdCl_2 + Py + FeBO_3 \cdot H_3BO_3$
	+ 有机化合物	……$Pd(Py)_2Cl_2 - H_2O$，PhOH，$PhNH_2$，$Py \cdot HCl$
其他化合物(络合物)		……$Pd(i\text{-}Q)_2(SCN)_2$，Pd-酞花青络合物，Pd-卟啉络合物
其他金属		
Ni——碘化物	Q 络合物 + 金属氧化物	……NiQ_2I_2(+ MoO_3)
Co：碘化物	+ Py	……CoI_2 + Py
Co：羰化物		……$Co_2(CO)_8$

注：Py—吡啶，Q—喹啉，Ph—苯基。

表7 TDI一步法反应的催化剂和结果

公 司	主催化剂①	助催化剂	添加剂①	催化剂量②%(摩尔)	温度℃	压力 MPa (atm)	时间 h	DNT转化率%	TDI收率%	异氰酸酯总收率%
Olin	$Pd(Py)_2Cl_2$		苯酚	21.7	200	17.8 (175)	0.5	100	61	73
Nefedov (发明人)	PdO	$MoO_3 \cdot MgO$	Py	11.5(7.3)	190	30.4 (300)	2	100	98(90)	
Olin	$Pd(Py)_2Cl_2$	$GeCl_4$		6.3	190	28.4 (280)	1	100	56	79
Shell	$PdCl_2$	$Fe_2Mo_7O_{24}$	*i*-Q	6.1	200	25.1 (247)	4	100	79	84
住友化学	$Pd(i\text{-}Q)_2Cl_2$	MoO_3-$Cr(CO)_6$		5.1	205	15.2 (150)	3		64	80
Schwetlick (发明人)	$Pd(Py)_2Cl_2$	$Fe_2O_3 \cdot V_2O_5$		2.5(2.0)	260	29.4 (290)	4	100	84(41)	91(92)
三井东压	$PdCl_2$	$CuO \cdot MoO_3$	Q	1.7	210	25.7 (253)	3.5	100	73	73
Olin	$RhCl_3$		苯胺	8.2	190	27.0 (266)	3	100	12	36
Olin	NiQ_2I_2	MoO_3		10.0	190	56.8 (560)	1.5	37		25
旭化成	CoI_2		Py	10.0	185	12.2 (120)	2	100		63

① Py—吡啶，Q—喹啉，*i*-Q—异喹啉。② 主催化剂用量(对 DNT 而言)。

收率为73%；如在 $Pd(Py)_2Cl_2$ 催化剂中再添加助催化剂 $GeCl_4$，在190℃和28.4MPa(280atm)压力下反应1h，DNT转化率为100%，TDI收率为56%，异氰酸酯总收率为79%。以 $RhCl_3$ 为主催化剂，苯胺作为添加剂时，在190℃和27.0MPa(266atm)压力下反应3h，DNT转化率为100%，TDI收率为12%，异氰酸酯总收率为36%。在 NiQ_2I_2 中加入助催化剂 MoO_3，在190℃和56.8MPa(560atm)压力下反应1.5h，DNT转化率为37%，异氰酸酯总收率仅25%。

日本三井东压株式会社[52,53]用DNT与CO在高温高压下使用 Pd(Q或Py)Cl_2 和 V(茂基)$_2Cl_2$ 或 V(茂基)$_2OCl_2$ 复合催化剂时，例如：DNT 14.8g，$Pd(Q)_2Cl_2$ 0.07g、喹啉4.77g，以邻二氯苯为溶剂在CO分压16.2MPa(160atm)、220℃下反应生成TDI，收率为74.2%，当无V(茂基)$_2Cl_2$ 时，TDI收率仅29.9%。

Schwetlick 和 Nefedov[54~60]发表了一系列实验结果的论文。两者都以Pd或Rh作为主催化剂，并进行了以Pd为主体与金属氧化物为助催化剂的配比、反应条件影响等试验，结果表明，羰化反应添加了氧化钼和铁后，可提高 $PdCl_2$ 主催化剂的活性和选择性。2,4DNT：$PdCl_2$(重量比)为10：1，操作压力为30.4MPa(300atm)，温度为180℃，如在反应系统中加入10%(以 $PdCl_2$ 计) Fe_2O_3 时，TDI的收率自50%增至70%，此时DNT的转化率可达100%。MoO_3 比 Fe_2O_3 对 $PdCl_2$ 的活化促进作用更强，如在 $PdCl_2$ 中添加5%～10% MoO_3，将使TDI的收率提高至85%，实际上完全抑制了单异氰酸酯的生成，$PdCl_2$ 和 MoO_3 比例以1：1时效果最佳；如使用 $PdCl_2$-MoO_3-Fe_2O_3 系催化剂，比例为1：1：0.5时，TDI的收率可达90%～92%；MoO_3 用量进一步提高，则使TDI收率下降。此外，还指出了达到最佳TDI收率的反应温度和压力的组合条件。实验表明，如在这一催化体系中加入适量的氯化铁和吡啶盐酸盐组成的络合物后，即使使用低浓度Pd，也可使TDI收率提高。

其他尚可使用CaO、ZnO、MgO和ⅣB、ⅤB、ⅥB族的金属氧化物作为助催化剂，如 Ta_2O_5、V_2O_5、Nb_2O_5、WO_3 等，效果也较好。

一步法合成TDI虽也有采用气相法的报道，但一般均在液相中进行，通常是按下列间歇法进行的。例如：在附有加热器和搅拌器的不锈钢制成并衬有玻璃或钽的高压釜中，装入硝基化合物、催化剂和溶剂，高压釜用氮冲洗，然后在室温下用CO充填至所需的压力，在不断搅拌下将装置中的物料加热至规定温度，并在一定时间内保

持稳定不变，反应结束后，将高压釜冷却至室温，排气，卸出反应混合物，过滤后得到固体物，滤液用真空蒸馏法或其他方法（萃取法或升华法）把 TDI 从反应混合物中分离出来。此外，还可以采用连续法制取，一般使用多釜串联式反应器。

4.1.2. 二步合成法

1962 年 ICI 公司首先发表了二步法，经 10 年左右的深入研究至 1972 年才得到较大的进展。1977 年日本三井东压株式会社开发了二步法制 TDI 新工艺，其后日本三菱化成工业株式会社也对二步法制 TDI 新工艺进行了研究和开发。

二步法是以芳香族硝基化合物和 CO 为原料，在醇类存在下进行反应，第一步反应生成二氨基甲酸乙酯，第二步热裂解或催化热裂解制得异氰酸酯和乙醇，乙醇可循环使用，其反应式如下：

$$RNO_2+3CO+R'OH \longrightarrow RNHCOOR'+2CO_2$$

$$RNHCOOR' \xrightarrow{\text{热裂解}} RNCO+R'OH$$

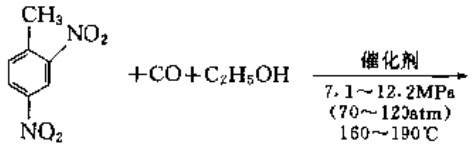
第一步合成时，副产物为氨基化合物及脲类化合物，但该副产物可循环利用，使其转化为产物。

$$RNO_2+2RNH_2+3CO+3R'OH \longrightarrow 3RNHCOOR'+2H_2O$$

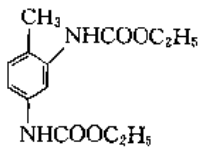
$$RNO_2+2RNHCONHR+3CO+5R'OH \longrightarrow 5RNHCOOR'+2H_2O$$

(1) 氨基甲酸酯的合成

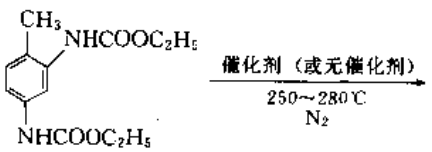
a. 甲苯二氨基甲酸乙酯（简称 DETC）的合成　二步法合成 TDI 是以二硝基甲苯为原料，在醇类的存在下，第一步反应生成 DETC，第二步将生成的 DETC 经热裂解得 TDI 和乙醇，乙醇可循环使用，其反应式如下：



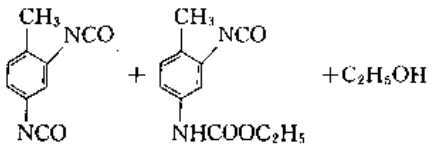
2,4-二硝基甲苯
(DNT)



2,4-甲苯二氨基甲酸乙酯
(DETC)



DETC



TDI

本合成路线第一步羰化反应是主要关键，所用的催化剂和一步法基本相似，一般为贵金属的氯化物或其络合物，早期 ICI 公司曾使用氯化铑-羰基络合物为催化剂，其效果不佳。后改用周期表Ⅷ族金属氯化物的羰基络合物，如 $Rh(CO)_2Cl_3$、$Pd(CO)_2Cl_2$ 和氯化铁，以单硝基化合物为原料时收率更低。

美国氰胺公司使用钯催化剂和路易斯酸，以 DNT 为原料时，DETC 的收率可达 80%～90%，效果很好[61]。但为了得到高收率，一氧化碳的初压需在 18.6～34.3MPa (190～350kgf/cm²)，反应温度为 190～200℃条件下进行，反应条件苛刻，同时作为助催化剂的路易斯酸，例如三氯化铁，对铁、不锈钢等金属材料有显著的腐蚀作用。由于上述缺点，在工业上采用的反应器必须衬以玻璃或钽，但在这样高的温度和压力下反应，反应器衬以玻璃或钽在技术上有一定的困难，而且投资费用很大。

其后，世界各国对二步法进行了深入广泛的研究，特别是对该反应所使用的催化体系的选择。现将二步法所使用的催化剂、助催化剂对 DETC 收率的关系列于表 8[51]。

日本三井东压化学株式会社在日本九州的 TDI 中试装置是采用二步法，此法令人注目，据称不但收率可高达 95%，DNT 转化率为 100%，而且有其他特点。优点之一是操作条件缓和，在较低的温度和压力下操作可获得较高的收率，产品容易提纯；第二，对反应器材质几乎没有腐蚀，解决了在工业化道路中的致命问题；第三，催化剂回收简单，损失少。

三井东压化学株式会社所采用的催化剂一般均为贵金属 Pd、Rh、Ru 或其氧化物、氯化物、硫酸盐、硝酸盐，选用一种或一种以上的混合物均可[62～67]，也可用三乙胺、吡啶、异喹啉或三苯基膦的络合物。此外，还可将贵金属化合物载于氧化铝、硅胶、炭粉、硅藻土上使用。

助催化剂使用路易斯酸，如锡、钛、铝、铁、铜、镍、锌、钴、锰等氯化物，如三氯化铁、氯化亚铁、氯化亚锡、氯化铜等，其中以三氯化铁最佳。

据报道[68]，如在 $PdCl_2$、$Fe(Py)_2Cl_2$ 催化剂体系中再添加一定量Ⅴ B、Ⅵ B 族的金属氧化物，如 MoO_3 或 V_2O_5，不但对加速反应速率有显著效果，同时还能减少贵金属用量，金属氧化物的用量范围为 1×10^{-3}～5×10^{-1}（重量比）（对硝基化合物的硝基基团而言）。

据报道，反应体系中添加 $Fe(OH)_3$ 对缩短反应时间，减少 $PdCl_2$ 用量也同样有良好效果[64]。

表8 二步法煤化合成氨基甲酸酯的催化剂和结果

公 司	主催化剂	助催化剂①	添加剂①	催化剂量②%(摩尔)	温 度 C	压力 MPa (atm)	时间 h	收 率 %
三菱化成	Pd/C	$VOCl_3$	Py	0.75	160	8.1 (80)	3	95
ACC	Pd/Al_2O_3	$FeCl_3$		0.094	150～190	38.5 (380)	1.5	89
三井东压	$PdCl_3$	$FeCl_2(Py)_2$	H_2O	0.036	160～170	9.1 (90)	1	93
Bayer	$PdCl_2$	FeOCl	Py	0.030	180	19.3 (190)	2	98
Ethyl Corp.	RhO_2		乙腈	3.7	125～175	21.3 (210)	10	99.7
住友化学	$RhCl_3$	$VO(acac)_2$		3.4	190	21.9 (216)	2	(91.5)
ICI	$RhCl_3$	$FeCl_3$		0.6	150	8.1 (80)	13	(81.5)
ARCO	SeO_2	LiOH	醋酸	16.0	177	7.1 (70)	0.5	95

① Py—吡啶，acac—乙酰丙酮基。② 主催化剂量系对 DNT 而言。

添加芳杂环氮化物的目的是抑制路易斯酸对材质的腐蚀和提高 DETC 的收率，通常用量以路易斯酸的阴离子为基准，添加量为 0.5～5mol，特别是在等摩尔比左右为宜，芳杂环氮化物以吡啶和异喹啉较佳。

此外，另一个特点是在催化剂体系中加入预先和贵金属氯化物或助催化剂路易斯酸做成的络合物，如 $Pd(Py)_2Cl_2$、$Fe(Py)_3Cl_3$、$Fe(Py)_4Cl_3$，这些络合物的制法比较简单，方法是在溶剂氯苯、苯或乙醇中加入原料氯化铁和吡啶，在搅拌情况下即可制得。所使用的溶剂和原料中，应尽量除去水分，如在 CO 气氛下调制，则能得到活性更高的络合物。

反应中添加少量的水对反应有显著促进作用[62]，并能缩短反应时间，减少催化剂用量。一般说来，添加过量的水对 DETC 的收率是不利的。水的添加量以 10%～50%（摩尔）为宜（以 DNT 为基准），在此范围内水分的添加对反应器材质腐蚀是没有任何影响的。

日本三菱化成工业株式会社研究比三井东压化学株式会社为迟，但进展较快。三菱化成所用的催化剂种类较多，而且 DETC 收率可高达 95%～96%，见表 9[69～79]。

三菱化成具有代表性的主催化剂也是 Pd 催化剂，助催化剂和三井东压则有所不同。据称，使用 $VOCl_3$ 可得到很好的效果，使用 Mo 为助催化剂能缩短反应时间。络合剂以采用吡啶为佳。溶剂乙醇用量不宜太大，控制在反应理论量的 8 倍时，能得到满意结果。同时认为反应系统中必须严格控制水分，控制在 150mg/kg 为宜，这一结果和三井东压的结果恰恰相反。

从上述催化体系看来，几乎所有的高活性催化剂，除了使用铂族金属外，还必须用路易斯酸作为助催化剂。三菱化成认为[80]，在反应过程中，即使添加了叔胺类化合物，路易斯酸对反应器材质仍有腐蚀作用。此外，一部分路易斯酸随 DETC 一起结晶析出，因此在反应母液循环使用过程中，必须再添加含有相当量的路易斯酸的 DETC，这对第二步热分解会带来一定的影响。为了克服上述缺点，三菱化成使用了叔胺的盐酸盐以替代路易斯酸，效果较好，以使用吡啶盐酸盐较佳。

值得一提的是，该反应使用的催化剂一般为贵金属附载在粉状载体上，必须设有分离回收装置，否则会造成贵金属流失。同时由于载体如氧化铝、活性炭、氧化硅等多孔物质完全干燥十分困难，在连续反应中由于不断补加催化剂，水分增加会带来副反应，从而使选择性下降。如采用均相反应时，主催化剂贵金属也有相当一部分被 CO 还原，分解后作为细微金属形态析出，此时必须附有分离装置，分离后的贵金属要再生，同样在经济上亦是不利的。

采用将铂族金属固定于反应器内，则可改进上述的缺点[81,82]。方法可将铂族金属喷涂或电镀于反应器内壁或用该金属制成的内筒、金属网、块等固定在反应器内。催化剂活性仍可达到与铂族金属外部供给时的同样效果。

使用贵金属催化剂，会带来上述缺点，因此各公司曾对除贵金属以外的各种金属或其化合物进行筛选，如 Cr、Mn、W、Mo、Fe、Co、Ni、Cu 等，但结果均不理想。ARCO 公司[83,84]发现 Se 及其氧化物对硝基化合物

表 9　三菱化成 DETC 合成用的催化剂和结果

主催化剂	助催化剂		添加剂	主催化剂量 %（摩尔）	温度 ℃	压力 MPa (kgf/cm²)	时间 min	收率 %	备　注
	1	2							
$PdCl_2$	$VOCl_3$		Py	0.75	160	7.4 (75)	100	76	
2% Pd/C	$VOCl_3$		Py	0.75	160	7.4 (75)	180	69	
Se-Pd/C Se/Pd=0.2 （摩尔比） 2% Pd/C	$VOCl_3$		Py	0.75	160	6.9 (70)	180	73	使原来 Pd 回收率由 71%提高到 99%
Te-Pd/C Te/Pd=0.2 （摩尔比） 2% Pd/C	$VOCl_3$		Py	0.75	160	6.9 (70)	180	64	
Se-Pd/C Se/Pd=0.2 （摩尔比） 2% Pd/C	$FeCl_3$		Py	0.75	160	6.9 (70)	180	71	
Mo-Pd/C Mo/Pd=1 （摩尔比） 2% Pd/C	$VOCl_3$		Py	0.75	160	6.9 (70)	180	83	
2% Pd/C	$MoCl_5$		Py	0.75	160	7.4 (75)	180	63	
2% Pd/C	WCl			0.75	160	7.4 (75)	180	68	
2% Pd/C	$WOCl_4$			0.75	160	7.4 (75)	180	59	
2% Pd/C	VCl_3		Py	0.75	160	7.9 (80)	180	81	
2% Pd/C	VCl_3	$TiCl_3$	Py	0.75	160	7.9 (80)	180	79.5	防腐蚀，采用 SVS_{316}，不添加 Ti 腐蚀度为 0.04mm/a，添加 Ti 时为 0.009mm/a
2% Pd/C	VCl_3	$ZnCl_2$	Py	0.75	160	7.9 (80)	180	75	防腐蚀 腐蚀度 0.0007mm/a
2% Pd/C	VCl_3	$FeCl_2$	Py	0.75	160	7.9 (80)	180	81.2	防腐蚀 腐蚀度 0.001mm/a
2% Pd/C	VCl_3		Py	0.75	160	7.9 (80)	180	90.1	控制反应系统中含水量至 100mg/kg
2% Pd/C	VCl_3		Py	0.75	160	7.9 (80)	180	95	控制乙醇用量为理论量的 8 倍

的羰化有独特的效果。此法特点，采用较廉价的催化剂 Se，同时操作条件较缓和，但收率较低，一般在 72%～73%，反应过程中易生成胺类副产物，污染产品，造成提纯困难。日本三井东压也进行了该催化剂的研究，发现在反应系统中添加二环脒类化合物时 DETC 的收率可提高到 85%[85]。在系统中添加副产物胺和脲类化合物对抑制副产物的生成也有特殊的效果[86]。

在中国，二步法制备 TDI 的研究也非常活跃，中国

科学院成都有机化学研究所、福州化学结构所、化学工业部西南化工研究院和中国石油化工总公司上海石油化工研究院都先后开展过非光气化二步法制备TDI的研究。

上海石油化工研究院[87]首先开展对催化剂Pd、Rh、Pt等金属氯化物进行筛选，并对反应工艺条件、温度、压力、反应时间、CO/DNT配比、EtOH/DNT摩尔比及水分对反应的影响等进行了探索。结果表明，Pd/Al_2O_3-$Fe(Py)_2Cl_2$对DNT羰化制DETC具有较高的活性和选择性，DETC收率可达90%以上，催化剂母液能重复循环使用，性能稳定。适用于该催化体系的较佳操作条件为：反应温度（160±5)℃，CO初压8.1MPa（80atm)，反应时间0.5h；原料配比：乙醇/DNT摩尔比是理论量的5～13倍，水分控制在1000～10000mg/kg为宜，CO/DNT摩尔比应在9以上。

同时认为，钯和三氯化铁是DNT羰化反应中不可缺少的两个组分，在钯和三氯化铁的共存下，能够得到令人满意的结果，如不添加三氯化铁，即使将钯用量增大到常用量10倍，DETC收率也仅有10%左右。

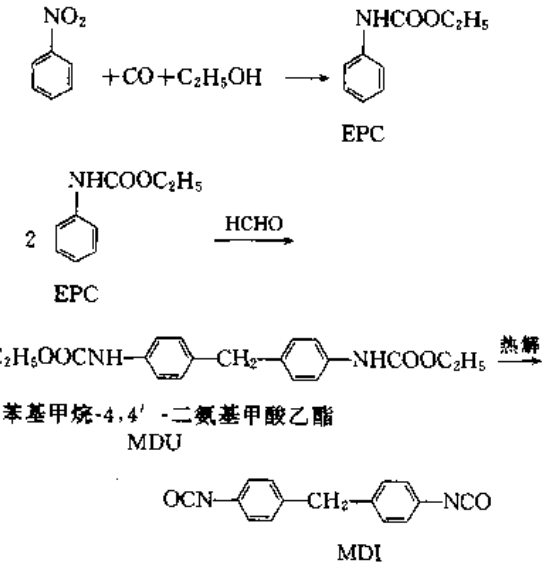
这是由于在反应过程中，已配位在Pd^{2+}上的CO使Pd^{2+}还原到没有活性的Pd^0。

为了保证催化剂的活性，显然必须保证钯处于Pd^{2+}状态，而$FeCl_3$的添加可使部分还原的Pd^0又氧化为Pd^{2+}起了稳定Pd^{2+}价态作用。

b. 二苯基甲烷二氨基甲酸酯（简称MDU）的合成

MDI是一种多核结构异氰酸酯，一般均采用与TDI相类似的羰化二步法制取，只是多了甲醛缩合步骤。

70年代，ARCO公司开发了合成MDI新工艺[83,84]，此法以硝基苯为原料，在乙醇存在下，同CO反应生成苯氨基甲酸乙酯（简称EPC)，然后与甲醛进行缩合，再经热分解制得MDI。其反应式如下：

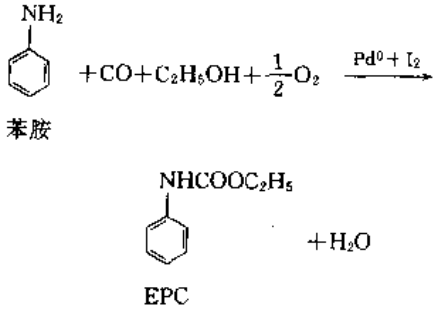


第一步由硝基苯羰化反应制EPC是关键，各公司采用的催化剂和工艺过程几乎都和上述二硝基甲苯羰化制TDI相类似，大多数采用钯或硒二类，也有二者同时使用，同时尚需添加一定量的路易斯酸作为助催化剂，和芳杂环氮化物作为配位体。

据近来报道，有下列二项重要改进：①添加脂肪烃化合物。如在反应系中添加一定量的脂肪烃化合物作为溶剂，能将EPC和催化剂特别是使产物劣化的路易斯酸分离开来，取得了很好效果，结果使催化剂回收率上升，再循环使用，同时产物EPC中仅含有微量的路易斯酸。添加脂肪烃化合物在反应前或反应后均可，作为脂肪烃化合物可用正戊烷、正己烷、异己烷等[88,89]。②使用杂多酸或其盐类。据德山曹达株式会社报道[90]，使用杂多酸或其盐类来替代路易斯酸可防止装置材质的腐蚀，同时采用该助催化剂时，产物可用减压蒸馏以除去有机物，使催化剂易于回收。以含钼和钒的杂多酸或其盐类为佳，一般使用的为磷钼酸、硅钼酸等。

采用硝基苯为原料，从方程式可知，当生成1mol的产物时，需要消耗3mol CO，其中2/3消耗于生成无用的CO_2。同时在反应过程中会释放出大量的热量，必须设有反应热除热装置。并且使用伴有路易斯酸的贵金属，使反应液泥浆化，后处理困难，产品纯度低等缺点，在工业上有较大的困难。近来，旭化成株式会社则采用了以苯胺为原料来合成EPC，该法的特点是生成1mol产物只需1mol CO。成品中MDI浓度大，催化剂的选择性可高达95%，由于不使用路易斯酸，粗产品精制容易，是目前羰化法制MDI的各种方法中最有前途的方法。

旭化成株式会社[91]所采用的催化剂与其他公司不同，使用以钯为催化剂和碘或碱金属的碘化物作为助催化剂，在非均相反应中进行，反应液呈橘黄色的透明溶液；无高沸物生成，因此催化剂和反应液分离简单，回收贵金属钯容易，同时，在反应条件下碱金属碘化物不会影响材质腐蚀。特别是操作压力较低，在5～8MPa下进行即可。其反应式如下：



旭化成株式会社合成MDI的工艺参数见表10，流程见图8。

据ハブコック日立株式会社提出[92]，以苯胺为原料时，添加硝基苯作为氧化剂进行羰化反应，其最大特点是，助催化剂采用盐酸、溴酸或碘酸等替代路易斯酸和芳族杂环氮化物，其中以盐酸效果最佳。结果使反应速度增

表 10　旭化成株式会社合成 MDI 的工艺参数和结果

参　数	羰　化	缩　合		热分解
		第一阶段	第二阶段	
反应形式	非均相反应（固-液）	界面反应（液-液）	均相反应（液）	均相反应（液）
催化剂	Pd^0-I	H_2SO_4 水溶液	RCOOH	无
反应条件				
温度，C	150～180	60～90	60～90	230～280
压力，MPa（kgf/cm^2）	5～8（50～80）	0.1（1.0）	0.1（1.0）	1～3（10～30）
反应时间，h	1.0～2.0	1.0～3.0	0.2～0.5	0.2～1.0
原料组成（摩尔比）	$PhNH_2$：O_2：EtOH 1：0.6：10	EPC：HCHO 3～5：1		
收率				
转化率，%	>95	EPC>40		MDU=100
选择性，%	EPC>95	MDU>95		MDI>93

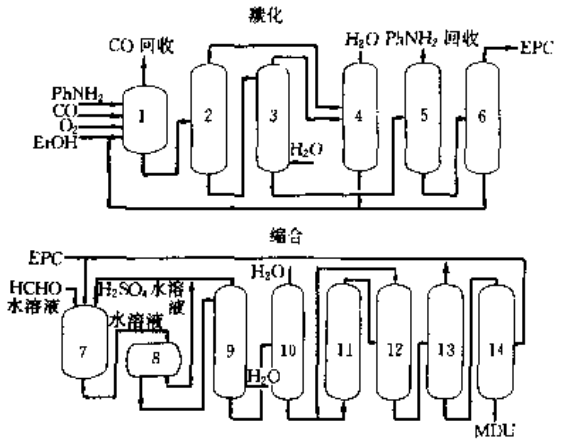
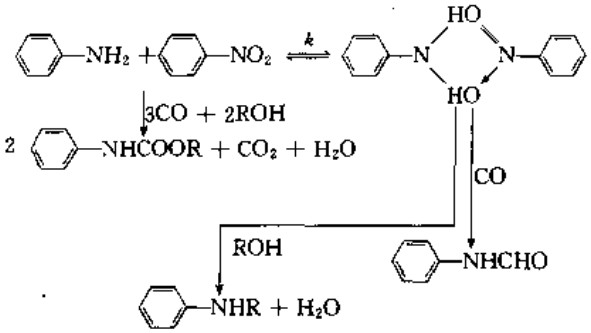


图 8　旭化成株式会社制造 MDU 试验流程简图

1—羰化反应器；2—汽提塔；3—NaI 回收塔；4—EtOH 回收塔；5—轻组分汽提塔；6—EPC 塔；7—缩合第一反应器；8—有机物分离槽；9—H_2SO_4 洗涤塔；10—脱水；11—缩合第二反应器；12—酸回收塔；13—溶剂回收塔；14—EPC 回收塔

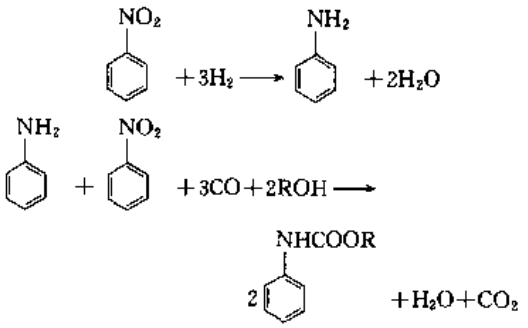
快，操作压力低，路易斯酸造成的溶液浆状化可全部避免，原料处理能力增大，对工业过程十分有利。

反应系中添加甲苯也是关键之一。如无甲苯存在，EPC 的收率也较低，副产物增多。实验表明，这是由于有机胺化合物和硝基化合物二者形成的络合物所致，但络合物的生成与合成反应液中所使用的溶剂的介电常数有关，在低介电常数的溶剂中反应，络合物的生成量减少从而使主产物收率提高[93]，如下式所示：



如采用下列催化剂配方，则可得到更高的收率。将 $Pd(NO_3)_2$ 硝酸水溶液和 SiO_2/Al_2O_3 粉末混合，110℃干燥 2h，粉碎后，再加 $FeCl_2$ 和 $VOCl_2$ 盐酸水溶液混合，110℃干燥 2h，500℃再干燥 2h。该催化剂的含量为 Pd 0.034%（重量）、Fe 7.2%（重量）、V1.8%（重量）。Pd 以 PdO 形态存在。如采用该催化剂进行羰化反应，选择性可达 98.7%。

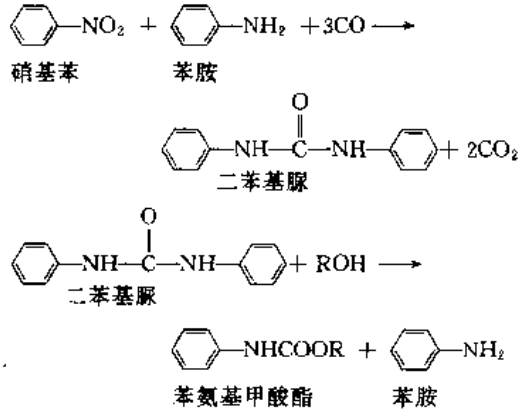
从上述方法可得到进一步启发，如单独使用硝基苯，同时使用来源广泛含有 H_2 的 CO 混合气源作为原料也可得到满意的效果，这样更有利于工业生产[94,95]。反应式如下：



采用上述任何方法，一般必须添加助催化剂，如氯化铁、氧氯化钒、碘化钾等卤族化合物。这些化合物在反应过程中较易在反应器、管道、阀门等处析出，同时对金属材料的腐蚀性极大；其次主催化剂贵金属总有一部分在溶液中溶解，必须回收，需要较大费用。此外，由于溶剂使用醇类，产物苯氨基甲酸乙酯在醇类中溶解度极大，因此反应结束后需要采用晶析方法从溶剂中回收，这样溶液需要冷却到零下数十度的极低温度。其他回收方法如采用蒸馏方法，由于 EPC 是一种高沸点化合物，因此必须在 133.322Pa（1mmHg）高真空情况下 100～150℃进行蒸馏。从溶液中分离产物，再进一步回收催化剂是有一定困难的。

日本钢管株式会社[96]采用了由硝基苯羰化经二苯基脲路线可避免上述缺点，结果收率较为理想，且催化剂和产物容易回收。

其反应式如下：



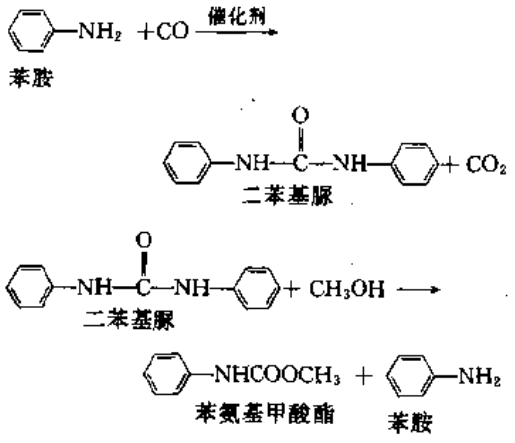
第1步 芳香族单硝基化合物和芳香族氨基化合物进行羰化反应。使用的催化剂一般为贵金属的羰化物如$Ru_3(CO)_{12}$、$H_4Ru(CO)_2$等；同时在反应系中添加一定量脲类化合物，其中以*N*,*N*,*N*′,*N*′-四甲基脲为佳，它能增加反应速度，同时使主催化剂稳定存在于溶液中。

第2步 将上述所得的*N*,*N*′-二苯基脲和醇类在常压，温度120～200℃条件反应，即生成芳香族胺和产物EPC，并不需用催化剂。醇类可用甲醇、乙醇、异丙醇等。

第3步 将分离的芳香族胺循环至第1步使用。

此法优点为第1步反应中生成二苯基脲对溶剂的溶解度很小，因此只需冷却至室温，即可分离产物。催化剂可循环使用，对装置材质不产生腐蚀，因此不需用高价的材质，同时副反应少，收率高。

此外，尚可以苯胺为原料羰化后合成*N*,*N*′-二苯基脲[97]，然后再和甲醇反应生成EPC。



如催化剂采用5% Pd/C时，助催化剂为KI，收率可达94%。另一合成方法可将二苯基甲烷硝化后，先制成二硝基二苯基甲烷，在醇类的存在下和CO进行羰化反应得到MDU[98]。

此法优点为不生成多核体MDU，均为二核体，且产品质量高。

此外，也可用  （X为卤族元素或羟基）和苯进行Friedel-Crafts反应，制成2-硝基二苯基甲烷，然后再进行硝化制成2,4-二硝基二苯基甲烷，经羰化制得2,4-MDU[99]。

(2) 氨基甲酸酯热分解制异氰酸酯 氨基甲酸酯气相或液相热分解成异氰酸酯和醇，在1870年已有文献记载[100]。近年来，随着羰化法制异氰酸酯的研究开发，各国对氨基甲酸酯热分解制异氰酸酯进行了大量的研究。此法可用于制备多种单异氰酸酯和多异氰酸酯。由氨基甲酸酯热分解为异氰酸酯和醇的反应式为：

$$R^1NHCOOR^2 \rightleftharpoons R^1NCO + R^2OH$$

上式为一可逆反应，常温下平衡向左移动，加热则平衡向右移动。热分解温度按氨基甲酸酯的种类和反应条件不同而异。

氨基甲酸酯热分解的同时，通常还伴生一些副反应，如生成伯胺、仲胺。

$$RNHCOOCH_2CH_2R' \longrightarrow RNH_2 + CO_2 + R'CH{=}CH_2$$

$$RNHCOOR' \longrightarrow RNHR' + CO$$

氨基甲酸酯与异氰酸酯生成脲基甲酸酯

$$R'NHCOOR'' + RNCO \longrightarrow R'N(CONHR)-COOR''$$

异氰酸酯与胺生成脲素化合物

$$R'NH_2 + RNCO \longrightarrow R'NHCONHR$$

还有异氰酸酯聚合而生成的树脂、焦油等。

制备多异氰酸酯时，其氨基甲酸酯具有如下的通式：

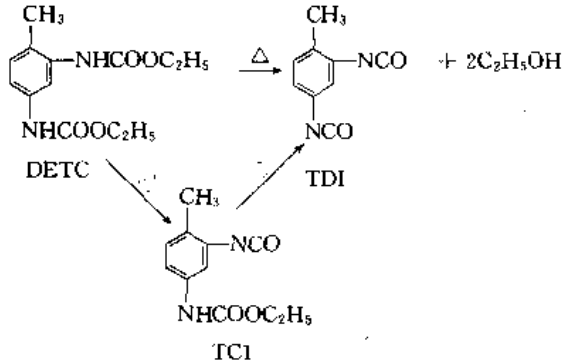
$$R^1(NHCOOR^2)_n \xrightarrow{\triangle} R^1(NCO)_n + nR^2OH$$

式中，R^1为有4～12个碳原子的脂肪烃基、有6～15个碳原子的脂环烃基、苯二亚甲基或有7～30个碳原子且必定要有甲基取代基和（或）亚甲基交联的芳香基，R^2为有1～6个碳原子脂肪烃基、环己基或辛基，n为2～5的整数。

R^2基相对应的醇R^2OH常压下的沸点比热分解介质溶剂和R^1基相对应的多异氰酸酯$R^1(NCO)_n$的常压下的沸点至少要低10℃。

异氰酸酯中，用量最大的是TDI和MDI。近年来，对由相应的氨基甲酸酯热分解制TDI和MDI的文献资料较多。而对于由相应的氨基甲酸酯热分解制其他的异氰酸酯的原理和过程与TDI和MDI相似。

a. 甲苯二氨基甲酸酯热分解制甲苯二异氰酸酯 由甲苯二氨基甲酸乙酯(DETC)热分解制TDI一般分为液相法和气相法两种。气相法是在高温（400～600℃）下进行，而液相法是在较低的温度（200～300℃）下进行。热分解中的中间体是异氰酸单酯（TCI），TCI则进一步热分解成TDI。其反应式为：



(a) 液相法[101,102]　液相法热分解一般是在溶剂中进行的。在反应装置中，若反应器出口直接与蒸馏柱相联接，借助于蒸馏的分离作用，将中间体 TCI 回流至反应器，进一步热分解为 TDI，此法称为回流式；若反应器出口不接蒸馏柱，产物被直接冷凝收集，则称为非回流式。

液相热分解所使用的溶剂在反应温度和压力下呈液态，能供给反应所需的热量。溶剂在反应温度下能溶解 DETC，并具有热稳定性，而对于 DETC 和 TDI 又必须是惰性的。溶剂的沸点应比二异氰酸酯的沸点高 10℃以上，易于二异氰酸酯的蒸馏精制。这样的溶剂有：邻三联苯，二苯砜，三苯基甲烷，烷基苯，高级烷烃十二烷、十六烷，芳烃及其衍生物（如二苄基萘），液体石蜡，萘系列的石油馏分。

液相法热分解反应可在催化剂存在下或无催化剂条件下进行，但在催化剂存在下有利，能提高异氰酸酯的收率。催化剂系金属及其有机或无机化合物，如金属或金属化合物[103]；ⅠB、ⅡB、ⅢA、ⅣA、ⅣB、ⅤB及Ⅷ中的一种或一种以上的金属化合物[104,105]；碱土金属及其无机化合物[106]；氯化锌[107]；铊、锡、锑、锆的化合物[108]；钼、钨、锆的金属单体或金属化合物[109]等。还有不溶的固体催化剂如高表面的金属锌、铝、钛、铁、铬、钴、镍[110]；铜族、锌族、铝族、钛族单体、氧化物或硫化物[111]；含硼催化剂[112]等。催化剂在反应条件下的热溶剂中能溶解、乳化、悬浮，催化剂的使用量依据催化剂的种类和使用形态不同而异。

液相热分解的反应温度，DETC 在 150℃就能分解，350℃以上副反应显著，一般反应温度为 200～300℃。反应压力为常压或减压。

液相热分解过程可连续也可间歇地进行。液相热分解甲苯二异氰酸酯 TDI 收率可达 95%。

液相法热分解试验流程如图 9 所示。

液相法热分解反应温度低，工艺条件缓和，易于连续化。选用适宜的溶剂和催化剂，能抑制副产物的生成，也能获得较高的异氰酸酯收率。但溶剂和催化剂的回收，副产物的除去等工艺复杂。

(b) 气相法[113～115]　气相法热分解也可在有或无催化剂存在下进行。早期的气相法热分解催化剂采用路易斯酸，分解温度 400～600℃，缺点是催化剂寿命短，收率低，装置易腐蚀。还有不用催化剂在 350～550℃、减压、接触时间为 15s 以下的条件下进行[114]。此法易副产大量的聚合物。

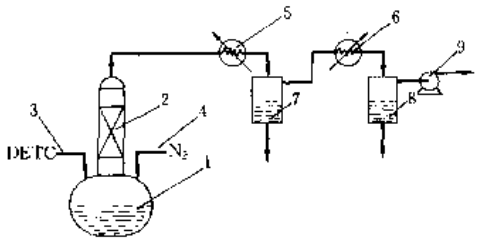


图 9　液相法热分解试验流程示意图
1—反应器（釜）；2—蒸馏柱；3—DETC 入口；
4—N_2 入口；5—冷凝器（TDI）；6—冷凝器（乙醇）；
7，8—分离器；9—真空泵

采用金属催化剂进行非均相接触热分解，上述缺点能有所改善。所用的金属催化剂有 Zn、Al、Ti、Fe、Cr、Co、Ni 等，特别是 Zn、Al 有较好的催化特性，可使反应温度降低 50～100℃。金属催化剂可为粒状、环状、削屑、丝、粉状。近年来，日本触媒公司开发了ⅡA 族、ⅣA 族和ⅤA 族中一种以上的元素的氧化物烧结体催化剂，其异氰酸酯收率高，能长时间稳定反应[116]。

此法分解温度为 300～450℃，压力为常压或减压。反应系统中可加氮气、氦气、氩气等惰性气体作为稀释剂。原料 DETC 加入到反应器的形态可为气、液、固 3 种，最好为固态加入。因 DETC 长时间置于室温至热分解温度区间对反应结果不利。例如，熔融的 DETC 放置 5min，再加入到热分解反应温度区，其 TDI 的收率约为理论的 85%。

气相法热分解试验流程如图 10 所示。

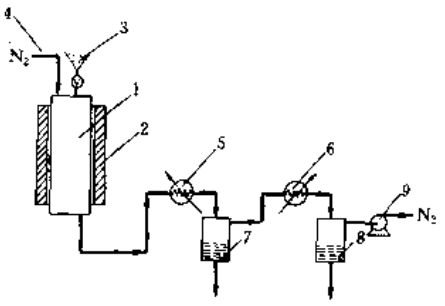
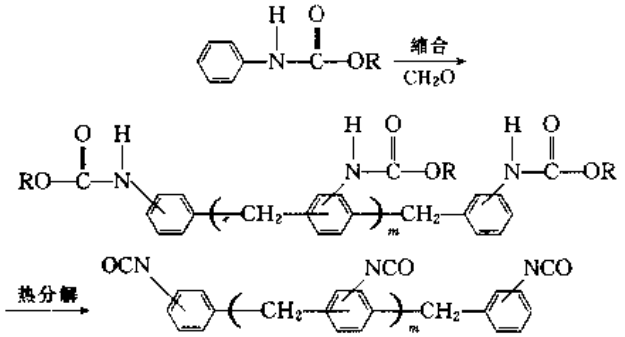


图 10　气相法热分解试验流程示意图
1—反应器；2—加热器；3—DETC 加料器；
4—N_2 入口管；5—冷凝器（TDI）；6—冷凝器（乙醇）；
7，8—分离器；9—真空泵

气相法热分解可以制得高纯度、高收率（96%以上）的异氰酸酯，不需要高沸点惰性溶剂，无溶剂回收问题，工艺过程相应简化。但气相法较液相法更容易结焦，要使

反应装置长期稳定运转是一突出问题。

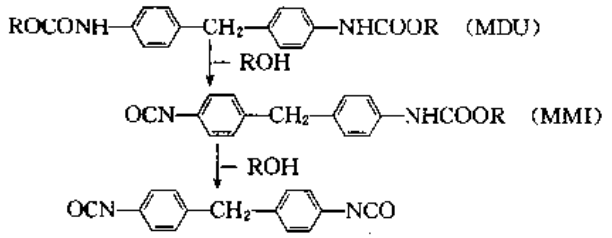
b. 二苯基甲烷-4,4′-二氨基甲酸乙酯（MDU）热分解制二苯基甲烷-4,4′-二异氰酸酯（MDI） 其原理和过程与由DETC热分解制TDI相似。MDU是由苯氨基甲酸乙酯（EPC）在酸（硫酸、盐酸、磷酸、硼酸等）存在下[116]或催化剂$ZnCl_2$存在下，60～70℃，与甲醛水溶液缩合而成。反应式如下：



式中，m为0或1～6整数，R为1～6个碳原子的烷基。

缩合反应中，除主要生成4,4′-MDU外，还有少量二核体异构体（式中$m=0$）2,2′-MDU和2,4′-MDU以及三核体以上（式中$m\geqslant 1$）的多核体多氨基甲酸酯。

MDU热分解反应过程中，生成中间体单氨基甲酸酯单异氰酸酯（MMI）后，MMI再进一步热分解为MDI[91]：



MDU的热分解，因MDU的沸点高，气相法实施困难，而液相法反应温度低，副产物少，一般都采用液相法。

MDU液相热分解也是在溶剂中进行，对溶剂的要求与前节DETC大致相同。溶剂的沸点（常压下）为120～350℃，溶剂中MDU的浓度为1%～50%（重量），适宜范围为2%～30%（重量）。这样的溶剂有：高级烷烃十二烷、十四烷、十六烷等，苯和萘的取代物二甲苯、丁苯、二苯基甲烷、环己基苯、甲基萘等，烃的卤化物氯苯、二氯苯、溴苯、氯萘等，脂环烃四氢化萘、十氢化萘等，醚类二己醚、丁基苯基醚、二苯基醚等，硝基化合物硝基苯、硝基甲苯等，酮类丙酮基丙酮、异佛尔酮、苯乙酮等，酯类γ-丁内酯等。

MDU热分解反应为可逆反应，通常要向反应器内吹入惰性气体氮气、氩气等，促使反应生成的醇从反应体系除去，这有利于平衡向MDI方向移动。

MDU液相热分解可在常压、减压或加压下进行，但从反应温度的控制，热分解程度，热分解生成物的蒸馏等方面考虑，以加压热分解为好。压力由所用的溶剂及反应温度而定，一般控制在0.0981～2.94MPa（1～30kgf/cm²）为宜，反应温度为230～280℃，反应时间随着原料种类和反应条件特别是反应温度的不同而变化，其范围为0.1～10h。

MDU液相热分解可分为一段法和二段法两种[117]。二段法热分解第一段是在沸腾状态的溶剂中进行，其反应液再进入薄膜反应器进行第二段热分解。此外，还有采用塔盘塔作为反应器的液相热分解[118]。

MDU液相热分解过程可以间歇地也可连续地进行。

液相法热分解副产物量少；反应速度快，反应完全；可以制得纯的MDI，MDI的收率高达98%以上，液相法热分解试验流程如图11所示[91]。

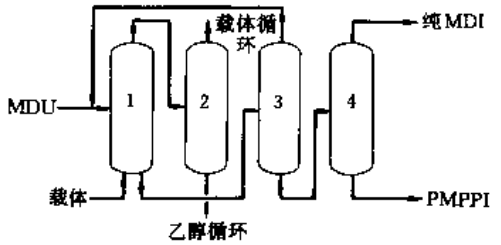


图11 液相热分解试验流程简图

1—分解反应器；2—乙醇回收塔；3—溶剂回收塔；4—MDI蒸发器

4.2. 其他合成方法[119]

异氰酸酯除上述光气法和羰化法之外，还有许多非光气合成法。下面是几个主要的非光气合成反应。

4.2.1. 异氰酸酯衍生物热分解制异氰酸酯

氨基甲酸烷基酯、氨基甲酸芳基酯和芳香族脲可以在135～500℃温度范围内热解生成异氰酸酯，$COCl_2$或HCl等存在时会促进此反应。氨基甲酸芳基酯比氨基甲酸烷基酯更易热解。

$$RNHCOOAr \xrightarrow[\triangle]{} RNCO + ArOH$$

$$ArNHCHNAr \xrightarrow[\triangle]{COCl_2} 2ArNCO + 2HCl$$

$$RNHCHNR \xrightarrow[\triangle]{HCl} RNCO + RNH_2 \cdot HCl$$

氨基甲酸酯热解生成异氰酸酯的基本原理已为羰化法中二步法合成异氰酸酯所采用。美国ARCO公司、Olin公司和日本住友化学、三菱化成、三井东压株式会社都开展了这一技术的应用研究并获得很大成效。

4.2.2. 氰酸盐与有机卤化物或硫酸酯的反应

这是 1849 年 A. Wurtz 制得第一个异氰酸酯的创始方法。

$$R_2SO_4+2AgOCN \longrightarrow 2RNCO+Ag_2SO_4$$

$$RX+KOCN \longrightarrow RNCO+KX \qquad (X=卤素)$$

近年来有不少人致力于改进这一方法的研究，使其逐渐具备工业化的条件，如选择适宜的氰化剂、溶剂、助催化剂等。

可用于此反应的卤代烃很多，如脂肪族、脂环族；饱和的、不饱和的；带支链的或不带支链的烷烃卤代化合物、芳烃卤代化合物等。可以根据所要合成的异氰酸酯结构来选择。

4.2.3. 分子重排反应

(1) 叠氮化合物重排反应　将叠氮化合物溶于惰性溶剂（苯、甲苯或二甲苯等）中，经加热脱氮后分子重排生成异氰酸酯。

$$RCN_3 \xrightarrow[\triangle]{-N_2} RNCO$$

(酰基叠氮物)

这是实验室制备异氰酸酯常用的方法。能合成含硅、含氟的二异氰酸酯以及合成光气法无法直接合成的异氰酸酯。

(2) 酰胺重排反应　酰胺和次溴酸钠在碱性介质中加热，得到异氰酸酯。

$$RCNH_2 \xrightarrow[\triangle,\ -HBr]{NaOBr} [R-C-N] \longrightarrow RNCO$$

(3) 氧肟重排反应　氧肟重排反应是将氧肟酸或羟肟酸加热重排得异氰酸酯。

$$RCNHOH \xrightarrow{-H_2O} RNCO$$

(氧肟酸)

羟肟酸则变成卤化物后再加热重排。

$$RCN{=}NOH \xrightarrow{Cl_2} R-CCl{=}NOH \xrightarrow[\triangle]{-HCl} RNCO$$

酰胺重排和氧肟重排只限于脂肪族异氰酸酯的制备。

4.2.4. 胺和氯代甲酸酯反应

胺或胺的混合物与氯代甲酸酯（ROCOCl）在 40～300℃和 0.2～200atm（1atm=101325Pa）范围内，于溶剂中在催化剂存在下反应，也可制得异氰酸酯，

催化剂是以 0.1%～5%金属氯化物浸渍过的活性炭及无机碱和能结合酸的叔胺。

匈牙利学者用此法合成了许多种异氰酸酯（括号内为收率%）：丁基单异氰酸酯（95）、甲基单异氰酸酯（90）、苯基单异氰酸酯（96）、间氯苯基单异氰酸酯（93）、环已基异氰酸酯（94）、二苯基甲烷二异氰酸酯（MDI）（74）、甲苯二异氰酸酯（TDI）异构体的混合物（95）、六亚甲基二异氰酸酯（94）、正已基异氰酸酯（93）、对乙基苯基异氰酸酯（88）、对甲基苯基异氰酸酯（96）、对苯基二异氰酸酯（91.6）、3,3′-二氯-4,4′-二苯基甲烷二异氰酸酯（74）。

4.2.5. 氯代甲酰胺水解

氯代甲酰胺在－30～30℃和催化剂存在下，与水反应也可得异氰酸酯。

$$RNHCOX+H_2O \xrightarrow[\text{催化剂}]{-30\sim30℃} RNCO \qquad (X=卤素)$$

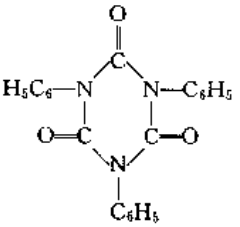
如将 80 份 34%的异丙基氯代甲酰胺的甲苯溶液，加到 200 份水和 200 份冰中，搅拌 8min，分出有机相，在 0～5℃下用 Na_2SO_4 干燥，并进行蒸馏，可得 12.8 份（91%）的异丙基异氰酸酯（沸点为 72～74℃）。

4.2.6. 胺酰亚胺热分解

胺酰亚胺化合物经加热分解，得到异氰酸酯和叔胺。而叔胺是异氰酸酯聚合的催化剂，故该反应得到异氰酸酯的三聚体。如三甲胺苯甲酰亚胺的热分解反应为：

$$C_6H_5-CO-N^--N^+(CH_3)_3 \longrightarrow C_6H_5NCO+(CH_3)_3N$$

$$3C_6H_5NCO \xrightarrow{(CH_3)_3N}$$



因此，此反应只能合成三聚体异氰酸酯。

4.2.7. 近年来发现的一些新方法

近来，孟山都公司利用二氧化碳和胺类的络合物在低温下用磷酰氯或亚硫酰氯脱水是制造各种烃类异氰酸酯的有用方法。此法主要依赖于容易生成二氧化碳和胺类的中间体络合物[120]。

$$RNH_2+CO_2 \longrightarrow RNH_2\cdot CO_2 \xrightarrow{-H_2O} R-N{=}C{=}O$$

早期曾有报道以光气为脱水剂[121]。

最近，工业上有一个制造甲基异氰酸酯的新方法，它是甲基甲酰胺在 Pd、Pt 等催化剂存在下，选用如苯、二甲苯或甲苯等疏质子溶剂，于 50～300℃[122]脱氢而得。

$$CH_3-NH-\overset{\overset{O}{\|}}{CH} \xrightarrow[-H_2]{PdCl_2} CH_3-N{=}C{=}O$$

杜邦公司报道过一氧化碳和甲胺反应制异氰酸酯的情况[123]。此过程目前尚在继续研究，副产较多。催化剂还在改进中。

$$CH_3NH_2+CO \longrightarrow CH_3NH\overset{\overset{O}{\|}}{C}H \xrightarrow{O_2} CH_3N{=}C{=}O + H_2O$$

5. 产品规格和分析方法

5.1. 产品规格

表11仅列出甲苯二异氰酸酯及二苯基甲烷二异氰酸酯的工业规格。

表11 TDI及MDI的工业规格

项目		TDI 美国工业品 (Mondur TD-80)	MDI 美国工业品 (Mondur M)
NCO,%		48.3	33.6
纯度,%	≥	99.7	99.5
2,4-异构体,%		80±1	
2,6-异构体,%		20±1	
二异氰酸酯,%		100	100
颜色（APHA）	≤	10	50
总氯量,%	≤	0.03	0.05
可水解氯化物,%		0.005	0.002
酸度（以HCl计),%		0.003～0.02	0.002
凝固点,℃		14	38
不溶于己烷的部分,%			0.5

5.2. 异氰酸酯主要指标分析方法[10]

（1）纯度 异氰酸酯与过量的正二丁基胺标准溶液反应，然后用盐酸标准液回滴过量的胺来测定其纯度[10]。有其他异氰酸酯或酸碱等杂质存在时，会影响纯度测定值。其中酸性杂质的影响可用下述酸值分析值来校正。

（2）异构物比例 常以高压液相色谱、核磁共振光谱和红外吸收光谱测定异氰酸酯的异构体[10]。

（3）总氯 样品在含氧的耐压瓶中分解，然后以0.01mol/L硝酸银溶液对释放出的离子氯进行电位滴定[10]。

（4）水解氯 异氰酸酯与甲醇反应生成氨基甲酸酯，然后加水，搅拌回流30min，冷却后酸化，用0.01mol/L硝酸银溶液进行电位滴定[10]。

（5）酸度 使异氰酸酯与过量的正丙醇反应，生成氨基甲酸酯，然后用0.01mol/L氢氧化钾甲醇溶液进行电位滴定，测定存在的酸性成分[10]。

5.3. 其他分析方法

近年来，色谱分析已成为异氰酸酯有效的生产控制手段[10]。高压液相色谱和凝胶渗透色谱被用来分离和分析异氰酸酯的混合物与异氰酸酯及其凝聚物的混合物，红外光谱更是分析异氰酸酯衍生物和区分异构体的有效工具。

随着异氰酸酯商业应用的迅速发展以及人们对于健康安全的关注，逐渐开发成功了许多简易灵敏的测定空气中低含量异氰酸酯蒸气的方法。并且也发展了一些工业上非常有用的工作现场异氰酸酯浓度监察器或工作人员接触异氰酸酯程度的监察器等。

6. 贮藏和运输

异氰酸酯类物质中异氰酸酯基团的反应活性很高，故很不稳定，在贮存和运输中容易变质，如变色、二聚化、三聚化或因生成聚合体而使异氰酸酯产生白色浑浊物。异氰酸酯与水反应产生二氧化碳，从而会使密闭容器压力骤增而发生危险。1984年，在印度Bhopal一场灾难就是因为水进入了异氰酸甲酯的贮槽，引起压力骤升而泄漏大量挥发性有毒物质所致。因此异氰酸酯应该在冷却下贮存，贮存场地要干燥、通风，贮槽内剩余空间必须以干燥氮气或其他惰性气体充满，以避免来自大气的潮气污染。要远离火源，最好单独贮放，特别应与氧化性物质和金属化合物等易与异氰酸酯起反应或起催化作用的物质分开贮存。

在铁路、公路和轮船上大容量贮运异氰酸酯时，可以使用槽车、桶或贮槽等，其材料一般为碳钢，但长期贮存时建议使用不锈钢，不宜贮存于易燃、易硬化、易破裂的聚乙烯、聚丙烯制品容器内。

处理贮存和运输过程中溅溢出来的异氰酸酯及其残物（废料）时，可以使用氨水（在90%～95%水和0.2%～5%液态洗涤剂中含3%～8%氨的溶液）或碳酸钠水溶液（5%～10%碳酸钠溶于90%～95%水和0.2%～5%液态洗涤剂中）。异氰酸酯与水的混合性较差，故还可使用一种醇溶液（50%乙醇、异丙醇或丁醇，45%水和5%氨）。

7. 毒性和安全

7.1. 毒 性

异氰酸酯是具有刺激味道的有毒物质，易挥发的异氰酸酯还是强催泪剂。异氰酸酯的蒸气一般通过呼吸道及皮肤进入人体，并极易与皮肤、呼吸器官各组织中的蛋白质起反应而引起皮炎、灼伤和过敏。中毒具体症状为：刺激眼睛引起眼组织脱水发炎，使角膜损坏，刺激灼伤皮

肤，皮肤会发硬、发黑或发生炎症；刺激呼吸道，引起喘息性的支气管痉挛及支气管发炎，并有化脓性肺炎、呼吸困难、头痛、咳嗽、胸闷、出汗、失眠、头晕、恶心、呕吐、肺水肿、咽喉水肿等现象发生[124,125]。

美国职业安全和保健局规定，空气中甲苯二异氰酸酯的最高允许浓度为 0.02cm³/m³，并也为其他国家所接受。在空气中人嗅觉能感受到的甲苯二异氰酸酯浓度为 0.1～1cm³/m³，此浓度已超过许多国家法定允许值，这一点必须引起注意。

几种常用异氰酸酯的毒性数据列于表 12。

表 12　各种多异氰酸酯的急性毒性[126]

异氰酸酯	LD_{50}(鼠，经口)，g/kg	LC_{50}(鼠，吸入) mg/m³/4hrs
TDI	5.8	110
MDI	>15.0	370～380
NDI	>15.0	
IPDI	4.75	135～160
$H_{12}MDI$	>11.0	
HDI	0.91	310～350
H_6XDI	1.9	190
XDI	3.2	182

7.2.　防护及安全措施[7,126]

7.2.1.　中毒处理

如异氰酸酯蒸气刺激眼睛，可用大量水冲洗，严重时应及时就医。如大量溅着皮肤，则应迅速除去污染物，再用 30%异丙醇、肥皂和水洗涤，中毒严重者，必要时要输氧以及外科处理。

7.2.2.　安全作业和防护措施

接触异氰酸酯的操作人员必须对异氰酸酯的毒性有充分的认识，并接受一般及紧急处理知识的培训。

工作场所要有足够的通风条件，处理异氰酸酯时需戴好防护镜、防毒面具或口罩，穿戴上丁基橡胶手套、靴子和围单。

使用过的设备和器具移作它用时必须充分净化，可用含有少量洗涤剂的 5%～10%的碳酸钠溶液或 2%～5%氨水中和。

操作人员定期进行胸透，测定 FEV（用力呼吸的气量/s）及 FVC（最大肺活量）。

皮肤、鼻腔、咽喉和肺部有慢性病灶者应尽量少接触异氰酸酯。有过敏反应的人要避免接触，以免进一步中毒。

7.3.　消防安全

异氰酸酯着火时，应立即断绝氧源，可用水及二氧化碳进行灭火。

8.　经济概况

8.1.　世界有机异氰酸酯生产能力和增长情况

世界生产单异氰酸酯的公司主要有 Mobay、Union、Carbide、Dow、Upjohn（美国）和 Bayer、BASF、Hoechst 和 Tolochimie（Rhone-Poulenc）（欧洲），日本三菱公司生产甲基异氰酸酯。

世界不同地区各公司 TDI 和 MDI 的生产能力见表 13、表 14 和表 15。

表 13　世界不同地区各公司 TDI 的生产能力[6]，kt

地区	国家或公司	1987 年	1988 年	1989 年	1990 年
北美	Bayer	100	100	100	100
	Dow Chemical	60	60	60	60
	BASF	70	70	70	70
	ICI	25	27	27	27
	Olin	80	100	100	100
	小计	335	357	357	357
西欧	Bayer	158	158	158	158
	Bayer-Shell	30	30	30	30
	Montedine	70	70	90	90
	Rhône-Poulenc	120	120	120	120
	小计	378	378	398	398
远东	日本	90			
	三井東圧化学		30	35	62
	武田薬品工業		30	35	35
	日本ポリウレタン工業		17	17	17
	住友バイエルウレタン		13	13	13
	韩国	20	20	45	45 東洋化学
	中国	10	35	35	35 BASF
	中国台湾地区	0	0	0	0
	南亚				20
	小计	120	145	180	207
中南美	阿根廷	18	18	18	18
	墨西哥	12	12	12	12
	巴西	32	32	32	32
	小计	62	62	62	62
东欧	前南斯拉夫	18	18	18	18
	前民主德国	10	10	10	10
	前苏联	30	30	30	30
	波兰	8	8	8	8
	小计	66	66	66	66
合　计		961	1008	1063	1090

表14 世界不同地区各公司MDI的生产能力[6]，kt

地区	公司	1989年	1990年	1991年	1992年
北美	Bayer	135	135	135	160
	Dow Chemical	150	150	150	150
	BASF	75	75	75	75
	ICI	115	130	130	130
	小计	475	490	490	515
西欧	Bayer	236	236	258	258
	BASF	90	120	120	120
	ICI	130	130	130	130
	Dow Chemical	50	50	50	50
	Montedipelenc	40	60	90	90
	小计	546	596	648	648
日本	日本ポリウレタン工業	60	60	100	100
	住友バイエルウレタン	37	37	37	67
	三井東圧化学	55	55	55	55
	三菱化成ダウ	(36)	(36)	(36)	65
	武田バーデイッシエウレタン	0	(30)	(30)	(30)
	小计	152	152	192	287
韩国	韩洋/BASF	0	0	0	40
	呈和油化	0	0	0	(35)
	锦湖三井東圧	0	0	0	(20)
	小计	0	0	0	40
中国		25	25	25	25
中南美	BASF	20	20	20	20
	Quimica SA	10	10	10	10
	Pronor	10	10	10	10
	小计	40	40	40	40
东欧	VEB Synthesewerk	24	24	24	24
	前苏联	22	22	22	22
	匈牙利	0	28	28	28
	小计	46	74	74	74
合计		1436	1529	1661	1916

自从德国在50年代初建厂生产TDI之后，到70年代初获得很大发展，美国1960年生产能力26.2kt，1970年已增长到172kt，平均增长率为20.7%[127]，70年代末开始，由于MDI反应性和使用性能方面的优越性，在异氰酸酯市场中的比例逐年上升，至80年代其消耗量已超过TDI，因而生产能力得到迅速发展，致使TDI生产增长减缓。

由表13、表14和表15可知，世界TDI和MDI生产能力主要集中在欧洲和北美，但近几年来亚洲地区的日本、中国、韩国发展较快，而世界总趋势是TDI生产能力几乎处于停滞状态，MDI则有很大的增长，特别是日本、欧洲和北美。

表15 1993年世界不同地区各公司异氰酸酯的生产能力，kt

地区	公司	TDI	MDI	PMDI	脂肪烃异氰酸酯
北美	BASF	95	12.5	100	
	Dow	70	40.5	163.5	
	ICI (Rubicon)	32.5	25	150	
	Miles	132.5	35	167.5	16
	Olin	110			
	小计	485	113	592.5	24.5
欧洲	ICI		11.5	142.5	
	BASF	17.5	29.5	173	试生产规模
	Bayer	206	67.5	298.5	10
	Montedipe	121	3.5	88	
	Rhône-Poulenc	126.5			5
	Dow		39.5	181.5	
	小计	530	176.7	905	27.5
太平洋地区	Korea Fine Chemical	27.5			
	Mitsui Toatsu	61		60.5	0.2
	Takeda	82.5			0.6
	BASF		12.5	30	
	Dow Mitsubishi		14	15.5	
	Nippon Polyurethanes		20	110	
	Sumitomo Bayer		12.5	41	
	Sunghua		11.5	27	
	小计	308	77.5	306	3.3
拉丁美洲	Pronor	70.5		22	
	Bayer	13		22	
	小计	102.5	7.5	44	

从表16和表17可见，日本自1985年到1993年TDI生产能力和产量每年有所增长。日本国内因经济不景气，需求量有减少倾向，又因前苏联的解体，致使向欧

表16[128] 日本和韩国1992年各公司TDI和MDI生产能力，kt

日本			韩国		
公司	TDI	MDI	公司	TDI	MDI
三井東圧化学	67	55	韓国ファイン	25	
武田薬品工業	35		東洋化学	25	
日本ポリウレタン	20	80	韓洋BASF		40
住友バイエル	13	67	錦湖三井東圧		20
三菱化成ダウ	10	36			
BASFジヤパン		30			
合计	145	268	合计	50	60

表 17[128]　日本 TDI 和 MDI 生产量动向，kt

年　份	TDI		MDI	
	产　量	比上年增长，%	产　量	比上年增长，%
1985	84.215	110.8	93.992	101.8
1986	85.535	101.6	111.616	118.8
1987	91.269	106.7	128.736	115.3
1988	96.208	105.4	145.618	113.1
1989	104.156	108.3	164.560	113.0
1990	116.333	111.7	169.874	103.2
1991	135.859	116.8	170.086	100.1
1992	131.507	96.8	198.537	116.7
1993 上半年	60.260	109.8	95.106	99.9

洲输出量骤减，但向东南亚特别是中国的输出保持较高量。中国国内仅能供应少量原料 TDI，主要依靠从日本、欧美进口，导致日本近年来 TDI 每年能缓慢增长。日本 MDI 的生产能力和生产量增长更快，这是因为同时要满足本国和出口的需要。

韩国近年来各公司增大生产能力，使需求失衡，供大于求，故增产计划相继重新评估或延期实施。

8.2.　中国有机异氰酸酯生产能力和近期发展情况[129~131]

中国异氰酸酯工业起步较晚，自 1958 年大连染料厂 TDI 投产以来，虽然也有 30 余年的历史，但一直是小规模生产，仅每年几千吨生产能力，1990 年以前绝大部分靠进口。MDI 也仅只 3 个厂家少量生产（见表 18），生产能力远低于需求量，相当部分也依靠进口。

表 18　1990 年以前中国 TDI 和 MDI 生产能力

企 业 名 称	生产能力，t/a	
	TDI	MDI
大连染料厂	1000	
太原化工厂	600	
常州有机化工厂	2000	2000
重庆长风化工厂	1500	3000
烟台合成革厂		10000
总　计	5100	15000

为了满足中国国内聚氨酯工业不断增长的需要，80 年代末 90 年代初相继引进国外 TDI 和 MDI 的技术，建成几套年产万吨级的生产线，使“八五”期间中国 TDI 总生产能力超过 70kt/a，MDI 达 50～60kt/a 以上。据 1989 年至 1990 年的几次市场调查，中国聚氨酯总生产能力虽已达 252kt/a，其中软质泡沫为 150kt/a，则每年需耗用 45kt TDI，引进装置的生产量可以满足，但实际聚氨酯产量仅 93kt/a（其中软质泡沫 56kt），故每年只耗用 18kt TDI，加上生产弹性体、涂料、粘合剂等的需要，总计全国每年大约消耗 TDI 27kt，实际剩余很多。另外，目前中国 TDI 产品品种单一，质量成本等方面不能全面满足引进聚氨酯工业设备加工之要求。这势必还会出现国产原料卖不掉，国外原料仍大量进口的局面。

8.3.　价格和销售情况

8.3.1.　价　格

随着化学工业及其相关工业的迅速发展，对 TDI 和 MDI 的需求增长也较为迅速。国际市场上 TDI 和 MDI 价格逐年上涨。中国市场又因供应严重不足，主要依赖进口，价格便一直呈上涨趋势。1990 年 10 月比 1987 年上涨 27%，TDI 价格为 1.66 万元/t、MDI 为 1.27 万元/t[129]。1994 年 9 月 TDI 价格为 1.9～2.1 万元/t、MDI 为 1.42～1.45 万元/t，1995 年初 TDI 上涨为 2.12～2.2 万元/t、MDI 上涨为 1.485～1.56 万元/t，至 1995 年 9 月，TDI 价格高达 2.62～2.65 万元/t，比 1994 年同期上涨 32%、MDI 为 1.85～1.88 万元/t，比 1994 年同期上涨 30%[132]。1996 年上海吴淞化工厂 TDI 价格为 2.4 万元/t。

日本 1993 年 5 月 TDI 价格是 465～485 日元/kg，MDI 520～550 日元/kg[133]。日本历年来 TDI 和 MDI 出口价格见参考文献[134]。

美国 TDI-80 巨大油车装价格为 1.26 美元/lb（1lb=0.4536kg）[135]。

8.3.2.　销售情况[6,129,133]。

90 年代以后，东南亚地区对 TDI 和 MDI 的需求增长迅速，尤其是中国和韩国，随着聚氨酯工业的发展，虽然本国的 TDI 和 MDI 生产也迅速增长，但无论在产量、质量和品种等各方面均不能满足要求，故相当一部分还依赖进口。1987 年美国向东南亚出口 73kt MDI，向西欧出口 50kt。日本国内耗用量不大，出口居多，主要销向中国和其他东南亚国家。其产量、自销及出口情况见表 19。

表 19[133,134]　日本 TDI、MDI 生产和销售情况

年　份	TDI		
	生产量 kt	国内自销 kt	出　口 kt
1987	91.269	12.486	78.078
1988	96.208	15.102	78.172
1989	104.156	15.610	86.028
1990	116.333	15.834	96.221
1991	135.839	13.550	119.477
1992	131.507	14.212	

续表

年 份	MDI		
	生产量 kt	国内自销 kt	出 口 kt
1987	128.736	32.552	92.268
1988	145.618	24.915	99.956
1989	164.560	28.553	107.573
1990	169.874	33.649	127.275
1991	170.086	37.294	120.469
1992	191.536	46.008	145.987

表20和表21分别表明1990年各地区对聚氨基甲酸酯多聚体的需求和世界各异氰酸酯制造商的商标。

表20 1990年各地区对聚氨基甲酸酯多聚体之需求，kt

项 目	美洲①	欧洲	太平洋地区
挠性泡沫	940	1127	510
家具/床件用料			
运输材料			
其他			
硬泡	450	405	177
设备装置用料			
建筑材料			
弹性体②	143	111	102
自动注塑RIM			
鞋用材料			
弹性体/涂料/粘合剂③	234	268	219
其他④	106	183	148
总 计	1873	2094	1156

① 含拉丁美洲。② 含热塑性氨基甲酸酯和合成革。③ 含油漆。④ 含纤维、薄膜和纺织物等。

表21 世界异氰酸酯制造商的商标

制 造 商	商 标	地 区
Akzo	Elate	北美
Bayer	Desmodur	欧洲
BASF	Ekanate	北美
BASF	Lupranat	欧洲
BASF-Schwarzheide	Systanat	欧洲
Cariosa	Cortume	欧洲
Dainippon	Sothanate	太平洋地区
Dainichi Saika	Resamine	太平洋地区
Dow	Isonate	北美
Dow	Voranate	北美
ICI	Suprasec	欧洲
Interchem	Prepol	欧洲
Lancro	Quasilan	欧洲
Lancro	Isocon	欧洲
Miles	Multrathane	北美
Miles	Mondur	北美
Montedison	Tedimom	欧洲
Olin	Olin-TDI	北美
Polymer Chemicals	Polidur	欧洲
Reichold	Polylite	北美
Rheinchemie	Rhenodur	欧洲
Rhône-Poulenc	Scurane	欧洲
Rhône-Poulenc	Tolonate	欧洲
Rubicon	Rubinate	北美
Shell	Caradate	欧洲
Takeda	Takenat	欧洲
Thanex	Poronat	欧洲
Thiokol	Solithane	北美

9. 用 途

单有机异氰酸酯如异氰酸甲酯、正丁酯、苯酯及异氰酸卤苯酯等可作为氨基甲酸酯、脲类杀虫剂和杀菌剂的中间体。异氰酸正丁酯也用于制造磺酰脲类抗糖尿病药物，芳基磺酰异氰酸酯用于生产磺酰脲类除草剂和作为涂料系列的干燥剂。

二异氰酸酯和多异氰酸酯是制造聚氨基甲酸酯的基本原料。聚氨基甲酸酯制成的软泡沫塑料、硬泡沫塑料、涂料、胶粘剂、合成皮革、弹性纤维等及其制品由于它们各自不同的特性，被广泛地应用于建筑、交通运输、矿山、机械、印刷、轻工、农业等领域。聚氨基甲酸酯的详细应用情况可参阅有关聚氨基甲酸酯产品及工艺的专著。有机异氰酸酯作为这样一门多用途合成树脂工业的基本原料，充分显示了它在国民经济中的重要作用。

TDI和MDI是聚氨基甲酸酯工业应用较广的两大异氰酸酯品种。TDI主要用于制造聚氨基甲酸酯软泡沫体，其次是涂料、弹性体、胶粘剂、密封料；少量粗TDI用于制造聚氨基甲酸酯硬泡沫体。美国1987年TDI的用途分配是软泡沫体占64.17%（制家具、运输材料、床垫、地毯、包装和织品等）；弹性体占2.88%；涂料、胶粘剂和密封料等共占6.26%；出口26.77%[131]。

此外，中国化学工业部聚氨酯弹性材料技术情报咨询服务站根据TDI适用范围和中国现状，建议中国TDI应用的开拓方向为：开发量大面广、价格低廉的新制品如不同档次的聚氨酯防水材料，TDI系的聚氨酯涂料、阻燃抗静电的矿用聚氨酯输送带、改性TDI型高回弹泡沫和聚氨酯粉末涂料等[131]，以满足中国城乡、工矿、厂房、地下工程等大规模建筑工程的需求。

多官能团MDI聚合体主要用于生产硬泡沫塑料，后者具有强度高、密度低、导热系数低等特点，广泛用作为

表 22[126]　MDI 改性体的应用范围和主要用途

平均官能团数	改性体品名	聚氨酯（PU）类型	主要用途
2.0	纯 MDI	弹性体（塑料 PU）	鞋底、纤维等
			人造皮革、密封胶
	MDI 预聚物	泡沫、粘结剂	汽车用零件
	MDI 预聚物/氨基亚胺/碳化二亚胺	涂料	TPU
			浇注型弹性体
2.2	氨基亚胺/碳化二亚胺	ISF，RIM，R. RIM	ISF
	低官能团多异氰酸酯	高密度泡沫（高密度 PU）	结构泡沫
2.4			单组分泡沫
	中官能团多异氰酸酯		乙烯基填料泡沫
2.6			硬质泡沫、半硬泡沫
	P·MDI	硬质泡沫（硬质系 PU）	PIR 泡沫、铸造胶粘剂
2.8			防水剂、床材、涂料、胶粘剂
	高官能团多异氰酸酯	胶粘剂	
3.0		涂料	

绝热材料，包装材料，飞机、船舶、车辆的组件材料，以及凭借其现场发泡和喷涂成型的施工特点，硬泡沫体更能作为新颖和实用的建筑材料。适度官能团 MDI 聚合体可制成半硬泡沫体，因其具有吸收冲击的能力，被作为防震材料。多异氰酸酯经过改性又可改善聚氨基甲酸酯的加工性能，提高制品多方面的物性，从而满足各种应用的需要。

MDI 改性体的应用范围及主要用途见表 22。

表 23 介绍了常用多异氰酸酯的改性方法、组成及用途。

1987 年世界 MDI 聚氨酯工业品消费构成为：建筑 35%，汽车 16%，冷藏 15%，鞋料 7%，包装 4%，涂料、粘合剂、密封材料 5%，家具 3%，其他 15%[129]。

由于一些新工业制品对聚氨基甲酸酯材料性能的要求越来越高，某些精细异氰酸酯品种应运地获得迅速发展，它们的聚氨基甲酸酯制品各自具有特色。例如氢化 MDI（H_{12}MDI）、六亚甲基二异氰酸酯（HDI）、异佛尔酮二异氰酸酯（IPDI）均属脂肪族异氰酸酯，耐热、耐黄变性能良好，弥补了 TDI 和 MDI 制品发黄的缺陷。1,5-萘二异氰酸酯（NDI）制成弹性体，其机械性、动态物性、耐油性等均较突出。3,3′-二甲基-4,4′-二苯基甲烷二异氰酸酯（TODI）之弹性体广泛用于减震材料和密封填充料。4,4,4′-三苯基甲烷三异氰酸酯和三（4-异氰酸苯基）硫代磷酸酯则是鞋用粘合剂的固化剂最适宜的原料，

表 23　常用多异氰酸酯改性方法、组成及用途[126]

改性方法类型	主要组成	用途
氨基甲酸酯加成	TDI, HDI, IPDI } TMP	涂料
		胶粘剂
缩二脲	HDI，IPDI，叔丁醇	涂料，胶粘剂
异氰酸酯	TDI，MDI，HDI，IPDI	涂料
		胶粘剂
氨基甲酸酯二烷基二醇	TDI-100	混炼型 PU 弹性体
碳化二亚胺/氨基亚酰胺	MDI	ISF，RIM
封闭异氰酸酯	MDI，HDI，TDI，IPDI，苯酚等	涂料
脲基甲酸酯	TDI/乙二醇	冷固化泡沫
氨基甲酸酯预聚体（含半预聚体）	TDI，HDI，MDI，IPDI，低分子二醇或聚醚	各种用途的密封材料，微孔泡沫等

赖氨酸甲酯二异氰酸酯（LDI）用于耐光性产品等[126]。

参考文献

[1] Wurtz, A., *Annalen*, **71**, 326 (1849).

[2] Hentschel, W., *Chem. Ber.*, **17**, 1284 (1884).

[3] Bayer, O., *Angew. Chem.* **59**, 257～272 (1947).
[4] Edwards, K. N., "Urethane Chemistry and Application", American Chemical Society, Washington, 1981.
[5] 松平信孝, "ポリウレタン", p. 20, 1960.
[6] 市居良治, 日本プラスチックス工業の展望, **43** (1), 46～47 (1992).
[7] "12093の化学商品", pp. 579～598, 日本化学工業日報社, 1993.
[8] Frensdroff, H. K., *J. Chem. Eng. Data*, **20** (10), 13～15 (1975).
[9] Onodera, N., 工業化学雑誌, **65**, 1964 (1962).
[10] David, D. J., Staley, H. B., "Analytical Chemistry of Polyurethanes", pp. 85～112, Wiley-Interscience, New York, 1969.
[11] Shashoua, V. E., Sweeny, W., Tietz, R. F., *J. Amer. Chem. Soc.*, **82**, 866～873 (1959).
[12] DE 947471 (1953), Pfirschke, J. (Bayer); Herweh, J. E., Kaufmann, W. J., *J. Heterrocycl. Chem.*, **8**, 983 (1971).
[13] 平井寛, 高分子, **19**, 536, (1970).
[14] 高分子学会高分子実験学編集委員会, "単量体 I", p. 184, 共立出版株式会社, 1977.
[15] GB 1133668 (1966), Kirss, V., Park, J. C. (Allied Chem. Corp.).
[16] Slocombe, R. J., Saunders, J. H., *J. Amer. Chem. Soc.*, **72**, 1888 (1950).
[17] US 2822373 (1958), Beck, T. R. (Du Pont).
[18] US 3234253 (1962), Cooper, J. R. (Du Pont).
[19] US 3574695 (1971), Grant, B. R., Wilmington, Jr. (Du Pont).
[20] US 3381025 (1964), Hidetoshi Mitsumori, Kanmakura-Shi, Yasuo Mura Kami (Hodogaya Chemical Co., Ltd.).
[21] US 3544611 (1967), Michelet, Jean, Alheritiere, Louis (Societe Toulousaine de Produits Chimiques Tolochimie).
[22] FR 1126440(1956), Boileau, S. Wevert, Bruiat, Bouillet, Vaganay, J. (Etat francais).
[23] US 3544612 (1967), Alheritiere, Louis, Repper, Marcel (Societe Toulousaine de Produits Chimiques Tolochimie).
[24] GB 1173890 (1969), Artem'ev, A. A., Strepikheev, Yu. A., Babkin, B. M. (State Scientific-Research and Design Institute of the Nitrogen Industry).
[25] GB 1400514 (1975), Mitrowsky, A., Klapper, H., Zenner, K. F., Hagen, W. (Farbenfabriken Bayer).
[26] DE 1175666(1964), Vaganay, J., Wevert, S. (Tolochimie S. A.).
[27] US 3321283(1967), Ewald, R. M. (Mobay Chem. Co.).
[28] US 3287387 (1966), Deton, W. I., Wood, J. A. (Olin Methieson Corp.).
[29] US 3226410(1962), Bedrich, V. Hettich, Darien, Conn., Harold, K. Latourette, Pennington, N. J. (FMC Corp.).
[30] DE 3744001 (1989), Zaby, Gottfried; Judat, Helmut. (Bayer).
[31] Twichett, H. J., *Chem. Soc. Review*, **3**, 209 (1974).
[32] 化学市場ポケットブック, 1972.
[33] Kenji Sato, *Hydrocarbon Processing*, **45** (11), 177～179 (1966).
[34] JP 7941 (1966), Hardy, W. B., Benett, R. P. (ACC).
[35] JP 5721 (1968), Hardy, W. B., Bennett, R. P. (ACC).
[36] JP 22722(1970), Schnacel, W. J., Kober, E. H., Kraus, T. C. (Olin).
[37] JP 35774 (1970), Kober, E. H., Schnabel, W. J. (Olin).
[38] JP 11215 (1972), Smith, E. (Olin).
[39] JP 42632(1973), Schnabel, W. J., Kober, E. H., Kraus, T. C. (Olin).
[40] JP 43112 (1973), Smith, E., Kober, E. H. (Olin).
[41] JP 35062 (1973), Smith, E., Kober, E. H. (Olin).
[42] JP 43344 (1973), Kober, E. H., Schnabel, W. J. (Olin).
[43] JP 43109 (1973), Smith, E. (Olin).
[44] 公開特許公報 64048 (1973), 山原武, 高松七郎 (住友化学工業).
[45] 公開特許公報 91036 (1973), 山原武, 高松七郎, 出口隆 (住友化学工業).
[46] 公開特許公報 1537 (1974), 山原武, 高松七郎, 出口隆, 碓水昌宏 (住友化学工業).
[47] 公開特許公報 99143 (1973), 山原武, 出口隆, 吉原博, 高松七郎 (住友化学工業).
[48] 公開特許公報 99144 (1973), 山原武 (住友化学工業).
[49] 公開特許公報 117449 (1974), 山原武, 碓水昌宏 (住友化学工業).
[50] 公開特許公報 52044 (1975), 山原武, 高野哲雄, 中村信一 (住友化学工業).
[51] 宮田胜治, 触媒 **23** (1), 29～33 (1981).
[52] 公開特許公報 160341(1979), 津村柳一郎, 高木卯三治, 真崎隆晴 (三井東圧化学).
[53] 公開特許公報 7456 (1982), 津村柳一郎, 高木卯三治, 春日隆晴, 池田圭一 (三井東圧化学).
[54] Schwetlick, K. et al., *Z. Chem.*, **17** (10), 368 (1977).
[55] Schwetlick, K. et. al., *Z. Chem.*, **19** (8), 304 (1979).
[56] Nefedov, B. K. et al., *Izy, Akad. Navk SSSR. Ser. Khim*, 1905 (1976).
[57] Nefedov, B. K. et al., *Izy, Akad. Navk SSSR. Ser. Khim*, 113 (1978).

[58] Nefedov, B. K. et al., *Izy, Akad. Navk SSSR. Ser. Khim*, 133 (1979).
[59] Nefedov, B. K. et al., *Dokl, Akad. Navk SSSR. Ser. Khim*, **232**, 1088 (1977).
[60] Nefedov, B. K. et al., *Dokl, Akad. Navk SSSR. Ser. Khim*, **251**, 371 (1980).
[61] US 3531512 (1967), Hardy, W. B. et al. (ACC).
[62] 公開特許公報 153936 (1977), 相賀誠, 宮田勝治, 平井寛 (三井東圧化学).
[63] 公開特許公報 128550 (1979), 相賀誠, 宮田勝治, 長谷川誠治 (三井東圧化学).
[64] 公開特許公報 162762 (1980), 宮田勝治, 長谷川誠治 (三井東圧化学).
[65] 公開特許公報 137929 (1978), 平井寛, 宮田勝治, 相賀誠, 新田一誠 (三井東圧化学).
[66] 公開特許公報 137930 (1978), 平井寛, 宮田勝治, 相賀誠, 長谷川誠信 (三井東圧化学).
[67] 公開特許公報 15338 (1978), 宮田勝治, 平井寛, 吉田洋 (三井東圧化学).
[68] 公開特許公報 40738 (1978), 真山光夫, 榊谷登 (宇部興産).
[69] 公開特許公報 22339 (1979), 小野田武, 田野和夫, 藤井伸一 (三菱化成工業).
[70] 公開特許公報 84550 (1979), 小野田武, 田野和夫, 山本巌 (三菱化成工業).
[71] 公開特許公報 115342 (1979), 小野田武, 田野和夫, 藤井伸 (三菱化成工業).
[72] 公開特許公報 164549 (1979), 小野田武, 田野和夫, 藤井伸一 (三菱化成工業).
[73] 公開特許公報 7227 (1980), 小野田武, 田野和夫, 山本巌 (三菱化成工業).
[74] 公開特許公報 15416 (1980), 小野田武, 田野和夫, 土生春夫 (三菱化成工業).
[75] 公開特許公報 15428 (1980), 小野田武, 田野和夫, 土生春夫 (三菱化成工業).
[76] 公開特許公報 19240 (1980), 加納夏樹, 竹内孜, 坂口政廣 (三菱化成工業).
[77] 公開特許公報 24115 (1980), 加納夏樹, (三菱化成工業).
[78] 公開特許公報 28962 (1980), 加納夏樹, 竹内孜, 坂口政廣 (三菱化成工業).
[79] 公開特許公報 51048 (1980), 加納夏樹, 竹内孜, 坂口政廣 (三菱化成工業).
[80] 公開特許公報 110660 (1981), 竹内孜, 西峰雄, 入江敏夫, 上原口好夫 (三菱化成工業).
[81] 公開特許公報 229149 (1991), 岩田一幸, 倉田和仁 (住友金属工業).
[82] 公開特許公報 124865 (1991), 倉田和仁, 岩田一幸, 高野哲雄 (住友金属工業).
[83] US 3895054 (1974), Zajacek, J. A., McCoy, J. J., Foger, K. E. (ARCO).
[84] US 3956360 (1975), Zajacek, J. A., McCoy, J. J., (ARCO).
[85] 公開特許公報 115444 (1976), 平井寛, 宮田勝治, 長谷川誠治 (三井東圧化学).
[86] 公開特許公報 149242 (1976), 平井寛, 宮田勝治, 長谷川誠治 (三井東圧化学).
[87] 李乔生、杨用娟, 天然气化工, (1), 1～7 (1984).
[88] 公開特許公報 138166 (1991), 岩田一幸, 倉地和仁, 高野哲雄 (住友金属工業).
[89] 公開特許公報 38558 (1992), 倉地和仁, 岩田一幸 (住友金属工業).
[90] 公開特許公報 93765 (1992), 泉有亮 (德山曹達).
[91] Shinsuke, Fukuoka, Masazuml, Chono., Masashi Kohno, *Chem. Tech.*, **11**, 670 (1984).
[92] 公開特許公報 78652 (1991), 西村泰行, 山田陸雄, 村上和美 (バブコック日立).
[93] 公開特許公報 244053 (1993), 西村泰行, 山田陸雄, 村上和美 (バブコック日立).
[94] 公開特許公報 78651 (1991), 西村泰行, 山田陸雄, 村上和美 (バブコック日立).
[95] 公開特許公報 121959 (1991), 西村泰行, 山田陸雄, 村上和美 (バブコック日立).
[96] 公開特許公報 2156 (1992), 碇屋隆雄, 板垣正紀, 家本勲, 水口雅嗣 (日本鋼管).
[97] 公開特許公報 124866 (1991), 碇屋隆雄, 板垣正紀, 下山泉, 水口雅嗣 (日本鋼管).
[98] 公開特許公報 83959 (1992), 熊谷善敏, 倉地和仁 (住友金属工業).
[99] 公開特許公報 127768 (1992), 熊谷善敏, 倉地和仁 (住友金属工業).
[100] DE 3915183 (1989), Friedrichs, Wolfgang; Hammen, Guenter; Knoefel, Hartmut (Bayer).
[101] 公開特許公報 88222 (1979), 加納夏樹, 坂口政廣 (三菱化成工業).
[102] DE 2942503 (1981), Merger, Franz; Towae, Friedrich (BASF).
[103] US 3919279 (1974), Rudolph Rosenthal, Broomall, & John G. Zajacek (Atlantic Richfield Co.).
[104] 公開特許公報 19624 (1977), 津村柳一郎 (三井東圧化学).
[105] 公開特許公報 166160 (1981), 宮田勝治, 長谷川誠治, 青木忍 (三井東圧化学).
[106] 公開特許公報 88201 (1979), 加納夏樹, 織田雅次 (三菱化成工業).
[107] 公開特許公報 21356 (1982), 長谷川誠治, 青木忍, 竹内黄一 (三井東圧化学).
[108] GB 2113673 (1983), Spohn, Ralph Joseph (Exxon Research & Engineering Co.).
[109] 公開特許公報 134355 (1990), 楊井豐和, 岡宁治 (ダイセル化学工業株式会社).

[110] DE 2942543 (1981), Merger, Franz; Towae, Friedrich (BASF).
[111] 公開特許公報 158747 (1982), 福岡伸典 (旭化成).
[112] 公開特許公報 158748 (1982), 福岡伸典 (旭化成).
[113] 公開特許公報 117745 (1975), Delamater, George B., Herrick, Elbert C.; Milligan, Barton (Air Products and Chemicals, Inc.).
[114] 公開特許公報 48546 (1982), Delamater, George B., Herrick, Elbert C., Milligan, Barton (Air Products & Chemicals, Inc.).
[115] 公開特許公報 186415 (1993), 嶋崎由治, 神户英行 (日本触媒).
[116] 公開特許公報 757 (1990), 熊谷善敏, 高野哲雄, 矢尾正 (住友金属工業).
[117] 公開特許公報 212465 (1990), 熊谷善敏, 高野哲雄 (住友金属工業).
[118] 公開特許公報 250857 (1990), 矢尾正, 高野哲雄 (住友金属工業).
[119] 李吉文, 聚氨酯工業, (1), 15～18 (1991).
[120] US 5189205 (1993), Mcghee, W. D. & waldman, T. E. (Monsanto).
[121] DE 227004 (1966), Henning, H. G. (Bayer).
[122] US 3960914(1992), Lyons, J. E. (Sun Ventures, Inc.).
[123] Hileman, B., *Chem Eng News*, **70** (45), 9 (1992).
[124] 堀口博, "化学物質の安全性", p. 176, 1977.
[125] Plukett, E. R., "Handbook of Industry Toxicology", 1976.
[126] 岩田敬治, "ポリウレタン樹脂ハンドブック", pp. 71～98, 1987.
[127] 山田忠雄, プラスチックス, **23** (1), 59 (1972).
[128] 弓削清博, 日本プラスチックス工業の展望, **45**(1), pp. 34～36 (1994).
[129] 吴文新, 辽宁化工, (2), 59～60 (1991).
[130] 陈雷, 河北化工, (3), 44～45 (1991).
[131] 蒋定方, 太化科技, (1), 20～23 (1991).
[132] 杨华, 国际石油化工贸易, (20), 9～10 (1995).
[133] "化学工業年鑒", pp. 220～221, p. 562, 日本化学工業日報社, 1993.
[134] "石油化学工業年鑒", p. 141, 日本石油化学新聞社, 1992.
[135] *Chemical Marketing Reporter*, (5), 39 (1994).

youjizhi

有机酯 Organic Esters

田方田 天津大学石油化工技术开发中心

1. **概述** …… 230
2. **物理性质** …… 231
3. **化学性质** …… 234
3.1. 水解反应 …… 234
3.1.1. 碱水解 …… 235
3.1.2. 酸水解 …… 236
3.1.3. 酶水解 …… 236
3.1.4. 蒸汽水解 …… 236
3.2. 氨解反应 …… 236
3.2.1. 酯与氨反应 …… 236
3.2.2. 酯与氨的衍生物反应 …… 236
3.3. 酯基交换反应 …… 236
3.4. 还原反应 …… 237
3.4.1. 经典的玻沃-布兰克(Bouveault-Blanc)还原反应 …… 237
3.4.2. 催化加氢反应 …… 237
3.4.3. 格利雅(Grignard)反应 …… 237
3.4.4. 用金属氢化络合物还原 …… 237
3.5. 克莱森(Claisen)缩合反应 …… 237
3.6. 热解反应 …… 238
4. **生产方法** …… 238
4.1. 自然资源 …… 238
4.1.1. 油脂 …… 238
4.1.2. 蜡 …… 238
4.1.3. 果醚 …… 238
4.2. 羧酸酯化 …… 239
4.2.1. 羧酸酯化反应基本原理 …… 239
4.2.2. 羧酸酯化反应催化剂 …… 239
4.2.3. 工业制备过程 …… 240
4.3. 羧酸酐作酰化剂与醇反应 …… 240
4.4. 酰卤作酰化剂与醇反应 …… 240
4.5. 酯基交换 …… 241
4.6. 烯酮作酰化剂与醇反应 …… 241
4.7. 羰基化反应 …… 241
4.8. 醛分子间缩合 …… 241
4.9. 腈的醇解 …… 241
4.10. 烯烃酰化 …… 242
4.11. 羧酸与环氧化物的加成 …… 242
4.12. 醇脱氢 …… 243
4.13. 原羧酸酯化 …… 243
4.14. 内酯 …… 243
5. **质量规格与分析测试方法** …… 243
5.1. 质量规格 …… 243
5.2. 分析测试方法 …… 243
5.2.1. 组成分析 …… 243
5.2.2. 某些物理性质的测定 …… 244
6. **毒性、环境保护与工业卫生** …… 244
6.1. 毒性 …… 244
6.2. 酯生产及使用过程中毒性及防护措施 …… 244
7. **贮运** …… 246
7.1. 酯的可燃性与爆炸危险 …… 246
7.2. 贮运的设备材质及安全防护措施 …… 246
8. **用途** …… 246
8.1. 溶剂 …… 246
8.2. 增塑剂 …… 246
8.3. 表面活性剂 …… 246
8.4. 聚酯 …… 246
8.5. 香料 …… 247
8.6. 其他 …… 247
9. **重要的有机酯** …… 247
9.1. 饱和羧酸酯 …… 247
9.1.1. 饱和一元羧酸酯 …… 247
9.1.2. 饱和二元羧酸酯 …… 248
9.2. 不饱和羧酸酯 …… 248
9.2.1. 不饱和一元羧酸酯 …… 248
9.2.2. 不饱和二元羧酸酯 …… 249
9.3. 芳酸酯 …… 249
9.4. 内酯 …… 249
9.5. 原羧酸酯 …… 249
参考文献 …… 249

1. 概　述

按照下面反应式水解时生成醇（或酚）和酸的化合物，叫作酯[1]。

$$RA+H_2O \longrightarrow ROH+HA$$

式中R为烃基，A为有机酸或无机酸分子中的阴离子。对于有机酯，反应式为：

$$R^1COOR^2+H_2O \rightleftharpoons R^2OH+R^1COOH$$

式中R^1和R^2为相同的或不同的脂肪族、芳香族或杂环基。羧酸酯是重要的有机酯，可视为羧酸的衍生物，其通式为R^1COOR^2。一元和二元羧酸酯为常见的有机酯。上述反应的逆反应即为羧酸酯的一般制法。

原酸酯，$R^1C(OR^2)_3$，来自于原酸，水解时也生成酸和醇，但其性质更类似于缩醛。

如果一个化合物的分子中同时含有羟基和羧基两个官能团，二者相互作用可以生成环状结构的内酯或聚酯。

$$HO(CH_2)_nCOOH \longrightarrow O(CH_2)_nC{=}O + H_2O$$

$$xHO(CH_2)_nCOOH \longrightarrow H\{O(CH_2)_nCO\}_xOH+xH_2O$$

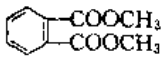
一般用相应的酸和醇的名称来命名由它们生成的酯。根据国际纯化学和应用化学联合会（IUPAC）系统命名法，在英文名称中，羧酸酯的命名是将生成酯的羧酸词尾-ic acid改为-ate，把烃基放在前面，如CH_3COOCH_3叫做methyl acetate[2,3]。在中文名称中，将酸名称放在前面，烃基名称后置，最后加上一个“酯”字。例如：

一元羧酸酯

CH_3COOCH_3　醋酸甲酯
$CH_3COOC_6H_5$　醋酸苯酯
$C_6H_5COOC_6H_5$　苯甲酸苯酯
$HC(OC_2H_5)_3$　原甲酸三乙酯
$C_{25}H_{51}COOC_{26}H_{53}$　蜡酸蜡酯

多元羧酸酯

$COOH-COOC_2H_5$　草酸一乙酯（乙二酸一乙酯）
$CH_2(COOC_2H_5)_2$　丙二酸二乙酯


1,2-苯二甲酸二甲酯（邻苯二甲酸二甲酯）

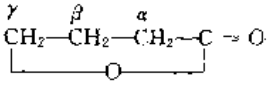
$C_2H_5OOCCOOCH_3$　草酸甲乙酯
$CH_2(COOC_2H_5)-CH(COOC_2H_5)-CH_2(COOC_2H_5)$　丙烷三羧酸三乙酯

羧酸与二元醇或三元醇所生成的多元醇酯除可按上面酯的命名法外，也可以把醇的名称放在前面，羧酸名放在后面，但通常用俗名称呼。例如：

$CH_2(OOCCH_3)-CH_2(OOCCH_3)$　乙二醇二醋酸酯（乙二醇1,2-二乙酸酯）

$CH_2(OOCCH_3)-CH(OOCCH_3)-CH_2(OOCCH_3)$　甘油三醋酸酯[102-76-1]，推荐用对称命名1,2,3-丙三醇三乙酸酯

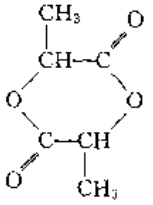
直至目前，内酯的命名习惯上用希腊字母（α、β、γ等）标出母体酸中原羟基的位置，将母体酸中的“酸”改成“内酯”，例如γ-丁内酯（1）。



（1）

近来美国化学文摘推荐按杂环化合物命名，γ-丁内酯叫作二氢-2(3*H*)-呋喃。

二分子或多个分子的α-羟基酸的羟基和羧基交互缩合，失去两分子水生成交酯。交酯可看成杂环化合物，可按杂环命名原则命名，也可按原羟基酸命名。例如丙交酯也称作3,6-二甲基-1,4-二噁烷-2,5-二酮[95-96-5]（2）。

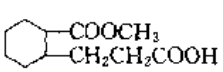


（2）

在形成酯的母体酸或醇中，含有一个或多个取代基时，应指明取代基的位置和名称。例如：

$Cl-CH_2COOC_2H_5$　氯乙酸乙酯[105-39-5]
$CH_3COOCH_2CH_2-Cl$　乙酸2-氯乙酯[542-58-5]
$CH_2{=}CHCOOCH_2CH(C_2H_5)(CH_2)_3CH_3$　丙烯酸2-乙基己酯[103-11-7]

在一复杂分子中，当酯的官能团被看成取代基时，则称其为烷氧（基）羰基（alkoxycarbonyl-）。例如2-甲氧（基）羰基环己烷丙酸[71060-54-3]（3）。



（3）

有机酯可按不同的方法进行分类，按母体羧酸，可分为饱和脂肪族羧酸酯、不饱和脂肪族羧酸酯、芳香族羧酸酯、内酯和聚酯；按形成酯的醇，可分为脂肪族一元醇和多元醇酯、芳醇酯和硫醇酯。

有机酯类产品种类繁多，用途广泛，在国民经济中占有重要位置。有的酯大量存在于天然脂肪和油脂中，如牛

油、猪油、豆油等的脂肪酸甘油酯。它们主要用于食品工业，但也作为原料生产其他产品，尤其用在表面活性剂的生产中。又如蜡，其主要成分是高级脂肪酸的高级饱和一元醇酯。蜡水解后可得到相应的醇和酸。蜡广泛用于医药、化妆品和许多工业部门。许多水果的香味来自于酯，如香蕉中的醋酸异戊酯。一些花草中常含有酯类化合物，如茉莉花中含有大量的醋酸苄酯和邻氨基苯甲酸甲酯。随着国民经济的发展，更多的酯来自于人工合成。

本条目仅重点介绍人工合成的有机羧酸酯。

2. 物理性质

表 1～表 4 分别给出了一些常见的饱和一元、二元羧酸酯，不饱和一元、二元羧酸酯和芳香族羧酸酯的物理性质。

低级酯多是无色易流动和易挥发的液体，具有芳香气味，如乙酸戊酯具有梨香味。随着分子量增加，酯的粘度增加，挥发性减少，先变成蜡，再固化，最后变脆形成有光泽的晶体。自然界中，蜡多数是复杂混合物而并非纯物质。

脂肪酸酯的熔点通常低于相应酸的熔点，见表 5。其沸点与形成酯的醇的碳链长短有关，甲酯、乙酯及丙酯的沸点低于母体酸的沸点，随着醇的碳链增长，沸点增加，变得高于母体酸的沸点，见表 6。

酯类化合物一般难溶于水，如表 7，易溶于许多有机溶剂。有的酯与水或醇形成二元共沸物，有的与水和醇形成三元共沸物。低级酯自身对许多有机物是良好溶剂。

表 1　一些饱和一元羧酸酯的物理性质[4]

化学名称	结　构　式	CAS 登录号	分子式	分子量	熔　点 ℃	沸　点 ℃	密度(20℃) g/cm³	折射率 n^{20}
甲酸甲酯	$HCOOCH_3$	[107-31-3]	$C_2H_4O_2$	60.05	−99	31.5	0.9742	1.3433
甲酸乙酯	$HCOOC_2H_5$	[109-94-4]	$C_3H_6O_2$	74.08	−80.5	54.4	0.9168	1.3598^{10}
甲酸丙酯	$HCOOC_3H_7$	[110-74-7]	$C_4H_8O_2$	88.11	−92.9	81.3	0.9058	1.3779
甲酸烯丙酯	$HCOOCH_2CH{=}CH_2$	[1838-59-1]	$C_4H_6O_2$	86.09		83.6	0.9460	
甲酸正丁酯	$HCOOC_4H_9$	[592-84-7]	$C_5H_{10}O_2$	102.13	−91.3	106.8	0.8885	1.3912
甲酸异丁酯	$HCOOCH_2CH(CH_3)_2$	[542-55-2]	$C_5H_{10}O_2$	102.13	−95.8	98.4	0.8854	1.3857
甲酸正戊酯	$HCOOC_5H_{11}$	[638-49-3]	$C_6H_{12}O_2$	116.16	−73.5	132.1	0.8853	1.3992
甲酸异戊酯	$HCOOCH_2CH_2CH(CH_3)_2$	[110-45-2]	$C_6H_{12}O_2$	116.16	−93.5	124.2	0.8857	1.3976
甲酸正己酯	$HCOOC_6H_{13}$	[629-33-4]	$C_7H_{14}O_2$	130.19	−62.6	155.5	0.8813	1.4071
甲酸正庚酯	$HCOOC_7H_{15}$	[112-23-2]	$C_8H_{16}O_2$	144.22		178.1	0.8784	1.4140
甲酸正辛酯	$HCOOC_8H_{17}$	[112-32-3]	$C_9H_{18}O_2$	158.24	−39.1	198.8	0.8744	1.4208^{15}
甲酸环己酯	$HCOOC_6H_{11}$	[4351-54-6]	$C_7H_{12}O_2$	128.17		162.5^{750}	1.0057^{0}	1.4430
醋酸甲酯	CH_3COOCH_3	[79-20-9]	$C_3H_6O_2$	74.08	−98.1	57	0.9330	1.3595
醋酸乙酯	$CH_3COOC_2H_5$	[141-78-6]	$C_4H_8O_2$	88.11	−83.6	77.06	0.9003	1.3723
醋酸乙烯酯	$CH_3COOCH{=}CH_2$	[180-05-4]	$C_4H_6O_2$	86.09	−93.2	72.2	0.9340	1.3959
醋酸正丙酯	$CH_3COOC_3H_7$	[109-60-4]	$C_5H_{10}O_2$	102.12	−95	101.6	0.8883	1.3842
醋酸异丙酯	$CH_3COOCH(CH_3)_2$	[108-21-4]	$C_5H_{10}O_2$	102.12	−73.4	88.2	0.8729	1.3773
醋酸烯丙酯	$CH_3COOCH_2CH{=}CH_2$	[591-87-7]	$C_5H_8O_2$	100.12		103～104	0.928	1.4040
醋酸正丁酯	$CH_3COOC_4H_9$	[123-86-4]	$C_6H_{12}O_2$	116.16	−77.9	126.5	0.8825	1.3941
醋酸异丁酯	$CH_3COOCH_2CH(CH_3)_2$	[540-88-5]	$C_6H_{12}O_2$	116.16	−98.58	117.2	0.8712	1.3902
醋酸正戊酯	$CH_3COOC_5H_{11}$	[628-63-7]	$C_7H_{14}O_2$	130.19	−70.8	149.25	0.8756	1.4023
醋酸正己酯	$CH_3COOC_6H_{13}$	[142-92-7]	$C_8H_{16}O_2$	144.21	−80.9	171.5	0.8779^{15}	1.4092
醋酸正辛酯	$CH_3COOC_8H_{17}$	[112-14-1]	$C_{10}H_{20}O_2$	172.27	−38.5	210	0.8705	1.4150
醋酸苄酯	$CH_3COOCH_2C_6H_5$	[140-11-4]	$C_9H_{10}O_2$	150.18	−51.3	215.5	1.0550	1.5232
丙酸甲酯	$C_2H_5COOCH_3$	[554-12-1]	$C_4H_8O_2$	88.11	−87.5	79.9	0.9150	1.3775
丙酸乙酯	$C_2H_5COOC_2H_5$	[105-37-3]	$C_5H_{10}O_2$	102.13	−73.9	99.1	0.8917	1.3839
丙酸正丙酯	$C_2H_5COOC_3H_7$	[106-36-5]	$C_6H_{12}O_2$	116.16	−75.9	122.3	0.8809	1.3935
丙酸正丁酯	$C_2H_5COOC_4H_9$	[590-01-2]	$C_7H_{14}O_2$	130.19	−89.5	145.5	0.8754	1.4014
丙酸正己酯	$C_2H_5COOC_6H_{13}$	[2445-70-3]	$C_9H_{18}O_2$	158.24	−57.5	190	0.8698	1.4162^{25}
丁酸甲酯	$C_3H_7COOCH_3$	[623-42-7]	$C_5H_{10}O_2$	102.13	−84.8	102.3	0.8984	1.3878
丁酸乙酯	$C_3H_7COOC_2H_5$	[105-54-4]	$C_6H_{12}O_2$	116.16	−93	120	0.878	1.3920

续表

化学名称	结构式	CAS登录号	分子式	分子量	熔点 ℃	沸点 ℃	密度(20℃) g/cm³	折射率 n^{20}
丁酸正丙酯	$C_3H_7COOC_3H_7$	[105-66-8]	$C_{17}H_{14}O_2$	130.19	−97.2	143	0.8730	1.400I
丁酸正丁酯	$C_3H_7COOC_4H_9$	[109-21-7]	$C_8H_{16}O_2$	144.21	−91.5	166.6	0.8700	1.4075
丁酸正戊酯	$C_3H_7COOC_5H_{11}$	[540-18-1]	$C_9H_{18}O_2$	158.24	−73.2	186.4	0.8713^{15}	1.4123
丁酸正己酯	$C_3H_7COOC_6H_{13}$	[2639-63-6]	$C_{10}H_{20}O_2$	172.27	−78	208	0.8652	1.4160^{15}
丁酸正庚酯	$C_3H_7COOC_7H_{15}$	[5870-93-9]	$C_{11}H_{22}O_2$	186.29	−57.5	225.8	0.8637	1.4231
己酸乙酯	$C_5H_{11}COOC_2H_5$	[123-66-0]	$C_8H_{16}O_2$	144.21	−67	168	0.8710	1.4073
己酸丙酯	$C_5H_{11}COOC_3H_7$	[626-77-7]	$C_9H_{18}O_2$	158.24	−68.7	187	0.8672	1.4170
己酸正丁酯	$C_5H_{11}COOC_4H_9$	[626-82-4]	$C_{10}H_{20}O_2$	172.27	−64.3	208	0.8653	1.4152
己酸正戊酯	$C_5H_{11}COOC_5H_{11}$	[540-07-8]	$C_{11}H_{22}O_2$	186.29	−47	226	0.8612^{25}	1.4202^{25}
己酸正己酯	$C_5H_{11}COOC_6H_{13}$	[6378-65-0]	$C_{12}H_{24}O_2$	200.32	−55	246	0.865^{18}	1.4264^{15}
庚酸甲酯	$C_6H_{13}COOCH_3$	[106-73-0]	$C_8H_{16}O_2$	144.21	−56	172	0.8815	1.4152
庚酸乙酯	$C_6H_{13}COOC_2H_5$	[106-30-9]	$C_9H_{18}O_2$	158.24	−66.1	187	0.8817	1.4100
辛酸甲酯	$C_7H_{15}COOCH_3$	[111-11-5]	$C_9H_{18}O_2$	158.24	−34	193.5	0.8775	1.4170
辛酸乙酯	$C_7H_{15}COOC_2H_5$	[106-32-1]	$C_{10}H_{20}O_2$	172.27	−43.2	208.5	0.8693	1.4178
辛酸正丙酯	$C_7H_{15}COOC_3H_7$	[624-13-5]	$C_{11}H_{22}O_2$	186.29	−46.2	226.4	0.8659	1.4191^{25}
辛酸正丁酯	$C_7H_{15}COOC_4H_9$	[589-75-3]	$C_{12}H_{24}O_2$	200.32	−42.9	245.0	0.8628	1.4232^{25}
壬酸乙酯	$C_8H_{17}COOC_2H_5$	[123-29-5]	$C_{11}H_{22}O_2$	186.29	−36.7	219	0.8657	1.4220
壬酸正丙酯	$C_8H_{17}COOC_3H_7$	[6513-03-7]	$C_{12}H_{24}O_2$	200.32	−36	121^{20}		1.4236^{25}
癸酸甲酯	$C_9H_{19}COOCH_3$	[110-42-9]	$C_{11}H_{22}O_2$	186.29	−18	224	0.8730	1.4259
癸酸乙酯	$C_9H_{19}COOC_2H_5$	[110-38-3]	$C_{12}H_{24}O_2$	200.32	−20	241.5	0.8650	1.4256
十二酸甲酯	$C_{11}H_{23}COOCH_3$	[111-82-0]	$C_{13}H_{26}O_2$	214.35	5.2	262^{766}	0.8702	1.4319
十二酸乙酯	$C_{11}H_{23}COOC_2H_5$	[106-33-2]	$C_{14}H_{28}O_2$	228.38	−1.8	154^{15}	0.8618	1.431i
十四酸甲酯	$C_{13}H_{27}COOCH_3$	[124-10-7]	$C_{15}H_{30}O_2$	242.40	19	295^{751}		1.425^{45}
十六酸乙酯	$C_{15}H_{31}COOC_2H_5$	[628-97-7]	$C_{18}H_{36}O_2$	284.48	24	191^{10}	0.8577^{25}	1.4347^{34}
硬脂酸甲酯	$C_{17}H_{35}COOCH_3$	[112-61-8]	$C_{19}H_{38}O_2$	298.51	39.1	442.3^{747}	0.8498^{40}	1.4367^{40}
硬脂酸乙酯	$C_{17}H_{35}COOC_2H_5$	[111-61-5]	$C_{20}H_{40}O_2$	312.54	31～33	199^{10}	1.057	1.4349^{40}

注：1. 沸点数据上角数字表示压力，mmHg(1mmHg=133.322Pa，下同)。

2. 密度数据上角数字表示温度，℃。

3. 折射率数据上角数字表示温度，℃。

表2　一些饱和二元羧酸酯的物理性质[4~6]

化学名称	结构式	CAS登录号	分子式	分子量	熔点 ℃	沸点 ℃	密度(20℃) g/cm³	折射率 n^{20}	文献
草酸二甲酯	$CH_3OOCCOOCH_3$	[559-90-2]	$C_4H_6O_4$	118.09	52～54	163.5	1.148		[6]
草酸二乙酯	$C_2H_5OOCCOOC_2H_5$	[95-92-1]	$C_6H_{10}O_4$	146.14	−40.6	186	1.09①	1.4101	[5]
丙二酸二乙酯	$C_2H_5OOCCH_2COOC_2H_5$	[105-53-3]	$C_7H_{12}O_4$	160.17	−50	198	1.055②	1.4143	[5]
丙二酸二丁酯	$C_4H_9OOCCH_2COOC_4H_9$	[1190-39-2]	$C_{11}H_{20}O_4$	216.28	−83	251～252	0.9824	1.4246	[5]
丁二酸二乙酯	$C_2H_5OOCCH_2CH_2COOC_2H_5$	[123-25-1]	$C_8H_{14}O_4$	174.20	−20	217.7	1.047	1.4200	[6]
戊二酸二乙酯	$C_2H_5OO(CH_2)_3COOC_2H_5$	[818-38-2]	$C_9H_{16}O_4$	188.22		237	1.022	1.4320	[6]
己二酸二甲酯	$CH_3OO(CH_2)_4COOCH_3$	[627-93-0]	$C_8H_{14}O_4$	174.20	10.3	115^{13}	1.0600	1.4283	[4]
己二酸二乙酯	$C_2H_5OO(CH_2)_4COOC_2H_5$	[141-28-6]	$C_{10}H_{18}O_4$	202.25	−19.8	202.25	1.0076	1.4272	[4]
己二酸二丙酯	$C_3H_7OO(CH_2)_4COOC_3H_7$	[106-19-4]	$C_{12}H_{24}O_4$	230.30	−15.7	151^{11}	0.9790	1.4314	[4]
己二酸一甲酯	$HOOC(CH_2)_4COOCH_3$	[627-91-8]	$C_7H_{12}O_4$	160.17	9	158^{10}	1.0623	1.4283	[4]

续表

化学名称	结　构　式	CAS 登录号	分子式	分子量	熔点 ℃	沸　点 ℃	密度(20℃) g/cm³	折射率 n^{20}	文献
己二酸一乙酯	$HOOC(CH_2)_4COOC_2H_5$	[626-86-8]	$C_8H_{14}O_4$	174.20	29	285	0.9796	1.4311	[4]
庚二酸二乙酯	$C_2H_5OOC(CH_2)_5COOC_2H_5$	[2050-20-6]	$C_{11}H_{20}O_4$	216.28		192～194[100]	0.994	1.4290	[6]
癸二酸二乙酯	$C_2H_5OOC(CH_2)_8COOC_2H_5$	[110-40-7]	$C_{14}H_{26}O_4$	258.36	1～2	312	0.963	1.4360	[6]

注：沸点数据上角数字表示压力，mmHg。

① 此数据为 d_{20}^{20}。

② 此数据为 d_{25}^{25}。

表 3　一些不饱和一元、二元羧酸酯的物理性质[4～6,41]

化学名称	结　构　式	CAS 登录号	分子式	分子量	熔点 ℃	沸　点 ℃	密　度 (20℃) g/cm³	折射率 n^{20}	文献
丙烯酸甲酯	$CH_2=CHCOOCH_3$	[96-33-3]	$C_4H_6O_2$	86.09	<−75	80.5	0.9535	1.4040	[4]
丙烯酸乙酯	$CH_2=CHCOOC_2H_5$	[140-88-5]	$C_5H_8O_2$	100.12	−71.2	99.8	0.9234	1.4068	[4]
丙烯酸烯丙酯	$CH_2=CHCOOCH_2CH=CH_2$	[999-55-3]	$C_6H_8O_2$	112.13		172～174	0.9941	1.4320	[4]
丙烯酸正丁酯	$CH_2=CHCOOC_4H_9$	[141-32-2]	$C_7H_{12}O_2$	128.17	−64.6	146～148	0.8898	1.4185	[4]
丙烯酸-2-乙基己酯	$CH_2=CHCOOCH_2CH(C_2H_5)CH_2CH_2CH_2CH_3$	[130-11-7]	$C_{11}H_{20}O_2$	184.27		213	0.881^{25}	1.433^{25}	[4]
甲基丙烯酸甲酯	$CH_2=C(CH_3)COOCH_3$	[80-62-6]	$C_5H_8O_2$	100.12	−48.2	101	0.940^{25}	1.412^{25}	[4]
甲基丙烯酸乙酯	$CH_2=C(CH_3)COOC_2H_5$	[97-63-2]	$C_6H_{10}O_2$	114.14		117	0.9135	1.4147	[4]
甲基丙烯酸丁酯	$CH_2=C(CH_3)COOC_4H_9$	[97-88-1]	$C_8H_{14}O_2$	142.20		160	0.9836	1.4240	[4]
顺丁烯二酸二乙酯	HC—$COOC_2H_5$ ‖ HC—$COOC_2H_5$	[141-05-9]	$C_8H_{12}O_4$	172.18	−11.5	225	1.0687①	1.4400	[5]
反丁烯二酸二乙酯	HC—$COOC_2H_5$ ‖ C_2H_5OOC—CH	[623-91-6]	$C_8H_{12}O_4$	172.18	1～2	213～215	1.052	1.4400	[6]
丁炔二酸二甲酯	$CH_3OOCC\equiv CCOOCH_3$	[762-42-5]	$C_6H_6O_4$	142.11		95～98[15]	1.156	1.4470	[6]

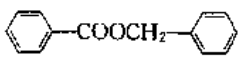
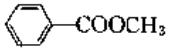
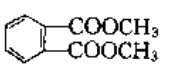
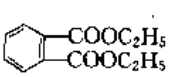
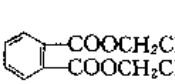
注：1. 沸点数据上角数字表示压力，mmHg。

2. 密度数据上角数字表示温度，℃。

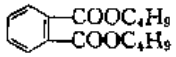
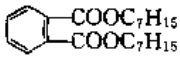
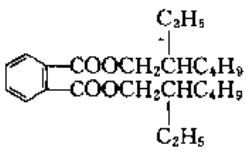
3. 折射率数据上角数字表示温度，℃。

① 此数据为 d_{15}^{15}。

表 4　一些芳酸酯的物理性质[4,5]

化学名称	结　构　式	CAS 登录号	分子式	分子量	熔　点 ℃	沸　点 ℃	密　度 (20℃) g/cm³	折射率 n^{20}	文献
苯甲酸苄酯		[120-51-4]	$C_{14}H_{12}O_2$	212.25	21	325～327	1.1121^{25}	1.5680	[4]
苯甲酸甲酯		[93-58-3]	$C_8H_8O_2$	136.15	−12.3	199	1.0888	1.5164	[4]
邻苯二甲酸二甲酯(DMP)		[131-11-3]	$C_{10}H_{10}O_4$	194.19	0～2	283.8	1.1905	1.5138	[4]
邻苯二甲酸二乙酯(DEP)		[84-66-2]	$C_{12}H_{14}O_4$	222.24	−40.5	298	1.1175	1.5000^{21}	[4]
邻苯二甲酸二烯丙酯(DAP)		[131-17-9]	$C_{14}H_{14}O_4$	246.27	−70	158～165[4]	1.120①	1.520^{25}	[5]

续表

化学名称	结构式	CAS登录号	分子式	分子量	熔点/℃	沸点/℃	密度(20℃)/g/cm³	折射率 n^{20}	文献
邻苯二甲酸二正丁酯(DBP)		[84-74-2]	$C_{16}H_{22}O_4$	278.35	−35	340	1.047①	1.4911	[4]
邻苯二甲酸二正庚酯(DHP)		[3648-21-3]	$C_{22}H_{34}O_4$	362.51	−46	235～240[10]	0.992①	1.485^{25}	[5]
邻苯二甲酸-2-乙基己酯(DIOP)		[27554-26-3]	$C_{24}H_{38}O_4$	390.56	−46(流动点)	231[5]	0.9861①	1.4836	[5]

注：1. 沸点数据上角数字表示压力，mmHg。

2. 密度数据上角数字表示温度，℃。

3. 折射率数据上角数据表示温度，℃。

① 此数据表示 d_{20}^{20}。

表5　一些酯肪酸及其甲酯的熔点[7]

酯	熔点，℃	酸	熔点，℃
甲酸甲酯	32	甲酸	100.5
乙酸甲酯	55	乙酸	118
丙酸甲酯	79.7	丙酸	141
正丁酸甲酯	102.3	正丁酸	162.5
正戊酸甲酯	127.3	正戊酸	187

表6　醇碳链长短对醋酸酯沸点的影响

醋酸酯	甲酯	乙酯	正丙酯	正丁酯	正戊酸	正己酯	正辛酯	醋酸
沸点，℃	57	77.06	101.6	126.5	149.25	171.5	210	118

3. 化学性质

由于有机酸与醇的种类繁多，因此，由它们生成的酯的化学性质也大不相同，下面仅介绍酯的一些典型的化学性质。

3.1. 水解反应

酯的水解反应是酯化的逆过程，即反应自酯和水开始，向生成酸和醇的反应方向进行。当生成一定量的酸和醇后，反应物和生成物的浓度不再改变，反应达到平衡。

$$R^1COOR^2+H_2O \rightleftharpoons R^1COOH+R^2OH$$

水解反应和酯化反应有一点是不同的，酯化仅被酸催化，而水解既被酸（质子）催化，又被碱（氢氧根离子）催化。用酸催化时，羧酸酯水解生成含有酯、醇、水和游离羧酸的平衡混合物。若用碱催化时，生成物不是羧酸而是羧酸盐（此时，一般叫作皂化），水解反应变得不可逆。

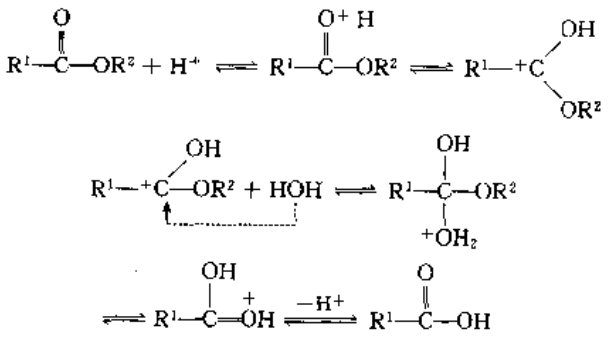
$$R^1COOR^2+NaOH \longrightarrow R^1COONa+R^2OH$$

一般，碱对酯水解的催化作用比酸强，工业上酯的水解常用碱作催化剂。然而，当水解的目的产物是纯的酸或是对碱敏感的化合物时，则选用酸作催化剂。

高温和酸化基团可以加速水解反应速度；体积庞大的酰基化物和醇化物可以阻止水解，见表8。

仲醇酯的水解速度慢于伯醇酯。叔醇酯的水解（如叔丁醇）是例外的，在酸催化下，很容易水解，水解产物往往是 α-烯烃而不是醇。少数酯的水解比较难，要求条件苛刻。例如，2，4，6-三甲基苯甲酸酯就很难水解，必须用特殊的方法，先将其溶于浓硫酸中，然后倾入冰水中才能得到羧酸和醇。

酯的水解机理有多种提法，但对大部分酯的水解只有两种提法是重要的[10,11]，即酸水解与碱水解。酸水解，反应起自氢离子对酯的加成，后在水分子进攻下，失去一个醇分子和氢离子，最后得到羧酸。



水解总反应是：

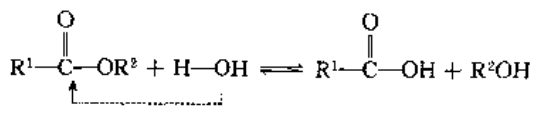


表 7　一些酯在水中的溶解度[8]，%(重量)

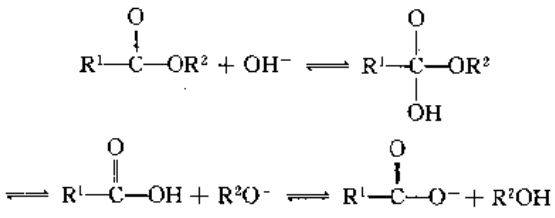
酯	温度，℃								
	0	10	20	30	40	50	60	70	80
甲酸异丁酯	1.14	$1.11^{9.8}$	$0.93^{20.8}$	$0.82^{30.6}$	$0.75^{39.8}$	$0.79^{50.3}$	$0.78^{60.4}$		
甲酸己酯		$0.17^{8.7}$	$0.15^{19.7}$	$0.13^{29.7}$	$0.13^{39.6}$	$0.11^{49.8}$	$0.11^{60.2}$	$0.12^{70.3}$	$0.13^{80.2}$
甲酸戊酯	0.36	$0.31^{9.1}$	$0.27^{19.9}$	$0.26^{30.9}$	$0.26^{39.6}$	0.27	$0.24^{50.1}$	$0.27^{70.2}$	0.29
乙酸乙酯	9.71	$8.62^{9.8}$	$7.79^{20.2}$	$6.81^{29.7}$	$6.28^{39.5}$	6.20	$6.06^{59.9}$	$5.88^{70.5}$	
乙酸丁酯	0.96	$0.76^{9.1}$	$0.64^{19.7}$	$0.52^{30.3}$	$0.50^{39.6}$	0.50	$0.50^{60.2}$	$0.47^{70.2}$	$0.48^{80.1}$
乙酸戊酯	0.29		$0.22^{19.7}$	$0.16^{30.6}$	$0.16^{39.5}$	0.10	$0.10^{60.3}$	$0.17^{70.2}$	$0.17^{80.1}$
乙酸己酯	0.084	$0.070^{9.5}$	$0.043^{19.7}$	$0.054^{29.6}$	0.056	0.047	$0.051^{60.7}$	0.057	0.063
丙酸甲酯	7.80	6.89	$6.24^{20.2}$	$5.71^{30.9}$	$5.35^{40.3}$	$5.10^{50.3}$	$5.05^{60.1}$	$4.79^{70.2}$	
丙酸乙酯	3.26	$2.59^{9.7}$	$2.23^{19.5}$	$1.93^{29.7}$	$1.75^{39.5}$	1.66	$1.61^{60.1}$	$1.58^{70.2}$	$1.59^{80.3}$
丙酸己酯	0.029	$0.022^{9.7}$	0.024	$0.012^{29.6}$	$0.012^{39.8}$	0.014	0.016	$0.018^{70.3}$	$0.017^{80.3}$
丁酸乙酯	1.06	$0.81^{9.5}$	0.69	0.58^{31}	$0.52^{39.9}$	0.46	$0.46^{60.4}$	$0.46^{70.2}$	$0.46^{80.3}$
丁酸丁酯	0.122	$0.102^{9.5}$	0.066	$0.056^{29.7}$	$0.052^{39.6}$	0.051	$0.047^{59.9}$	$0.047^{70.2}$	0.049
丁酸戊酯	0.026	$0.034^{9.4}$	$0.025^{19.2}$	$0.024^{29.6}$	$0.030^{48.1}$	0.032	0.028		0.019
戊酸甲酯	0.80	$0.64^{9.2}$	$0.53^{19.5}$	$0.45^{29.5}$	$0.47^{39.6}$	0.46	$0.44^{60.1}$	$0.46^{70.2}$	$0.46^{80.3}$
己酸甲酯	0.241	$0.177^{9.3}$	0.166	$0.167^{29.7}$	$0.129^{39.5}$	0.137	0.132	$0.128^{70.2}$	$0.138^{80.2}$
庚酸甲酯	0.105	$0.122^{9.5}$	$0.094^{19.3}$	0.090	$0.063^{39.6}$		$0.054^{60.5}$	$0.087^{70.5}$	$0.066^{80.5}$
苯甲酸甲酯	0.221	$0.221^{9.7}$	$0.213^{20.1}$	$0.282^{29.6}$	$0.247^{40.2}$	$0.258^{49.8}$	$0.286^{60.1}$	$0.325^{70.2}$	$0.358^{80.3}$
丁二酸二乙酯	2.86	2.67	$2.13^{20.7}$	$1.99^{29.7}$	$1.79^{39.8}$	1.79	$1.74^{60.3}$	1.79	$1.84^{80.1}$

注：数据右上角数字为具体温度值。

表 8　酸催化时酯的相对水解速度[9]

名　称	结构式	CAS 登录号	$k_{酯}/k_{醋酸乙酯}$
醋酸乙酯	$CH_3COOC_2H_5$	[141-78-6]	1
丙酸乙酯	$C_2H_5COOC_2H_5$	[105-37-3]	0.47
异丁酸乙酯	$(CH_3)_2CHCOOC_2H_5$	[97-62-1]	0.10
叔戊酸乙酯	$(CH_3)_3CCOOC_2H_5$	[3938-95-2]	0.01
醋酸异丁酯	$CH_3COOCH_2CH(CH_3)_2$	[110-19-0]	0.70
醋酸叔戊酯	$CH_3COOCH_2C(CH_3)_3$	[926-41-0]	0.18
醋酸-2,2-二乙基丁酯	$CH_3COOCH_2C(C_2H_5)_3$	[10332-40-8]	0.03
醋酸甲酯	CH_3COOCH_3	[79-20-9]	1.6
草酸甲酯	$(COOCH_3)_2$	[553-90-2]	284
一氯醋酸甲酯	$CH_2ClCOOCH_3$	[96-34-4]	1270
乙酰乙酸乙酯	$CH_3COCOOC_2H_5$	[617-35-6]	17000
二氯醋酸甲酯	$CHCl_2COOCH_3$	[116-54-1]	27000

碱水解与酸水解不同，此处 OH^- 是活泼的亲核试剂，它先攻击酯分子的羰基，后取代烷氧基，最后以羧酸负离子的形式结束反应。



3.1.1.　碱水解

碱水解是最早知道的化学反应。用该方法可以从天然脂肪和油脂中制取肥皂，副产品为甘油。用草木灰作为碱进行的皂化，早在公元前 2500 年就有，这个理论至今仍被肥皂工业使用，1779 年 Scheele 研究了该反应[9]。

碱水解需要的碱量按化学计量式计算加入。为使皂化反应完全，加碱量可稍稍多于理论用量。反应在沸腾的碱水溶液中完成，生成的羧酸盐溶解在水中。

3.1.2. 酸水解[9]

如果水解的目的是获取游离羧酸，而不是肥皂，则选择酸水解。为使水解反应完全，水解时可从平衡混合物中除去醇。在稀酸中，反应速度相当慢，主要原因是酯在水中溶解度小，加入乳化剂（如磺化油酸或磺化芳香族化合物）可以得到改善。反应在压力和100℃条件下进行。

3.1.3. 酶水解[6]

特殊的脂解酶（所谓脂酶）在低于40℃条件下有水解作用。脂酶产生于人体和大部分动物的消化系统以及一些植物体中。蓖麻油酶在温和条件下，对脂肪的水解在工业上是很重要的。在弱酸范围内，酶的作用更为有效。脂酶可以作为洗涤剂的添加剂，在低温（20℃）下，可以很容易除去含有脂肪的污物。

3.1.4. 蒸汽水解[17]

高压水蒸气或是185～300℃加压水单独使用或与催化剂一起使用，水解脂肪可以直接得到高级脂肪酸。催化剂有锌、镁或钙的氧化物。在肥皂工业中，蒸汽水解优于碱水解。并已开发出连续的工业过程。

3.2. 氨解反应[9,18]

3.2.1. 酯与氨反应

酯与氨反应生成醇和酰胺。

$$R^1COOR^2+NH_3 \longrightarrow R^1CONH_2+R^2OH$$

该反应完全类似于酯的水解，但不需要外加催化剂，因为氨本身提供了碱性条件。

酯的氨解反应可以在水溶液或醇溶液中完成。低级酯通常在室温下即有很高收率，但有时需要将反应混合物冷却，以避免分子中其他活泼基团也受到作用。如：

$$CH_3COOC_2H_5+NH_3(\text{水溶液}) \xrightarrow{0\sim5℃} CH_3CONH_2+C_2H_5OH$$

较高级酯则需要在较高温度和加压下完成。

如果酯与氨在有脱水催化剂（如γ-Al_2O_3）存在下，于400～500℃进行气相反应，则中间产物酰胺脱水，最终产物为相应的腈。

$$R^1COOR^2+NH_3 \longrightarrow R^1CONH_2+R^2OH$$

$$R^1CONH_2 \xrightarrow{\gamma\text{-}Al_2O_3} R^1-C\equiv N-H_2O$$

用该方法可以生产脂肪腈。

3.2.2. 酯与氨的衍生物反应

（1）酯与伯胺、仲胺反应生成*N*-取代酰胺

$$R^1COOR^2+NH_2R^3 \longrightarrow R^1CONHR^3+R^2OH$$

$$R^1COOR^2+NHR^3R^4 \longrightarrow R^1CONR^3R^4+R^2OH$$

（2）酯与肼反应　酯不仅能同氨、伯胺及仲胺反应，还可以同氨的其他衍生物（只要氮原子上还有氢原子）发生类似反应，如肼、羟胺：

$$R^1COOR^2+H_2N-NH_2 \longrightarrow R^1CONH-NH_2+R^2OH$$

$$R^1COOR^2+NH_2-OH \longrightarrow R^1CONHOH+R^2OH$$

后一反应生成的异羟肟酸（$R^1CONHOH$）与3价铁离子结合，形成一种呈紫红色的螯合物，在波长520～540nm处有最大吸收。利用这个性质可以测定氧化蜡中的酯价和内酯价。

3.3. 酯基交换反应

酯基交换反应是由一种酯类和另一种酯、醇或酸发生反应，进行烷氧基团或酰基团的交换，生成另一种酯类化合物，那另一种产物可以是一种醇、一种酸或一种酯。

（1）醇基交换（醇解）

$$R^1COOR^2+R^3OH \rightleftharpoons R^1COOR^3+R^2OH$$

（2）酸基交换（酸解）

$$R^1COOR^2+R^3COOH \rightleftharpoons R^1COOH+R^3COOR^2$$

（3）酯-酯交换

$$R^1COOR^2+R^3COOR^4 \rightleftharpoons R^1COOR^4+R^3COOR^2$$

以上3种反应均为可逆反应，因此必须在过量的起始醇或酯中进行，或是从反应混合物中移除产物中一个组分，反应才能进行到底。

最常用的催化剂是无机碱和无机酸[12～14]。另外，金属氧化物、无机酸盐和羧酸盐都是有效的催化剂。如锡盐可用于芳酯（如苯酯）的生产中。对某些不饱和酯，建议用铝醇盐。对一些特别敏感的酯，可用格利雅试剂作催化剂。

酯交换反应在工业生产、实验室及分析化学中均有重要应用。如在脂肪、油脂和蜡的分析以及气相反应中，用短链的醇基（如甲醇、乙醇）交换长链的醇基，可使酯的沸点降低。酯基交换也用于用所希望的醇直接酯化因某些原因（如沸点高、溶解度小、粘度大、收率低以及成本高等）而有困难的场合。如在聚合化学中，聚对苯二甲酸乙二醇酯的生产，即利用对苯二甲酸二甲酯与乙二醇进行酯基交换制得。丙二醇酯和1，4-丁二醇的酯也是用同样方法制得的。又如，苯甲酸苄酯的生产，也是典型的酯基交换反应。因为苯甲酸与苄醇直接酯化，产品收率甚低[19]，成本较高，在市场上没有竞争能力。实际上是用苯甲酸甲（或乙）酯与无水苄醇反应而制得的。

3.4. 还原反应

在一定条件下，酯能还原为相应的醇，工业上常利用酯的这个性质来制取高级脂肪醇。

3.4.1. 经典的玻沃-布兰克（Bouveault-Blanc）还原反应

该方法始于 1904 年，是以乙醇为介质的钠还原方法，在历史上比高压加氢法还早。其特点是设备简单，仅在酯基团上加氢，而碳碳不饱和键原封不动地保留而成醇。此方法适合于由不饱和酯合成不饱和醇，如油醇的制备。

$$CH_3(CH_2)_7CH{=}CH(CH_2)_7COOC_4H_9 + H_2 \longrightarrow$$
$$CH_3(CH_2)_7CH{=}CH(CH_2)_7CHOH + C_4H_9OH$$

该方法由于存在许多严重缺点，目前仅在实验室中尚有其重要性，工业上已被催化加氢所代替。

3.4.2. 催化加氢反应

催化加氢为使用铜系或铜铬系催化剂，在 250～400℃、10～30MPa 压力下，对酯进行高压加氢的工艺过程，在工业生产中有着很重要的意义。

$$R^1COOR^2 + 2H_2 \longrightarrow R^1CH_2OH + R^2OH$$

硫和卤素为催化剂毒物。该方法收率高，大规模用于脂肪和油脂的加氢还原，如椰子油、牛油脂的加氢。椰子油的加氢还原反应通常是先通过酯基交换做成甲酯，加氢的主要产品为十二烷醇和癸醇（它们是生产洗涤剂的主要原料）。该方法也用于 C_5～C_9 酸酯加氢生产 C_5～C_9 脂肪醇以及由对苯二甲酸二甲酯生产 1，4-双羟甲基环己烷[105-08-8]，后者是生产聚酯的重要中间体。

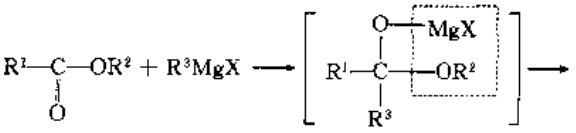
液体油脂在比较低的压力下进行催化加氢，使之氢化或硬化成固体，固体油脂在贮存、运输和使用等方面都比液体油脂更为方便。而且，制造人造奶油、起酥油和许多油脂加工产品时，必须使用固体油脂[15]。生产硬脂酸也要用高熔点的固体油脂作原料。油脂氢化就是将氢气加成到油脂中的不饱和酸的双键上，使其饱和或部分饱和的过程。通常使用镍、铜、过渡金属铂和钯作为加氢催化剂。

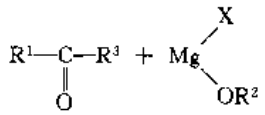
$$\begin{array}{l} CH_2{-}OOC(CH_2)_{16}CH_3 \\ | \\ CH{-}OOC(CH_2)_{14}CH_3 \\ | \\ CH_2{-}OOC(CH_2)_7CH{=}CH(CH_2)_7CH_3 \end{array} \quad +H_2 \longrightarrow$$

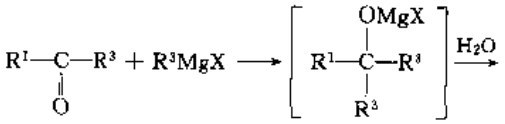
$$\begin{array}{l} CH_2{-}OOC(CH_2)_{16}CH_3 \\ | \\ CH{-}OOC(CH_2)_{14}CH_3 \\ | \\ CH_2{-}OOC(CH_2)_7CH_2{-}CH_2(CH_2)_7CH_3 \end{array}$$

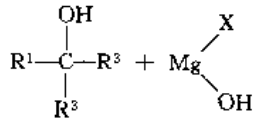
3.4.3. 格利雅（Grignard）反应[16]

酯与格利雅试剂发生加成反应，格利雅试剂中的烷基加到酯的羰基碳原子上，卤化镁加到氧原子上。最初生成的加成物因不稳定失去烷氧基卤化镁而生成酮，酮再与第二个分子的格利雅试剂加成，最后经水解得到叔醇（甲酸酯得仲醇）。









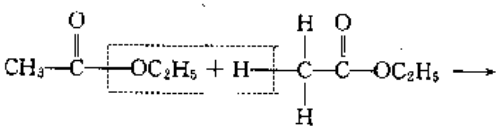
加成反应收率比较高，例如，由苯甲酸乙酯与苯基溴化镁生产三苯基甲醇，收率 95%。该方法主要用于实验室规模制备。

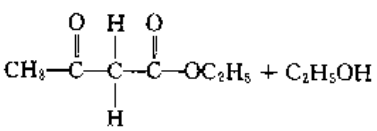
3.4.4. 用金属氢化络合物还原

用金属氢化络合物对酯进行还原，特别是氢化锂铝，仅在制备化学中重要。其优点是对所有种类的酯均适用，酯中的双键不变。用这种方法可以得到很纯的醇。

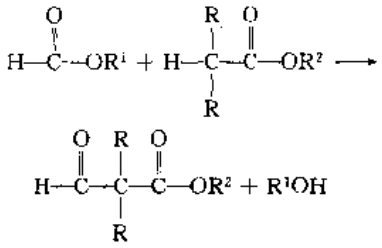
3.5. 克莱森（Claisen）缩合反应[9,20]

酯分子中羰基的 α-氢比较活泼，在强有机碱（如醇钠）作用下与另一分子酯相缩合，失去一分子醇生成 β-酮酸酯，这个反应叫作酯缩合反应。例如，乙酸乙酯在乙醇钠作用下，发生酯缩合反应，生成乙酰乙酸乙酯（β-丁酮酸酯）。

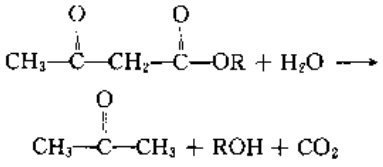




甲酸酯例外，它与 α-碳原子上含有氢的酯反应，生成醛酸酯。



含氧羧酸酯在实验室和工业生产中是很重要的中间体，在稀碱存在下水解时，这些酯容易分解成酮、醇和二氧化碳。



几乎所有的酮皆可由此法合成。

工业上，克莱森缩合已被双烯酮法合成乙酰乙酸衍生物所代替。

在惰性溶剂和钠存在下，酯缩合生成二酮和 α-羟基酮。该方法用于大环化合物的合成。

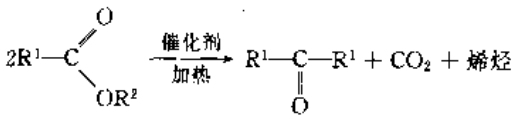
3.6. 热解反应[9,21]

当有惰性热载体（如石英玻璃）存在时，酯加热到300～500℃，热解生成羧酸和不饱和化合物。

$$R^1COOCH_2CH_2R^2 \xrightarrow{加热} R^1COOH + CH_2{=}CHR^2$$

双键位置不沿着碳链移动。对于伯醇酯，一般产生 α-烯烃。叔醇酯热解比仲醇酯容易，伯醇酯热解最难。有些沸点较高的叔醇酯，蒸馏时分解。

当有金属氧化物（如氧化钍、氧化钙等）存在时，脂肪酸酯或游离脂肪酸加热至高温，分解得到高收率的酮。



4. 生产方法

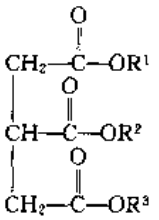
4.1. 自然资源

自然界中的酯大量存在于脂肪、油脂、蜡和果醚中。

4.1.1. 油 脂[22]

在常温下呈液态的油脂，一般称作油，如大豆油、花生油等；呈固态或半固态的称作脂，如牛脂、羊脂等。但二者之间并没有严格界限。矿物油（如汽油、煤油）和芳香油（如薄荷油、樟脑油）虽然也称作油，但却是与油脂完全不同的物质，不能混淆。

自然界油脂来源于动植物，其主要成分是中长链脂肪酸的甘油脂，而且是多种甘油三高级脂肪酸酯的混合物：



组成甘油酯的脂肪酸绝大多数是含偶碳原子的直链羧酸。最常见的有软脂酸（十六酸）、硬脂酸（十八酸）、油酸（顺-9-十八碳烯酸）酯。其次还有月桂酸（十二酸）、肉豆蔻酸（十四酸）、亚油酸（顺，顺-9，12-十八碳二烯酸）和亚麻酸（顺，顺，顺-9，12，15-十八碳三烯酸）酯。

天然油脂并非纯物质，其熔点是一个温度范围，一般最高熔点在40～55℃之间，与组成油脂的脂肪酸有关。随着不饱和及短链脂肪酸含量的增加，其熔点下降。天然油脂的密度波动在0.908～0.970g/cm³之间，与其分子量成反比，与不饱和度成正比。

仅有少数的动物脂肪和植物油适于大量生产、主要用于食品工业，在其他工业中也有重要用途，例如天然漆、洗涤剂和溶剂。最常见的动物油脂有黄油、牛油、羊油、猪油（为中国生产量较大的动物油脂）、鱼油和鲸油。其中黄油（奶油）占世界上动物油脂的40%[9]左右。最重要的植物油有大豆油（产量占第一位）、向日葵籽油、花生油、棉籽油、椰子油、菜籽油、棕榈油和橄榄油等。

4.1.2. 蜡[9,23～25]

蜡在自然界分布很广，分动植物蜡、矿物蜡和石油炼制中产生的石蜡。矿物蜡组成复杂，石蜡是20个碳原子以上的高级烷烃。

重要的动植物蜡有虫蜡、蜂蜡、鲸蜡和巴西棕榈蜡，详见蜡和蜡制品。

4.1.3. 果 醚

果醚即挥发性酯，是由中短链的羧酸与中短链的脂肪醇生成的酯，为香精油的主要成分，具有愉快的水果香味。果醚常作香味剂用于香料、食品、含酒饮料、化妆品和香皂等工业中。天然果醚用萃取、压榨或水蒸气蒸馏等方法从有关植物中得到。近代，大部分短链酯多用合成方法制得。

4.2. 羧酸酯化

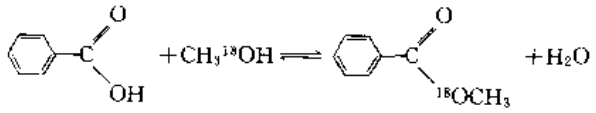
羧酸与醇在无机酸的催化作用下，发生下列反应：

$$R^1COOH+R^2OH \rightleftharpoons R^1COOR^2+H_2O$$

反应是可逆的，向右进行为酯化反应，向左为水解反应。

4.2.1. 羧酸酯化反应基本原理[26]

(1) 酯化反应机理[27]　经用标记氧^{18}O进行的研究表明，在酯化反应过程中，羧酸分子中的酰基（R—C(=O)—）与醇分子中的烷氧基（$CH_3{}^{18}O$—）结合生成酯。醇在酯化中对生成的水只提供氢，而由羧酸提供羟基。



(2) 酯化反应平衡及速率常数　羧酸与醇之间进行的酯化反应为可逆平衡反应。等摩尔的酸（如醋酸）与醇（如乙醇）进行的酯化反应，只能得到理论产率 66%左右的酯。为使平衡向生成酯的方向移动，提高酯的收率，通常的方法是采用醇过量，或是及时移除反应生成的水。

羧酸与醇的结构影响酯化速率常数。饱和脂肪酸的酯化速率常数变化规律是：甲酸至丁酸，随着亚甲基数的增加而递减，其他的脂肪酸的酯化反应速率常数相近，见表 9。饱和酸较之不饱和酸的酯化速率常数大。双键位置靠近羧基时，速率常数最小。

表 9　甲醇与各种脂肪酸在氯化氢催化下的酯化反应速率常数[26]

脂肪酸	速率常数 k	脂肪酸	速率常数 k
甲酸	2568	月桂酸	121.9
乙酸	239	豆蔻酸	120.9
丙酸	211.7	棕榈酸	114.4
正丁酸	115.2	硬脂酸	123.7
正戊酸	123.2	十一烯酸	53.0
正己酸	118.7	油酸	54.4
正庚酸	120.9	反油酸	54.4
正辛酸	125.8	芥酸	51.2
正壬酸	123.5	顺式二十二烯酸	51.8
正癸酸	119.3	2-油酸	1.3

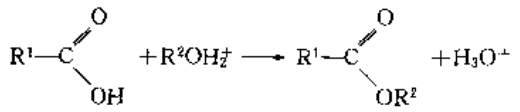
各类一元醇的结构对酯化反应的影响类似于脂肪酸。

正构脂肪酸与一元醇的酯化反应速率，随醇的结构变化是：伯醇＞仲醇＞叔醇。

4.2.2. 羧酸酯化反应催化剂

只有强羧酸与醇进行的酯化反应不需要催化剂，否则，酯化反应速率非常慢，要很长时间才能完成。例如，等摩尔醋酸与乙醇的酯化反应，在室温下达到平衡需要 15 年之久。在工业生产中，为加速反应，除提高酯化反应温度外，重要的措施即使用催化剂。

(1) 无机酸及有机酸催化剂　常用的无机及有机酸催化剂有硫酸[29]、盐酸、磷酸、焦磷酸、对甲苯磺酸、苯磺酸[9]等。酸催化剂中的氢离子与醇中的羟基形成一个活性的醇复合物 $R^2OH_2^+$，然后再与脂肪酸反应：



酯的生成速率与脂肪酸及活性醇复合物的浓度成正比。酯化反应生成的水降低了酯化速率，其原因是降低了活性醇复合物的浓度。此反应为可逆反应：

$$R^2OH_2^+ + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + R^2OH$$

欲使反应向生成活性醇复合物方向进行，必须有超量的醇和足够的催化剂。工业上，酯化反应多采用液体硫酸作催化剂。其用量一般为脂肪酸量的 0.5%～3.0%。

用液体酸作酯化催化剂存在着用量大、腐蚀设备、副反应多、后处理困难及酯收率低等严重缺点。为消除这些弊端，近些年来开发出在某些金属氧化物（如 TiO_2、ZrO_2）上负载硫酸，制成固体超强酸催化剂，其酸性最高可达 100%硫酸的 1 万倍以上[30,31]。固体超强酸催化剂具有活性高、选择性好、反应条件温和、后处理简单、无腐蚀等优点，越来越受到关注。

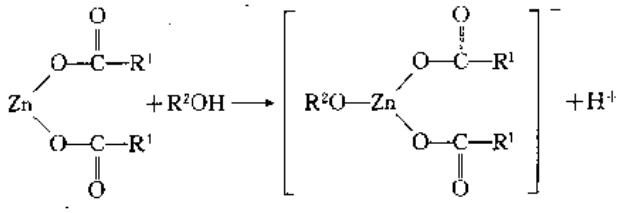
(2) 离子交换树脂[32]　强酸型离子交换树脂能解离出 H^+，因此可以起到无机酸的作用而成酸催化剂。目前，几乎所有用硫酸和盐酸催化的酯化反应，均可用强酸型阳离子交换树脂代替。用离子交换树脂作催化剂的主要优点是：反应条件温和，副反应少，选择性好，产品收率高，便于连续化生产，后处理简单无需中和与水洗，无腐蚀，减少了“三废”。该方法已广泛用于工业生产。

(3) 路易斯酸[26,33]　路易斯（Lewis）酸如 BF_3 能增加羧基向醇转变的活性，BF_3 与醇反应放出 H^+ 质子。

$$BF_3+ROH \longrightarrow [BF_3OR]^- + H^+$$

质子 H^+ 作为酯化反应催化剂。为使用方便，通常用三氟化硼-乙醚络合物替代气相三氟化硼。该方法可使酯化反应条件温和。然而，由于三氟化硼昂贵、消耗定额高，因此仅适用制造价值较高的酯。

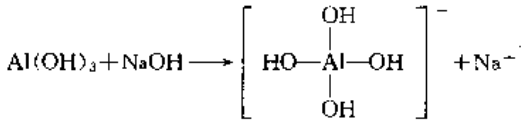
有些金属盐也可作为路易斯酸，例如，用锌盐与醇反应，生成一种结构复杂的酸：



实际上起催化作用的仍是质子 H^+。

随着特殊功能高分子化合物开发研究，出现了一种以高分子化合物为载体的路易斯酸酯化催化剂，如 CPVC-$FeCl_3$，该种催化剂具有制备容易、无腐蚀、能重复使用和与产品分离容易等优点。

(4) 两性氢氧化物　酯化反应可以用金属两性氢氧化物作催化剂，例如Ⅰ、Ⅱ、Ⅲ和Ⅳ族金属的氢氧化物，尤其是氢氧化铝。实际上起作用的可能是铝酸根离子。铝酸盐可以用 $Al(OH)_3$ 与浓 NaOH 水溶液反应制得：



用该方法制取的酯颜色浅，一般无需再蒸馏提纯。因此，该工艺适合制取高沸点酯，如主要用作增塑剂的邻苯二甲酸酯类[34]。

(5) 其他化合物[35,36]　硅烷和磷酸衍生物用作羧酸苯酯的催化剂，磺酰氯或亚磺酰氯用作氨基酸和缩氨酸酯的催化剂。鉴于气相酯化平衡常数比液相酯化高，又易于连续化生产，近年来开发了分子筛、杂多酸等用于气固相酯化反应的催化剂。

4.2.3. 工业制备过程

由于酯化反应是可逆反应，工业生产中考虑尽量使反应完全、酯收率高、质量优、时间短、能耗低。为了使酯化反应完全，根据酯化平衡原理，必须将反应体系中生成的酯或水除去，或是增加某种参予反应的原料浓度。具体做法常根据酯的挥发度不同而异。

(1) 酯的沸点低于水的沸点。此时，酯和醇可以一起蒸出。用这种方法可以生产醋酸甲酯。甲醇与醋酸甲酯形成共沸物。

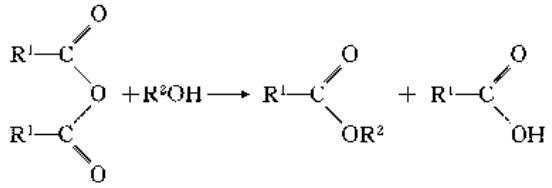
(2) 酯和水形成共沸物一起从塔顶蒸出，冷凝后分成水相和酯相。为使酯蒸出完全，常常在反应混合物中加入水或水蒸气。例如，醋酸仲丁酯的生产。此种情况下，酯、醇和水常常形成三元共沸物，如醋酸与乙醇的酯化过程。

(3) 酯的沸点高于水的沸点，此时水从反应混合物中蒸出，常用醇作共沸剂。例如，邻苯二甲酸二正丁酯的生产，丁醇与水形成共沸物，从塔顶蒸出，冷凝后醇层返回到反应系统循环使用。若醇与水相溶时，就必须加入一种与水能形成共沸物的溶剂，将水除去。常用的脱水剂有苯、甲苯、二甲苯、环已烷等。

酯化反应常常是液相、间歇工艺，尤其是中小规模的生产。大工业生产中，应尽量考虑连续酯化工艺。在连续化工艺中，对于易挥发的酯，酸、醇和催化剂从塔顶部加入，过量的醇加在塔釜。对于不易挥发的酯，如邻苯二甲酸-2-乙基已酯，酸(或酸酐)、醇和催化剂一起加到塔顶，脱水剂从塔下向上与水形成共沸物，从塔顶排出。在连续化生产中，离子交换树脂尤其适合作催化剂。酯化反应也可以用连续气相法。

4.3. 羧酸酐作酰化剂与醇反应

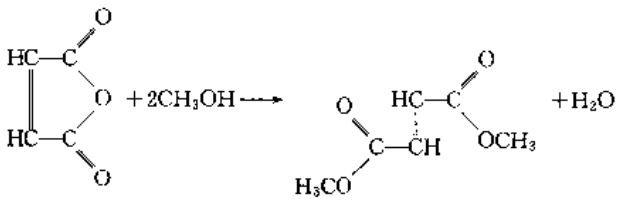
在催化剂存在下，羧酸酐与一分子醇反应，生成酯和酸。



醇分子中羟基上的氢原子被酰基取代，因此称作酰化反应。该方法的特点是不生成水，反应不可逆，酯化反应完全，收率高。但每摩尔酐中只有一个当量的酰基被酯化，所以尤其适用于用廉价的酐(如醋酐)去酰化昂贵的醇，或制备难以酯化的羧酸酯，如醋酸芳樟酯[37]。

加入质子酸(如硫酸、盐酸、对甲苯磺酸)[38]或路易斯酸(氯化锌)可加速酰化反应。例如，醋酸纤维酯的工业生产。对酸敏感的醇可用碱做催化剂完成酯化反应，常用的碱为三乙胺和吡啶。

在适宜的工艺条件和有催化剂存在下，不饱和二元羧酸酐与两个分子醇反应，生成酯和水。例如，顺丁烯二酸酐与甲醇反应：



在催化剂盐酸存在下，经异构化、酯化生成富马酸(反丁烯二酸)二甲酯。过程简单，酯收率高，产品纯度高[39,40]。

4.4. 酰卤作酰化剂与醇反应

用羧酸卤化物与醇或酚进行酯化反应，可得到高收率的酯。

$$R^1COCl+R^2OH \longrightarrow R^1COOR^2+HCl$$

酰卤作酰化剂比羧酸酐活泼。反应放出的 HCl 用碱中

和。酰卤常常就地制取，如制取苯乙酸对甲酚酯，先用苯乙酸与亚磺酰氯反应，制成苯乙酰氯，后再与对甲酚反应。

$$C_6H_5CH_2COOH+SOCl_2 \longrightarrow C_6H_5CH_2COCl+SO_2+HCl$$

$$C_6H_5CH_2COCl+HOC_6H_4CH_3 \longrightarrow$$

$$C_6H_5CH_2COOC_6H_4CH_3+HCl$$

用酰卤作酰化剂的方法在制备化学与分析化学中尤为重要，工业上用于以碳酰氯和二酚生产聚碳酸酯。苯酯和有空间位阻的羧酸酯，可以在路易斯酸存在下，由相应的酰卤生产。3 价铁、铝，4 价锡的氯化物可用作路易斯酸。另外，添加相传递剂（如氯化四丁胺）证明也是有效的[9]。该方法的一个重要用途是用于类固醇的酯化。

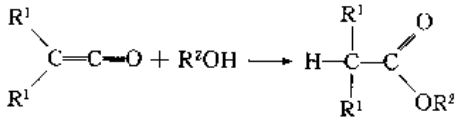
4.5. 酯基交换

该方法已在 3.3. 节讨论过，酯基交换反应在极其温和条件下发生，允许参加反应的化合物含有其他官能团，手性中心在许多情况下可以保持。

酯基交换最常用的催化剂为质子酸（硫酸、高氯酸、对甲苯磺酸和分子筛）。碱催化剂，如醇盐、酚盐或离子交换树脂，在缩氨酸化学中尤为有效。对于不饱和酯，推荐用氰化钾，在酸存在下酯经过顺-反异构化。若使用 4 价的醇锡或三苯基膦与三烷基锡的醇盐构成的络合物，或是三苯基膦与铜的醇盐构成的络合物，醇盐组分不需要与被交换的醇基相同。

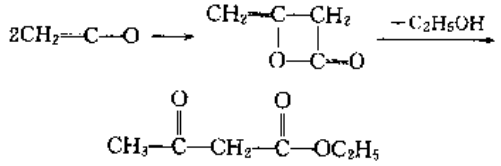
4.6. 烯酮作酰化剂与醇反应[9,41]

烯酮与醇或酚反应生成羧酸酯。



用酸（如浓硫酸）和碱（如吡啶、乙醇钠）作催化剂。该方法因烯酮本身制备较难而受到限制，用其他酰化剂（如酰卤、酸酐）也能得到同样好的结果。

烯酮醇解是生产含氧羧酸酯的重要工业方法，如乙酰乙酸乙酯的生产。



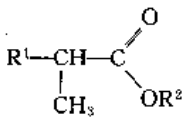
用同样方法可以生产乙酰乙酸苯胺类化合物，这些化合物用于合成染料，尤其是坚牢黄染料。

4.7. 羰基化反应[9]

工业生产中，可以利用烯烃在醇溶液中的羰基化反应（Reppe 合成）生产羧酸酯，如丙酸甲酯和乙酯。

$$R^1—CH=CH_2 + CO + R^2OH \longrightarrow R^1—CH_2—CH_2—COOR^2$$

对于直链酯，其产率可达 85%，具有下列结构的支链酯其产率小于 10%。



羰基化反应温度不高，100℃左右，CO 压力比较高，20～25MPa。以第Ⅷ族元素中的铁、镍、钴盐和钯或铑络合物为催化剂。典型的例子是双（三苯膦）氯化钯和氯化锡双金属络合物。

同样，可由二烯烃制取 γ，δ-不饱和酯。

烷基、苄基、乙烯基、芳基以及烯丙基的卤化物，在适宜的催化剂（如 Mn-Fe-Ni 粉）存在下，也能羰基化合成酯，而且这些反应要求 CO 的压力不高。

无烯烃存在时，在适宜的压力和催化剂作用下，醇经羰基化反应生成甲酸酯[42]。如甲酸甲酯是在 60～100℃，1～6MPa 压力和甲醇钠存在下，由甲醇与 CO 反应制得。

$$CO+CH_3OH \longrightarrow HCOOCH_3$$

甲醇羰基化法合成甲酸甲酯的技术较为简单，原料易得，适于大规模生产。

4.8. 醛分子间缩合[9,43]

所有的醛用醇的铝化物[如 $Al(OC_2H_5)_3$]为催化剂，在惰性溶剂（如二甲苯）中能生成酯。这个反应称作季申科（Tishchenko）反应。

$$2R-CHO \longrightarrow R-COOCH_2R$$

反应历程可能是醛先发生歧化反应，生成 1 分子酸和 1 分子醇，然后酸与醇进行酯化反应生成酯。工业上可以利用该方法制取醋酸乙酯，产率 90%～95%。

$$2CH_3CHO \xrightarrow{Al(OC_2H_5)_3} CH_3COOC_2H_5$$

4.9. 腈的醇解[9]

腈与醇直接反应，生成相应的酯。

$$R^1C\equiv N+R^2OH-H_2O \longrightarrow R^1COOR^2+NH_3$$

反应生成的氨必须从反应混合物中及时脱除，其方法是

加入过量的强无机酸。例如，硫酸或对甲苯磺酸。酸在此兼作催化剂。

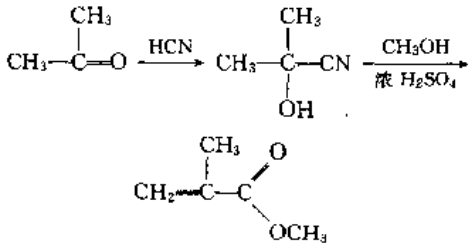
工业上广泛使用该方法从不饱和腈化物生产酯。例如丙烯腈、甲基丙烯腈。丙烯腈醇解在浓硫酸作用下完成，反应初始先生成硫酸丙烯酰胺，然后再与醇（最好是甲醇或乙醇）反应生成酯。

$$CH_2{=}CH{-}C{\equiv}N + H_2SO_4 + H_2O \longrightarrow CH_2{=}CH{-}CONH_2 \cdot H_2SO_4$$

$$CH_2{=}CH{-}CONH_2 \cdot H_2SO_4 + CH_3OH \longrightarrow CH_2{=}CH{-}COOCH_3 + NH_4HSO_4$$

丙烯酸甲酯的收率大于90%。该工艺的缺点是生成无经济价值的副产物NH_4HSO_4。在氧化硼存在下，丙烯腈气相醇解可以避免生成此无用的副产物。

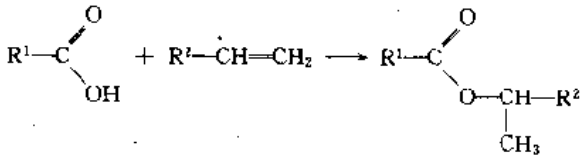
工业生产中，用甲基丙烯腈的前驱体丙酮氰醇进行醇解，可以得到甲基丙烯酸甲酯。丙酮与氢氰酸作用生成丙酮氰醇，后者在浓硫酸作用下，与甲醇反应，生成甲基丙烯酸甲酯：



以丙酮计，选择性77%，副产NH_4HSO_4。

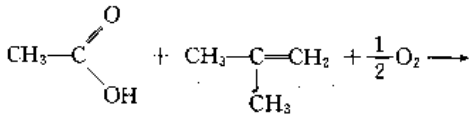
4.10. 烯烃酰化[9,44]

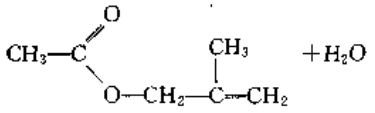
羧酸对烯烃能发生加成反应生成酯。



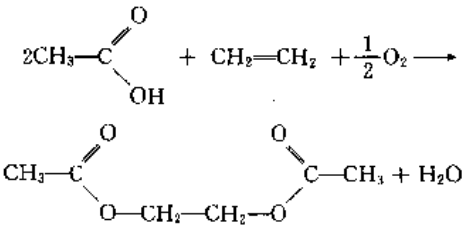
利用这个反应可将烯烃不经过醇而直接变为酯。从工业及经济观点看，这是个十分有益的反应。其优点是用廉价的烯烃代替了较贵的醇。

工业上，可以利用乙烯的氧化酰化法大规模生产醋酸乙烯酯（乙烯醇酯），见醋酸乙烯。丙烯与醋酸气相氧化，以浸渍在载体上的钯盐和铋化合物（或镉化物）为催化剂，可制得醋酸烯丙酯。异丁烯与醋酸反应，以氯化钯为催化剂，可生产醋酸甲基烯丙酯。



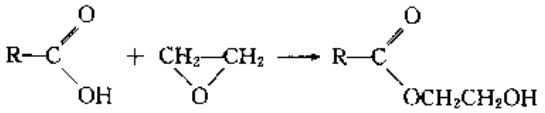


加入化学计量式所需要的氧气，烯烃与羧酸反应，可得到乙二醇单酯和二酯。

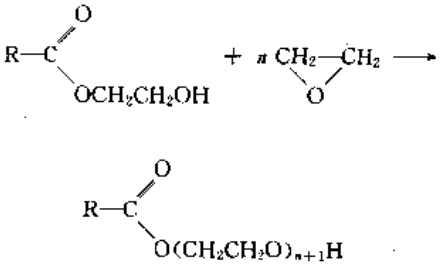


4.11. 羧酸与环氧化物的加成[9,45]

羧酸与环氧乙烷（氧化乙烯）反应，可制得羧酸乙二醇酯。

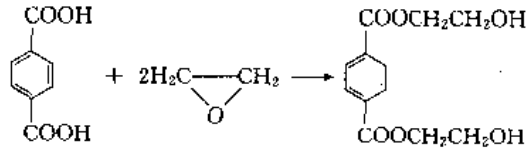


反应进行得快而平稳。羧酸的低活性足可以将环氧乙烷的三元环打开而不需要催化剂。进一步加成可得聚乙二醇酯。

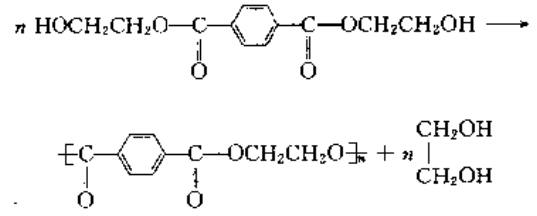


反应可用碱金属或胺作催化剂以控制反应进行的程度。

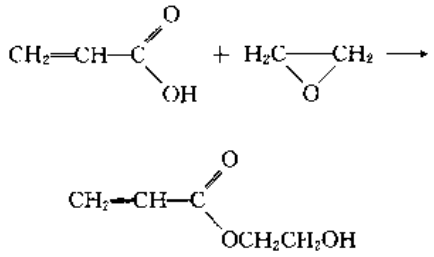
羧酸与环氧化物的加成反应广泛用于工业生产中。如控制对苯二甲酸与环氧乙烷的反应生产对苯二甲酸双（2-羟乙）酯。



该反应在液相中进行，不使用溶剂，温度90～130℃，压力2～3MPa。为避免聚乙氧基化反应发生，需加入胺或烷基季铵盐。由于生成的酯容易从水中结晶而提纯，因此可用粗对苯二甲酸作原料。对苯二甲酸双（2-羟乙）酯缩聚，可用于大规模生产聚对苯二甲酸乙二醇酯。



又如，丙烯酸与环氧乙烷反应，以胺或铵盐为催化剂，可生产丙烯酸 β-羟乙酯。



脂肪族羧酸的聚乙氧基化也是一个重要的工艺过程。环氧乙烷与脂肪族羧酸反应，使其失去疏水性能，产物有广泛用途，如作表面活性剂、润滑油等。

4.12. 醇脱氢

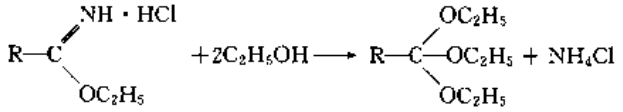
近来，国内外开始单独由醇合成酯的研究，使用 Cu-ZnO-Al_2O_3 催化剂，可使乙醇、正丙醇、正丁醇转化为碳数为 $2n$ 的酯[46]。例如，在 285℃，6.5MPa 压力下，用氮气作载气，使正丁醇通过 Cu-ZnO-Al_2O_3 催化剂，得到转化率 51%、选择性 56%的结果。

$$2C_4H_9OH \longrightarrow C_3H_7COOC_4H_9 + 2H_2$$

该反应为吸热反应，虽然能耗大，但收率高（97%），副产 H_2，无腐蚀。若能提高反应的选择性较有发展前途。

4.13. 原羧酸酯化[9]

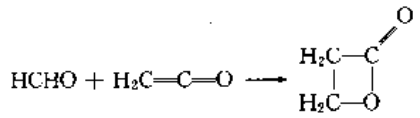
游离的原羧酸是不稳定的，它们的酯可用亚氨酸酯与醇反应制得。



原甲酸三乙酯[122-51-0]由乙醇钠和氯仿在 60～65℃下反应制得，是抗癌药氯喹、喹哌及有机合成、照相药品的原料。原甲酸酯对碱相对稳定，但有酸存在时易水解。在制备化学中，原甲酸酯用于合成缩醛与缩酮。

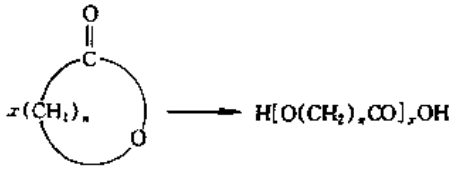
4.14. 内　酯

内酯是羟基酸分子内的羟基与羧基失去一分子水后生成的环状化合物。工业上最感兴趣的是 γ-丁内酯 [96-48-0] 和 β-丙内酯 [57-57-8]。β-丙内酯可由甲醛与乙烯酮在氯化锌存在下反应制得。



γ-丁内酯的工业生产主要是 1，4-丁二醇脱氢法，另外还有顺丁烯二酸酐直接加氢或酯化加氢法。1，4-丁二醇脱氢法历史悠久、技术成熟。详见 γ-丁内酯。

具有五元和六元环的内酯是最稳定的，容易按照下列反应方程式生成聚酯。



5. 质量规格与分析测试方法

5.1. 质量规格

一些酯的质量规格列于表 10。

5.2. 分析测试方法[47]

简单酯的酯基团 RCOOR′可以较容易地用红外光谱来鉴别，羰基在 1750～1735cm^{-1}有较强的特征吸收谱带，由于—C—O—C—振荡，在 1300～1100cm^{-1}处出现第二个较强的特征吸收谱带。

5.2.1. 组成分析

（1）酯含量的测定　酯含量的分析可用气相色谱法。其优点是分析酯含量的同时，也可以分析出杂质水和其他有机物。酯含量的测定也可以用皂化法，通常以皂化数来表示，其含义是皂化 1g 酯所消耗的 KOH 量（mg）。分析原理是将酯与过量的氢氧化钾乙醇溶液共热，发生皂化反应，剩余的碱用标准酸滴定，从而算出酯的含量。

（2）杂质的测定　工业酯中的主要杂质有游离酸、未反应的醇、水和少量不挥发物。对于试剂级和食品工业用酯，还要分析其中的重金属（以铅计）和砷等杂质。游离酸可直接用氢氧化钾乙醇溶液滴定。未反应的醇和生成的水可以用气相色谱分析，水也可用碘-二氧化硫（即 Karl Fischer 法）测定。不挥发物（或灰分）用蒸发（或灼烧）恒重法测定。重金属的测定方法是在乙酸溶液中，加入硫化氢饱和溶液，与重金属生成有色的金属硫化物，悬浮在溶液中，与标准溶液作比色比较，测定出其含量。砷的测定是将砷用新生态氢使 3 价砷还原成砷化氢气体，该气体遇溴化汞试纸产生黄到黄褐色的砷斑，视砷斑颜色深浅，进行比色定量。

表 10 一些重要有机酯的质量规格[5,48]

名称	色度 Pt-Co 号	馏程 ℃	闪点 ℃	自燃点 ℃	在空气中爆炸极限 %(体积)	
					下限	上限
甲酸甲酯		31.5～34.5 (馏出 95%)	−32	449	4.5	32.0
甲酸乙酯		54～56 (馏出 95%)	−20	440	2.7	16.0
甲酸丁酯			18	320	1.6	8.3
醋酸甲酯			−10	454	3.1	16.0
醋酸乙酯	10	76～78	−4	426	2.0	11.5
醋酸丙酯	15	99.0～103.0	10	445	1.7	8.0
醋酸异丙酯	10	85.0～90.0	2	460	1.8	8.0
醋酸丁酯	10	124～127	22	370	1.2	7.5
醋酸异丁酯	10	115～118	18	420	1.3	10.5
醋酸戊酯			25	360	1.0	7.5
丙酸甲酯			2	469	2.5	13.0
丙酸乙酯			12	440	1.8	11.0
丙烯酸甲酯			−3	468	1.2	25.0
丙烯酸乙酯			9	350	1.4	14.0
丙烯酸丁酯			37	275	1.2	9.9
邻苯二甲酸二正丁酯	≤25		171.4	399		
邻苯二甲酸二-2-乙基已酯			218			
己二酸二-2-乙基已酯	50		196	235		

5.2.2. 某些物理性质的测定

沸点、熔点、密度、折射率、色泽等的测定方法可参阅一般分析化学手册。

6. 毒性、环境保护与工业卫生

6.1. 毒 性[48,49]

除少数酯外，大部分酯是低毒的。天然脂肪和油脂是人体不可缺少的营养品。表 11 给出了一些酯的毒性数据。

酯基团是无毒的，但由于大多数酯同水或潮湿空气接触时，或多或少发生水解，产生酸与醇。因此，必须考虑其水解产物的毒性。大部分酯对眼睛、粘膜和皮肤有刺激作用，对神经中枢有麻醉作用。反复接触和吸入有害健康，严重时甚至危及生命。

6.2. 酯生产及使用过程中毒性及防护措施

大部分酯是由酸与醇经酯化反应得到的，尽管大多数酯的毒性比较小，但生产中要考虑原料(酸与醇)的毒性，使用中要考虑酯水解产物的毒性。低碳易挥发酯在生产、使用过程中产生废气，污染工作环境和危害工作人员健康。因此，生产过程应密闭，生产车间或施工现场应有良好通风。对现场操作人员应有必要的防护措施，如防护口罩、眼镜、手套和防护衣等。

短链酯和带有亲水基的酯明显溶于水，产生有毒废液，应予以妥善处理。表 12 给出一些有机酯的生物降解数据。

表 11 一些酯的毒性[48,49]

名称	半数致死剂量 LD_{50} mg/kg	对动物或人体健康的危害
甲酸甲酯	1622 (兔经口)	有麻醉作用和刺激性，反复接触可致痉挛和死亡
甲酸乙酯	1850 (大鼠经口) 20000 (兔经皮)	有麻醉、刺激作用，吸入后引起上呼吸道刺激、头痛、头晕、恶心、呕吐、神志丧失。对眼和皮肤有刺激作用。口服刺激或灼伤口腔和胃。引起中枢神经系统抑制
醋酸甲酯	5450 (大鼠经口) 3700 (兔经口)	有麻醉刺激作用，接触蒸气引起眼睛灼热感、流泪、呼吸困难、心悸、忧郁、头晕等。可引起视神经萎缩
醋酸乙酯	5620 (大鼠经口) 4940 (兔经口)	对眼、鼻、咽喉有刺激作用。反复长时间接触引起皮肤干裂、湿疹样皮炎
醋酸丙酯	9370 (大鼠经口)	对眼和上呼吸道粘膜有刺激作用，吸入高浓度时恶心、胸闷、乏力并有麻醉作用
醋酸丁酯	13100 (大鼠经口)	对眼和上呼吸道均有强烈刺激作用，角膜上皮可有空泡形成。高浓度时可有麻醉作用。可引起皮炎干燥
醋酸戊酯	16600 (大鼠经口)	对眼和上呼吸道粘膜有刺激作用，可引起结膜炎、皮炎、喉炎。重者伴有头痛、嗜睡、胸闷、心悸、食欲不振、恶心、呕吐等

续表

名　称	半数致死剂量 LD_{50} mg/kg	对动物或人体健康的危害
醋酸异丙酯	3000～6500（小鼠经口）	对眼睛、鼻、咽喉有刺激作用，反复接触引起皮肤脱脂干裂
醋酸异丁酯	3200～6400（小鼠经口）	对眼睛和皮肤有刺激作用
醋酸异戊酯	16600（大鼠经口）	对眼和上呼吸道有刺激作用。有麻醉作用。接触使皮肤干裂，引起皮炎、湿疹
醋酸正己酯	42000（大鼠经口）	吸入、摄入或经皮肤吸收对身体可能有害
醋酸-2-乙基己酯	5890（小鼠经口）	对眼睛和皮肤有刺激作用
醋酸-2-乙氧基乙酯	5100（小鼠经口） 10300（兔经皮）	长时间接触能引起刺激、穿透皮肤。对眼睛有轻微刺激性
醋酸烯丙酯	130（大鼠经口） 1021（兔经皮）	蒸气对眼、鼻、喉、支气管有刺激性，吸入后引起鼻出血、声嘶、咳嗽和胸部紧束感。浓度吸入可产生肺水肿、呼吸困难
丁酸乙酯	13000（大鼠经口）	工业生产中未发现对人体的危害，对动物有危害
丁酸丙酯	15000（大鼠经口）	工业生产中未发现对人体的危害，对动物有危害
丁酸丁酯	9520（兔经口）	动物中毒表现为暂时的兴奋、共济失调、刺激上呼吸道，迅速发展至呼吸紊乱
丁酸烯丙酯	250（大鼠经口） 530（兔经皮）	吸入、摄入或经皮肤吸收后对身体有害，可能有刺激作用
丙烯酸甲酯	277（大鼠经口） 1243（兔经皮）	高浓度接触引起流涎，刺激眼及呼吸道，严重时因肺水肿而死亡。误服急性中毒时，腐蚀口腔、食管、胃，伴有虚脱、呼吸困难、躁动等
丙烯酸乙酯	800（大鼠经口） 1834（兔经皮）	对皮肤和呼吸道有刺激作用，高浓度吸入引起肺水肿。眼直接接触引起灼伤。口服强烈刺激消化道。有麻醉性
丙烯酸丁酯	900（大鼠经口） 2000（兔经皮）	吸入、摄入或经皮肤吸收对身体有害。蒸气烟雾对眼睛、粘膜和呼吸道有刺激，中毒表现为灼烧感、咳嗽、喘息、气短、恶心呕吐等
2-甲基丙酸乙酯	800（小鼠静注）	蒸气或烟雾对眼、粘膜、上呼吸道有刺激性，对皮肤有刺激性
2-甲基丁酸乙酯	7031（兔经口）	吸入、摄入或经皮肤吸收对身体可能有害
2-羟基丙酸乙酯	2500（小鼠经口） 600（小鼠静注）	吸入蒸气或烟雾对眼、鼻、喉有刺激性。眼接触可能造成灼伤。长时间接触刺激皮肤。大量口服引起恶心、呕吐
苯甲酸甲酯	3430（大鼠经口）	吸入、口服或经皮吸收对机体有害。蒸气对眼和上呼吸道有刺激性。对呼吸道和皮肤有致敏作用
乙二酸二乙酯	400（大鼠经口）	有强烈刺激性。高浓度严重损害粘膜、上呼吸道、眼和皮肤。接触后引起咳嗽、喘息、喉炎、气短、头痛、恶心及呕吐
富马酸二甲酯	2240（大鼠经口）	蒸气对皮肤有刺激作用，反复接触可使皮肤皲裂、水肿、发炎
马来酸二乙酯	2590（小鼠经口）	毒性相当小而且蓄积性很弱。反复接触刺激皮肤及眼结膜
癸二酸二丁酯	25500（小鼠经口）	对动物和人的皮肤无刺激及致敏作用
癸二酸2-乙基己酯	19600（小鼠经口）	对动物和人的皮肤无刺激及致敏作用
邻苯二甲酸二甲酯	5.5mL/kg（小鼠经口）	从事该产品生产的工人可患多发性神经炎
邻苯二甲酸二丁酯	5280～21500（小鼠经口） 10100～17900（大鼠经口）	从事该产品生产的工人可患多发性神经炎、脊髓神经炎及脑多发神经炎
邻苯二甲酸-2-乙基己酯	6.54mL/kg（小鼠经口） 33.7mL/kg（大鼠经口）	从事本品生产两年的工人呈现眼及上呼吸道粘膜刺激症状

表12 有机酯的生物降解[9]

有机酯	降解度①,%	BOD②	有机酯	降解度,%①	BOD②
醋酸甲酯	>95	约500	丁烯酸甲酯	>95	1050
醋酸乙酯	>90	770	乙酰丁二酸二甲酯	>95	1100
醋酸乙烯酯	>90	810	乙酰丁二酸二乙酯	>95	1070
醋酸丁酯	>95	1000	马来酸二甲酯	100	20
醋酸-2-甲氧基乙酯	100	450	马来酸一甲酯	>95	150
醋酸-2-丁氧基乙酯	100	260	马来酸二乙酯	>90	200
乙酰乙酸甲酯	100	940	马来酸二丁酯	99	630
乙酰乙酸乙酯	>90	780	马来酸二（2乙基己）酯	100	1450
甘醇酸正丁酯	98	570	对羟基苯甲酸甲酯	100	1080

① 根据德国工业标准（DIN 38412，Part 25）。

② 生化需氧量，1l.污水消耗氧量（mg）。

7. 贮 运

7.1. 酯的可燃性与爆炸危险

所有的有机酯均是可燃的，其蒸气与空气形成爆炸混合物，遇明火、高热能引起燃烧爆炸。与氧化剂能发生强烈反应。有的酯受热分解，放出有毒气体（如氯乙酸甲酯受热分解放出剧毒的光气）。有的酯受高热时可能发生聚合反应，放出大量热，容器内压增加，有开裂和爆炸危险。表10给出了一些酯的闪点、自燃点和爆炸极限数据。

7.2. 贮运的设备材质及安全防护措施

低碳钢、铝或其他金属材料可用于制造贮运酯的容器。塑料材质不适用，因为高浸油酯能够迁移进入塑料容器壁，使其软化甚至溶解。高熔点酯，如蜡，运输时可用纸袋或木桶包装。酯在罐中贮运时，需要用氮气密封和安装炭过滤器。

8. 用 途

8.1. 溶 剂

由于酯的高浸油性、疏水性和低极性，广泛用作溶剂和稀释剂。低碳酯例如醋酸的甲、乙、丙和丁酯是硝酸纤维素的良好溶剂。支链酯和乙二醇酯也有良好的溶剂性质。在油漆和涂料中，大量的酯用作稀释剂。但由于低溶剂漆和无溶剂漆的开发，酯作为稀释剂的用量在减少。

8.2. 增塑剂[50,51]

大量酯用作增塑剂，尤其是邻苯二甲酸酯、己二酸酯及脂肪酸酯。邻苯二甲酸酯是增塑剂的核心，其产量占增塑剂总产量的80%，其中占主导地位的是DOP。详见增塑剂。

8.3. 表面活性剂[52]

天然油脂、脂肪和蜡大量用来生产肥皂、洗净剂和表面活性剂的原料。甘油单脂肪酸酯（简称单甘酯）是一种重要的多元醇非离子型表面活性剂，结构为$RCOOCH_2CH(OH)CH_2OH$，R为脂肪烃基，作为表面活性剂，R以C_{11}～C_{17}为度。单甘酯分子结构中具有亲水基和疏水基，是一种优良的乳化剂，广泛用于日化、食品、医药、纺织等部门。山梨醇脂肪酸酯（工业上称斯盘，Span）及其环氧乙烷加成物聚氧乙烯山梨醇酐脂肪酸酯（又称吐温，Tween）和蔗糖酯，也是重要的多元醇类非离子型表面活性剂，具有良好的乳化性、分散性、润湿性、去污性、柔软性等性能，广泛用于化妆品、食品、医药、纺织和化工等部门。另外，聚乙二醇脂肪酸酯也是一种性能优良、用途广泛的表面活性剂。

以脂肪酸为起始原料，尤其以天然脂肪酸合成的各种表面活性剂，性能优异，质量好，生物降解好，污染少，使用有安全感，深受世人欢迎。1990年，世界表面活性剂消耗量为7.5Mt，50%以上用于洗涤剂和个人护肤市场，其余为工业用。

8.4. 聚 酯

来自天然产物的较高级酯，例如，醋酸纤维素和硝酸纤维素有重要的经济价值，但它们已逐渐被合成聚酯所取代。如丙烯酸树脂、对苯二甲酸树脂和醋酸乙烯树脂。

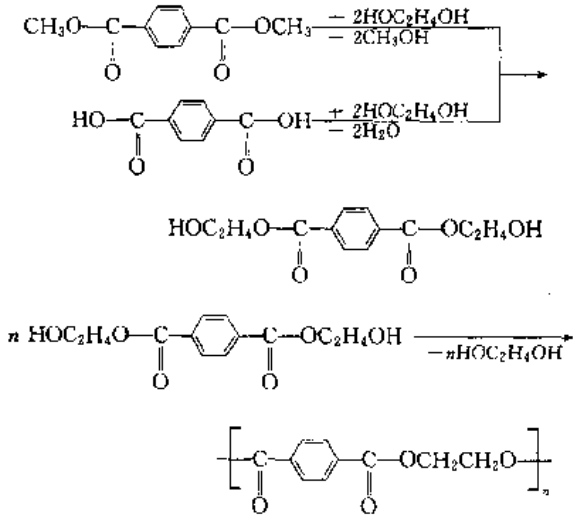
醋酸乙烯是重要的脂肪族酯，全世界产量已超过3.0Mt[53]。醋酸乙烯除了自聚外，还能与氯乙烯、乙烯、丙烯腈单体共聚，生产出很多具有特殊性能的高分子合成材料，详见醋酸乙烯。

丙烯酸酯的聚合物用途颇为广泛，但商品级丙烯酸酯的聚合物，大部分是丙烯酸酯与一种或一种以上其他

单体（苯乙烯、醋酸乙烯）的共聚物。这样可以降低聚合物的成本及生成符合不同用途要求的聚合物。丙烯酸酯的聚合物可以用作涂料、粘合剂、橡胶、合成纤维和其他多种用途的产品的原料。

二元羧酸与二元醇缩聚可制造聚酯树脂和塑料，尤其是线型聚酯大量生产用于制造合成纤维、包装膜、线带、电绝缘薄膜和大量塑料制品，如聚酯瓶等。

生产聚酯树脂的起始原料是对苯二甲酸二甲酯或对苯二甲酸与二元醇。其生产方法可以用对苯二甲酸二甲酯与乙二醇（或 1,2-丙二醇、1,4-丁二醇、1,4-二羟甲基环己烷）进行酯交换，或是对苯二甲酸与乙二醇直接酯化，经过中间产物双（2-羟乙基）对苯二甲酸酯，然后缩聚成聚对苯二甲酸乙二醇酯。



8.5. 香　料[12]

酯是合成香料中最大的一类化合物，其中很多酯存在于天然植物中。许多水果的香味来自于酯类香料。例如，香蕉味主要是醋酸异戊酯，菠萝香味主要是己酸烯丙酯，水蜜桃味多为十及十一碳的内酯。一些花草中也常含有酯类化合物，如茉莉花中有大量醋酸苄酯和邻氨基苯甲酸酯，薰衣草油中含醋酸芳樟酯。酒在贮存中，其中含有的少量醛化物氧化成酸，再与醇反应成酯产生了香味，且越陈越香。古今中外的名酒都含有多种酯类香料。

由于有的酯具有令人愉快的香味，广泛用于香精、香料、化妆品及香皂中。尽管作为香料用酯产量不大，但因其价格昂贵，仍受到工业生产的重视，除从天然植物中提取外，也用人工合成方法生产各种香料用酯。

8.6. 其　他

除上述各项用途外，酯类化合物还用于农药、医药、防腐剂和高级润滑油等部门。

甲酸甲酯和乙酯、水杨酸甲酯等可用于生产杀虫剂、杀菌剂。富马酸（反丁烯二酸）二甲酯具有熏蒸杀菌和接触杀菌的优良性能，特别对黄曲霉素、黑曲霉素等对人体非常有害的几大毒素杀伤力很强，是水果、食品和粮食等的优良防腐剂。

高级脂肪酸甲酯可以直接用作高级润滑脂的添加剂，机械加工中的切削油、冷却液、碾轧油及钻孔油等油剂的添加物[54]。天然油脂、脂肪和蜡可用作高速旋转发动机的润滑油。

9. 重要的有机酯

9.1. 饱和羧酸酯

9.1.1. 饱和一元羧酸酯

（1）甲酸甲酯　$HCOOCH_3$，无色液体，具有令人愉快的类似醚的气味。溶于水、醇和乙醚中。甲酸甲酯是 C_1 化学中的一个重要产品，有很高的反应活性和特有的化学性质，是有发展前景的有机合成原料。甲酸甲酯催化水解可生产甲酸，与氨反应生成甲酰胺，在甲醇存在下脱氢可得碳酸二甲酯。甲酸甲酯也用作醋酸纤维素、硝酸纤维素和许多树脂及油脂的溶剂。此外，还可用作薰蒸消毒剂、杀虫剂和军用毒气。目前，甲醇羰基化法是生产甲酸甲酯的主要方法[42]。

（2）甲酸乙酯　$HCOOC_2H_5$，无色易流动液体，有水果香味。水中溶解度约 10%，易与甘油、丙二醇和其他有机溶剂相溶。甲酸乙酯用作香料、醋酸及硝酸纤维素的溶剂、生产维生素 B_1 的中间体。以甲酸和乙醇为原料，在催化剂硫酸或离子交换树脂存在下，经酯化制得。

（3）醋酸甲酯　CH_3COOCH_3，无色透明液体，具有令人愉快的香味。微溶于水，可混溶于乙醇、乙醚等多种有机溶剂。作为溶剂，用于硝酸纤维、醋酸纤维、多种树脂、油脂以及合成革的生产中。本品也用于香精生产中。以甲醇和醋酸为原料，在硫酸存在下酯化制得醋酸甲酯，工业上常作为醋酸生产过程的副产品。

（4）醋酸乙酯　$CH_3COOC_2H_5$，无色液体，有芳香气味，易挥发。溶于氯仿、丙酮、醇、醚等多种有机溶剂。与水部分互溶，20℃时在水中溶解度为 8.7%。醋酸乙酯是用途最广的酯之一，对于乙基纤维、硝酸纤维、虫胶清漆、氯化橡胶和许多种类型的树脂有着卓越的溶解能力。本品也广泛用于配制印刷油墨、粘合剂、油漆。在食品、纺织及医药等部门也广泛用作溶剂。以醋酸和乙醇为原料，在硫酸或离子交换树脂存在下，经酯化制得本品。

（5）醋酸丁酯　$CH_3COOC_4H_9$，无色易燃液体，有果香味。微溶于水，溶于醇、醚等多种有机溶剂。醋酸丁酯是重要溶剂，1992 年中国的产量为 36.3kt[55]。主要用于硝酸纤维、涂料、油墨、人造革、医药、塑料和香料等工业中。以醋酸和丁醇为原料，在酸催化下经酯化制得。

（6）醋酸戊酯　$CH_3COOC_5H_{11}$，无色液体，有果香

味。微溶于水，可混溶于醇、醚等多种有机溶剂中。醋酸戊酯与几种醋酸戊酯的混合物(包括醋酸正戊酯、异戊酯和仲戊酯)用作油漆溶剂、青霉素的萃取剂。还用在照相底片、皮革擦亮、干洗剂制备和增香剂的生产中。混合的醋酸仲戊酯用作纤维素化合物的溶剂、皮革整饰、纺织品上浆及复合印刷物的生产中。醋酸异戊酯用于香精和化妆品的制造中。以醋酸和戊醇为原料，以硫酸为催化剂经酯化制得。

(7) 醋酸-2-乙基己酯　醋酸-2-乙基己酯结构式为$CH_3COOCH_2CH(C_2H_5)C_4H_9$，是高沸点延迟溶剂。与水有限溶解。用于促进油漆、乳化剂、丝网漏印油墨的流变性，延迟油漆褪色和在搪瓷烘烤中用作流量调节剂。也用于乙烯基有机溶胶的分散剂和乳化漆的聚结剂。在硫酸存在下，醋酸与2-乙基己醇反应制得本品。

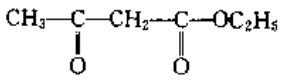
(8) 醋酸苄酯　$CH_3COOCH_2C_6H_5$，无色液体，具有茉莉花香味。不溶于水，与醇、醚混溶。纯品用于配制花香香精，普通品用作树脂等溶剂。可由氯化苄与醋酸钠作用，或由苄醇与醋酸或醋酸酐经酯化反应制得。

(9) 醋酸乙烯酯　见醋酸乙烯。

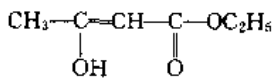
(10) 丁酸乙酯　$C_3H_7COOC_2H_5$，无色液体，具有菠萝香味。不溶于水和甘油，溶于乙醇和乙醚中。本品用作香精、香料的萃取溶剂，许多天然及合成树脂的溶剂等。在硫酸催化作用下，丁酸与乙醇反应制得丁酸乙酯。

(11) 己酸乙酯　$C_5H_{11}COOC_2H_5$，无色至淡黄色透明液体。具有类似苹果、梨等水果香味。易溶于醇、醚和氯仿等有机溶剂，不溶于水，与水形成共沸物，共沸组成含酯45%，共沸温度97.4℃。本品主要用作食品添加剂，用于香料与香精。也用于有机合成。在硫酸存在下，由正己酸与无水乙醇反应制得。

(12) 乙酰乙酸乙酯　有酮式(4)和醇式(5)两种。无色液体，具有水果香味。微溶于水，溶于乙醇。本品主要用作清漆和塑料的溶剂，有机合成中间体；也用作解热药和其他医药及香料的原料，合成除虫菊、清漆、涂料、染料及树脂的生产原料。作香料时，用乙醇钠还原醋酸乙酯制得本品。作其他用途时，以双烯酮和乙醇为原料，经催化反应制得。



(4) 酮式



(5) 醇式

(13) 硬脂酸单甘油酯　硬脂酸单甘油酯结构式为$CH_3(CH_2)_{16}COOCH_2CH(OH)CH_2OH$，纯白色或奶油色类似蜡状固体，具有微弱脂肪气味。分散于热水中，能溶于热的醇、石油和烃类中。本品用作石油、蜡和溶剂的分散剂。也用作食品、人造黄油、起酥剂的增稠剂。用于日化，是雪花膏、冷霜、蛤蜊油的理想原料。也用于医药制品，是配制中性药膏的原料。纯的硬脂酸单甘油酯是采用羟基保护法制得的。例如，用丙酮封闭甘油的1，2-位羟基，丙酮与甘油反应生成丙酮甘油，然后再与脂肪酰氯反应，制得纯的硬脂酸单甘油酯。

9.1.2. 饱和二元羧酸酯

(1) 草酸(乙二酸)二乙酯　$C_2H_5OOCCOOC_2H_5$，无色不稳定油状液体，有芳香味。微溶于水并逐渐被水分解。溶于乙醇、乙醚、乙酸乙酯等常见的有机溶剂。本品主要用于医药工业中，是苯巴比妥、磺胺甲基嘧唑、羧苯酯青霉素、乙哌氧氨苄青霉素、乳酸氯喹等药物的中间体，并用作塑料促进剂和染料中间体。以无水草酸和乙醇为原料，在甲苯存在下，酯化脱水可制得本品。

(2) 己二酸二异辛酯[己二酸双(2-乙基己)酯]

$$CH_3(CH_2)_3CHCH_2OOC(CH_2)_4COOCH_2CH(CH_2)_3CH_3$$

(C_2H_5 在第一个CH上，C_2H_5 在第二个CH上)

无色无臭油状液体。不溶于水，微溶于乙二醇，溶于大多数有机溶剂。本品是聚氯乙烯的优良耐寒增塑剂，能赋予制品优良的低温柔软性能，且有一定的光热稳定性和耐水性。在塑溶胶中，初期粘度低，粘度稳定性好。多与DOP等主要增塑剂并用于耐寒农业薄膜、电线、人造革、户外用水管及冷冻食品包装薄膜等。还可以作许多合成橡胶低温增塑剂以及硝酸纤维素、乙基纤维素等树脂的增塑剂。

以己二酸和2-乙基己醇为原料，以硫酸为催化剂，经减压酯化制得本品。

(3) 癸二酸二异辛酯[癸二酸双(2-乙基己)酯]

$$CH_3(CH_2)_3CHCH_2OOC(CH_2)_8COOCH_2CH(CH_2)_3CH_3$$

(C_2H_5 在第一个CH上，C_2H_5 在第二个CH上)

淡黄色油状液体。不溶于水，与醋酸纤维素、醋酸丁基纤维素部分互溶。与乙基纤维素、聚苯乙烯、聚乙烯、聚氯乙烯等相容。本品为优良耐寒增塑剂，挥发性比较低。因此，除具有优良的低温性能外，还可在较高温度下使用。本品耐候性、电气性较好，是耐寒电缆料较理想的增塑剂。缺点是易被烃类溶剂抽出，且易迁移，耐水抽出性不够理想。本品除广泛用作增塑剂外，还可用作喷气发动机的润滑脂。

以癸二酸和2-乙基己醇为原料，在硫酸存在下，经减压酯化制得。

9.2. 不饱和羧酸酯

9.2.1. 不饱和一元羧酸酯

(1) 丙烯酸甲酯　$CH_2{=}CH{-}COOCH_3$，无色易挥发液体，具有辛辣气味，是一种催泪剂。20℃时在水中溶解度为6g/100mL，溶于乙醇和乙醚。易聚合。本品为有机合成中间体及合成高分子单体。由丙烯酸甲酯聚合

或共聚的橡胶，有良好的耐高温及耐油性。与丙烯腈共聚可改善丙烯腈的可纺性、热塑性及染色性[56]。与甲基丙烯酸甲酯、醋酸乙烯或苯乙烯共聚是性能良好的涂料和地板上光剂组分。此外，在医药、皮革加工、造纸、粘合剂、油漆等工业中也有广泛的用途。

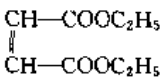
以丙烯为原料，经氧化得丙烯酸，再与甲醇进行酯化反应可制得丙烯酸甲酯。

(2) 甲基丙烯酸甲酯　甲基丙烯酸甲酯结构式为 $CH_2{=}C(CH_3)-COOCH_3$，无色易挥发液体。微溶于水，溶于多种有机溶剂。在光、热、电离辐射和催化剂存在下易聚合。本品为有机玻璃单体。也用于制造其他树脂、塑料、涂料、粘合剂、润滑剂、木材和软木的浸润剂，电机线圈的浸透剂，纸张上光剂，印染助剂和绝缘灌注材料。

以氰化钠、硫酸、丙酮及甲醇为原料，经氰化氢、丙酮氰醇制得甲基丙烯酰胺。最后与水及甲醇进行水解酯化得甲基丙烯酸甲酯。

9.2.2. 不饱和二元羧酸酯

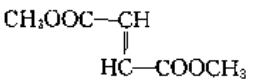
(1) 顺丁烯二酸二乙酯 (6)　无色透明液体。易溶于乙醇、二乙基乙醚、石蜡烃和许多有机溶剂中。溶于水，易被碱水溶液水解。本品为高分子化合物单体、农药中间体，主要用于制备有机磷农药马拉硫磷。也用于香料。



(6)

以顺丁烯二酸或顺丁烯二酸酐和乙醇为原料，在苯存在下以硫酸为催化剂经酯化反应制得本品。

(2) 反丁烯二酸（富马酸）二甲酯 (7)　白色鳞片状晶体。微溶于水和乙醇，溶于热甲醇中。在酸或碱存在下易水解。本品是80年代发展起来的一种防腐保鲜剂，具有广谱高效的抗菌特性，对霉菌有特殊的抑制效果，能抑制30多种霉菌、酵母菌和细菌，对黄曲霉素抑制效果更佳。可广泛用于食品、饲料、水果、粮食、皮革、纺织品的防霉防虫。



(7)

以顺丁烯二酸酐和甲醇为原料，盐酸为转位及酯化催化剂可一步合成本品。

9.3. 芳酸酯

(1) 苯甲酸甲酯　$C_6H_5COOCH_3$，无色油状液体，有花香味，存在于丁子香油及衣兰油中。微溶于水，溶于乙醇和乙醚中。本品用于配制玫瑰型、老鹳草型香精。也用作纤维素酯、纤维素醚，树脂和橡胶等的溶剂。

由甲醇和苯甲酸经酯化可制得本品。

(2) 苯甲酸苄酯（安息香酸苄酯）$C_6H_5COOCH_2C_6H_5$，白色叶状晶体，略有芳香气味。不溶于水及甘油，溶于醇、醚、氯仿及油类。存在于天然吐鲁香脂、秘鲁香脂、月下香及洋水仙中。广泛用作多种花香香精的定香剂和溶剂。也是配制人造麝香的重要溶剂。

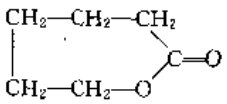
生产方法主要有：苯醇钠与苯甲醛法，苯甲酸与氯化苄法和苯甲酸与苯甲醇法。

(3) 邻苯二甲酸二甲酯、邻苯二甲酸二正丁酯、邻苯二甲酸二辛酯、邻苯二甲酸双 (2-乙基已) 酯、对苯二甲酸二甲酯、对苯二甲酸乙二醇酯、对苯二甲酸丁二醇酯见苯二甲酸酯。

9.4. 内酯

(1) γ-丁内酯 (1)　见γ-丁内酯。

(2) ε-己内酯 (8)　无色油状液体，有芳香味。



(8)

不稳定，易聚合，加热时生成双聚物。保存时需加氮封，并加入少量亚硫酸酯类稳定剂。本品为新型聚酯单体，主要用于合成橡胶、合成树脂与合成纤维的生产。可与各种树脂掺和改善其光泽、透明性和防粘性。可制取粘合剂、涂料、环氧树脂稀释剂和溶剂。

工业上以乙醛为原料，经臭氧氧化得过氧乙酸，然后与环已酮反应制得。

9.5. 原羧酸酯

原甲酸三乙酯（三乙氧基甲烷），$HC(OC_2H_5)_3$。无色液体，有刺激气味，低毒。溶于乙醇和乙醚，遇水分解。本品是抗疟药氯喹、喹哌及有机合成、照相药品等的原料。

可由乙醇钠和氯仿在60～65℃下反应制得。

参考文献

[1] "Kirk-Othmer", 3rd ed., vol. 9, p. 311, 1979.

[2] Fletcher, J. D., Dermer, O. C., Fox, R. B., "Nomenclature of Organic Compounds", pp. 137～145, American Chemical Society, Washington, D. C., 1974.

[3] 汪巩主编，《有机化合物的命名》，164～173页，高等教育出版社，北京，1983年。

[4] Weast, R. C., "CRC Handbook of Chemistry and Physics", 75th ed., pp. C-47～C-495, CRC Press Inc., Boca Raton, Flo., 1989.

[5] 化学工业部科学技术情报研究所编,《化工产品手册·有机化工原料》,上册,353～375页,化学工业出版社,北京,1988年。
[6] 樊能廷编著,《有机合成事典》,326～384页,北京理工大学出版社,北京,1992年。
[7] 顾良荧主编,《合成脂肪酸化学及工艺学》,上册,152页,轻工业出版社,北京,1984年。
[8] Stephenson, R., Stuart, J., *J. Chem. Eng. Data*, **31**(1), 56(1986).
[9] "Ullmann", 5th ed., vol. A9, pp. 565～585, 1987.
[10] Morrison, R. T., Boyd, R. N., "Organic Chemistry", 3rd ed., pp. 675～684, Allyn and Bacon, Inc., Boston, Mass., 1973.
[11] 南开大学化学系有机化学教研室编,《有机化学》,184～185页,南开大学出版社,天津,1976年。
[12] 夏铮南,王文君,上海轻工业,(1),25(1990)。
[13] Sauer, J. C., "Org. Syntheses Coll.", vol. Ⅲ, p. 605, 1955.
[14] Rehberg, C. E., "Org. Syntheses Coll.", vol. Ⅱ, p. 146, 1955.
[15] 王楣海等编,《硬脂酸及脂肪酸衍生物生产工艺》,48页,中国轻工业出版社,北京,1991年。
[16] 恽魁宏编,《有机化学》,183页,人民教育出版社,北京,1982年。
[17] 同[1],p. 316.
[18] 同[7],167页。
[19] 夏铮南,王文君,上海轻工业,(2),36(1990)。
[20] 同[1],p. 318.
[21] 同[1],p. 318.
[22] 同[15],31页。
[23] 同[15],35页。
[24] 印度SBP技术咨询委员会编,钟友慎,冯直清译,《工业蜡及其配方》,3～26页,烃加工出版社,北京,1988年。
[25] 同[16],187页。
[26] Patai, S., "The Chemistry of Acid Derivation", part 1, p. 411, John Wiley & Sons, Inc., Chichester, 1979.
[27] 同[15],245页。
[28] 同[15],247页。
[29] Olah, G. A. et al., *J. Org. Chem.*, **42**, 4187(1977).
[30] 张毓瑞,石油化工,**16**(1),38(1987)。
[31] 罗必奎,石油化工,**20**(4),252(1991)。
[32] 车荣睿,精细石油化工,(5),47(1993)。
[33] 俞善信,离子交换与吸附,7(2),122(1991)。
[34] 蔡继权,精细石油化工,(2),8(1993)。
[35] 张晋芬等,精细石油化工,(1),51(1993)。
[36] Teruaki Mukaiyama et al., *Chemistry Letters*, **4**, 625～628(1992).
[37] 同[12],26页。
[38] Cope, A. C., Herrick, E. C., "Org. Syntheses Coll.", vol. Ⅳ, p. 304, 1963.
[39] 王元祥,广西化工,(3),16(1990)。
[40] CN—GK 861 06666A(1988年4月21日),傅晓明等(北京市营养源研究所)。
[41] 同[26],p. 417.
[42] 浦洪培译,石油化工译丛,(4),19(1992)。
[43] 潘伟雄,石油化工,**20**(5),334(1991)。
[44] 同[7],150页。
[45] 刘福安等,石油化工,**19**(12),815(1990)。
[46] Elliott, D. J., Pennella, F., *J. Catal.*, **119**, 359(1989).
[47] Snell, F. D., Ettre, L. S., "Encyclopedia of Industrial Chemical Analysis", vol. 8, pp. 576～591, Interscience Publishers a division of John Wiley & Sons, Inc., New York, 1969.
[48] H. B. 拉扎列夫,Э. Н. 列文娜主编,韦庆邕译,《工业生产中的有害物质手册》,第二卷,269～365页,化学工业出版社,北京,1988年。
[49] 张维凡主编,《常用化学危险物品安全手册》,第一卷,22～465页;第二卷,1128～1451页,中国医药科技出版社,北京,1992年。
[50] 世界化学工业年鉴编辑部主编,《世界化学工业年鉴》,1992/93,144页,中国化工信息中心,北京,1993年。
[51] 中国化学工业年鉴编辑部主编,《中国化学工业年鉴》,1993/94,129页,中国化工信息中心,北京,1994年。
[52] 同[15],310页。
[53] 中国化工信息中心,有机化工原料通讯,(24),1(1993)。
[54] 方云等,日用化学工业,(5),21(1991)。
[55] 中国化工信息中心,有机化工原料通讯,(5),1(1994)。
[56] 大森英三著,朱传荣译,《丙烯酸酯及其聚合物—Ⅰ》,178页,化学工业出版社,北京,1991年。

youliao

釉 料 Glaze

见陶瓷颜料。

yu he shuichan zhipin

鱼和水产制品 Fish and Fishery(Aquatic)Products

陈舜胜 上海水产大学
骆肇荛 上海水产大学

1. 概述 …… 251
2. 鱼类的化学特性 …… 252
2.1. 鱼类肌肉的一般化学组成 …… 252
2.2. 鱼类肌肉的蛋白质组成 …… 253
2.2.1. 肌原纤维蛋白质 …… 253
2.2.2. 肌浆蛋白质 …… 253
2.2.3. 肌基质蛋白质 …… 254
2.3. 鱼类肌肉的脂类组成 …… 254
2.3.1. 脂类在鱼体组织中的分布 …… 254
2.3.2. 鱼肉脂类的脂肪酸组成 …… 254
2.4. 鱼类的气味成分 …… 255
2.4.1. 胺类 …… 255
2.4.2. 酸类 …… 255
2.4.3. 羰基化合物 …… 255
2.4.4. 含硫化合物 …… 256
2.5. 鱼肉的呈味成分 …… 256
2.5.1. 氨基酸类 …… 256
2.5.2. 核苷酸类 …… 256
2.5.3. 其他呈味成分 …… 256
2.5.4. 味的构成 …… 256
2.6. 鱼类的色素 …… 257
2.6.1. 肌红蛋白 …… 257
2.6.2. 血蓝蛋白 …… 257
2.6.3. 类胡萝卜素 …… 258
2.6.4. 其他色素 …… 258
2.7. 鱼贝类的毒素 …… 259
2.7.1. 河豚毒素 …… 259
2.7.2. 雪卡毒 …… 259
2.7.3. 麻痹性贝毒 …… 259
2.7.4. 腹泻性贝毒 …… 259
2.7.5. 其他鱼贝毒 …… 260
3. 水产制品 …… 261
3.1. 水产加工食品 …… 261
3.1.1. 水产腌制品 …… 261
3.1.2. 水产干制品 …… 261
3.1.3. 水产熏制品 …… 261
3.1.4. 水产罐头食品 …… 262
3.1.5. 鱼糜制品 …… 262
3.1.6. 水产冷冻食品 …… 262
3.1.7. 水产调味料 …… 262
3.2. 水产饲料 …… 262
3.2.1. 鱼粉 …… 262
3.2.2. 浓鱼汁 …… 262
3.2.3. 鱼虾饲料 …… 262
3.3. 水产化工制品 …… 263
3.3.1. 鱼油 …… 263
3.3.2. 鱼胶 …… 263
3.3.3. 甲壳质与壳多糖 …… 263
3.3.4. 海藻工业制品 …… 263
3.4. 水产药物 …… 264
3.4.1. 药用鱼肝油 …… 264
3.4.2. 多烯脂肪酸制剂 …… 264
3.4.3. 鱼精蛋白制剂 …… 265
3.4.4. 6-硫代嘌呤制剂 …… 265
基本参考文献 …… 265

1. 概 述

水产制品是以渔业生产的鱼类和其他水产动植物为原料加工制造的产品总称。它包括各种加工食品、饲料以及医药、化工之类的制品，是在渔业生产中对捕捞、养殖产品进一步加工利用的产物。

鱼类是终生生活于水中、用鳃和鳍进行呼吸和运动的变温脊椎动物的总称，共约2万余种，是海洋和内陆水域可供开发利用的生物资源的主体。在海洋和内陆水域可供开发利用的生物资源中，除鱼类之外，还有甲壳动物、软体动物、腔肠动物以及藻类等水产动植物，都是水产业或渔业生产的主要对象。

以鱼类为主的各种水产动植物，从原始社会的渔猎时期开始就是人类食物的主要来源。随着社会生产的发展和科学技术的进步，鱼类和其他水产动植物的捕捞和养殖生产日益发展，水产品生产的品种数量迅速增加。到20世纪下半叶，水产资源特别是海洋鱼类资源的开发达到了很高的程度。

第二次世界大战后全世界水产品的产量迅速增加，从战前1938年的20.5Mt到1993年达101.42Mt。其中大多数是鱼类，占1993年水产品总产量的84.7%，数量大的有鳕鱼类以及鲱、鲱、沙丁鱼、鲐鱼、金枪鱼等海洋鱼类，但也有中国淡水养殖鱼类的鲢、鳙、草鱼（见表1）。

表1 1993年世界主要鱼类产量，10^4t

鱼 种	产 量	鱼 种	产 量
狭鳕	464.2	日本鲐(鲭)	146.2
智利竹荚鱼	335.0	鲤鱼	136.2
鲢(白鲢)	191.3	黄鳍金枪鱼	119.2
远东拟沙丁鱼	179.6	大西洋鳕	113.4
毛鳞鱼	174.2	欧洲拟沙丁鱼	112.2
南美拟沙丁鱼	162.4	日本鲱	100.1
草鱼	148.7	鳙(花鲢)	92.4
鳀	147.7	大西洋鲐(鲭)	84.1

1980年以来，中国水产业也得到了快速的发展，渔获量从1949年的0.45Mt增长到了1993年的18.26Mt，产量居世界各国首位，其中海洋渔业产量10.75Mt，内陆(淡水)渔业产量7.51Mt。海洋捕捞生产中鱼类所占比例较小，种类也比较分散，海水养殖则主要是虾类、贝类和藻类。与此相反，淡水生产主要是鱼类，其中包括鲢、鳙、草鱼以及鲤、鲫、鳊等养殖鱼类。

鱼类为主的水产品的利用，首先是作为重要的蛋白质食物，通过保鲜或加工供作食用。其次是部分低值鱼类用于鱼粉等的饲料加工，通过加工成饲料用于畜禽(也包括鱼类)养殖，再转化为肉、奶、蛋等蛋白质食物。加工中的废弃物（内脏、鳞、皮、甲壳等）除回收供作饲料加工之外还可用于医药、化工制品的加工，鱼粉加工的联产物鱼油也是医药化工的原料。表2是世界水产品加工利用的发展概况。从1938年到1993年的半个多世纪中，用于食用与饲料加工、鲜销与食品加工及各种食品加工之间的比例和绝对数量均有很大变化，但加工利用的基本途径是一样的。从1984年到1993年的10年中的概况则大体是：食用约占70%，用于饲料加工的接近30%；鲜销数量约占20%～30%，用于冷冻和食品加工的约占45%～50%。这种数量比例在不同的国家、地区是不一样的。中国用于食用和鲜销（包括活鱼运销）的数量大，用于食品和饲料加工的数量小，供作食品和饲料加工的原料仅20%～30%，利用程度低，加工规模小，有待进一步发展。

表2 1938～1993年世界水产品产量及加工利用情况，10^4t

加工利用途径	1938年		1984年		1993年	
	数量	百分比%	数量	百分比%	数量	百分比%
总产量	2050	100	8385	100	10141.8	100
食用	1790	87	5794	69.1	7342.7	72.4
鲜销	1030	50	1610	19.2	2941.1	29.0
冷冻	100	5	2071	24.7	2393.5	23.6
腌干熏制	500	24	973	11.6	831.6	8.2
罐头食品	160	8	1140	13.6	1176.5	11.6
非食用	260	13	2591	30.9	2799.1	27.6
鱼粉	160	8	2457	29.3	2616.6	25.8
其他	100	5	134	1.6	182.6	1.8

各种利用途径及加工制品的种类大体如下。

(1) 加工食品 腌制品、干制品、熏制品、罐头食品、鱼糜制品、仿制食品、冷冻食品、发酵食品、调味料制品等。

(2) 饲料 鱼粉、浓鱼汁、鱼贮饲料。

(3) 化工制品 鱼油和海兽油、鱼胶、甲壳质制品、藻胶、甘露醇、碘等及以这些制品为原材料的制品。

(4) 医药制品 药用鱼肝油和鱼肝油制剂、多烯脂肪酸的EPA和DHA制剂及水产动植物体各种有效成分的制剂。

(5) 其他制品 装饰品、手工艺品等。

2. 鱼类的化学特性

作为一种生物资源的鱼类同各种水产动植物不但在生物学上而且还在化学上存在很多不同于陆产动植物的特性，了解和掌握这种特性是有效地利用鱼类和其他水产动植物资源及发展各种水产制品加工所不可缺少的基础。以下是以鱼类或者鱼类肌肉组织化学特性为主的概述。

2.1. 鱼类肌肉的一般化学组成

鱼类肌肉的一般化学组成是指鱼类肌肉组织所含水分、粗蛋白质、粗脂肪、糖类和灰分的数量组成。表3是一些不同鱼类和虾、蟹、贝类的一般化学组成。大多数鱼

类的水分含量约在60%～80%，脂肪0.5%～30%，蛋白质16%～20%，其中含量的种类差别蛋白质较小，脂肪较大。一般中上层洄游鱼类如鲱、鲑、沙丁鱼、鲐、金枪鱼等脂肪含量高，而且存在季节变化；非洄游性的底层鱼类如鳕、鲽、鲆等脂肪含量低。和鱼类比较，甲壳动物的虾、蟹和软体动物的贝类、乌贼等一般脂肪含量都低，贝类的蛋白质含量也低，但虾、蟹和乌贼的蛋白质含量和鱼类相差不大。和畜禽肉类比较，鱼类等水产品脂肪含量少，蛋白质含量占干物重的50%～80%，是一种良好的高蛋白食物。

表3　鱼类和其他水产动物肌肉的一般化学组成，%

种　类	水分	蛋白质	脂肪	糖类	灰分
鳕	82.7	15.7	0.4	有	1.2
真鲷	76.4	19.0	3.4	0	1.2
牙鲆	78.0	19.1	1.2	0.1	1.6
河鲀	78.6	20.0	0.1	0.1	0.2
大青鲨	77.2	18.9	2.3	0.1	1.5
竹荚鱼	72.8	18.7	6.9	0.1	1.5
海鳗	65.9	19.5	12.7	0.1	1.8
蓝点马鲛	68.6	20.1	9.7	0.1	1.5
鲐	62.5	19.8	16.5	0.1	1.1
鲱	65.3	16.0	17.0	0.1	1.6
远东拟沙丁鱼	64.6	19.2	13.8	0.5	1.9
黑金枪鱼(红肉)	68.7	28.3	1.4	0.1	1.5
黑金枪鱼(肥肉)	52.6	21.4	24.6	0.1	1.3
鲤(养殖)	75.4	17.3	6.0	0.2	1.1
鳗鲡(养殖)	61.1	16.4	21.3	0.1	1.1
牡蛎	81.9	9.7	1.8	5.0	1.6
扇贝	81.2	13.8	1.2	1.8	2.0
乌贼	81.8	15.6	1.0	0.1	1.5
长额虾	80.9	17.0	0.5	有	1.6
三疣梭子蟹	78.0	18.9	0.9	0.1	2.1

2.2.　鱼类肌肉的蛋白质组成

肌肉组织中存在的蛋白种类极为复杂。按其分布和溶解性不同，主要分为肌原纤维蛋白质、肌浆蛋白质和肌基质蛋白质。三者的含量因种类而异，肌原纤维蛋白质约60%～75%，数量最多；肌浆蛋白质20%～35%；肌基质蛋白质2%～5%。从表4可看到不同鱼类以及鱼类与虾、贝、乌贼和陆产动物兔肉之间在3种蛋白质数量分布上的一些不同特点。乌贼、日本对虾和文蛤的闭壳肌(贝柱)的3种蛋白含量与鱼类大体相同，但文蛤足肌的肌基质蛋白质和肌浆蛋白质较鱼类高。此外，哺乳动物兔肉的肌基质蛋白质含量比鱼类高，而肌原纤维蛋白质含量比鱼类低。一般认为鱼类肌肉组织中肌基质蛋白质含量少和鱼肉质地较畜产肉类柔软细嫩的性质有关。

表4　鱼类和其他水产动物及兔肌肉蛋白质的组成，%

种　类	肌原纤维蛋白质	肌浆蛋白质	肌基质蛋白质
鲔	67	30	3
鲣	55	42	4
鳕	76	21	3
黑线鳕	67	30	3
单鳍电鳐	64	26	10
乌贼	77～85	12～20	2～3
章鱼	59	31	5
文蛤(闭壳肌)	57	41	2
文蛤(足肌)	33	56	11
日本对虾	59	32	5
兔	52	28	20

2.2.1.　肌原纤维蛋白质

鱼类肌肉组织中的肌原纤维蛋白质（myofibrillar protein），由形成肌原纤维粗丝的肌球蛋白和形成肌原纤维细丝的肌动蛋白及原肌球蛋白、肌钙蛋白、辅肌动蛋白组成。但在无脊椎动物的贝类和乌贼等的肌肉中还存在一种与肌球蛋白共同组成粗丝的副肌球蛋白(paramyosin)。

肌球蛋白是鱼类肌肉蛋白质的主要成分，它的含量占肌原纤维蛋白质的50%，为分子量达500000的盐溶性蛋白质，在中性盐类溶液中与肌动蛋白结合，生成分子量达900000以上的高粘度肌动球蛋白。肌球蛋白和肌动球蛋白具有分解三磷酸腺苷（ATP）的酶活性。鱼肉在冷冻、加热、盐渍、干燥等贮藏加工过程中，肌球蛋白极易产生变性，使鱼肉的保水能力和软嫩度下降，肉质纤维变硬，是影响鲜鱼肉和加工制品风味品质的重要原因。当肌球蛋白产生变性时，它的盐溶性和ATP酶活性降低。利用这种性质，可作为测定和判断肌球蛋白质变性的可靠指标。

2.2.2.　肌浆蛋白质

肌浆蛋白质(sarcoplasmic protein)是存在于鱼类等肌肉组织的肌浆中的水溶性蛋白质的总称。肌浆蛋白质种类复杂，已知的种类有糖酵解酶类、肌酸激酶、肌红蛋白等。肌酸激酶和糖酵解酶类的烯醇化酶、醛缩酶和3-磷酸甘油醛脱氢酶在鱼类普通肉(白色肉)中的含量超过肌浆蛋白质的50%。糖酵解酶类的乳酸脱氢酶和醛缩酶等在不同鱼类中存在着不同分子结构的同功酶，可用于鱼的种类或者加工鱼制品的原料种类鉴定。

肌浆蛋白质分子量小，易溶于水，在冷冻、加热等过程中不像肌球蛋白那样容易变性，因此在漂洗、盐渍、蒸煮加热过程中容易从鱼肉组织溶出流失。

2.2.3. 肌基质蛋白质

肌基质蛋白质（stroma protein）是构成鱼类肌肉结缔组织的肌原纤维膜、肌隔膜、肌腱等的蛋白质，不溶于水和盐类溶液，主要是胶原蛋白（一般称胶原）。此外，在肌原纤维内部还存在一种属于弹性蛋白的结缔蛋白（connectin）。胶原在水中加热时即胶化变成水溶性的明胶。当鱼肉蒸煮加热时，胶原变成明胶溶出，肌肉纤维组织亦随之破坏解体。

肌原是具有多分子结构的硬蛋白质，除存在于鱼类肌肉组织中外，作为体组织支架结构物质广泛地分布于鱼皮和鳞、骨、鳍、鳔等组织器官，是鱼体组织蛋白质中含量最高的蛋白质。其中胶原含量最多的鳞、皮、鳔等可供作制明胶的原料。

2.3. 鱼类肌肉的脂类组成

脂类是用有机溶剂乙醚或三氯甲烷与甲醇混合液提取的物质的总称。按其对丙酮溶解性的不同，分为可溶性的非极性脂或中性脂与不溶性的极性脂。极性脂主要由各种磷脂组成。中性脂包括甘油三酯（三酰甘油）、甾醇和甾醇酯及鱼类以至其他水产动物所特有的蜡酯、二酰甘油醚等化合物。

2.3.1. 脂类在鱼体组织中的分布

脂类在不同鱼类以及鱼体的不同部位、组织中的种类、数量分布是不同的，从表5可以看到这方面的一些特点。

表5 几种鱼类不同部位肌肉组织的脂类组成

鱼种与部位	TL g/100g	TG mg/100g	ST+SE mg/100g	PE mg/100g	PS+PI mg/100g	PC mg/100g	TP mg/100g
远东拟沙丁鱼							
背肉	18.5	17300	158	529	65	480	1074
腹肉	33.7	32300	330	335	157	556	1048
普通肉	8.7	7760	103	301	90	342	733
暗色肉	14.7	12300	179	1090	130	806	2026
鲱							
普通肉	7.5	5660	355	208		470	678
暗色肉	23.8	18160	847	904		1276	2180
竹荚鱼							
普通肉	7.4	6170		140		410	550
暗色肉	20.0	16800		540		970	1510
鳕							
普通肉	1.0	100	38	253		390	643
牙鲆							
普通肉	1.6	740	240	180		290	470

注：TL—总脂类；TG—三酰甘油；ST—甾醇；SE—甾醇酯；PE—磷脂酰乙醇胺；PS—磷脂酰丝氨酸；PI—磷脂酰肌醇；PC—磷脂酰胆碱；TP—总磷脂。

极性脂的磷脂类（磷酸甘油酯，PL）包括磷脂酰胆碱（PC，也称卵磷脂）、磷脂酰乙醇胺（PE，也称脑磷脂）、磷脂酰丝氨酸（PS）和磷脂酰肌醇（PI），是分布在细胞和神经组织中的重要成分，在鱼体组织中的种类、数量分布基本恒定，总磷脂的量约占鱼肉的0.5%～2.0%。除暗色肉（见2.6.1.）中的含量略高于普通肉之外，在不同鱼种、不同鱼体部位（如背、腹肉）之间的数量相差极小。

中性脂中最重要的是三酰甘油（TG），在体内作为能量贮蓄物质，分布状况比较复杂。不同的鱼类及鱼体的不同部位和组织器官等的TG含量常常存在差异。如表5中几种鱼类的例子，远东拟沙丁鱼、鲱、竹荚鱼等肌肉的TG（也包括TL）的含量很高，而鳕、牙鲆的含量很低。前者称为多脂鱼类，一般多为运动性强的中上层洄游鱼类；后者称为少脂鱼类，主要是一些运动性弱的底层鱼类。多脂鱼类的背肉和腹肉、暗色肉和普通肉之间的TG含量也明显不同。此外，不同年龄、体重，不同季节的多脂鱼TG含量也存在差异。但少脂鱼不存在这种差异。而介于多脂鱼与少脂鱼之间的中脂鱼的TG分布情况则与多脂鱼相同。此外，一般少脂鱼（或中脂鱼）肌肉的TG含量低，但肝脏的TG含量高。鱼类TG（或总脂类）含量的这种分布特点直接与鱼类的食用价值、经济价值以至加工利用途径有着极重要的关系。

中性脂中其他脂类的分布情况如下。鱼肉中存在的甾醇主要是胆固醇，在各种鱼类中含量大约在50～100mg/100g，鱼卵中的含量约300～500mg/100g。蜡酯（wax ester）是1元高级醇与脂肪酸形成的酯，最早发现于抹香鲸的脑油和体油中，称为鲸蜡，用于化工原料。后发现蜡酯也存在于其他如蛇鲭、海鲂等肌肉中，食后会产生腹泻、皮脂溢。二酰甘油醚（diacyl glyceryl ether）是甘油分子中2、3位与脂肪酸形成酯和1位与高级醇结合形成醚的一种化合物，最早知道存在于鲨、鳐等板鳃类肝油中，后发现在一些鲽、蛇鲭和深海鱼类中也有存在，食后同样会引起腹泻。

2.3.2. 鱼肉脂类的脂肪酸组成

鱼类肌肉（包括鱼体其他部位）脂类的脂肪酸组成不同于陆产动植物油脂，它含有较多的高度不饱和多烯酸。如表6几种鱼类可看到的那样，有2～6个双键的多烯脂肪酸的含量从最低的22.3%（鲽）到最多的54.2%（大头鱼），其中特别是二十碳五烯酸和二十二碳六烯酸的含量多。海水鱼的这两种脂肪酸含量加在一起多在15%～30%的范围，但淡水鱼的含量少，如香鱼、鳗鲡的两种酸含量仅为2.5%和6.7%。二十碳五烯酸（eicosapentaenoic acid，EPA）和二十二碳六烯酸（docosahexaenoic acid）是一类在碳链的n-3位（原称ω-3位）存在双键的多烯脂肪酸，它具有在体内抑制血小板凝聚、降低血浆中

脂质等防治心血管疾病的生理活性。此外，鱼肉中的高度不饱和脂肪酸在保藏加工中容易产生氧化酸败，使制品产生刺激臭和呈现黄褐色，是造成鱼类冷冻品、腌制品、干制品等变质的重要原因。

表 6　几种鱼类肌肉中性脂类的脂肪酸组成（占总脂肪酸），%

脂肪酸	远东拟沙丁鱼	鲽	竹荚鱼	鲈	真鲷	大头鱼	香鱼	鳗鲡
饱和脂肪酸								
$C_{14:0}$	9.5	1.7	4.1	6.6	5.0	1.4	5.8	4.9
$C_{16:0}$	21.4	38.9	22.0	16.8	16.8	17.6	25.4	20.7
$C_{18:0}$	4.5	12.1	5.9	3.6	4.7	4.1	2.2	4.4
其他	2.5	4.9	2.1	1.8	2.5	1.6	5.3	0
小计	37.9	57.6	34.1	28.8	29.0	24.7	38.7	30.0
一烯酸								
$C_{16:1}$	11.7	3.3	8.2	7.2	8.7	5.8	15.3	10.0
$C_{18:1}$	16.7	8.7	21.0	24.3	18.8	15.3	14.8	36.3
其他	9.3	0	5.8	18.1	0	0	0.1	0
小计	36.7	12.0	35.0	49.6	27.5	21.1	30.2	46.3
多烯酸								
$C_{18:2}$	4.2	1.3	0.5	1.0	2.4	0.9	3.6	3.1
$C_{18:3}$	0.3	1.0	0.5	0.4	5.0	2.2	16.0	4.2
$C_{20:5}$	11.5	4.5	8.8	6.8	9.9	16.6	1.6	4.5
$C_{22:6}$	2.4	16.6	14.8	9.1	12.6	25.2	0.9	2.2
其他	6.5	6.9	5.2	5.0	13.6	9.3	6.7	9.3
小计	24.9	30.3	29.8	22.3	43.5	54.2	28.8	23.3
总脂类含量，%	10.0	0.8	6.1	19.6	1.1	0.8	6.5	21.6

2.4.　鱼类的气味成分

除少数鱼类（或贝类）外，刚捕起的鱼类本身基本不带任何气味，死后贮藏中随着鲜度的下降即逐渐出现鱼腥气甚至腐败臭。形成这类气味的物质主要有胺类、酸类、羰基化合物、含硫化合物等。表 7 列出与鲜鱼气味有关的这类物质的主要种类、阈值和气味特征。

表 7　与鲜鱼气味有关的挥发性物质的种类、阈值和气味特征

成　分	结　构　式	阈值（水中）mg/kg	气味特征
硫化物			
甲硫醇	CH_3SH	0.00002	腐烂的圆葱臭
二甲（基）硫	CH_3SCH_3	0.00033	浒苔香、海岸矶香
含氮化合物			
氨	NH_3	110	刺激臭、腥臭
二甲胺	$(CH_3)_2NH$	30	腥臭
三甲胺	$(CH_3)_3N$	0.6	腥臭
有机酸			
甲酸	$HCOOH$	1000	刺激臭
乙酸	CH_3COOH	34.2	刺激臭
丙酸	CH_3CH_2COOH	32.8	刺激臭
丁酸	$CH_3(CH_2)_2COOH$	3	酸败臭
醛类			
丙醛	CH_3CH_2CHO	0.00095	刺激臭、氢化鱼油再生臭
丁醛	$CH_3(CH_2)_2CHO$	0.009	氢化鱼油再生臭
戊醛	$CH_3(CH_2)_3CHO$	0.012	青草臭、氢化鱼油再生臭
己醛	$CH_3(CH_2)_4CHO$	0.0045	氢化鱼油再生臭

2.4.1.　胺　类

胺类是构成鱼类等不新鲜气味或腐败臭的主要成分，最多的是氨、三甲胺、二甲胺。氨来源于鱼体死后初期一磷酸腺苷脱氨基生成肌苷酸的分解过程，以后再来自氨基酸以及鲨鱼等板鳃类肌肉中大量存在的脲在细菌作用下的分解产物。三甲胺来自海水鱼类氧化三甲胺［$(CH_3)_3NO$］的细菌分解，是形成海水鱼特有腐败臭的主要物质。而二甲胺则是海水鱼暗色肉中由氧化三甲胺在酶的作用下生成的。淡水鱼类肌肉中不存在氧化三甲胺，故无此二者的生成。

此外，甲胺、丙胺、异丙胺、丁胺等链状胺和哌啶、吡啶、吡嗪类、吲哚等环状胺类在各种鱼肉及其制品中均有检出。哌啶存在于鱼皮中，被认为是淡水鱼特有腥气的主要成分。吡嗪类是加热食品的重要香气成分。而吲哚则与腐败臭有关。

2.4.2.　酸　类

气味成分中的酸类主要是鱼类等在贮藏加工中产生的挥发性低级脂肪酸类。新鲜的鱼贝类含有一定量的甲酸、醋酸和微量的丙酸、丁酸、戊酸、己酸等，在鲜度下降时这些成分增加，同时还可检出异丁酸、异戊酸。沙丁鱼、狭鳕等干制品和一些鱼类的腌制品中都存在这些挥发性酸类，其中丁酸含量较高，被认为是异臭的主要成分。

2.4.3.　羰基化合物

在鲜度低下及烹饪加工处理的鱼类及其制品中有多种羰基化合物，发现最多的是 C_1～C_5 的醛类和丙酮。它们是不饱和脂肪酸的氧化分解和加热分解产物，其中包

括由美拉德反应生成的醛类。鱼肉中的不饱和脂肪酸与加热中生成的臭气有关，如沙丁鱼加热产生的不快臭，经过脱脂或加抗氧化剂处理即可得到抑制。鲐和沙丁鱼烧烤生成的羰基化合物中，除C_1～C_5的化合物外，还有C_6～C_9的醛和烯醛类化合物，对特有的烧烤臭的发生起重要作用。据认为鲹类等少脂鱼在冻藏中产生的所谓冷冻臭主要与顺-4-庚烯醛有关。

2.4.4. 含硫化合物

鲜度低下的鱼肉中检出的硫化物有硫化氢、甲硫醇(CH_3SH)、二甲（基）硫[$(CH_3)_2S$]、二乙（基）硫[$(CH_3CH_2)_2S$]等，据认为是含硫氨基酸的细菌分解产物，与臭气有很大关系。生成的硫化物的种类因细菌而异。二甲硫的另一种来源是存在于绿藻、红藻和海洋浮游植物中的二甲基-β-丙基噻亭（dimethyl-β-propiothetin，DMPT），在酶的作用下分解生成。已知DMPT生成的二甲硫是海边岩石产生的所谓矶香的原因物质。反应式如下：

$$(CH_3)_2S^+CH_2CH_2COOH \longrightarrow$$

二甲基-β-丙基噻亭

$$(CH_3)_2S+CH_2{=}CHCOOH+H^+$$

2.5. 鱼肉的呈味成分

鱼类等肌肉中能在舌部产生味觉的物质主要是肌肉组织中存在的水溶性低分子化合物，一定种类和数量的呈味物质组成一定种类鱼肉的特有风味。现知的主要呈味物质是肌肉中的游离氨基酸类、核苷酸类以及其他一些含氮物、有机酸和无机盐。

2.5.1. 氨基酸类

鱼类肌肉组织中与呈味作用有关的游离氨基酸，已知的有以下一些。

（1）谷氨酸 它的钠盐（MSG）呈鲜味，阈值≤0.03%，广泛分布于鱼类和各种水产品中，特别是藻类海带中含量多。它和鱼类死后肌肉中积蓄的肌苷酸共存时产生相乘作用，使鲜味增强。

（2）甘氨酸 具有爽快的甜味。鱼肉中有存在，含量最多的是虾、蟹、贝类，是后一类水产品的主要呈味成分。

（3）脯氨酸 是带有苦味的甜味氨基酸，阈值为0.3%。富含脯氨酸的鱼贝类呈甜味，但也有在雪蟹中含量高但无甜味的报道。

（4）丙氨酸 是呈略苦味的甜味氨基酸。在无脊椎动物中含量较高，被认为是雪蟹、扇贝等的主要呈味物质。

（5）组氨酸 大量存在于鲐、沙丁鱼等中上层鱼肌肉中，是否有呈味作用尚无定论，但认为有使鱼肉整体味道变浓的增味作用。

（6）精氨酸 呈苦味。大量存在于无脊椎动物虾、蟹、贝类中，对整体味道有增强作用。

（7）蛋氨酸 有苦味，为海胆特有风味的特性成分。

2.5.2. 核苷酸类

主要是肌苷酸（次黄嘌呤核苷酸，IMP）、鸟苷酸（GMP）和一磷酸腺苷（AMP），为呈鲜味的重要成分。前二者的阈值分别为0.025%和0.0125%。对谷氨酸钠的呈味有相乘作用。在谷氨酸钠溶液中加入少量的IMP或GMP，即可以使谷氨酸钠溶液的鲜味成倍增加，即使含量在阈值以下也能产生鲜味。AMP本身无鲜味，但与谷氨酸钠共存时仍有增味作用。AMP和TMP是鱼类和虾、蟹等死后肌肉中ATP分解过程中的中间产物，两者在这一过程中的积蓄和消失直接与它的鲜度和风味有关，但贝类和乌贼等在ATP分解过程中只有AMP而无IMP的生成，如图1所示。图2是与呈味有关的几种核苷酸的分子结构图，其中6位的羟基和5′位的磷酸酯基的存在是呈味的必要条件。IMP、GMP、XMP（黄嘌呤）符合这种条件，有鲜味；但AMP无羟基，故无味。

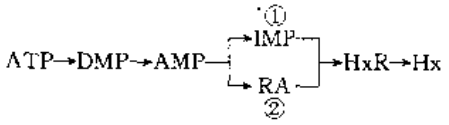


图1 ATP在鱼体和无脊椎动物体内的分解途径
鱼类的分解途径为①，贝类的分解途径为②，
虾、蟹类则同时存在①和②两种途径
RA—腺苷；HxR—次黄嘌呤核苷；Hx—次黄嘌呤

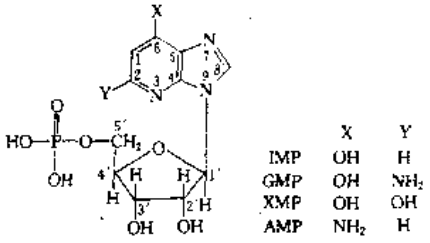


图2 呈味核苷酸的分子结构

2.5.3. 其他呈味成分

鱼类和无脊椎动物肌肉提取物中的呈味成分，除氨基酸和核苷酸之外，还有一些含氮物如次黄嘌呤、甘氨酸甜菜碱、氧化三甲胺，以及琥珀酸等有机酸类和Na^+、K^+、Cl^-、PO_4^{3-}等无机盐离子等。

2.5.4. 味的构成

在对鱼贝类肌肉提取液进行所含成分全面分析的基

础上，按照一定种类的分析结果配制成与之相同的人工合成液，再结合感官评味，逐一检定除去其中每一成分后对味道的影响，从而确定其有效成分的种类和数量，最后达到搞清全部有效呈味成分的种类数量组成，也就是鱼贝类味的构成。这种逐一除去提取液中每一成分来确认有效成分的方法、称为删减法（或减缺法，ommission test）。这是一种比较繁难的方法。表8是几种贝类和蟹经过这种研究所确定的有效呈味成分组成。从中可见，在这几种贝类和蟹中，除谷氨酸和甘氨酸外，其他有效成分是不尽相同的，当然所有有效成分的种类和数量也不全相同。可以认为，各种鱼类和水产品所具有的不同味道特点是由这些呈味成分的种类和数量上的不同组成所决定的。

表8　几种水产无脊椎动物有效呈味成分组成，mg/100g

呈味成分	盘鲍	虾夷扇贝	菲律宾蛤仔	珠雪蟹	马粪海胆
牛磺酸	946	784	555*	243	105
甘氨酸	174*	1925*	180*	623*	842*
丙氨酸	98	256*	74	187*	261*
谷氨酸	109*	140*	90*	19*	103*
缬氨酸	37	8	4	30	154*
蛋氨酸	13	3	3	19	47*
精氨酸	299	323*	53*	579*	316
AMP	90*	172*	28*	32*	10
IMP	—	—	—	5	2*
GMP	—	—	—	4*	2
甜菜碱	975*	339	42	375*	7
琥珀酸	—	10	65*	9	1.2
Na^+		73*	244*	191*	
K^+		218*	273*	197*	
Cl^-		95*	322*	336*	
PO_4^{3-}		213	74	217*	

注：数字后打“*”的为有效呈味成分；“—”为无检出，空白为未测。

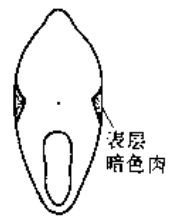
2.6.　鱼类的色素

鱼类的色素是存在于鱼类等体组织中的天然呈色物质的总称，它的存在、分布及其在贮藏加工中的变化直接关系到水产制品的外观和商品质量。主要种类及其分布特点如下。

2.6.1.　肌红蛋白

肌红蛋白（myoglobin，Mb）是普遍存在于鱼类和一切脊椎动物肌肉中以血红蛋白为辅基的色素蛋白，它具有在动物呼吸过程中结合、贮藏和传递O_2的能力。它在鱼类的白色肉（即普通肉）和暗色肉中的含量有很大差别，是形成普通肉与暗色肉以及所谓白色肉鱼类和红色肉鱼类颜色差异的原因。暗色肉（dark meat）是鱼类所特有的一种肌肉组织，它在鱼体内分布的部位和数量见表9。分布在鱼体两旁侧线下的为表层暗色肉，在脊骨周围的称深层暗色肉。暗色肉含有大量的肌红蛋白和少量的血红蛋白（Hb），呈暗红色，有时也称红色肉（red meat）。运动性强的洄游性鱼类肌肉组织中暗色肉含量比例高，因此称为红色肉鱼类；运动性弱的底层鱼类肌肉组织中暗色肉含量比例低，而白色的普通肉含量比例高，因此称为白色肉鱼类。两者的肌红蛋白含量见表10。

表9　鱼类肌肉中暗色肉的分布和数量

鱼种	白色肉鱼类		沿岸红色肉鱼类		远洋红色肉鱼类	
	黑鲷	黄盖鲽	鲭(鲐)	远东拟沙丁鱼	鲣	金枪鱼
含量%	4	5	15	24	16(13)	
分布						

注：（ ）内数字为深层暗色肉。

表10　鱼类暗色肉与普通肉中肌红蛋白与血红蛋白含量

鱼种	普通肉		暗色肉	
	Mb+Hb，mg/100g	Mb，%	Mb+Hb，mg/100g	Mb，%
鲣	53	78	360	80
真鲷	6	90	520	95
鲐	10～14	67	890～980	84
鲣	139～173	62～97	1700～2060*	95
金枪鱼	490～590	100	3580～5090*	82～93

注：Mb—肌红蛋白；Hb—血红蛋白；*为深层暗色肉测定值。

鱼类在加工贮藏中，肌红蛋白的血色素分子中的亚铁被氧化成高铁，颜色也由暗红色转变为褐色，会严重影响红色肉鱼类制品的外观品质和商品价值。

2.6.2.　血蓝蛋白

血蓝蛋白（hemocyanin）是存在于某些水产无脊椎动物体液中具有与O_2结合能力的色素蛋白，存在于节足动物的虾、蟹、鲎类，腹足动物的螺类，头足动物的乌贼、章鱼中，但不存在于贝类中。它直接溶解于这些动物的血

淋巴中，占血淋巴总蛋白质的80%～95%，其浓度因动物种类而异，约9～90000mg/L，相差很大。分子量400000～900000，节足动物的分子量小，约为软体动物的1/10。分子中含有铜，节足动物0.17%，软体动物0.25%。和血红蛋白一样，具有呼吸过程中运送和传递O_2的能力，与O_2结合时呈蓝色，放出O_2后呈无色。捕捞后缺氧状态的乌贼、虾、蟹体液呈无色，死后逐渐吸收空气中的O_2而呈蓝色。

2.6.3. 类胡萝卜素

类胡萝卜素（carotenoid）是广泛存在于动植物体内的呈黄色以至红色的脂溶性色素，同样也广泛存在于鱼类和各种水产动植物体内。它是由4个异戊二烯分子连接成的烯烃链，并在两端各有一个紫罗（兰）酮或紫罗酮环氧化衍生物所形成的化合物系列。由紫到红的色调深浅与紫罗兰环氧化的程度有关。与蛋白质结合形成的色素蛋白呈紫蓝色。在鱼类体表与棕榈酸或油酸结合存在，在卵内则为游离型色素。化学结构上可分为烯烃型的胡萝卜素类（carotenes）与含有氧原子的叶黄素类（xanthophylls）两大群化合物。分布在鱼体和其他水产动物体内的两类化合物的主要种类及其分布概况见表11，它们的分子结构见图3。其中分布最广的是虾青素（astaxanthin）、叶黄素（lutein）和玉米黄素（zeaxanthin）。

表11 类胡萝卜素在鱼类等水产动物体内的分布

种 类	主要分布
胡萝卜素类(carotenes)	
β-胡萝卜素(β-carotene)	广泛分布于鱼类等体组织（主要是皮、肝脏）
叶黄素类(xanthophylls)	
海胆黄酮(echinenone)	海胆类的生殖腺
β-隐黄质(cryphoxanthin)	淡水鱼体表
斑螯黄质(canthaxanthin)	甲壳类的甲壳和卵
金枪鱼黄质(tunaxanthin)	金枪鱼、鲔等洄游性鱼类体表
虾青素(astaxanthin)	甲壳类的甲壳、卵和大麻哈鱼（大马哈鱼）肌肉、卵红色鱼类体表和海鱼卵
4-酮基玉米黄质(4-ketozeaxanthin)	海鱼和甲壳类的卵
叶黄素(lutein)	广泛分布于鱼类体表和底层鱼卵
玉米黄质(zeaxanthin)	广泛分布于鱼类和甲壳类体表和卵
海鞘黄质(cynthiaxanthin)	海鞘类肌肉和鱼类体表
水虱黄质(idoxanthin)	红色鱼类体表和海鱼的卵

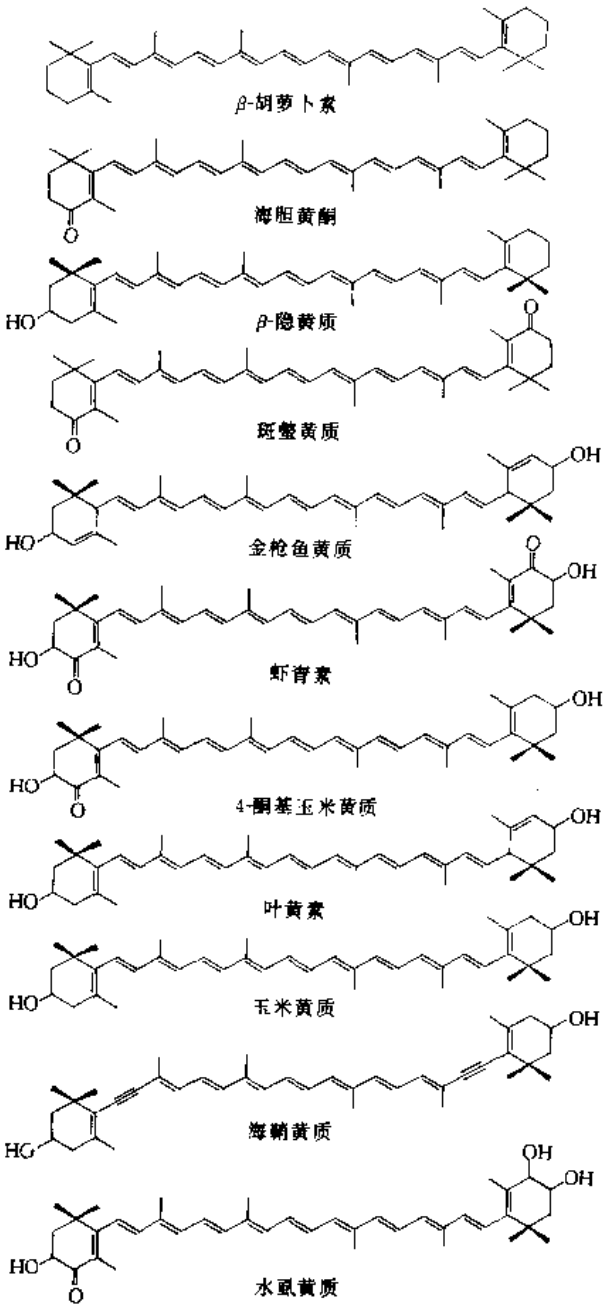


图3 主要类胡萝卜素的化学结构

类胡萝卜素具有种种生理活性和机能，包括作为光过滤物质与黑色素形成保护色、作为维生素A的前体以及对组织中活性氧和游离基的捕捉与除去，对肿瘤细胞增殖的抑制等。

分布在鱼类和虾蟹等体表、肌肉和卵巢等处的类胡萝卜素，对其作为食品赋与了美好的色感。鱼虾类的类胡萝卜素均来自饲料，在养殖虹鳟、真鲷等的饲料中可加入虾青素、玉米黄等以改善其体表或肌肉的颜色。此外，类胡萝卜素还可作为抗氧化剂用于食品以至化妆品。

2.6.4. 其他色素

存在于鱼类等体内的其他色素，尚有属于胆色素的

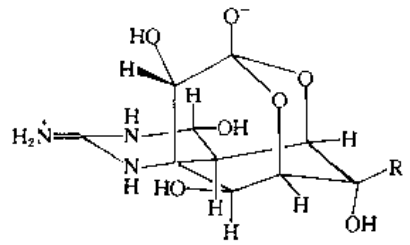
胆绿素(biliverdin)存在于肌肉呈蓝色的鱼类和呈绿色的螺类体内。自然界分布极广的黑色素（melanin）也广泛分布于鱼类的皮层、腹膜。和黑色素类似的眼色素(ommochrome)则存在于软体动物的乌贼、章鱼和甲壳类的体表和眼部，呈黄褐色以至土黄色。本身不呈色的鸟嘌呤（guanine）和尿酸等大量沉积于带鱼、河鳗等皮细胞内，能吸收紫外线而使鱼体呈银白色。

2.7. 鱼贝类的毒素

鱼贝类的毒素是存在于鱼贝类等水产动植物体内的天然有毒物质的总称，亦称鱼贝毒或海洋毒物，包括通过作为食物引起中毒的自然毒素和通过刺咬引起中毒的刺咬毒素。引起食物中毒的重要物质有河豚毒、雪卡毒、麻痹性贝毒和腹泻性贝毒等。另见食品毒素。

2.7.1. 河豚毒素

河豚毒素（tetrodotoxin，TTX）是存在于河豚鱼体内的剧毒物质。它的化学结构已查明，为一种碱类物质，并有数种取代基不同的物质而毒性较弱，见图4。河豚毒素是一种毒性极强的神经麻痹性毒素，其LD_{50}为8.7μg/kg（小白鼠体重），相当于NaCN的1000倍。中毒症状是开始时唇和舌端感觉麻木，接着传到指尖，往往伴有腹痛、头痛、步履蹒跚，不久即躺倒，知觉麻木，呼吸困难，血压下降，神志昏迷，以至死亡。致死时间多在4～6h。河豚毒素存在于河豚类的肝脏、卵巢、皮肤，除个别品种外肌肉基本无毒，毒性的有无、强弱因鱼种和体组织部位而异。河豚毒素除河豚之外，其最初来源是某些海洋细菌。中国的有毒河豚鱼类有7个科40余种。提纯河豚毒素是神经生理研究不可缺少的试剂。



	R
河豚毒素	CH_2OH
6-表河豚毒素	OH
11-去氧河豚毒素	CH_3
11-降河豚毒素-6(*R*)-醇	OH
11-降河豚毒素-6(*S*)-醇	H
11-氧代河豚毒素	CHO

图4　河豚毒素的分子结构

2.7.2. 雪卡毒

雪卡毒（ciguatera，亦译西加毒）是存在于热带、亚热带珊瑚礁水域某些鱼类体内的有毒物质的总称，已知的有雪卡毒素（ciguatoxin，CTX）、马依脱毒素（maitotoxin，MTX）、鹦嘴鱼毒素（scaritoxin）以及其他一些未查明的毒素，三者都是复杂的多醚结构化合物。单离结晶的毒力，CTX的LD_{50}为0.45μg/kg，MTX的MLD（半均致死剂量）为0.17μg/kg，分别为河豚毒素的20倍和50倍。CTX和它的前体甘比亚藻毒素(gumbiertoxin，GBTX）的分子结构见图5。

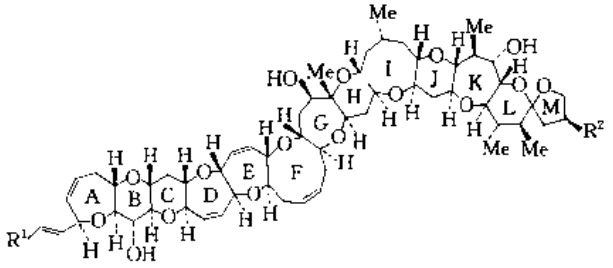


图5　雪卡毒素的化学结构

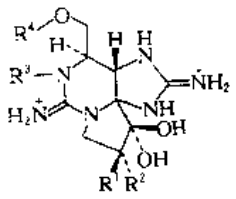
雪卡毒（亦译西加毒）来源于珊瑚礁地带的有毒藻类，经食物链进入鱼体，被毒化的鱼类达400种以上。发生中毒的地区包括从加勒比海、太平洋到印度洋的南北回归线地带。中毒症状复杂，有腹泻、呕吐、手足麻痹、头和关节疼痛、疲劳感等，典型症状是冷热感异常，接触热的东西感到冷，手放到水中有剧痛和触电感(称为干冰感，dry ice sensation)。发病频率高，死亡率低，但恢复期长。

2.7.3. 麻痹性贝毒

麻痹性贝毒（paralytic shellfish poison，PSP）是食用贝类造成神经麻痹性中毒的物质。最早由北美的和中石房蛤（*Saxidomus giganteus*）中分离出，命名为石房蛤毒素（saxitoxin，STX）。随后又从造成贝类污染的有毒藻类膝沟藻（*Gonyaulax*）和原膝沟藻（*Protogonyaulax*）中分离出化学结构与STX基本相同的膝沟藻毒素（gonyautoxin，GTX）和原膝沟藻毒素(protogonyautoxin，PX)，并发现其多数取代基所形成的毒素群$GTX_{1\sim6}$和$PX_{1\sim4}$，包括STX的衍生物在内达14种之多(见图6)。它们的毒性强弱因代取基的种类而异，STX和GTX、GTX_3最强，有硫代甲氨酰基的最弱，仅为前者的1/10～1/100。麻痹性贝毒的毒性和中毒症状与河豚毒素类似。中毒后大多在12h内死亡，超过这一时限的会好转恢复。引起中毒的贝类有贻贝、扇贝、蛤蜊、牡蛎等，毒素来源于膝沟藻、原膝沟藻(现改名为亚历山大藻属，*Alexandrium*）等有毒藻类对贝类的污染。

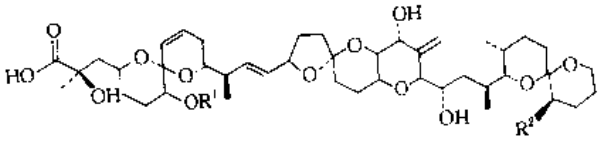
2.7.4. 腹泻性贝毒

腹泻性贝毒（diarhetic shellfish poison，DSP）是食

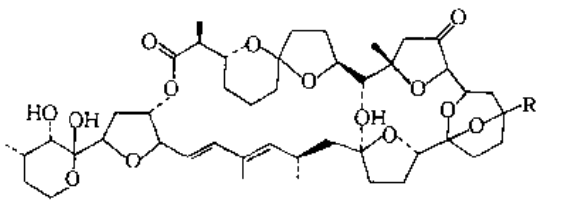


	R^1	R^2	R^3	R^4	比毒性 MU/mg
saxitoxin 群					
STX	H	H	H	$CONH_2$	5500
neo-STX	H	H	OH	$CONH_2$	3900
gonyautoxin 群					
GTX_1	H	OSO_3^-	OH	$CONH_2$	5000
GTX_2	H	OSO_3^-	H	$CONH_2$	4200
GTX_3	OSO_3^-	H	H	$CONH_2$	5600
GTX_4	OSO_3^-	H	OH	$CONH_2$	1600
低毒性 gonyautoxin 群					
$GTX_5(B_1)$	H	H	H	$CONHSO_3^-$	280
$GTX_6(B_2)$	H	H	OH	$CONHSO_3^-$	200
$PX_1(C_1,GTX_5)$	H	OSO_3^-	H	$CONHSO_3^-$	30～40
$PX_2(C_2)$	OSO_3^-	H	H	$CONHSO_3^-$	300～600
$PX_3(C_3)$	H	OSO_3^-	OH	$CONHSO_3^-$	
$PX_4(C_4)$	OSO_3^-	H	OH	$CONHSO_3^-$	
decarbamoyl 群					
decarbamoyl STX	H	H	H	H	4200
decarbamoyl neo-STX	H	H	OH	H	

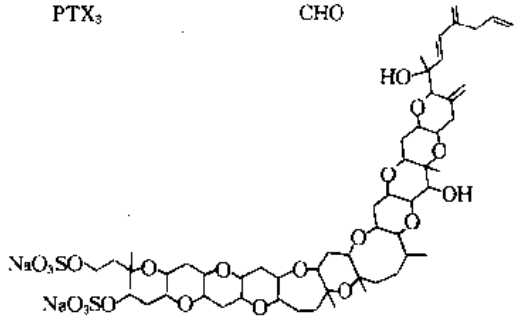
图 6 麻痹性贝毒群的分子结构与比毒性



	R^1	R^2
奥卡达酸	H	H
DTX_1	H	CH_3
DTX_2	palmiloyl	CH_3
DTX_3	acyl	CH_3



	R
PTX_1	CH_2OH
PTX_2	CH_3
PTX_3	CHO



YTX

图 7 腹泻性贝毒群的化学结构

月贝类引起腹泻性中毒的物质。这类物质引起的中毒症状为严重的腹泻，并伴有呕吐、恶心、腹痛。中毒原因是贻贝、扇贝、蛤蜊等双壳贝类摄食有毒藻类的倒卵形鳍藻(*Dinophysis fortii*)、渐尖鳍藻(*D. acuminato*)、泥原甲藻(*Prorocentrum lima*)等被污染所造成。从这些藻类和贝类分离出来的毒素见图 7，有鳍藻毒素(dinophysistoxin)的DTX_1、DTX_2、DTX_3和扇贝毒素(pectenotoxin)的PTX_1、PTX_2、PTX_3，以及夷盘扇贝毒素(yessotoxin)的YTX。此外，奥卡达酸(okadaic acid)是早期从泥原甲藻分离出的与鳍藻毒素同类的物质，

2.7.5. 其他鱼贝毒

鱼贝类引起食物中毒的物质中，尚有如鱼卵中毒引起腹泻的线鳚卵毒素，属于雪卡毒一类的沙海葵毒素，存

在于日本东风螺中引起瞳孔放大和呕吐下泻的新骏河湾螺毒素，存在于鲍中肠腺引起过敏的嗜焦素等。

3. 水产制品

水产制品是以鱼类和其他水产动植物为原料、采用各种物理、化学、微生物、酶和机械方法等所制成的产品。主要有加工食品和饲料、化工及医药制品等。

3.1. 水产加工食品

水产加工食品是以鱼类等水产品为原料进行适当加工制成的食品。按不同的加工方法或制品的一定性质，主要分为腌制品、干制品、熏制品、罐头食品、冷冻食品、鱼糜制品、发酵制品和调味制品等。腌、干、熏制品是以保藏为主要目的的传统加工制品，但逐渐为冷冻品、罐头食品等各种新型制品所代替，而整个水产加工制品正向着多品种、高质量、营养美味和贮运食用方便的方向发展。

3.1.1. 水产腌制品

水产腌制品是使用食盐或食盐与其他材料进行盐渍制得的水产制品。腌制的目的是利用食盐对鱼体的腌渍和脱水作用降低制品水分活度，以抑制微生物造成的腐败变质。但也有在盐渍中加入其他材料以增加制品保藏性或风味为目的的加工制品，主要有咸鱼制品、糟制品、醋渍品、发酵制品等。

（1）咸鱼制品　是使用食盐盐渍腌制的鱼类制品。根据保藏需要，有重腌与轻腌制品之分。前者腌制的用盐量一般在25%～30%（对原料鱼重）或者更多，制品保藏期较长，但味过咸，影响质量。轻腌品用盐量在20%以下，一般需要低温贮藏，味淡，有咸鱼香味。主要咸鱼制品有咸大麻哈鱼（大马哈鱼）、咸鲐鱼、咸鳓鱼、咸鲱鱼、咸鳕鱼等。

（2）糟制品　是鱼类经过盐渍后进行适当干燥，再用酒酿、酒糟或酒进行腌制的产品，具有糟制品的特有风味。有糟制草鱼、鲤鱼、鲳鱼、鳓鱼等。

（3）醋渍品和香料渍制品　是北欧等地以鲱、黍鲱等为原料的制品。前者是用盐和醋酸进行腌制的产品。后者是用盐、糖和胡椒、肉豆蔻等多种香料腌渍制成的产品。

（4）发酵腌制品　是在盐渍腌制过程中利用鱼虾等体组织酶和嗜盐微生物对蛋白质分解生成氨基酸的发酵作用制成的产品。有中国的酶香黄鱼、酶香鳓鱼（曹白鲞）、虾酱，日本的“盐辛”（用鱼类、乌贼等的肉及其内脏腌渍发酵制品）等。前述的糟制品、醋渍制品、香料渍制品等也属于发酵制品。

（5）腌制海蜇　是以海蜇（水母的一种）为原料采用食盐和明矾为脱水剂经反复腌渍脱水后制成的产品，用海蜇伞部制成的称为海蜇皮，用海蜇口腕部制成的称为海蜇头。具有特有的口感和风味，为中国特有的名产。

3.1.2. 水产干制品

水产干制品是水产原料直接或经过盐渍、预煮、冻结等预处理后在天然或人工条件下使水分蒸发干燥制成的产品，是一种有效地减少制品水分和降低水分活度的耐保藏食品。干燥方法有天然日（晒）干、风（荫）干或人工热风干燥、冷冻干燥等。根据预处理的方法不同，主要有淡干品、煮干品、腌（盐）干品等不同种类的制品。

（1）淡干品　是用新鲜水产原料直接干燥脱水制成的产品，也称为生干品。多以肉质薄易于干燥的小型鱼、虾、贝、藻或经过适当剖割处理的鱼类、乌贼等为原料。主要制品有银鱼干、虾干、紫菜、海带、鱿鱼干、墨鱼干、鳗鲡等。淡干品的特点是保存了鱼虾类肌肉和藻类等原有的呈味成分，是一种风味品质良好的制品。

（2）煮干品　是原料经过预煮后干燥制成的产品，也称为熟干品。预煮的作用是使肌肉组织和蛋白质凝固收缩脱水和破坏体组织酶类的活性，多用于水分含量高、酶活性强、在干燥贮藏过程中易于变质的小型鱼、虾、贝类等原料的加工。主要制品有海鳗、虾皮、虾米、牡蛎（蚝）干、干鲍、干贝、海参等，多为中国传统的名贵海珍品。

（3）腌干品　是先经过盐渍脱水后再行干燥的制品，也称为盐干品。多用于产量多而又不易于干燥的大中型鱼类原料的加工。为了避免干燥过程中的腐败变质，干燥前先行盐渍脱去部分水分。制品主要有大麻哈鱼（大马哈鱼）、鳕、鲐、鲹、沙丁鱼等的腌干品。

以上各种干制品的水分含量，淡干、煮干品约在10%～20%，腌干品30%～50%。保存期的长短因制品种类以及水分、脂肪含量和包装贮藏条件而异，大体煮干品最长，淡干品次之，腌干品最短。脂肪含量少、包装良好的煮干品可贮藏1年或更长时间。腌干品为3～5个月。

3.1.3. 水产熏制品

水产熏制品是利用木材燃烧不完全条件下产生的烟进行熏制的水产制品。一般先将原料进行适当剖割、盐渍、干燥处理后再进行烟熏，使熏烟中含有的木焦油成分沉积和渗入鱼体，从而使制品获得熏制品特有的色泽和香味。有冷熏制品和热熏制品两类。前者也称为熏干品，烟熏温度低、时间长，制品水分含量低，具有与干制品相同的保藏期。热熏品烟熏温度高、时间短，制品水分含量高，是一种以增加制品风味色泽为主的非保存性食品，需低温保藏或制成罐头食品。主要制品有大麻哈鱼（大马哈鱼）、鲱、鳕、海鳗、鱿鱼、贝类等熏制品及一些熏制品的油浸罐头食品。熏烟的成分有各种有机酸、醇、醛和酚

类化合物，具有一定的杀菌、防止脂肪氧化和赋予制品特殊香味色泽的作用。

3.1.4. 水产罐头食品

水产罐头食品是采用各种密封容器进行排气和加热杀菌制成的水产制品。水产罐头食品在现代水产加工工业中占有重要地位，90年代用于罐头加工的水产品原料约占世界总产量的1/10(约10Mt)，大体与前述腌干、熏制品的原料数量相等（见表2）。加工工艺与畜、禽肉类罐头基本相同。制品有清蒸（原汁）、红烧、茄汁、油浸等不同种类。

金枪鱼、鲣、大麻哈鱼（大马哈鱼）主要以清蒸、油浸制品为主，鲐鱼、沙丁鱼等主要以油浸、茄汁制品为主，虾、蟹以清蒸制品为主，贝类以清蒸、油浸制品为主。这些都是世界市场的主要水产罐头制品。

中国水产罐头制品因原料种类数量限制，生产的品种数量不多。主要有油炸凤尾鱼、茄汁鲐鱼、油浸熏鳗、油浸豆豉鲮鱼等传统出口产品，以及主要作内销的各种海水和淡水鱼的油炸、红烧类产品。

3.1.5. 鱼糜制品

鱼糜制品是用碎鱼肉经过加盐研磨和成型加热制成的一类制品，包括鱼糕、鱼卷、鱼圆（丸）、鱼香肠以及鱼糜制成的模拟虾肉、蟹肉等制品。鱼糜是指碎肉及其研磨后的肉糊，日本用大量狭鳕等制成冻藏的鱼糜，称为冻鱼糜，可直接用于以上制品的加工生产。一般原料以脂肪少、制成产品弹性好的白色肉鱼类为主。鱼糜制品特点是可以利用一些商品价值和食用价值较低的鱼类为原料，经过采肉、研碎后加工成各种调味和外形不同的多种制品。鱼糜制品在日本由一种传统产品发展成为大规模新型工业生产制品，受到了全世界的注意。关键工艺是向碎鱼肉中加入约2.5%的食盐进行研磨（亦称擂溃），使肌肉纤维破碎，肌球蛋白溶出形成凝胶，然后在加热过程中凝固定形，形成具有良好弹性和口感好的制品。中国传统食品中的鱼圆即属于这类产品，现连同鱼香肠、鱼糕、模拟虾肉等共同形成了工业化的机械化生产。

3.1.6. 水产冷冻食品

水产冷冻食品是以水产品为原料加工制成的冷冻食品。所谓冷冻食品，是以新鲜农、畜、水产品为原料，经过一定的预处理或加工，并包装和冻结后，在－18℃温度下进行贮藏流通的食品。它包括生、熟两类制品，如鱼片、鱼段、虾仁之类的鲜小包装食品，以及鱼圆、鱼糕、油炸鱼排、烤鳗等各种蒸煮、油炸、烧烤食品。它的主要特点是采购食用方便，广大的家庭、食堂不需花费日常大量的繁杂炊事劳动即可获得各种新鲜鱼虾贝类烹饪食品的原料或菜肴。这是50年代以来在食品包装技术的迅速发展和冷冻冷藏条件日益完善的条件下发展起来的一种新型加工食品，在生活、工作以及家庭劳力日趋紧张的现代城市消费者和家庭主妇之间具有广阔的市场和发展前景。

3.1.7. 水产调味料

水产调味料是利用鱼贝类等肌肉提取物或蛋白质水解物制成的调味料。前者是鱼贝类煮干品或罐头食品等加工时产生的预煮汁经过浓缩制成的产品，含有鱼贝类肌肉提取物中各种呈味成分。后者是用小杂鱼虾等进行盐渍发酵或者酶法水解、加酸水解制成的氨基酸调味液。常见产品有蚝（牡蛎）油、蛏油、鱼酱油和用于方便面等制品的调味料。

3.2. 水产饲料

水产饲料是以鱼类或鱼类加工废弃物制成的动物饲料，主要是饲料鱼粉，此外也有浓鱼汁、鱼贮饲料等制品，是一种营养价值极高的蛋白质饲料。

3.2.1. 鱼 粉

鱼粉是以低值鱼或加工废弃物为原料经过蒸煮、压榨、干燥、粉碎制成的动物饲料。原料主要是鲱、沙丁鱼、毛鳞鱼、胡瓜鱼等产量大、食用价值低的鱼类，其次是回收的各种食品加工废弃物。加工方法有干压法和湿压法两种。前者是将原料蒸煮干燥后再压榨（或萃取）油脂，多用于少脂鱼类原料，设备较简单，生产规模小。湿压法是将原料蒸煮后压榨排水分脂，再行干燥、粉碎，用于多脂鱼类原料的大规模生产。鱼粉生产的副产品为鱼油。鱼粉蛋白质含量约60%～75%，脂肪5%～12%，水分6%～10%，并含有各种脂溶性和水溶性维生素，是畜、禽和鱼类等养殖的重要饲料，世界年产量在6Mt以上。

3.2.2. 浓 鱼 汁

浓鱼汁是鱼粉生产中的压榨液分离除去油脂后浓缩制成的动物饲料。水分约45%，粗蛋白质40%，含有鱼体肌肉、内脏各种水溶性含氮物、维生素、矿物质，是一种良好的动物饲料。此外也有利用鱼类加工废弃物、内脏等经自溶或微生物作用使蛋白质分解制成的浓缩物，以及鱼贮饲料浓缩物，均称为浓鱼汁。

3.2.3. 鱼贮饲料

鱼贮饲料是鱼体或加工废弃物加酸或发酵贮藏使之液化后制成的动物饲料，亦称液体鱼蛋白或液化饲料。加酸法是使用硫酸或甲酸、丙酸等将pH值降到4以下进行贮藏液化，发酵法是加少量淀粉类饲料使之发酵生成乳酸的条件下进行液化。生产工艺、设备简单，适于缺乏鱼粉加工设备地区处理低值鱼或加工废弃物饲料加工。成熟的鱼贮饲料含粗蛋白质约14%，是含有蛋白质水解

物和各种维生素、矿物质的良好饲料。

3.3. 水产化工制品

水产化工制品是从鱼类等水产动植体提取和制造的化工产品或原材料。

3.3.1. 鱼　油

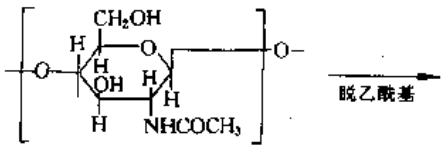
鱼油是以鱼类体组织或肝脏等为原料制取的油类，有体油与肝油之分，广义的也包括鲸、海豚等海兽油。体油主要是鱼粉生产的联产物。鱼油不同于陆产动植物油脂的特点是不饱和脂肪酸含量多，熔点低，碘价高，容易氧化产生臭气和有毒成分，加氢后的硬化油可作人造奶油、肥皂原料，与硫酸作用生成的磺化油是鞣制皮革的重要化工材料。鱼肝油是鱼或鲸类肝脏采用蒸汽加热或加碱调节 pH 值至 8.9 后通入蒸汽使油脂熔出制得，其中维生素 A 含量高的供作药用鱼肝油制剂生产原料。EPA 和 DHA 含量高的肝油或体油均可用于防治高血脂症或增加智力类保健药物的生产。此外，自抹香鲸制取的鲸蜡是制取高级醇（主要是十六碳醇，又名鲸醇）用于合成洗涤剂或界面活性剂的工业原料。

3.3.2. 鱼　胶

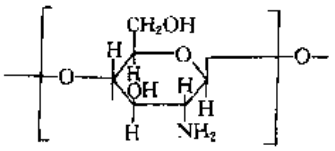
鱼胶是用鱼类的鳔、鳞、皮等为原料制取的鳔胶、粗胶或明胶。鳔胶是用大黄鱼、海鳗、鲟等的鳔直接干燥制得的工业用胶或食用胶（称为鱼肚）。用鱼鳞经酸、碱处理后加热提取的明胶，具有一般动物明胶的相同用途。鱼皮等制取的为粗胶，为一般工业用胶。

3.3.3. 甲壳质与壳多糖

甲壳质（chitin）是由乙酰氨基葡萄糖聚合形成的多聚糖，又名甲壳素或几丁质，是构成甲壳类动物甲壳组织的主要成分。虾、蟹等甲壳中含量约 15%～20%。以虾、蟹壳为原料，先用碱、酸和氧化剂处理除去脂类、蛋白质和色素，即可得无色的纯甲壳质，再用浓碱加热处理脱去乙酰基即得可溶性壳多糖（chitosan）。壳多糖及其衍生物广泛用作食品工业的絮凝剂、增稠剂、乳化剂、水质净化剂，或作为医药工业原料。



甲壳质



壳多糖

3.3.4. 海藻工业制品

海藻工业制品是以海藻为原料制取的化工、医药产品，主要有琼胶、卡拉胶、褐藻胶、甘露醇和碘、氯化钾等。在中国，随着海带、紫菜等食用及工业用藻类养殖的发展，已形成从事这类制品生产的完整工业体系。

（1）琼胶（agar）　以红藻类的石花菜、江蓠、末期紫菜等为原料提制的胶质物称为琼胶，亦名琼脂、冻粉、洋菜，主要由琼胶糖和琼胶酯所组成。琼胶糖（又名琼脂糖，agarose）是由 D-半乳糖和 3,6-内醚-L-半乳糖为基本单位的二糖形成的中性多糖（图 8）。琼胶酯（agaropectin）是分子中含硫酸、糖醛酸　丙酮酸取代基的极性半乳聚糖。琼胶的制取方法是，将原料藻经过漂白、加碱处理后加酸提取，凝固成形，冻结（或压榨）脱水，干燥制得产品。琼胶为中性亲水胶体，易溶于水，冷后形成具有韧性、弹性、透明和热可逆性的凝胶，其 1.5%的溶液冷却至 32～39℃形成的凝胶要再加热到 85℃以上才熔化。广泛用于食品工业软糖等的生产和微生物培养基制作等。由琼胶制成的琼胶（脂）糖是凝胶过滤色谱分析的重要试剂。

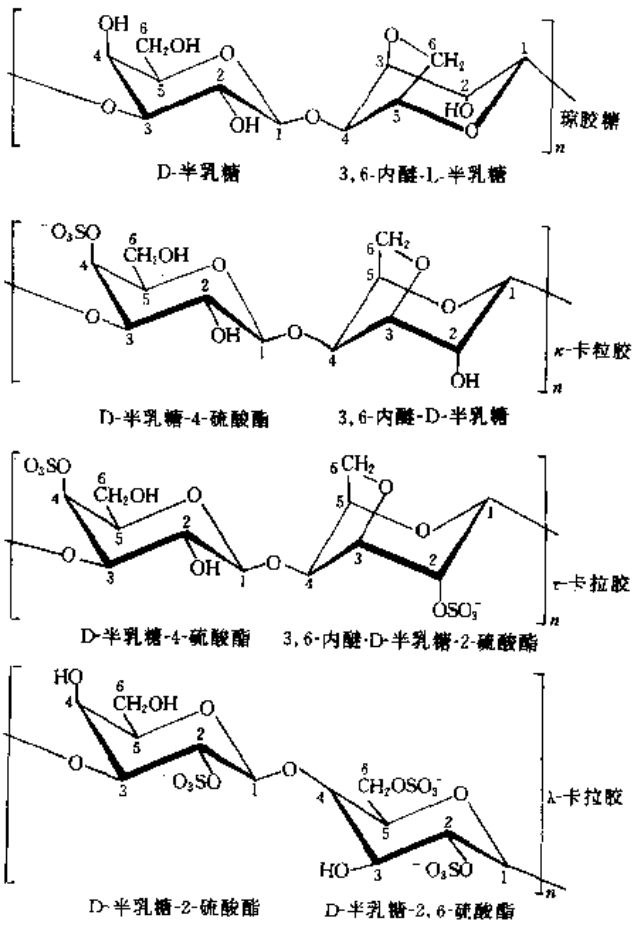
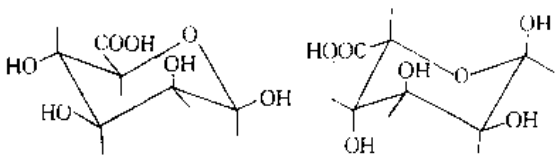


图 8　琼胶糖和卡拉胶分子的基本结构



β-D-甘露糖醛酸

……M—M—M—M—M—M—M—M—…… α-L-古罗糖醛酸

……G—G—G—G—G—G—G—…

多甘露糖醛酸区段 多古罗糖醛酸区段

……M—G—M—G—M—G—M—G—…

交替组合区段

图 9 褐藻胶中甘露糖醛酸与古罗糖醛酸分子结合的区段

(2) 卡拉胶 (carrageenin) 卡拉胶是以角叉菜、麒麟菜、沙菜等红藻为原料提制的胶质物，又名角叉菜胶，是由 1,3-联-β-D 半乳糖和 1,4-联-α-D-半乳糖作为基本骨架单位形成的多糖。根据半乳糖分子上存在的硫酸取代基的位置和数量以及 3,6-内醚环的有无，形成 κ-、τ-和 λ- 3 种不同的卡拉胶 (图 8)。制取方法是，将原料藻经过漂白、加碱加热提取，浓缩凝固，压榨脱水，干燥制成。制品为水溶性胶体，加热至 70℃溶解，在 K^+ 或 Ca^{2+} 离子存在下生成热可逆性凝胶，在低浓度溶液中与蛋白质生成稳定的胶体溶液。作为增稠剂、凝固剂、稳定剂等广泛用于食品工业。用于牙膏、化妆品、洗发香波等可增加润滑性和柔软性。

(3) 褐藻胶、甘露醇和碘 是以褐藻类的海带等为原料进行综合利用制取的联产物，主要产品是褐藻胶 (algin) 和碘，甘露醇 (mannitol) 和氯化钾为副产品。中国自 60 年代工业化生产获得成功，并不断改进生产技术和扩大产品利用途径。

① 褐藻胶 是褐藻酸和褐藻酸盐类制品的总称。原料除海带外，还有马尾藻、掌状海带、巨藻、泡叶藻类等。褐藻酸是由甘露糖醛酸和古罗糖醛酸组成的高分子多糖 (图 9)，与钙、镁等形成不溶性盐类存在于藻体中。提取方法是，原料藻先用碱处理使成为可溶性褐藻酸钠，溶出后再用氯化钙和盐酸处理，使相继成为不溶性的钙盐和褐藻酸进行精制，最后再用碱处理成为褐藻酸钠成品。作为成品，也可以是其他可溶性与不可溶性的盐类或藻酸丙二酯类，水溶性褐藻酸盐可用作增稠剂、稳定剂、乳化剂，并具有形成凝胶的能力。不溶性盐类具有凝胶性、保水性、成膜性、粘结性等。广泛用于食品、饲料、印染、造纸和医药工业。

② 碘、甘露醇 成熟的海带中含有 0.3%～0.6%的碘和 15%～25%的甘露醇。用于提取褐藻胶的干海带，先用水提取，碘的盐类、甘露醇和氯化钾即溶出于浸提液中，再采用氧化处理和离子交换使碘与甘露醇、氯化钾等分离和分别制取，即得到精制的碘、甘露醇和氯化钾等成品。

碘是医药卫生、冶金、化工、农药、化学试剂等不可缺少的化学物质。甘露醇为六元醇，可用于眼疾、高血压、糖尿病等的治疗，它的衍生物在食品工业或化学工业中用作乳化剂和制作泡沫塑料、炸药。

3.4. 水产药物

水产药物是利用水产动植物体内具有治疗和保健作用的物质制取的药物。中国传统医药中水产动植物可以入药的种类很多。现时在所谓海洋药物研究方面不断发现存在于水产动植物体内具有防治肿瘤和其他特殊保健作用的生理活性物质也为数不少，但目前在临床上具有明确疗效的成药制剂还不很多，且品种分散和不够稳定。

3.4.1. 药用鱼肝油

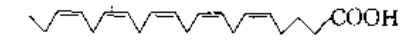
药用鱼肝油是自鱼类肝脏制取的用于治疗或保健的肝油及其制剂，也包括鲸类等海兽的肝油，主要是天然维生素 A、D 的制剂。在 20 世纪上半叶作为医药工业产品对全世界维生素 A、D 缺乏疾患的防治和儿童、老年人的保健起到极为重要的作用，60～70 年代以后逐渐为合成维生素 A、D 制剂所代替。用维生素 A、D 含量高的鱼类肝脏提取的肝油，经过精制和低温冬化法除去熔点高的三酰甘油，即得一般药用清鱼肝油，再经浓缩或添加适量合成维生素 A、D 即可配制成符合药典规定的各种制剂。广泛用于防治夜盲症、干眼病、表皮细胞角质化、生长停滞、骨质疏松、佝偻病等。

此外，用鱼肝油为原料经皂化提纯的鱼肝油酸钠注射液，是一种用于治疗内痔、血管瘤、下肢静脉曲张的制剂。

3.4.2. 多烯脂肪酸制剂

自鱼油制取的多烯脂肪酸制剂主要成分是二十碳五烯酸 ($C_{20:5}$，eicosapentaenoic acid，EPA) 和二十二碳六烯酸 ($C_{22:6}$，docosahexaenoic acid，DHA)，其结构式

如下：



EPA



DHA

EPA和DHA主要存在于海水鱼类的体油和肝油中（见2.2.3.）。用含量高的鱼油或肝油为原料，进行皂化分离出脂肪酸，酯化后，采用低温结晶、溶剂提取、真空蒸馏、尿素结合色谱分离或超临界气体提取等不同方法进行浓缩分离，即可得到高浓度的EPA或DHA为主的制剂。EPA制剂用于心血管疾病的防治，具有抑制血小板凝聚和防止血栓生成、降低血浆中的脂质（胆固醇、三酰甘油）和极低密度脂蛋白含量以及降低血压的作用，DHA制剂则主要用于促进婴幼儿脑细胞和视网膜的正常发育和一般脑力的增强，但其生理作用尚有待进一步的阐明。近20年来，随着EPA和DHA生理功能的不断研究证实，作为保健药物在医药工业上的发展正越来越受到各方面的重视。

3.4.3. 鱼精蛋白制剂

鱼精蛋白是在鱼类精子细胞中与DNA结合存在的一种小分子量（4000～8500）的碱性蛋白质，鱼精蛋白制剂是由鱼类精子中提取的。用鱼类成熟的精巢为原料，经脱水脱脂后，用硫酸溶液进行提取，使生成硫酸盐，然后用离子交换树脂处理提纯，得鱼精蛋白纯品。制剂有鱼精蛋白硫酸盐、盐酸盐、磷酸盐和鱼精蛋白琼脂糖等。除用作生化试剂外，在临床上用作止血剂，能抵消肝素或人工合成凝血剂的抗凝血作用。与胰岛素结合制成的鱼精蛋白的胰岛素锌盐，可降低胰岛素注射后的溶解度，起到延长疗效的作用。

3.4.4. 6-硫代嘌呤制剂

6-硫代嘌呤制剂化学名为2-氨基-6-硫基嘌呤，是一种治白血病的药物。以带鱼鳞为原料，用盐酸将其中含有的大量鸟嘌呤水解生成盐酸鸟嘌呤，再用五硫化二磷处理，使生成6-硫代嘌呤，然后提纯。本品为嘌呤类代谢抑制剂，可干扰体内核酸的生物合成，对急性白血病有较好疗效。

基本参考文献

1. 中华人民共和国农业部渔业局、《中国水产》编辑部，中国水产，(5)，(1994)。
2. Food and Agriculture Organization of the United Nations, "1993 Yearbook · Fishery Statistics, Catches and Landings", vol. 76, pp. 113～120, Rome, 1995.
3. Borgstrom, G., "Fish as Food", vol. 1, p. 66, Academic Press, Inc., London, 1961.
4. Food and Agriculture Organization of the United Nations, "1993 Yearbook · Fishery Statistics, Commodities", vol. 77, p. 13, Rome, 1995.
5. 鸿巢章二、桥本周久主编，郭晓风、邹胜祥译，《水产利用化学》，中国农业出版社，北京，1994年。
6. 须山三千三、鸿巢章二编，吴光红、洪玉菁、张金亮译，《水产食品学》，上海科学技术出版社，上海，1992年。
7. 鸿巢章二监修，"シリーズ食品の科学・魚の科学"，二版，朝倉書店，東京，1995.
8. 《中国农业百科全书》总编辑委员会水产业卷编辑委员会编，《中国农业百科全书·水产卷》，中国农业出版社，北京，1994年。

yuchuangmufen
愈创木酚　Guaiacol　见烷基酚。

yuchuangshuzhi
愈创树脂　Guaiac　见天然树脂。

yuandianchi
原电池　Batteries and Electric Cell, Primary　见电池。

yuanzi fashe guangpu
原子发射光谱　Atomic Emission Spectroscopy　见分析方法。

yuanzineng
原子能 Atomic Energy 见核能技术。

yuanzi xishou guangpu
原子吸收光谱 Atomic Absorption Spectroscopy 见分析方法。

yueguichun
月桂醇 Lauryl Alcohol 见醇。

yueguisuan
月桂酸 Lauric Acid 见高级脂肪酸。

yunmu

云 母 Micas

张亚初 国家建材局科技教育委员会

1. **概述** …… 268
2. **天然云母** …… 268
2.1. 种类及特征 …… 268
2.2. 工业划分 …… 268
2.3. 物理、化学性能 …… 269
2.3.1. 机械性能 …… 269
2.3.2. 化学稳定性 …… 269
2.3.3. 耐热性能 …… 269
2.3.4. 电气性能 …… 269
2.3.5. 晶体的自然缺陷及矿物包裹体 …… 270
2.4. 矿床及矿石类型 …… 270
2.5. 选矿及生产加工工艺 …… 271
2.5.1. 片状云母的选矿方法 …… 271
2.5.2. 碎片云母的选矿方法 …… 271
2.5.3. 云母粉的生产加工工艺 …… 271
3. **合成氟金云母** …… 273
3.1. 合成机理 …… 273
3.2. 配料组成 …… 273
3.3. 合成工艺和设备 …… 273
3.3.1. 无坩埚内热法 …… 273
3.3.2. 坩埚下降晶种法 …… 274
3.4. 合成云母的种类 …… 275
3.5. 合成云母的主要性能 …… 275
4. **产品标准** …… 275
4.1. 工业原料云母 …… 275
4.2. 碎云母 …… 275
4.3. 云母粉 …… 275
4.4. 云母制品 …… 276
5. **云母制品及加工工艺** …… 278
5.1. 片状云母的加工工艺 …… 278
5.2. 云母纸的加工工艺 …… 278
5.3. 云母纸制品 …… 279
5.4. 合成云母纸制品 …… 279
5.5. 云母钛珠光颜料 …… 280
5.6. 云母陶瓷 …… 280
5.7. 云母增强塑料 …… 280
6. **经济概况** …… 280
6.1. 生产现状 …… 280
6.2. 贸易状况 …… 281
6.3. 消费结构 …… 282
7. **用途** …… 282
7.1. 片状云母 …… 282
7.1.1. 在电机工业中的应用 …… 282
7.1.2. 在尖端科研中的应用 …… 282
7.1.3. 在国防及航空工业中的应用 …… 282
7.1.4. 在光学方面的应用 …… 282
7.1.5. 其他方面的应用 …… 282
7.2. 碎云母及云母粉 …… 282
7.2.1. 在绝缘材料中的应用 …… 283
7.2.2. 在建筑材料中的应用 …… 283
7.2.3. 在涂料工业中的应用 …… 283
7.2.4. 在颜料工业中的应用 …… 283
7.2.5. 在塑料工业中的应用 …… 283
7.2.6. 在橡胶工业中的应用 …… 283
7.3. 合成云母 …… 283
7.3.1. 电子管撑板 …… 283
7.3.2. 水位计云母 …… 283
7.3.3. 耐高温绝缘骨架 …… 284
7.3.4. 超晶格生长衬底材料 …… 284
7.3.5. 在原子能方面的应用 …… 284
7.3.6. 小晶体的综合利用 …… 284
基本参考文献 …… 284

1. 概 述

云母属于含水铝硅酸盐矿物，具有连续层状硅氧四面体构造。内含钾、铝、镁、铁、锂等元素。天然云母产于岩浆岩、变质岩和沉积岩中。在工业上最有价值的是白云母和金云母。

云母具有良好的电气绝缘性、耐热性、透气性、耐酸碱性、弹性和剥离性。中国早在1000多年前的唐代，云母就已被应用在屏风和窗户的制作上。自19世纪中叶以来，云母已作为一种重要的绝缘材料步入电子工业中，用来制作各种仪器仪表上的窗口材料、骨架材料、介质材料和隔膜材料等。

随着现代科学技术的不断发展，除大量开采天然云母外，还开展了人工合成云母的研究。近20多年来，已逐步形成一个新的云母工业门类。主要包括合成云母单晶片、云母纸、云母陶瓷等种类繁多的新型品种，其应用范围在不断扩大和创新，从建筑材料、造纸、橡胶、塑料、涂料及化妆品到航空航天工业中飞机发动机火花塞、雷达线路中的无线电零件以及制作导弹、人造地球卫星上用的大容量电容器和电子管，不断向高、精、尖技术渗透，特别是云母纸制造技术已经与大规模集成电路、高温塑料、光导纤维并驾齐驱，在国外被誉为当代电器、电子工业作出贡献的四大技术之一。以云母为原料制造的材料在国民经济各部门及国防工业中发挥着越来越重要的作用。

2. 天然云母

2.1. 种类及特征

自然界中具有工业价值的云母主要可分为3类，见表1。

2.2. 工业划分

工业上主要利用白云母和金云母。根据云母加工后的厚度及有效面积，分为如下几种。

(1) 生料云母 从矿山直接开采出的云母原矿，包括大片云母和混入石英、长石的碎屑云母及鳞片云母。

(2) 工业原料云母 生料云母经初步选矿，有效面积≥4cm² 的云母。包括大片云母、碎片和鳞片云母。其中大片云母经加工，按厚度又可分为：①块云母，厚度为0.1～2mm，有效面积≥4cm²，任意外形的云母片；②片云母，由质量较好的块云母劈成每张厚约0.025～0.045mm的云母片，亦称电容器厚片；③剥分云母，厚度为0.015～0.003mm，面积为1.7cm² 以上的云母薄片。

(3) 碎云母 采出云母和加工剥片后的废渣以及零件加工后的边角料，统称为碎云母。矿石为白色，具有鳞片变晶结构或块状结构，鳞片似层状构造。云母片<10mm，多为5mm左右，呈白色，微透明至半透明，质纯，无斑痕。碎片云母含矿率56%～68%，其中含有

表1 云母种类及特征

种 类	化 学 式	矿 物 特 征
钾云母类		
白云母	$KAl_2(AlSi_3O_{10})(OH,F)_2$	单斜晶体，多为板状，一般呈鳞片状、叶片状、羽毛状或球状产出。具有玻璃光泽，有时过渡珍珠光泽或丝绸光泽，透明。其颜色可为无色、淡棕红色、浅绿、绿色或银灰、银白色等
镁硅白云母	$K_2Al_3(Mg,Fe^{2+})(AlSi_7O_{20})(OH)_4$	绿色、半透明，玻璃光泽
铁镁云母		
金云母	$KMg_3(AlSi_3O_{10})(OH,F)_2$	单斜晶体，呈六角形，双晶也常见，但通常为板状、叶片状或分散的鳞片状产出。底面解理极完整，可剥成薄片。具有珍珠光泽或半金属光泽、玻璃光泽或油脂光泽
黑云母	$K(Mg,Fe)_3(AlSi_3O_{10})(OH,F)_2$	单斜晶体，多呈叶片状、板状、短柱状或分散鳞片状产出，底面解理极为完整，具有玻璃光泽、珍珠光泽或半金属光泽，颜色为黑色、棕黑色
锂云母类		
锂云母	$KLi_2Al(AlSi_4O_{10})(OH,F)_2$	单斜晶体，一般呈细鳞片状或板状产出，也有少量短柱状。解理完全，可以剥成薄片。具有珍珠光泽，颜色有淡紫、淡红、淡黄、灰白、白色等，半透明
铁锂云母	$KLiFe^{2+}Al(AlSi_3O_{10})(OH)_2$	晶形似黑云母。呈灰、黄褐、浅紫、暗绿等色。玻璃光泽，硬度2.5～4，密度2.9～3.02g/cm³

注：工业云母一般以浅色白云母为好，金云母次之，黑云母的绝缘性能最差。

表2　天然云母与合成氟金云母主要性能

性　能	天然白云母 $KAl_2(AlSi_3O_{10})(OH)_2$	天然金云母 $KMg_3(AlSi_3O_{10})(OH)_2$	合成氟金云母 $KMg_3(AlSi_3O_{10})F_2$
密度，g/cm³	2.7～3.0	2.3～2.9	2.78～2.85
体积电阻率，Ω·cm	10^{14}～10^{15}	10^{10}～10^{13}	10^{15}～10^{16}
表面电阻率，Ω	10^{11}～10^{12}	10^{10}～10^{11}	10^{11}～10^{13}
电击穿强度，kV/mm	100～300	80～200	185～238
介电常数 ε	6～8	5～7	5.6～6.3
介质损耗 $\tan\delta$	(1～10)×10^{-4}	10^{-2}～10^{-3}	(1～4)×10^{-4}
比热容，J/(kg·K)	857～869	857	836
线膨胀系数，10^{-6}/K	8.8(//)	10～90(//)	10～12(//)
	17(⊥)	100～280(⊥)	15～25(⊥)
热导率，W/(m·K)	3.64(//)	3.43(//)	3.75(//)
	0.57(⊥)	0.51(⊥)	0.55(⊥)
光轴率(−2V)，(°)	35～48	0～20	8～14
折射率			
n_p	1.552～1.572	1.534～1.562	1.513～1.544
n_m	1.582～1.611	1.565～1.606	1.539～1.564
n_g	1.588～1.615	1.565～1.606	1.540～1.566
莫氏硬度	2～3.2	2～3	3～3.4
抗拉强度，MPa	120～250	100～200	150～200
抗压强度，MPa	450～710	205～265	400～520
吸水率，%	0.2～2.5	0.5～3.0	0.14～0.23
吸潮率，%	0～0.3	0～0.3	0～0.05

10%左右的钾长石和石英。并含有微量磁铁矿和褐铁矿。

2.3. 物理、化学性能

云母的工业利用价值，主要取决于云母的物理性能、电气性能和晶体的自然缺陷及所含矿物包体。

2.3.1. 机械性能

云母具有完善的[001]解理，可以剥分。理论上白云母能剥分至1nm(10Å)左右、金云母可剥分成0.5nm(5Å)或1nm(10Å)左右的薄片。其主要性能见表2。

2.3.2. 化学稳定性

云母在各种浓度的冷盐酸中不起化学作用，300℃时白云母在盐酸中才失去其坚固性。云母长时间在硫酸中会起作用，碱对云母几乎不起作用。在短时间内水对云母不起任何侵蚀溶解和破坏作用，如果时间过长，会使云母失去光泽，甚至不能作电气绝缘材料。

2.3.3. 耐热性能

白云母的熔点为1260～1290℃，在550℃高温下不改变性质。在700～800℃时脱水，机械、电气性能有所改变，弹性丧失，变脆。在1050℃时，结构破坏。金云母熔点为1270～1330℃，在800～1000℃的高温下不改变性质。在700℃左右时，电气性能较白云母好。云母的耐热性和它的热导率和热膨胀性有关(主要和化学组成、晶体的层状结构、水的分布和水化程度有关)。一般用加热云母膨胀时的温度表示云母的耐热性。在100～600℃范围内，白云母、金云母的热导率的平均值为0.67W/(m·K)，是热的不良导体。云母不仅耐高温，而且在温度急剧变化条件下，仍能保持原来的强度，这就是云母绝缘比陶瓷、玻璃绝缘可贵的地方。

2.3.4. 电气性能

云母绝缘性能的优劣，是决定其工业利用价值的最主要的因素。无斑点的云母击穿强度为208kV/mm，有赤铁矿斑点的云母为171kV/mm，有磁铁矿斑点的云母为68kV/mm。

云母的体积电阻率(比电阻)及表面电阻的高低取决于云母质量和测量方向，垂直于云母极完全解理面的体积电阻率大于平行解理面的电阻率，一般白云母比金云母稍高。云母具有极高的表面电阻率。随着温度的升高、云母中的水分、包裹体、裂缝和分层等情况，在电场的作用下，产生了介质损耗，云母受热而产生的功率损耗增

大。介质损耗正切是检验云母质量的主要指标之一，云母质量愈好，tanδ 愈小。

云母的电学性质与云母片的厚度有关。0.015mm 厚的白云母片，击穿电压为 2.2kV，击穿强度为 146.5kV/mm；金云母片，击穿电压为 1.8kV，击穿强度为 120kV/mm。0.025mm 厚的白云母片击穿电压为 4.0kV，击穿强度为 160kV/mm；金云母片击穿电压为 3.2kV，击穿强度为 128kV/mm。

2.3.5. 晶体的自然缺陷及矿物包裹体

影响云母使用价值的主要因素是晶体的自然缺陷和矿物包裹体。自然缺陷有针孔体和楔形构造、条带状破裂构造。前者影响云母质量，后者使云母晶体发生裂开而严重影响工业云母的出成率。晶体中的矿物包裹体有铁质斑点，常见矿物有黄铁矿、石榴子石、电气石、绿柱石、玉髓、长石、石英；金云母晶体中常包裹有尖晶石、透辉石、透闪石、业角闪石等。这种铁质斑点的存在和多少，影响云母的电气性能。研究表明，厚度为 0.01～0.03mm 的白云母，当铁质斑点占其面积的 50%时，击穿强度相对降低 17%。

2.4. 矿床及矿石类型

工业云母矿床主要分为白云母矿床和金云母矿床两大类型，每类又可分两个亚类。由于碎云母的使用范围不断扩大，因此，碎云母矿床也得到不同程度的开发。云母矿床类型、矿石种类及产地分布见表 3。

表 3 云母矿床成因类型及产地分布

矿床类型		地质特征	产出矿石类型	产地分布	产品种类
白云母	花岗伟晶岩型白云母矿床	产于矽线柘榴黑云石英片岩，十字柘榴黑云石英片岩，黑云石英片和片麻状黑云混合花岗岩内，经过沉积岩的变质作用、混合岩化作用、花岗岩化作用和伟晶岩化作用的连续变化过程形成的	同化型云母，水解型云母，气成型云母，交代集合体型云母，裂隙充填型黑、白云母，钠长石-白云母交代集合体型白云母	新疆阿勒泰、四川丹巴、内蒙古土贵乌拉、河南、陕西、青海、云南、山东、广东、福建等地	片状云母
	伟晶岩接触交代型镁硅白云母矿床	产于榴辉岩、角闪片岩和片麻岩中或产在其接触带里，矿脉沿北向东构造裂隙分布	榴辉岩镁硅白云母矿石	江苏东海	片状云母
金云母	镁碳酸盐型金云母矿床	产于中粗粒花岗岩与黑云矽线片麻岩接触带上及与大理岩接触带上，片岩与大理岩受强烈的混合岩化和花岗石化作用而生成	磷灰石-金云母型矿石 透灰石-金云母型矿石	河南镇平金云母矿、河北灵寿、山西大同、吉林通化、黑龙江、内蒙古、广东等地	
	超基性-碱性杂岩体型金云母矿床	产于超基性-碱性杂岩体中，岩体具环带构造	“自反应矽卡岩”金云母矿石，水化作用金云母矿石	前苏联科夫多尔矿床	
碎云母	白云母钾长石片麻岩型碎片白云母矿床	产于白云钾长片麻岩夹中粗粒浅粒岩及黑云二长片麻岩	白云母钾长片麻岩型矿石	河北灵寿	碎云母
	云母片岩型碎云母矿床	存于云母片中	云母片岩型矿石	前苏联哈萨克斯坦	碎云母
	云母伟晶岩型碎云母矿床	伟晶岩已风化，矿石中白云母含量为 14%～16%，其他矿物有石英、长石、黑云母等	风化伟晶岩型矿石	美国亚拉巴马哲吉尔和北卡罗来纳州	碎云母

2.5. 选矿及生产加工工艺

工业上主要是直接利用云母自然晶体加工成所需产品。没有缺陷的云母晶体越大，其经济价值也就越高，所以在选矿过程中要求尽可能保护云母自然晶体不受到破坏。中国主要的云母矿山的开采，基本上都实现了半机械化。因露采已基本采空，现有的云母矿山大都以坑采为主。采出的矿石，经手选和坑口简易机选，得到工业原料云母精矿。云母选矿工艺流程见图1。

2.5.1. 片状云母的选矿方法

基于云母的性质及种类不同，选矿方法及加工流程有所不同。片状云母一般采用手选、摩擦选、形状选，碎云母采用风选和浮选。

(1) 手选矿　操作工人在采矿工作面或坑口矿石堆上，拣选已单体分离的云母；云母与脉石的连生体用手锤敲碎，再选出其中的云母。这种选矿方法适用于小型矿山，不需复杂设备，劳动强度大，选矿回收率80%，尾矿品位0.7kg/m³。

(2) 摩擦选矿　利用成片状的云母晶体的滑动摩擦系数与浑圆状脉石的滚动摩擦系数的差别，而使云母晶体与脉石分离。所用设备之一为斜板分选机。该选矿方法生产效率高，但当厚度超过5mm时，形状与脉石块相似的白云母晶体易进入废石中，反之，片状脉石也可能进入云母精矿中。处理粒度70～20mm，云母的回收率为85%～95%。

(3) 形状选矿　由于云母晶体与脉石的形状不同，在筛分中可使它们分离。在选别时，采用一种两层以上不同筛面结构的筛子，一般第一层筛网为条状，第二层筛网为方形。当原矿进入筛面后，通过振动或滚动作用，片状云母及小块脉石可以从条形筛缝漏至第二层筛面；因第二层是格筛，故可筛去脉石留下片状云母。这种方法流程简单，设备少，生产效率高，选矿回收率为95%，尾矿品位<0.5kg/m³。

2.5.2. 碎片云母的选矿方法

碎片云母的选矿一般采用浮选法、风选法。水源缺乏地区常采用风选法。选矿方法及适用范围见表4。

2.5.3. 云母粉的生产加工工艺

为了满足不同的工业用途，常需要将鳞片云母研磨，云母粉加工一般采用干法和湿法两种。

(1) 干法研磨　干法云母粉研磨过程为：将锤磨机同空气分离器连成闭路，大尺寸云母返回再磨，细小云母进行分级，分类装袋销售。气流磨也被应用于干法研磨云母，螺旋加料器将云母给到两个水平相对着的喷气小室，云母颗粒被带到两个直接对着的空气或水蒸气射流里，并由颗粒之间高速碰撞引起的摩擦而被研磨。磨过的云母移动到空气分级器，大尺寸的云母返回喷气室，小尺寸的云母被筛分除去大粒，最终得到符合粒度要求的云母。气流磨的产品粒度范围较大，最细可达几微米。加工设备主要有棒磨机、高速锤式磨机、气流磨和各种类型的碾磨机及相配合的空气分离装置。干法生产工艺流程如图2所示。

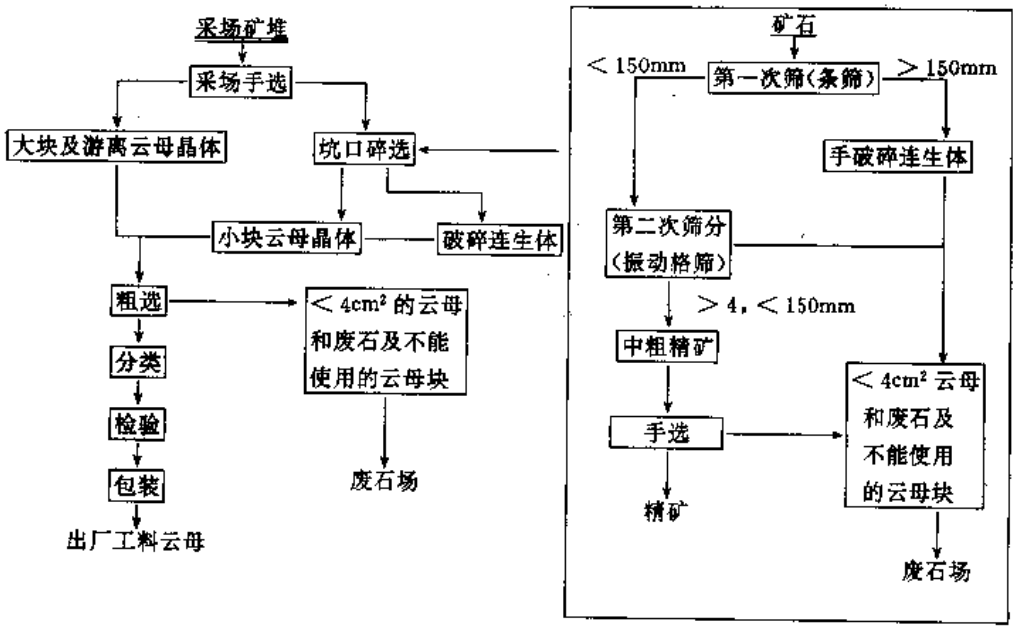


图1　云母选矿工艺流程图

表4 碎片云母选矿方法

选矿方法		原理及效果	适用范围
浮选法	酸性阳离子法	回收率77.5%，精矿品位98.1%，但要求在150～200目筛上仔细脱泥，因而易造成细粒云母损失	14目以下复合矿物的矿石选别
	碱性阴、阳离子法	回收率91.9%，精矿品位98.6%，个别情况下，亦与酸性阳离子法联合使用	20目以下含泥的、复合矿物的矿石选别
风选法	振动空气分选机	借助离心力、上升气流及筛体的复杂振动作用使云母片与砂石分离	适用于+60目粉云母除杂
	室式风选机	料流在气流的作用下，分离出各个组分，气流的方向与被分选颗粒的速度矢量方向垂直	用于选别细鳞片状云母页岩型矿石，分选粒度范围－12～+100目
	Kipp-Kelly空气分选机	利用颗粒混合料间的密度差异实行分选。是加拿大用于云母风选的专用设备	选别粒度范围－10～+100目
	之形空气分选机	脉石矿物通过之形空气分选机粗选段的气流落入尾矿槽，云母片为气流夹带进入旋流器而被收集，再经之形空气分选机精选，筛除小粒物料即获云母精矿。该机为美国云母风选专用设备	有效选矿粒度范围为－4～+65目



图2 云母粉干法生产工艺流程

从矿山和云母加工厂运来的碎云母，用机械和人工选矿方法进行分选去杂，净化处理，以清除其中的砂石、斑点云母、黑云母、其他杂质。给料经过粗碎，使其粒度＜25mm，再经过细碎，粒度＜2mm，少量过粗粒允许在2～4mm，其中－20目的应占总量的90%～95%，－100目的可占总量的40%～60%，－325目的可占总量的10%～15%。

细碎一般用万能粉碎机。对于要求不高的云母，也可以用磨粮食的电动钢磨作为细碎设备。

经过一级分选，将粒度已达到产品要求的粉料分离出来，进行超细碎。

超细设备的入料粒度随着设备不同而异。生产单一的超细云母粉（如－325目）时，振动球磨机的最大入料粒度为2mm，而气流磨为1mm；生产综合产品时，可减小进料粒度的范围。

超细碎常用闭路循环式（又称立管式）、扁平圆盘式（又称扁平式）和对吹式气流粉碎机（也称气流磨）。其粉碎动力采用压缩空气或过热蒸汽。

最后根据对云母粉产品的不同粒度要求选择分级设备。对粒度较粗的可用平面摆动筛、吊悬筛、圆形振动筛；对细粒（超细）产品一般采用空气分级，主要采用微细分离器，有时也用旋风分离器。

（2）湿法研磨　研磨在碾压机类型的磨机中进行。磨机由直径1.8～3m、高0.9～1.5m的圆柱钢容器构成，底部衬以木块，木块置于端部堰流口之上。磨机装有两个或四个木质滚轴，滚轴直径为0.6～0.9m，横断面0.3～0.9m，以15～30r/min的速度慢速旋转。鳞片云母被送到研磨机，在那里慢慢加水形成浓的糊状物。研磨完成后，云母被卸到沉降收集器，大于规定尺寸的云母返回到磨机再磨，细小的云母在转筒筛上过筛，除去外来物质，然后浓缩、过滤、烘干，得到符合规定尺寸的云母。湿磨云母粉生产工艺流程如图3所示。

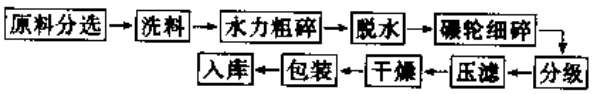


图3 湿磨云母粉生产工艺流程

湿磨云母粉径厚比大，表面光滑，反射能力强，云母鳞片越细，其强度越大。湿法云母粉的质量优于干法云母粉，因而在油漆、颜料、珠光颜料、化妆品、云母增强塑料中广泛应用，其售价比干法云母粉高出数倍。

（3）超细粉碎　为了满足现代工业飞速发展的需要，超细云母粉的研制开发已经日益引起人们的关注。云母粉的超细粉碎有干法和湿法两种，经过上述粉碎加工后的云母粉再经研磨至几微米甚至更细的产品。湿磨云母超细粉比干磨云母超细粉应用更广泛，经济价值更高。因此，湿法研磨技术是超细云母粉加工的主要发展趋势。

美国是云母粉的主要生产国，生产技术先进。图4和图5分别是美国干、湿法加工云母粉的工艺流程。

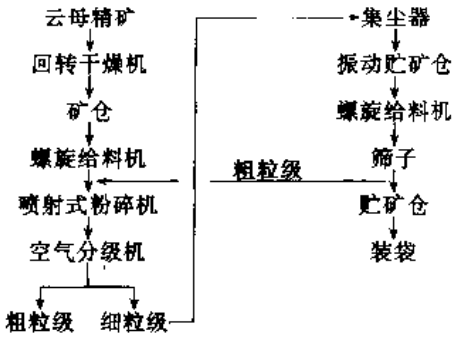


图 4　美国云母干法超细粉碎工艺流程

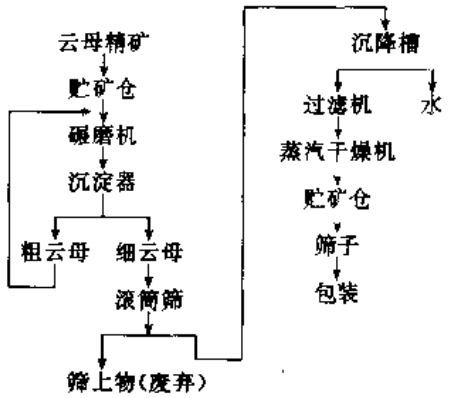


图 5　美国云母湿法超细粉碎工艺流程

3.　合成氟金云母

合成云母的性能在许多方面都优于天然云母，它质地纯净、透明度好、使用温度达 1100℃，并具有高频介质损耗低、耐酸碱腐蚀性强以及在真空中不放气等特性，这就使它比天然云母有更广泛的应用。因此，合成云母不但可代替天然云母，而且还是一种具有特殊性能的新型绝缘材料。

合成云母的研制已有一百多年的历史，特别对具有实用价值的大晶体的研制，前苏联、德国、美国、日本等都曾经进行了大量工作，虽取得了很大进展，但在工业规模生产上，迄今仍未得到彻底解决。

3.1.　合成机理

由于天然云母中含有 OH^-，由 F^- 取代 OH^- 形成的云母称为氟云母，以氟化物的形式引入氟，在常压下，经高温熔融或固相反应而制成的云母，称为合成氟云母。其中氟金云母较易生长成大晶体，对它进行研制和生产的最多，实用价值也最大。因此，通常所说的合成云母就是指这种氟金云母。

3.2.　配料组成

根据合成氟金云母的化学式 $KMg_3(AlSi_3O_{10})F_2$，计算出的理论组成见表 5。

表 5　氟金云母的理论组成

组　分	%	组　分	%
K_2O	11.18	SiO_2	42.79
MgO	28.71	F	9.02
Al_2O_3	12.10	O=F	−3.8

凡含有上述成分的矿物或化工原料，均可作为合成云母的原料。如碳酸钾、氧化铝、氧化镁（重体）、滑石、钾长石等，至于氟源则有氟硅酸钾、氟化镁、氟化钾和氟化铝等。

配料组成是合成云母的关键，配比适当，生长出的云母晶体面积大、完整、透明、弹性好、易分剥、缺陷少。混料可用 V 型混料机或带有不锈钢绞刀的混和机。若采用电子秤和负压混料系统，则可实现秤料、混料和输送炉料的自动化。

3.3.　合成工艺和设备

将相当于氟金云母组成的 K_2O、MgO、Al_2O_3、SiO_2 和氟化物等原料混合成炉料，经高温熔融、冷却析晶而制得合成云母。早期采用陶瓷坩埚，用煤气或电加热。为获得大尺寸云母，人们一直在探索许多新方法，例如引上法、温度梯度缓冷法、坩埚下降法、熔剂法、区熔法、热压法和固相再结晶法等。这些尝试虽都分别获得了一定尺寸的云母单晶，但都不稳定、不经济；又由于氟云母熔体的腐蚀，除铂等贵金属外，其他材料的坩埚均被腐蚀，这也限制了合成云母的发展。目前，较有成效的方法如下。

3.3.1.　无坩埚内热法

内热法即内阻电熔法，是根据合成云母的化学组成，利用化工原料配成炉料，并以炉料自身作为“坩埚”，在常压下通电高温熔融而生长合成云母晶体的方法。

工艺过程：将炉料装入如图 6 所示的熔制炉中。炉壳可用耐火砖砌制或用中间通循环水的双层钢板制成。炉内装有 3 对石墨电极，即横电极、竖电极和启动电极。用铂-铂铑热电偶测量熔化位置，为避免腐蚀，热电偶瓷管外面需套上一端封闭的石墨管。动力电源由大功率调压器、增流器和控制系统组成。

接通电源后，由于启动电极最细、电阻较大，所以首先发热。升高电压，使启动电极达到 1400℃以上的高温，则该细棒周围的炉料开始熔化，与此同时，石墨棒因氧化而变细。过一段时间后，启动电极周围熔化的料逐渐增多，从而将两根竖电极接通，这时电流除一部分仍通过启动电极外，还有一部分通过熔体本身。随时间增加，石墨棒越烧越细，经 20～30min 后烧断；此后将完全进入熔体导电。迅速升高电压，增加输入功率，则熔体将逐渐扩

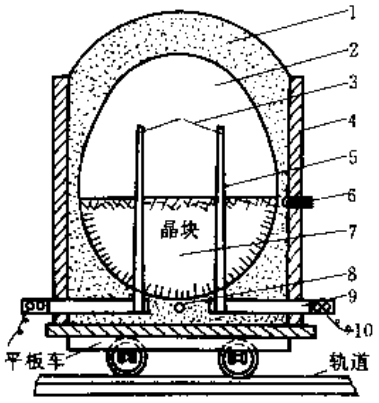


图6 内热法熔制炉示意图

1—未熔炉料；2—空腔；3—启动石墨电极；4—炉壳；5—石墨竖电极；6，8—热电偶；7—晶体块；9—石墨横电极；10—动力电源

大，并由热电偶监测熔化位置，达到预定熔化量后，停电自冷，即得合成云母晶块。目前运用这种方法已成功地合成面积达770cm²、厚度约4mm的合成云母片，是迄今世界上最大的合成云母片。

内热法生长晶体因不使用坩埚，具有如下优点：①特别适用于生长腐蚀性强或溶点高的材料；②熔制规模不受限制，从每炉几公斤到数十吨均可；③因从内部向外加热，所以热效率高、成本低，对合成云母，每熔化1kg料，只用电约1kW·h。缺点是不易控制晶体取向，大晶体收率低。中国内热法的规模，每炉熔化量达15t，得到的最大晶片面积约770cm²，工业可用单晶片收率1%～2%。

3.3.2. 坩埚下降晶种法

加晶种的多坩埚下降法，成功地生长出大面积书状氟金云母单晶，尺寸可达240mm×100mm×10mm；俄罗斯也采用坩埚（铂坩埚）下降晶种法进行氟金云母的研制，其面积为29mm×150mm。晶种法合成云母生长炉见图7。

工艺条件如下所列。

(1) 原料 使用内热法合成云母晶块，经破碎、粉磨和筛分，制得小鳞片，再经简单的化学净化处理。也可用合成云母纸作原料。原料和晶体的化学组成见表6。

(2) 温度控制 用高精度温度自动程序控制系统，精度±0.5℃。控温用双铂铑热电偶，升、降温程序可事先设定，自动完成过程控制。

(3) 晶种 用完整定向的书状氟金云母单晶作晶种，其尺寸根据坩埚的大小确定。

(4) 坩埚 用厚0.08～1mm的纯铂片焊接而成，形状为一端开口的矩形体，坩埚尺寸根据需要选定，使用前要经退火处理。

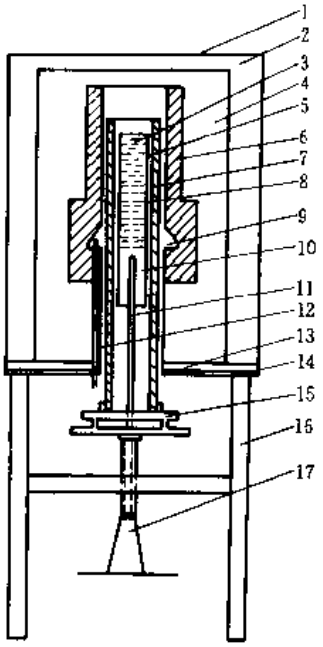


图7 晶种法合成云母生长炉

1—炉壳；2—硅酸铝纤维；3—云母粉料；4—泡沫氧化铝砖；5 氧化铝粉；6—空心球氧化铝炉膛；7—陶瓷引下管；8—铂坩埚；9—硅钼棒；10—晶种；11—测温热电偶；12—控温热电偶；13—隔热板；14—钢板；15—引下座；16—炉架；17—升降机构

表6 原料和晶体的化学组分

组 分	K_2O	MgO	Al_2O_3	SiO_2	F	Fe_2O_3	CaO
理论组成	11.18	28.71	12.10	42.79	9.02		
鳞片原料	11.63	28.36	12.75	42.36	9.21	0.07	0.16
书状云母	11.35	28.34	12.66	41.88	8.81	0.15	0.19

工艺过程：在坩埚上部装满原料，取晶种[001]面平行于坩埚扁平方向放入坩埚下部，使坩埚包紧晶种。为防止坩埚在高温下变形，再将其装入陶瓷引下管内，坩埚的两个侧面与陶瓷管之间各加入一块刚玉板，最后用氧化铝粉充填所有间隙。然后将装好坩埚的陶瓷管置于升降装置上，启动上升装置至坩埚上部进入高温区，使原料逐渐熔化，待晶种上端回熔一定长度后，开始以选定的速度下降坩埚，云母晶体便在晶种上定向结晶。

另外，还有氢气钼丝炉坩埚法合成云母。这种方法制成的云母比内热法合成云母厚度大，其商品片规格有30mm×30mm×0.3mm。中国70年代采用过此方法合成云母。其工艺路线为：用微碳纯铁制作坩埚；用钼丝制作加热器，分3段加热；为测温和控温，分别紧靠坩埚壁和加热器放置钨-铼热电偶；为防止高温氧化，需连续通保护气体氢气或氩气。因氢气热导率高，对长期保护炉温

不利，也影响钨-铼热电偶的准确度，故用氩气比氢气好。

3.4. 合成云母的种类

氟云母的通式为 $X_{0.5\sim1}Y_{2\sim3}(Z_4O_{10})F_2$，同天然云母一样，合成云母也可以通过对 X、Y、Z 等阳离子的取代而得到一系列异质同晶结构的不同性能的云母，现已合成出了 100 多种。

根据晶体的异质同晶取代理论，可制出许多不同品种、不同性能的合成云母。例如介质损耗较小的锂云母、介电常数大的钠云母、吸收紫外线的铁云母、能吸水膨胀的水胀云母以及彩色云母等。

3.5. 合成云母的主要性能

合成云母比天然云母稍硬；光透过率高，对紫外光可透到近 0.2μm；电性能稳定，安全使用温度可达 1100℃，高温热稳定性好；真空放气极低，与普通酸碱不起作用。其性能见表 2。

4. 产品标准

4.1. 工业原料云母

工业原料云母主要是指用于加工电工、电讯用云母绝缘材料的原料，按云母晶体任一面的有效面积最大一块内接矩形分为 5 类，见表 7。对产品的要求是外观质量不允许有裂缝、穿孔、粘结、皱纹等，斑污占有效面积比值不得超过 25%，表面平坦，允许有微波纹存在。

4.2. 碎云母

中国碎云母采用专业标准 ZB Q63003—96，将碎云母分为 3 个等级，其中 I 类用于抄取法抄制非煅烧型粉云母纸，II 类用于抄取法抄制煅烧型粉云母纸，III 类用于磨制云母粉。其质量指标见表 8。

表 7　工业原料云母标准(JC/T 49—1995)

类别	任一面之最大		另一面	厚度	
	内接矩形面积，cm^2	有效矩形面积，cm^2 ≥	有效矩形面积，cm^2 ≥	板状 mm ≥	楔形① mm <
特类	≥200	65	20	0.1	10
一类	100～200	40	60	0.1	10
二类	50～100	20	6	0.1	10
三类	20～50	10	4	0.1	10
四类	4～10	4	2	0.1	10

① 指最厚端的厚度。

表 8　碎云母产品质量指标 (ZB Q63003—96)

指标名称		I	II	III
7.10mm 筛网筛下物，%	≤	7.0	7.0	
2.00mm 筛网筛下物，%	≤			4.0
厚度，mm		0.3～15.0	≤4.0	不限
外来夹杂物，%		0.50	0.50	0.50
粒度大于 0.5mm 的非云母矿物及风化碎云母片，%	≤	3.50	3.50	3.50
黑斑点碎云母片，%	≤	5.0	不限	不限
黄白色水锈片，%	≤	10.0	15.0	15.0

4.3. 云母粉

中国云母粉生产执行 1995 年新制定的建材行业标准。干磨云母粉、湿磨云母粉技术性能指标分别见表 9 和表 10。云母粉在涂料、橡胶、塑料及其他特种制品中应用的质量标准见表 11。法国涂料用云母粉质量要求见表 12。

表 9　干磨云母粉技术性能指标(JC/T 595—1995)

规格	粒度(μm)分布，%				含铁量 mg/kg ≤	含砂量 % ≤	松散密度 g/cm^3 ≤	含水量 % ≤	白度 ≥
900μm (20 目)	(+900) <2	(+400) 65±5	(+300) 25±5	(−300) <10	400	1.0	0.36	1.0	45
450μm (40 目)	(+450) <2	(+300) 45±5	(+150) 45±5	(−150) <10					
300μm (60 目)	(+300) <2	(+150) 50±5	(+75) 40±5	(−75) <10	800	1.5			50
150μm (100 目)	(+150) <2	(+75) 40±5	(+45) 30±5	(−45) <30					
75μm (200 目)	(+75) <2				400	1.0	0.34		
45μm (325 目)	(+45) <2								

表10 温磨云母粉技术性能指标(JC/T 596—1995)

规格	筛余量 %	含砂量 % ≤	烧失量 % ≤	松散密度 g/cm³ ≤	含水量 % ≤	白度 ≥
38μm (480目)	75μm≤0.01 38μm≤10.0	0.5	5.0	0.25	1.0	70
45μm (325目)	112μm≤0.1 45μm≤10.0					
75μm (200目)	150μm≤0.1 75μm≤10.0	0.6		0.28		65
90μm (160目)	180μm≤0.1 90μm≤10.0	1.0				
125μm (120目)	250μm≤0.1 125μm≤10.0			0.30		

表11 云母粉质量标准

指标名称	涂料用		橡胶用	塑料用		特种制品用
	I	II	I	I	II	I
颜色	白	白	白	白	白	白
水分,% ≤	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
细度,% ≤						
100目筛余量	0.1	0.1	0.1			
120目筛余量					0.1	
180目筛余量						0.1
200目筛余量		5.0		3.0		
325目筛余量			5.0	5.0		5.0
pH值	7~8	7.5~8		7.5~8	7~8	7~8
砂石含量,% ≤			0.1			0.1
磁性物含量,g/kg ≤			0.05	0.05	0.02	0.02
容积密度,g/cm³						0.2~0.3

表12 法国涂料工业用云母粉质量要求(NFT 31—109)

指标名称	干燥状态下		在水中
	一级	二级	
筛孔孔径为			
125μm	≤1.0	无规定	无规定
63μm	≤30	无规定	≤1.0
筛余量(45μm),% ≤	60	0.5	5.0
粒度组成,% ≥			
<20μm	98	无规定	98
<10μm	70	无规定	80
<5μm	30	无规定	30
<2μm	10	无规定	5
颜色	须与样品相一致		
挥发物含量(150℃),% ≤	0.5		
烧失量,% ≤	5.5		
水溶性物质,% ≤	0.5		
水悬浮液的pH值	7~8(±0.5)		

4.4. 云母制品

合成云母珠光颜料采用现行的部颁标准JC 467—1992，见表13。该标准适用于搪瓷、陶瓷、涂料、化妆品、皮革、印染等行业用珠光云母颜料。天然云母珠光颜料也可参照执行。

表13 合成云母珠光颜料(JC 467—1992)

产品规格，μm	63~100	45~63	<45
反射率,% >	90	85	80
元素	Pb	As	Hg
含量，mg/kg <	20	10	1

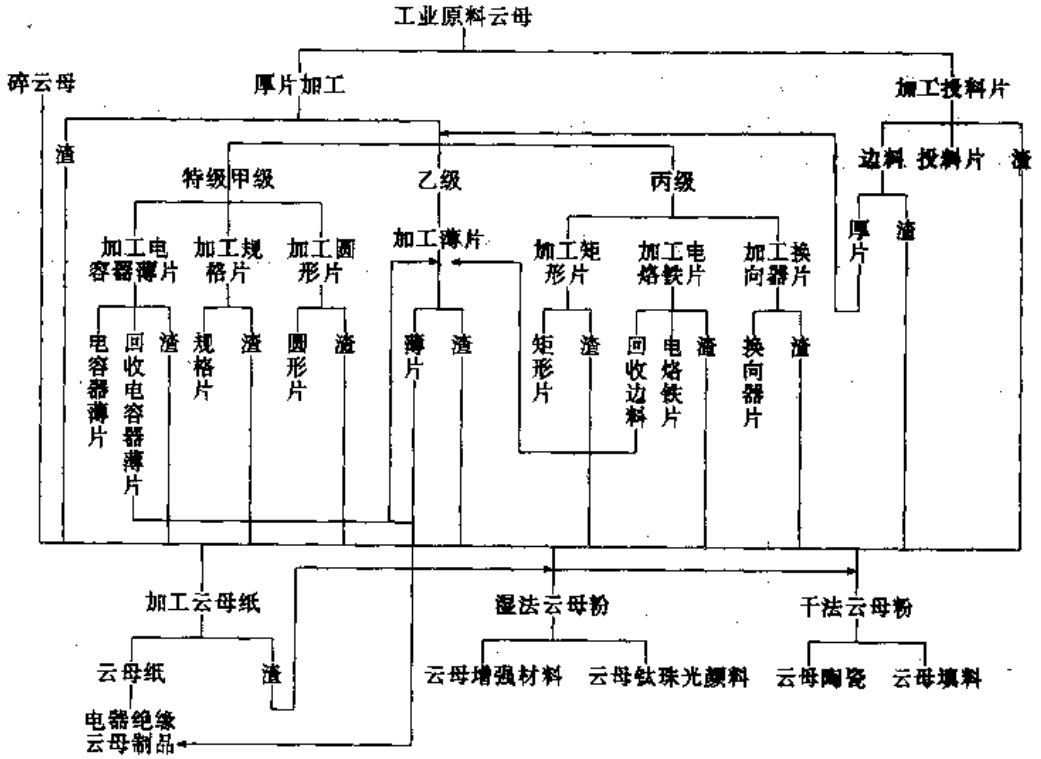


图8 云母加工及云母制品生产系统

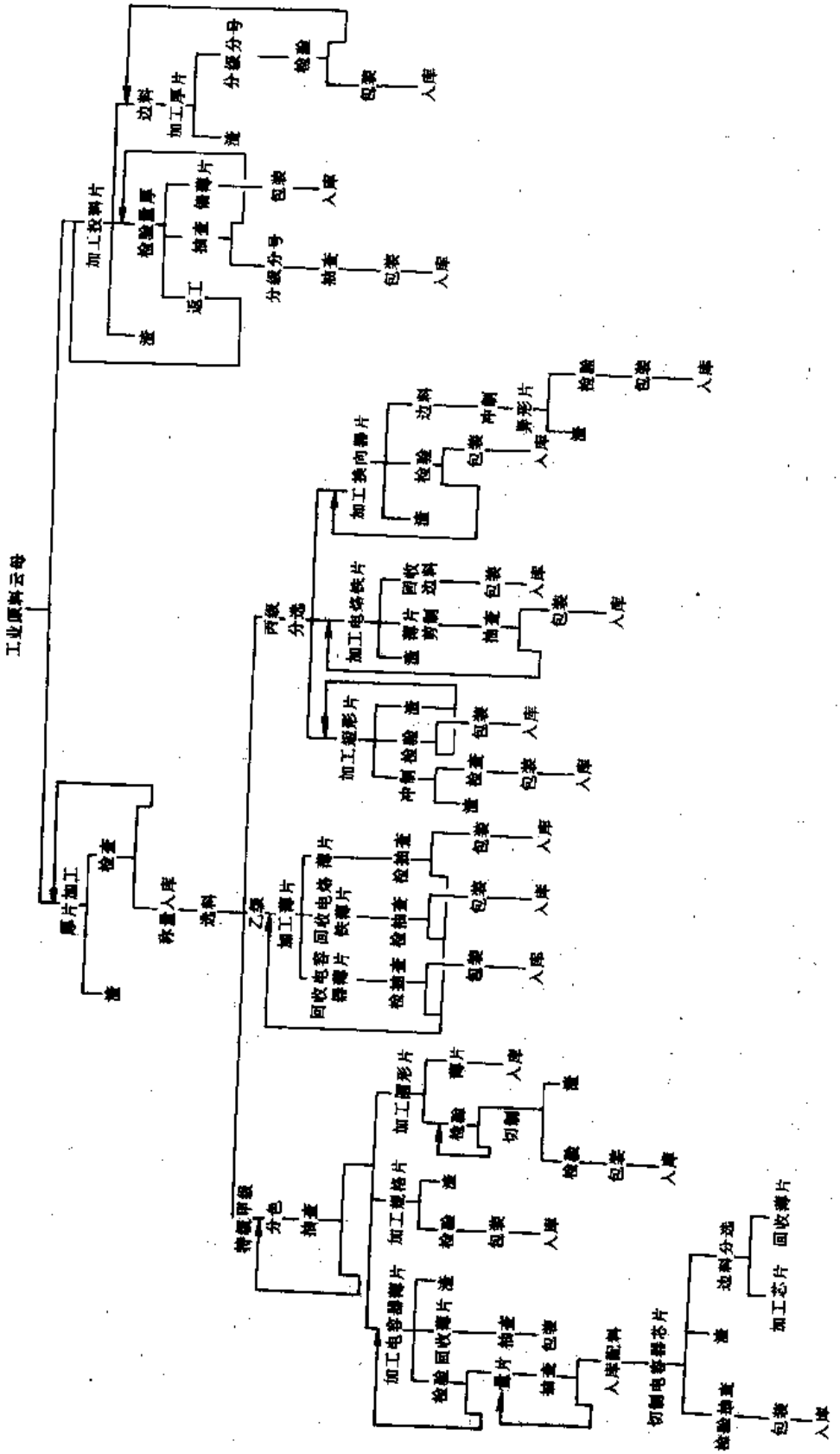


图 9 片状云母加工工艺流程

5. 云母制品及加工工艺

云母加工及云母制品的生产系统如图8所示。

5.1. 片状云母的加工工艺

片状云母加工工艺的流程见图9。

将工业原料云母分类配料，再劈分成厚片云母。然后由选料工序按照各种云母产品的使用要求，将厚片云母逐片进行分级、分号。通常按质量将厚片云母分为特级、甲级、乙级、丙级以及特殊使用的专用片。特级、甲级片主要用作电容器零件芯片，高质量的规格片等产品。乙级片主要用作生产电机工业使用的薄片。丙级片主要用作加工保护片、垫片及隔热衬垫等各种规格片。

电子管投料片是由工业原料云母直接加工的。

在厚片云母加工中，如不适当地切除过多，或形状不适当，都会降低出成率或大号比例。若加工过于粗糙亦会降低以后的剥片工效和本号出成率，特别在分级时，应按生产计划合理选料，并尽量挑选出优质云母，以达物尽其用。

厚片云母加工方法有手工劈分和机械劈分，手工切边和切边机切边等不同操作方法。

5.2. 云母纸的加工工艺

以碎云母或粉云母为原料，经制浆、抄造、成型、压榨等工艺而制成的云母纸，可代替天然片云母作工业电气绝缘材料的云母制品。它具有厚度均匀、介电强度波动小、电晕起始电压高而稳定、导热性好等优良性能。由于云母纸均质性好，不会产生片云母的搭接现象，在加工制品时易使树脂胶浸透而少残留空隙。

(1) 云母纸浆的制备 云母纸的制造关键在于云母纸浆的制造方法，目前采用的方法主要有煅烧化学处理法、水力制浆法、胶辊粉碎法和超声波粉碎法等。

a. 煅烧化学制浆法 俗称熟法。将经过分选的云母碎片，经高温煅烧脱去云母结构中的部分结晶水，使云母片沿着垂直于解离面的方向产生膨胀，质地变软，再用化学方法处理，使云母片充分地分裂解离，再经洗涤分级成浆。用这种方法制浆，抄造的云母纸叫做粉云母纸，俗称熟纸。其工艺流程如下：

$$\text{原料处理}\rightarrow\text{烘干}\rightarrow\text{煅烧}\xrightarrow[50\sim80\text{min}]{700\sim800^{\circ}\text{C}}\text{筛选除砂}\rightarrow\text{粉云母纸浆}$$

工业上常用的制浆方法有酸碱法、碳酸铵法和酸法。

b. 水力制浆法 又称生法。是用高压喷射水流在特制的腔体内将云母片剥离破碎成细小鳞片，然后进行选矿，将适于造纸的云母鳞片分选出来。用这种方法制得的云母纸浆抄造而成的天然云母纸称为生云母纸（或生纸）。其工艺流程如下：

云母碎料的分选（除杂质）→水选→水力制浆→水力旋流分级→脱水浓缩

国内采用的水力制浆机如图10所示。

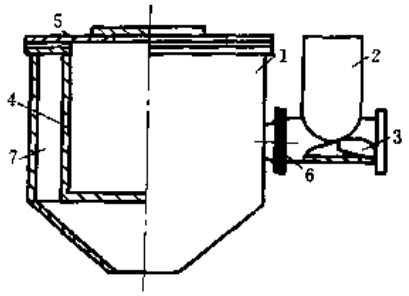


图10 水力制浆机示意图
1—机壳；2—进料筒；3—喷嘴；4—芯筒；5—盖板；6—进水管；7—芯网

c. 合成云母纸的水力制浆 最常见的是合成氟金云母纸。其纸浆以水力制浆法效果最好。但由于合成云母比天然云母硬、脆，层间有玻璃体、镁橄榄石等较硬的杂质，因此，所用水力制浆机在结构及水力参数的选择上需进行如下改造：①内、外芯筒间的环形空间适当缩小以利于充分分剥破碎云母；②增大外芯筒内表面的摩擦系数以提高云母碎片的分剥破碎效率；③为了减少高压水流的压头损失和防止杂质堵塞孔眼，外芯筒壁不开小孔；④将云母碎片的分剥破碎与分级初步结合起来；⑤所用流体压力比天然云母水力制浆高60%以上，流量则减少⅓～½；⑥制浆用水需净化，最好用软化水。

合成云母纸水力制浆机如图11所示。

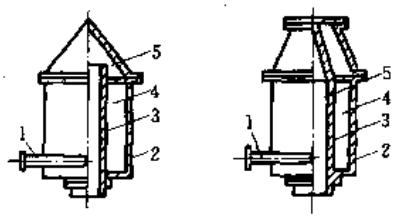


图11 合成云母纸水力制浆机示意图
1—进水料管；2—外芯筒；3—内芯筒；4—破碎环形腔；5—浆液排出小孔

d. 大鳞片云母纸的制浆 采用比一般云母纸中的鳞片大得多的云母鳞片作原料，常用的制浆方法也是水力制浆法。它与一般再生云母纸水力制浆工艺比较，有如下特点：①原料的选取和净化有严格的要求；②增加水力制浆机外芯筒内表面的摩擦系数；③所用云母浆鳞片的大小和厚度由调整水力旋流器的工作参数和分级筛的网目来实现。

(2) 云母纸的抄造 云母纸的抄造工艺和设备与其他各类纸张和纸板的制造工艺和设备大体相同，但由于云母纸所具有的特性，所用造纸机也有其自己的特点。国

表 14　云母纸制品的分类及应用

类　型	特　征	应　用
云母带	具有补强材料的带状柔软云母材料	制作电机线圈绝缘等
柔软云母板	通常在不加热的情况下具有足够的柔软性，可以缠绕或包卷在适当的部位上的云母板	制作电机的槽绝缘及匝间绝缘
塑型云母板	加热时能成型和模塑的硬质云母板，通常不打磨。常用 B 阶热固性粘结剂粘结	制作管、环及其他零件
换向器云母板	用作换向器片间绝缘的在一面或两面经磨平或不经打磨的硬质云母板	作直流电机换向器铜片间绝缘
衬垫云母板	用胶结剂粘合薄片云母或云母纸。经烘压制成的板状绝缘材料	作电机、电器的衬垫绝缘，如垫圈、垫片、阀型避雷器零件等
电热设备用云母板	能在规定的较高温度下使用的云母板，通常不打磨	电热设备绝缘
云母箔片	加热时能成型的带有补强材料的箔页状材料。通常用 B 阶热固性粘结剂粘结	作电机、电器的卷烘式绝缘和零件。如筒、管、槽衬和磁极绝缘等

内用于云母纸的造纸机有圆网造纸机和长网造纸机两类，且以圆网造纸机为多。圆网造纸机又分单圆网和双圆网两种，其结构分别如图 12 和图 13 所示。

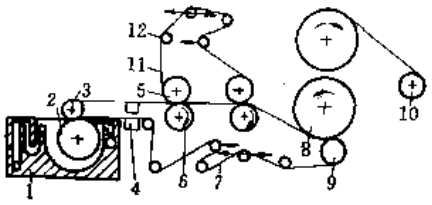


图 12　单圆网造纸机示意图

1—顺流溢浆式网槽；2—铜网；3—伏辊；4—吸水箱；5—上压榨辊；6—下压榨辊；7—下毛毯；8—烘缸；9—烘缸托辊；10—卷纸辊；11—上毛毯；12—毛毯导辊

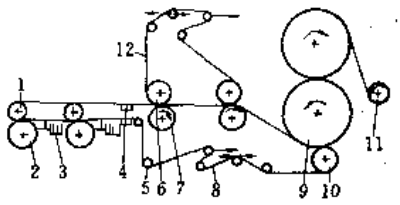


图 13　双圆网造纸机示意图

1—伏辊；2—双网；3—喷浆式网槽；4—吸水箱；5—毛毯导辊；6—上压榨辊；7—下压榨辊；8—下毛毯；9—烘缸；10—烘缸托辊；11—卷纸辊；12—上毛毯

云母纸的生产工艺流程如下：

浆料→抄造和成型→压榨、脱水→烘干→卷成筒

5.3.　云母纸制品

不论是煅烧型云母纸，还是非煅烧型云母纸，其机械强度都较低，一般不能直接使用，需用胶结剂、补强材料制成各种制品，才能满足各方面的不同要求。云母纸制品的分类及应用见表 14。

5.4.　合成云母纸制品

合成云母纸与天然云母纸一样，可以制作各种纸制品。合成氟金云母纸层压板一般是制成无机粘结层压板，所选用的无机胶粘剂一般是硅酸盐、磷酸盐、硼酸盐或它们的混合盐类。无机耐热粉云母板的制造条件见表 15。

表 15　无机耐热粉云母板的制造条件

项　目	胶　粘　剂			
	磷酸铵	磷酸铝	多磷酸铝	磷酸铵与硼酸铵
配方	15%～20%磷酸铵水溶液	19.1%磷酸(85%)，14.4%磷酸铝，66.6%水	多磷酸铝水溶液	1%～10%磷酸铵，1%～10%磷酸铵
烘焙温度，℃	105～120	120	110	110～120
烘焙时间，min	5～10	5～10	40	10～20
压制工艺				
压力，MPa	6.9～9.8	3.4	4.8	2.9～6.9
温度，℃	200	300	200	200～300
时间，min	30	120	120	120

合成云母纸层压板的制造工艺如图 14 所示。这种材

料具有良好的机械和绝缘性能，可以进行冲、铣、切等机械加工，耐潮湿、重量轻，是一种新型耐高温绝缘材料。



图 14 合成云母纸层压板的制造工艺

5.5. 云母钛珠光颜料

云母钛珠光颜料是一种新型的珠光颜料，无毒，并具有耐高温、耐硫化、耐光、耐气候和良好的化学稳定性等优点。其加工原理是在微细的湿法云母片上用二氧化钛和(或)其他金属氧化物包膜而成。珠光云母颜料一般采用合成的方法制得。基体原料是湿法云母粉。

云母钛制造工艺如图 15 所示。

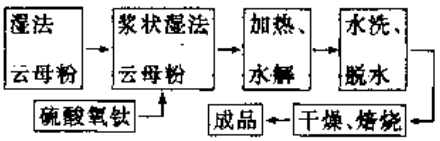


图 15 云母钛制造工艺

湿法云母粉的质量是影响成品质量的重要因素。要求湿法云母粉有大的径厚比(>80)、形状规则、表面光滑无划伤。当云母鳞片的粒度大致在 40μm 以上，光泽较强；当云母鳞片的粒度在 5～20μm 时，光泽较好；当云母鳞片的粒度在 5～10μm 时，透明感增加。其次，影响云母钛质量的第二个因素是二氧化钛的涂覆能否均匀；另外，在焙烧时，所得的二氧化钛能否成为金红石型，也是影响云母钛质量的重要因素之一。

云母钛的着色，即在云母钛的表面再涂上一层薄膜状的有色无机化合物的胶质粒子。一般称这种云母钛颜料为着色云母钛颜料，以与二氧化钛薄膜产生的干涉色的云母钛颜料相区别。

5.6. 云母陶瓷

云母陶瓷分天然云母陶瓷和合成云母陶瓷。天然云母陶瓷又称陶瓷塑料。

云母陶瓷是将云母粉与特种玻璃粉或其他无机粉料按一定比例混合，经压坯、焙烧、成型、退火等工艺制成。它是一种复合材料，兼有云母、陶瓷、塑料三者的优点，既可像塑料那样热塑，又具有云母的优良电气绝缘性和可加工性，还具有陶瓷的耐高温等性能，可用普通机床、普通切削刀具进行车、铣、刨、磨、钻等加工，是一种具有多种性能的材料。

云母陶瓷的加工工艺流程如图 16 所示。

热压成型的特点是能压制形状复杂的平板型大面积制品，该工艺设备简单、操作方便、生产效率高，是云母陶瓷的一种主要成型手段。

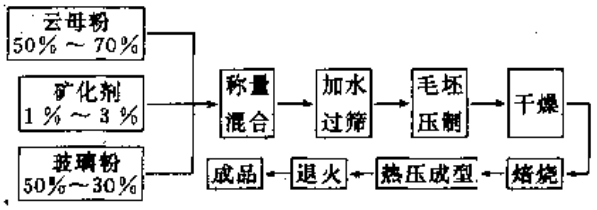


图 16 云母陶瓷的加工工艺流程

天然云母粉质量的优劣对产品质量有很大的影响，其要求如表 16 所示。

表 16 天然云母粉质量标准

项目		质量标准
颜色		白色
砂石含量，%	≤	0.1
磁选物含量，%	≤	0.02
盐酸可溶物含量，%	≤	4
水分，%	≤	1.5
pH 值		7～8
粒度含量，%		
−60～+100 目		≥60
−100～+200 目		≤30
−200 目		≤10

5.7. 云母增强塑料

云母增强塑料与玻璃钢相比，在拉伸强度、弯曲强度和弯曲模量方面，两者大致相同，热变形温度一般比玻璃钢高。唯一不如玻璃钢的是它的缺口冲击强度较低，但这一缺点可通过添加少量短玻璃纤维而被克服。

制造方法：云母增强塑料的制作方法与普通纤维或玻璃纤维复合材料并无很大差异。云母增强热固性复合材料采用手工涂敷法、喷涂法、加压成型、迁移成型(酚醛树脂)和反应注塑(聚氨酯反应注塑)。

6. 经济概况

6.1. 生产现状

世界云母矿产资源分布比较广泛，片云母资源主要分布在印度、巴西、津巴布韦、坦桑尼亚、俄罗斯等国。碎云母资源以美国最多，加拿大、马达加斯加、俄罗斯盛产金云母。目前世界上约有 25 个国家和地区生产云母，年产量约 5.4kt。自 90 年代以来，云母年产量逐年下降。主要云母生产国近年来的产量见表 17。

美国是最大的碎云母生产国，1995 年产量(包括低质量的绢云母)为 10.4kt，占世界总产量近 50%，比 1994 年下降了 5%。其主要产地在北卡罗来纳、佐治亚、新墨西哥、南卡罗来纳和南达科他州，其中北卡罗来纳州的云

表 17　世界主要云母生产国的产量，t

国　家	1992 年	1993 年	1994 年	1995 年
美国				
矿石总量	8500	8800	10900	10400
磨细粉	84000	92000	95000	91000
加拿大				
碎云母		13000	18000	18000
印度				
碎云母		2000	2000	2000
片云母		3000	3000	3000
俄罗斯				
碎云母		29000	25000	25000
片云母		1500	1500	1500
韩国				
碎云母		8000	8000	8000
其他国家				
碎云母		35000	52000	52000
片云母		900	900	900
世界总量				
碎云母	179000	180000	214000	214000
片云母		5400	5400	5400

母产量占全美总产量的 65%。1995 年美国碎云母产值为 790 万美元，研磨云母的产值为 2900 万美元。印度是世界上优质白云母的主要资源国，主要集中分布在比哈尔邦、安德拉邦及拉贾斯坦。加拿大拥有世界上最大的金云母矿体，主要产地位于蒙特利尔以北的拉维奥列特县舒佐镇。欧洲云母最大生产国是俄罗斯，产量居世界第二，既有白云母又产金云母。主要产地在伊尔库次克州的玛玛-楚亚地区及卡累利阿-科拉半岛地区。

世界上一些工业发达国家在继续开发利用片状云母的同时大力发展了对碎片云母的加工利用，碎片云母的产量则以每年递增 1.5%左右的速度增加，其制品品种已达 3000 多种。

中国的云母资源较为丰富，几乎遍布全国，已探明的工业原料储量约 70kt。主要集中分布在新疆阿勒泰、四川丹巴、内蒙古土贵乌拉等地，这 3 个矿区占全国总储量的 90%左右。全国已发现产地 184 处，已开采利用矿区 30 余个，主要在新疆阿勒泰、四川丹巴、内蒙古土贵乌拉、陕西丹凤、吉林集安、河南镇平及河北曲阳、灵寿等地。目前中国云母生产企业有 90 多个，已形成了雅安、乌鲁木齐和呼和浩特市 3 个云母加工基地，包括若干中小型云母加工厂在内，组成了完整的云母加工工业体系，产品达 20 多个品种，200 多个型号，上千种规格。自 70 年代以来，片状云母产量普遍下降，碎云母产量持续增长。代之而来的是碎云母的综合利用，而云母纸及云母粉则是云母综合利用的主要途径。合成云母及制品的出现则能弥补云母资源的不足并满足特殊用途的需要。

中国工业原料云母产量为 1000～1200t/a，能加工薄片云母 180～220t，电容器零件片 5～6t，电子管投料片 25～30t，其他规格片 20～25t，能满足电子工业和其他工业部门的要求。中国云母纸产量发展情况见表 18。

6.2.　贸易状况

目前，世界云母贸易所涉及的许多国家并不生产云母，这些国家以原料的形式进口云母，进行加工后再出口到世界各地。英国和德国在这方面占有主导地位。另外，

表 18　1991～1995 年中国云母纸年产量递增情况

省(市)区	1991 年		1992 年		1993 年		1994 年		1995 年		合　计	
	产量 t	比上一年增加 %	产量 t	比上一年增加 %	产量 t	比上一年增加 %	产量 t	比上一年增加 %	产量 t	比上一年增加 %	产量 t	各省区占 %
浙　江	336	−7.8	398	8.7	524	31.66	673	28.43	620	−7.8	2581	13.1
四　川	1254	57	1797	43.3	2021	12.5	2322	14.9	1379	−25.2	9133	49.37
湖　南	147	11.4	21	42.86	722	243.8	1184	64	1100	−7.1	3363	17.08
新　疆	150	44	123	−18	407	230.9	450	10.6	500	11.1	1630	8.28
河　北			145		225	75	250	11.1	350	40	970	4.92
陕　西					35		35				70	0.36
湖　北			74		186	151.35	250	34.3	250		760	3.86
北　京												
内蒙古			17		80		31				128	0.65
广　东							360		700	94.4	1.60	5.38
全　国	1917	41	2764	44	4200	52	5555	32	5259	−4.3	19695	

还有荷兰、奥地利和日本。1994年，这些国家的云母贸易量达10～15kt。美国是世界云母进口量最大的国家，1995年美国进口碎云母16kt，主要来自加拿大占90%，印度占6%，其他国家只占4%。进口片云母9430kt，比1994年增加了50%，主要来自印度占88%，巴西占4%，芬兰占3%，中国占2%，其他国家只占3%。同年美国用进口的云母块和碎屑，生产的片状云母有1310kt出口。在欧洲，英国和德国是云母最主要的贸易市场，英国1995年进口云母总量（包括碎云母、云母粉）达18.788kt，主要来自中国、印度、巴西、法国和西班牙等国，出口云母粉6.911kt，50%的产品出口到德国。在东亚地区，日本控制着加工云母市场贸易，1995年从中国进口云母粉28kt，加工云母的总进口量达到43kt。印度一直是最大的片云母出口国，近年来产量一直稳定在30Mt，销售到世界60多个国家和地区。

中国云母是一个出口创汇能力较强的产业。近年来，向日本、西欧及其他14个国家出口云母。1995年出口云母总量达44kt，创汇583万美元。1995年中国云母进出口情况见表19。

表19 1995年中国云母进出口情况

商品名称	出口				进口			
	全年累计		比上年增减%		全年累计		比上年增减%	
	数量 t	金额 万美元	数量	金额	数量 t	金额 万美元	数量	金额
云母、云母粉	44196	583.0	34.9	42.9	531	80.7	−42.8	−0.9

6.3. 消费结构

世界云母消费结构近年来发生了很大的变化，碎云母的开发应用已经越来越受到重视。建材、油漆、橡胶和塑料等部门大量使用碎云母，碎云母的消费量正在迅速增长。云母水泥接缝材料和塑料制品中的填充剂、吸音板填料、沥青毡、屋顶板和绝缘材料仍然是云母碎屑的主要消费领域。片云母仍是电气工业、无线电工业和航空工业不可缺少的重要原材料，并日益向高科技领域延伸。

1994年美国片状云母消费量为900t，产值170万美元，碎云母1300t，产值2900万美元。美国的云母的消费结构：建筑材料用屋面材料、石膏板材、水泥接缝材料占50%，电气设备占20%，油漆颜料、橡胶制品占30%左右。中国薄片云母需求量逐年减少，云母纸的生产和消耗量增长迅速，电器绝缘材料主要用云母纸代替云母薄片，云母粉消费市场的需求量还会进一步增长。

从国际市场看，云母综合利用的产品，如云母纸和湿磨云母粉以及云母深加工产品还将有很大发展。为解决全球性优质云母不足的问题，合成云母的研制也正在加快。碎云母的消费将以每年1.5%的速率增长。

7. 用 途

7.1. 片状云母

7.1.1. 在电机工业中的应用

由片状云母直接加工的电子管投料片是制造无线电真空管、测位器、电视机、放电器的绝缘体，用于固定电子管内部灯丝的栅极片；另外还可制造电动机、发动机以及大功率和高压电气机的绝缘材料。

7.1.2. 在尖端科研中的应用

用于制造电子计算机、电子显微镜、电子示波器等仪器设备中的元件。

7.1.3. 在国防及航空工业中的应用

（1）制造飞机发动机火花塞、垫圈、雷达线路中的无线电零件、无线电收发报机。

（2）在宇宙空间技术方面，利用优质白云母、金云母的耐高温性能，制作导弹、人造地球卫星上用的大容量电容器、电子管及热导导弹的电池。

7.1.4. 在光学方面的应用

利用云母的双折射性制成阻尼板，如1/4波、半波、全波阻尼板。主要用于激光系统和束的分离器、偏振光显微镜等。这种阻尼板通常为直径10～25mm，标准厚度0.025mm的圆板，多用于试验室。

7.1.5. 其他方面的应用

利用厚片云母的透明性、热回弹性以及机械强度，经过分剥和切制、冲制、车制而成的，具有一定形状、尺寸和厚度的规格云母片，可用来生产高温、高压锅炉水位计云母片；云母矩形片加工成的换向器片用于电机换向器间绝缘及其他绝缘零件；电铬铁芯片用于电熔铁芯子绝缘；圆形垫片用在电器产品、仪表中起衬垫作用；垫圈片用于电器启动器元件和电热元件；工字垫片用于电机、电钻转子绝缘；灯泡片用在大功率灯泡内，起绝缘、固定和支撑灯丝的作用；氧气活门片用于氧气仪表中起气密性作用。此外，直径为150～200mm的优质红宝石片云母和绿云母片还可用于制造军舰回转罗盘的盘面。

7.2. 碎云母及云母粉

利用云母开采和加工过程中的碎料经机械加工后，生产的碎云母产品主要有：云母纸、耐热云母板、膨胀云母（供建筑工业使用）、还原云母（代替大片云母）、绝缘砖

及生产建筑用板瓦。

碎云母经研磨加工可制成 5～325 目细度不等的云母粉，并得到广泛的应用。其中 5 目常用于石油钻孔泥浆，以克服钻孔流体的不正常循环，在钻井中还可用为密封剂；8～20 目用于沥青屋面材料中作防护涂层、润滑剂或撒粉剂；40～60 目在电焊条中作助熔涂层；60～120 目作为生产云母陶瓷的原料；160～325 目作为专用的颜料填充剂，也可用作橡胶产品的润滑剂和铸型脱模装置。超细云母粉（<25μm）大量用于油漆、橡胶、塑料及珠光颜料等工业部门；微粉级云母粉（1～5μm）用作油漆，塑料中的填料和填充剂，在胶轮中作撒粉剂。

7.2.1. 在绝缘材料中的应用

电气绝缘云母制品是由一层或多层薄片云母或云母纸用胶粘剂粘合而成的材料，可加或不加补强材料。其中云母起耐热绝缘作用，补强材料起提高机械强度的作用。主要应用于制作电机线圈绝缘、直流电机换向器铜片间绝缘、电热设备绝缘、电机、电器的绝缘垫圈、垫片、阀型避雷器零件、电机的槽绝缘及匝间绝缘等。

7.2.2. 在建筑材料中的应用

利用金云母遇热放气的特点，将磨细的金云母粉与碎玻璃粉混合烧结、使烧结材料成蜂窝状，用以加工成轻型、隔热、保温的墙体材料，是一种良好的节能产品。

利用碎云母与水泥、树脂、重晶石颗粒、滑石粉、玻璃纤维、石棉、染料等混合加水搅拌一次成型，加工成仿金属防滑地砖。该产品坚固如石，经久耐用。其加工方法简单，节约能源。碎云母加入水泥原料中，可制成墙板之间的接缝材料，具有多种优异性能，国内外已大量采用。

7.2.3. 在涂料工业中的应用

经过干磨、湿磨和微粉化处理的碎云母，与有机溶剂、金属粉等材料混合，可生产出建筑钢结构的抗蚀油漆、船舶油漆、新型内墙涂料、汽车车身涂层、耐热金属涂层等产品。具有良好的外观、重涂性、耐溶剂性、耐腐蚀性、耐水性及耐候性等。

7.2.4. 在颜料工业中的应用

一般采用 200 目以及 325 目以下的超细云母粉作为云母钛珠光颜料的基体，用有机物质或金属氧化物包覆，加工成的珠光颜料，比原有的碱式碳酸铅珠光颜料性能稳定，吸油量少，在水中及树脂中易于分散，无粉尘，具有良好的光泽性而且无毒。目前已开始代替老的珠光颜料。应用于纸张涂层、印刷油墨、油漆、塑料制品、搪瓷釉、化妆品、玩具、食用器皿、皮革、纺织品印花、彩色颜料等产品中。

7.2.5. 在塑料工业中的应用

云母作为一种极好的增强剂，用于热塑性塑料的铸模成形和挤压成形工艺中，如汽车的顶盖、前灯罩壳、车箱装饰、空调、热阀罩；汽车减振器、微波炉、空调扇叶、排风扇叶等部件；游艇、浴缸、建材产品的制造，其中以汽车、电气器具是增长最快的领域。由于云母增强塑料的成本与性能比值小，预计该产品在未来的塑料复合材料中会占有很重要的地位。

7.2.6. 在橡胶工业中的应用

经加工制成的云母纸产品，具有厚度均匀、介电强度波动范围小的特点。因此，在受热时，其介电损耗的电压特性比云母片绝缘稳定；此外，云母纸的均质性好，胶易浸透而残留空隙少，这对提高绝缘的可靠性有重要作用。一般用其制造中胶、多胶云母带，中胶单面补强云母带，雷达、飞机上的脉冲电容、火花电容等产品。

7.3. 合成云母

合成云母具有天然云母所具备的各方面优异特性。不但能完全代替天然云母，而且还是一种新型的耐高温绝缘材料。

较常用的有水胀氟云母，它是用化工原料配成炉料，经高温熔融而制成。水胀云母在水中可形成很薄的鳞片，溶液呈胶状、pH 值为 8.5～10.5。利用它的高粘度可用作水合涂料、乳胶和陶瓷浆液的改性剂或稳定剂。利用它的润滑性，可用作金属锻造或轧钢的耐热注滑剂。若与 MoS_2 复合，可制成固态润滑剂。利用水胀云母的层间离子交换性可用作石油裂解催化剂。将水胀云母制成厚 3～30μm的无机薄膜，除可作为绝缘材料外，还可用作防火纸，印制重要文件资料。此外，该薄膜还可作为高温脱模纸、扬声器纸、电容器介质和替代石棉纸等。

目前工艺比较成熟的产品还有彩色合成云母、含铁氟云母、微晶云母等。

7.3.1. 电子管撑板

厚 0.12～0.35mm 的云母片可用为电子管、灯光或其他真空器件的电极撑板。若用天然云母，排气温度要限制在 600℃左右，在使用中会有残留气体放出，造成真空度下降，使电子管的工作特性变差，合成云母可提高排气温度，使真空度提高 1～2 个数量级，从而可改善工作性能。合成云母可制作高可靠、长寿命和宽频带等特种电子管。厚 0.02～0.08mm 的合成云母薄片，还可制造耐高温电容器。

7.3.2. 水位计云母

火力发电站的高温高压锅炉，其工作压力约

14MPa，炉内水温约350℃。一般通过安装在锅炉上的水位计来观测和控制炉内水位。水位计是用透明的优质云母制成的。使用天然云母，不仅优质大片稀少，而且透明度差，观测时需配用500W碘钨灯照明。由于天然云母的水化反应，需经常更换，既影响生产，又不完全。用合成云母制成的水位计，不需特别照明就清晰可见，安全可靠，寿命长，甚至可作为半永久性的水位计(使用数年)。

7.3.3. 耐高温绝缘骨架

用合成云母制做铂丝表面温度计或WZP型温度计，使用温度可达850℃，且精度高，而天然云母存在高温下漏电现象，仅能在420℃以下使用。

合成云母单晶片还能作为霍尔元件衬板、热敏电阻基底、显微镜盖物片、1/2或1/4波片以及各种窗口，如透微波窗、软X射线窗、β计数管窗口、高温炉观察窗、透红外窗口以及其他耐酸碱、隔气、隔液窗口等。

7.3.4. 超晶格生长衬底材料

由于合成云母纯净、化学性能稳定，易剥分成薄片、解理面平整、结构完整，对某些晶格可与云母相匹配的材料，可进行超晶格薄膜生长。

7.3.5. 在原子能方面的应用

用合成云母代替原子核乳胶，作为核裂变探测器，研究高能核反应；合成云母是很好的耐核辐射材料；水胀云母是净化人射性废水的新型吸附剂。

7.3.6. 小晶体的综合利用

内热法所得到的合成云母晶块中，95%以上是小晶体，用它可制成多种绝缘制品。如合成云母纸，可加工云母层压板；各种粒度的云母粉、超细云母粉，可作为填充剂用于混凝土、人造大理石、建筑涂料、油漆和橡胶制品脱模剂等；又可代替天然云母，生产低氢、超低氢、高强钢和不锈钢等特种电焊条，用合成云母电焊条焊接金属件，在焊缝中不含氢，可完全避免氢脆现象，保证了焊缝强度；云母珠光颜料镀钛新工艺已在轿车、摩托车、自行车、家具、家电和仪器上使用，制备了各种塑料制品、化妆品、印染、皮革、搪瓷和内外墙装饰涂料等；另外，小晶体合成云母陶瓷，可以加工各种高性能的绝缘件，质量优于天然云母；熔铸合成云母可用来制作离子氮化炉电极绝缘支架、中频感应炉热处理耐火管和微波通信支架等，还可制作大型熔盐氯化炉的氯气导管和内衬砖，其使用寿命比高铝耐火材料或石英玻璃要长的多。

基本参考文献

1. 新疆非金属矿山设计院，《云母》，中国建筑工业出版社，北京，1977年。
2. 陶维屏主编，《中国工业矿物和岩石》，上册，地质出版社，北京，1987年。
3. 《非金属矿工业手册》编辑委员会，《非金属矿工业手册》，冶金工业出版社，北京，1992年。
4. 孙宝岐等，《非金属矿深加工》，冶金工业出版社，北京，1995年。
5. 郭守国、何斌主编，《非金属矿产开发利用》，中国地质大学出版社，武汉，1991年。
6. 张克从、张乐潇主编，《晶体生长科学与技术》，下册，第2版，科学出版社，北京，1997年。
7. 《2000年中国非金属矿工业发展战略》编委会，《2000年中国非金属矿工业发展战略》，中国建材工业出版社，北京，1992年。
8. U. S. Bureau of Mines, "Mineral Commodity Summaries 1995", U. S., 1995.
9. U. S. Bureau of Mines, "Mineral Commodity Summaries 1996", U. S., 1996.

zahuan huahewu

杂环化合物 Heterocyclic Compounds

郭永康 上海航天设备制造总厂

1. 概述 …… 285
1.1. 定义和特性 …… 285
1.2. 分类和命名 …… 287
2. 含一个杂原子五元单环的杂环化合物 …… 288
2.1. 呋喃、噻吩、吡咯概述 …… 288
2.2. 呋喃、噻吩、吡咯结构和化学性质比较 …… 288
2.3. 呋喃、噻吩、吡咯相互转变 …… 288
3. 含一个杂原子五元二环的杂环化合物 …… 288
3.1. 氧茚 …… 288
3.2. 硫茚 …… 289
3.3. 氮茚（吲哚） …… 289
4. 含一个杂原子五元三环的杂环化合物 …… 289
4.1. 氧芴 …… 289
4.2. 咔唑 …… 290
5. 含二个杂原子五元单环的杂环化合物 …… 291
5.1. 噻唑、吡唑、咪唑概述 …… 291
5.2. 噻唑 …… 291
5.3. 咪唑 …… 292
5.3.1. 物理性质和化学性质 …… 292
5.3.2. 制备及测试方法 …… 292
5.3.3. 用途 …… 292
6. 含二个杂原子五元二环化合物 …… 293
6.1. 苯并噻唑 …… 293
6.2. 苯并咪唑 …… 294
7. 含一个杂原子六元单环的杂环化合物 …… 294
7.1. 吡啶 …… 294
7.2. 吡喃 …… 294
8. 含一个杂原子六元二环和三环的杂环化合物 …… 296
8.1. 喹啉和异喹啉 …… 296
8.2. 吖啶 …… 296
9. 含二个杂原子的六元单环杂环化合物 … 298
9.1. 哒嗪 …… 298
9.2. 嘧啶 …… 298
9.3. 吡嗪 …… 299
10. 其他杂环化合物 …… 300
10.1. 三聚氰胺 …… 300
10.2. 三聚氰氯 …… 300
10.2.1. 物理性质和化学性质 …… 300
10.2.2. 生产方法 …… 301
10.2.3. 用途 …… 301
参考文献 …… 301

1. 概 述

1.1. 定义和特性

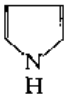
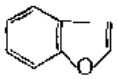
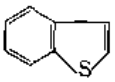
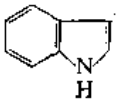
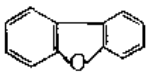
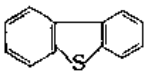
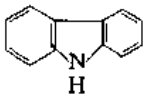
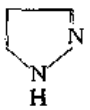
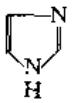
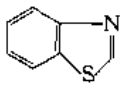
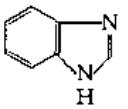
构成环的原子除碳原子外，还杂有其他元素的原子，这种环状化合物，称为杂环化合物。杂环上所含非碳原子称为杂原子，常见的杂元素为氧、硫、氮等。

在杂环化合物中，以五元环和六元环的化合物最为普遍，它们很稳定，与芳香族化合物相似，在结构上也是闭合的共轭体系，具有芳香性，与氧化剂、碱、还原剂等都不易起作用，能发生卤化、硝化和磺化等取代反应，而不易发生加成反应。

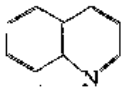
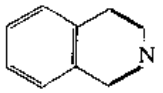
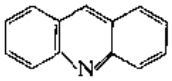
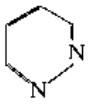
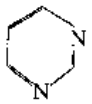
杂环化合物的数目非常多，它们广泛地存在于自然界中，其中很多具有重要的生理作用，如叶绿素、血红素、生物碱（如烟碱、奎宁、吗啡等）。杂环化合物也是合成许多溶剂、药物、染料、塑料的重要原料，在工业上有重要作用。

由于杂环内的杂原子实际上是一个官能团。杂环化合物的性质，不但受整个共轭体系的影响，而且还受杂原子的影响，因此，研究杂环化合物的各种反应，能丰富有

表1 主要的杂环化合物的分类和命名

类别	杂环母体化合物		
五元杂环化合物			
含有一个杂原子的环			
单环	 (1) 呋喃 氧（杂）茂	 (2) 噻吩 硫（杂）茂	 (3) 吡咯 氮（杂）茂
二环	 (4) 苯并呋喃 氧（杂）茚	 (5) 苯并噻吩 硫（杂）茚	 (6) 吲哚 氮（杂）茚
三环	 (7) 二苯并呋喃 氧（杂）芴	 (8) 二苯并噻吩 硫（杂）芴	 (9) 咔唑 氮（杂）芴
含有二个杂原子的环			
单环	 (10) 噻唑 1,3-硫氮（杂）茂	 (11) 吡唑 1,2-二氮（杂）茂	 (12) 咪唑 1,3-二氮（杂）茂
二环		 (13) 苯并噻唑 1,3-硫氮（杂）茚	 (14) 苯并咪唑 1,3-二氮（杂）茚
六元杂环化合物			
含有一个杂原子的环			
单环	 (15) 吡喃 氧（杂）环己二烯	 (16) 噻喃 硫（杂）环己二烯	 (17) 吡啶 氮（杂）苯

续表

类　别	杂环母体化合物		
六元杂环化合物			
含有一个杂原子的环			
二　环			
	(18) 喹啉 氮（杂）萘	(19) 异喹啉 异氮（杂）萘	
三　环			
		(20) 吖啶 氮（杂）蒽	
含有二个杂原子的环			
单　环			
	(21) 哒嗪 1,2-二氮（杂）苯	(22) 嘧啶 1,3-二氮（杂）苯	(23) 吡嗪 1,4-二氮（杂）苯

机化学结构理论，推进有机化学的发展。

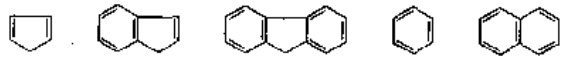
1.2. 分类和命名[1~3]

杂环化合物中最重要和最稳定的是五元环和六元环，环中含有氧、硫或氮。因此，可以分为五元杂环和六元杂环两大类。在每一类中又可按所含杂原子的种类、数目以及单环或稠环的不同，分成许多系。主要的杂环化合物的分类和命名见表 1。

在中国，杂环化合物的命名目前尚未统一，最常用的是按外文名称译音，用读音相近的汉字，加上“口”边旁，构成该化合物名称。例如呋喃（fúran，Фуран）、吡啶（pyridine，Пиридин）均音译而来。

在外文中，杂环命名法有多种，其中许多是俗名，按照已制订的命名原则，在这些俗名上，可加用词冠或词尾，并用一合适的数字或字母确定取代基的位置，如 2-溴呋喃、6-硝基喹啉、β-甲基吡啶等，杂原子氮上的取代基，通常写作 *N*-取代基，如 *N*-烷基、*N*-芳基等。亦可加用词尾，如羟基用“醇”，羰基用“酮”等。例如 8-羟基喹啉亦可称 8-喹啉醇。

中国命名法的基本原则是：把杂环看成是相当的碳环中的一个或数个碳原子被杂原子取代后的产物，命名时在碳环母体名称前加“某杂”字样，作为杂环母体的名称。主要的与杂环化合物相当的碳环母体的名称如茂（24）、茚（25）、芴（26）、苯（27）、萘（28）等。



(24)　(25)　(26)　(27)　(28)

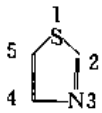
其次，将杂环中杂原子位置，用阿拉伯数字标出，并以最小数字为原则，将数字记在杂原子名称之前。如果化合物中有几个杂原子，则先由氧开始，然后再及硫和氮原子。

还有一种“噁-吖”系统命名法，用来命名更复杂的杂环化合物，避免杜撰不必要的俗名。这种命名方法是以有规则的碳环名称为基础，当环上的碳原子为氧、硫、氮、砷等原子所代替时，可用表示个别杂原子词冠来称该杂环化合物，例如，氧用“噁”、硫用“噻”、氮用“吖”等。1，5-萘啶可命名为 1，5-二吖萘。因此，熟悉碳环化合物的名称，命名较为简便。

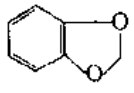
杂环核的位置标号，习惯上从杂原子开始，若其中有两个相似的杂原子时，以最饱和的一个杂原子标之为 1。若其中有一种以上的杂原子时，标号 1 按 O、S、Se、Te、N、P、As、Sb、Si、Sn、Pb、Hg 的顺序，例如在噻唑（29）里，标硫原子为 1 位。

1，3-苯并二噁茂（30）的衍生物，例如胡椒醛，常作为芳族化合物。严格来说，二羧酸类的酐［如丁二酸酐（31）］、内酯［如 γ-丁酸内酯（32）］、内酰胺［如 γ-丁内酰胺（33）］等亦属杂环化合物，但通常不如此考虑。因为这些化合物的环很容易开裂，并且不具有芳香性，与一

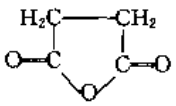
般脂肪族酸酐、酯、酰胺等的性质相似，因此不把它们当作杂环化合物。



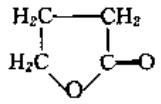
(29)



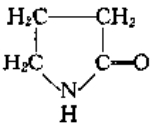
(30)



(31)



(32)



(33)

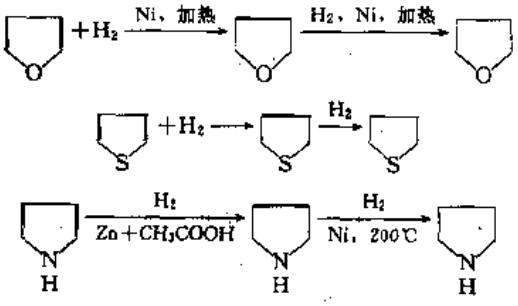
2. 含一个杂原子五元单环的杂环化合物

2.1. 呋喃、噻吩、吡咯概述[4~7]

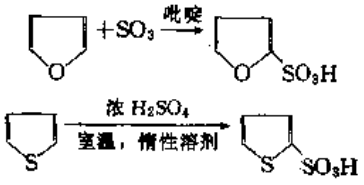
五元杂环化合物可分为呋喃（氧茂）、噻吩（硫茂）和吡咯（氮茂）3类，其碳环母体均为环戊二烯。环上各原子的位置，从杂原子数起，用阿拉伯数字表示。可以把和杂原子靠近的2-位叫做 α-位，5-位叫做 α'-位；与 α-位相邻的3-位称为 β-位，4-位称为 β'-位。吡咯除 α-、β-位置外与氮原子相连的氢原子的位置又称为 N-位。

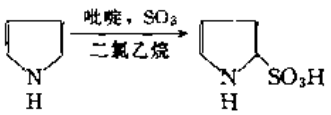
2.2. 呋喃、噻吩、吡咯结构和化学性质比较

呋喃、噻吩和吡咯的结构相近，可以看作是1，3-环戊二烯的亚甲基被杂原子取代的产物，因此它们在一系列的反应中表现出共轭双键二烯烃的性质。如与酸作用时，发生聚合作用而树脂化；加氢作用时，首先发生 α，α'-加成。



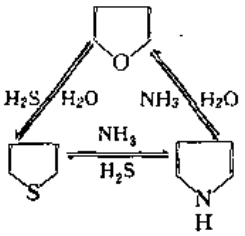
在上例杂环中的杂原子上都有未共享电子对，与环上的共轭双键形成闭合的共轭体系，因此它们与芳香族化合物很相像，具有芳香性，环上的氢原子能够在卤化、硝化、磺化及酰基化时被取代（一般是 α-氢被取代），例如：





2.3. 呋喃、噻吩、吡咯相互转变

呋喃、噻吩、吡咯之间可借化学反应而互相转变（Ю. К. Юрьев 反应）。将其中任何一种化合物的蒸气，在催化剂氧化铝的存在下，与相应的试剂（水蒸气、硫化氢或氨）共热至400～500℃则发生如下的相互转变：



有关呋喃、噻吩、吡咯的物理性质、化学性质、制备方法等参见呋喃及其衍生物；吡咯及其衍生物；噻吩与苯并噻吩。

3. 含一个杂原子五元二环的杂环化合物

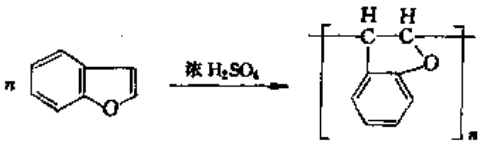
3.1. 氧 茚[8~11]

氧茚（coumarone） (4)，又名苯并呋喃（benzofuran），俗称古马隆，C_8H_6O，分子量118。1882年，Fitting 等将香豆酸与石灰灼烧，获得氧茚。Krämer 等于1890年在煤焦油中发现了氧茚及其同系物。

氧茚是具有芳香味的无色液体，易溶于醇、醚、苯，不溶于水，易随水蒸气挥发。其物理性质如下：

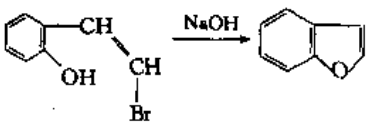
密度（20℃），g/cm³	1.0948
折射率 $n_D^{16.3}$	1.56897
沸点（0.1MPa），℃	173～175
凝固点，℃	−28.7

氧茚具有不饱和化合物的性质，对碱安定，易与卤素加成，也易被高锰酸钾氧化，与浓硫酸作用时，立即聚合生成古马隆树脂 (34)。



(34)

氧茚可由1-邻羟苯基-2-溴乙烯 (35) 合成，并借此确定了苯并呋喃的结构。



(35) (4)

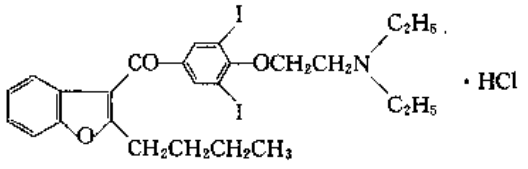
氧茚主要存在于煤焦油中，含量在0.01%～0.02%，富集在168～185℃的重苯馏分中，含量约5%，精制脱酚油中含量在6%～7%。自煤焦油馏分中分离提纯氧茚可用化学方法和物理方法。

化学方法有利用苦味酸与氧茚和茚作用生成苦味酸盐而将氧茚与茚从馏分中析出；也有利用草酸二乙酯不与氧茚缩合，而能与茚缩合的特性，将茚从溶液中分离出来。上述二法经精馏得不到纯度较高的氧茚。要获得较纯的氧茚是将含氧茚15%的溶剂油先酸洗、碱洗以脱酚脱吡啶，然后冷却加溴，将氧茚与其他组分加以分离，再由二溴氧茚脱溴得氧茚；也可在－10℃及醋酐存在下对含氧茚的溶剂油进行磺化，再用过热蒸汽将磺化了的氧茚水解出来。用化学方法分离提纯成本昂贵，方法繁复，未见有工业化报道。

物理方法主要用各种醇类作挟带剂，采用恒沸精馏方法将与氧茚沸点相近的1,2,4-三甲苯和1,3,5-三甲苯分离，然后通过普通精馏将1,2,3-三甲苯和氧茚分开，由此可得较纯的氧茚。上海焦化厂[12]从160～200℃重苯中富集氧茚馏分，含氧茚在27%左右，将此富集馏分用醇类物质进行非均相恒沸蒸馏，可得到含氧茚为94%的产品。

氧茚可采用气相色谱进行分析。

氧茚的用途是将焦化厂的重苯用硫酸或三氟化硼作催化剂生产古马隆-茚树脂。它作为增粘剂通常用于配合天然橡胶、合成橡胶、橡胶类粘合剂及胶乳等，能增大配合物表面的粘合性。特别在聚氯乙烯等高分子化合物的加工工艺中，为了有助于填充剂等的粘结和分散，或者为了提高对基材的粘合性也经常使用。医药工业用纯氧茚作生产治疗心血管病药物胺碘酮（36）的原料。



(36)

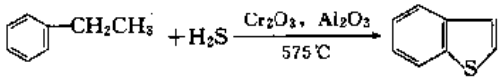
3.2. 硫　茚[13]

硫茚（thionapnthene）(5)，又名苯并噻吩，C_8H_6S，分子量134。存在于页岩油、石油、烟煤、焦油和褐煤焦油中。1893年，L. Gattermann 和 A. E. Lockhart 首先合成制得，J. Boes Kruber 在烟煤焦油中发现了硫茚。

硫茚呈薄片状，有令人愉快的萘的气味，易随水蒸气挥发，溶于有机溶剂中，易被磺化，易受亲电攻击，生成3-取代物。硫茚在光和空气中暴露会变成淡褐色，其熔点为32℃，沸点221℃，密度1.165g/cm³。

硫茚及其衍生物可用各种方法制取。工业上可从煤焦油产品粗萘中采用磺化法、萃取法或漂白土法得到粗硫茚，然后根据硫茚在溶液中的选择性溶解度的方法[14]、恒沸精馏法[15]或硫茚与金属钠反应生成硫茚钠，再用乙醚萃取等物理、化学方法来制取精硫茚。

工业合成法有用苯乙烯或乙苯合成，如：



(5)

硫茚可用作杀菌剂、除莠剂、杀虫剂、植物生长素以及合成还原染料的原料。

3.3. 氮茚（吲哚）

见吲哚及其衍生物。

4. 含一个杂原子五元三环的杂环化合物

4.1. 氧　芴

氧芴（diphonylene oxide）（7），亦称二苯并呋喃（dibenzofuran），$C_{12}H_8O$，分子量168.1866年由 Lesimple 首先自磷酸三酚酯与石灰合成而得，至1901年由 Kreamer 等证实存在于煤焦油中。

氧芴为白色或无色结晶，呈针状或叶状，带蓝色荧光，稍具独特气味，不溶于水，能溶于大多数有机溶剂，如甲醇、苯、醋酸等。能随水蒸气挥发，能升华。熔点87℃，沸点287℃。

氧芴分子的结构与联苯、联苯醚相类似，化学反应易发生在苯环上，当发生在呋喃环上时，环将断裂。

氧芴于惰性气体中加热到600℃，短时间内稳定，在灼热的锌粉上不分解而馏出；能与苦味酸形成一种苦味酸盐，盐的熔点为94℃。

氧芴与苛性碱在280～300℃下碱熔，转化成为2,2′-联苯二酚，与金属钠反应成2-联苯酚，与三氯化铝于140℃时反应生成苯酚。

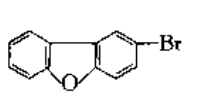
取代氧芴苯环上不同位置的氢，通常在2-或2,8-位上卤化、磺化，进行弗里德尔-克拉夫茨（Fridel-Crafts）反应得到2-或2,8-位衍生物。然而硝化时则得到3-硝基或3,8-二硝基衍生物；与金属在4-或4,6-位上反应，欲取得1-位衍生物，只能通过间接法。

氧芴可以从煤焦油（其含量在0.6%～0.8%）的洗油或蒽油馏分中提取，蒸馏切取沸点为280～290℃的粗芴馏分，其中含氧芴约30%，精馏除去蒽和芴，分离得粗氧芴，再溶于二甲苯内，用浓硫酸处理后，蒸馏、结晶提纯。

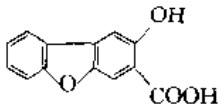
氧芴可用苯酚在空气中于600℃氧化制得，或用氧化钴氧化制取。但合成方法均无工业化价值，煤焦油中提取已足够满足工业生产的需要。

氧芴热稳定性好，可与联苯共用作为热载体。氧芴氯

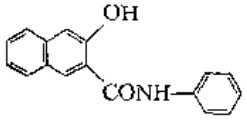
化后的氯代氧芴作为绝缘材料添加剂。氧芴溴化可得3-溴氧芴（37），经皂化及羧化得3-羟基-氧芴-2-羧酸（38），进一步可制得3-羟基-2-萘甲酰苯胺即萘酚AS（色酚AS）（39），用于生产不溶性偶氮染料，又称为萘酚染料或冰染染料。氧芴经乙酰化得到3-乙酰基氧芴，通过还原氨基烷化，得到3-烷氨基氧芴，可进一步合成解痉挛药和止痛药。氧芴经碱熔而得的2,2′-联苯二酚可用作消毒剂及驱虫剂。



(37)



(38)



(39)

4.2. 咔 唑[16~19]

咔唑（carbazole）（9），又名二苯并吡咯、9-氮杂芴，$C_{12}H_9N$，分子量167，于1872年由Graebe等在煤焦油蒽油馏分中发现。

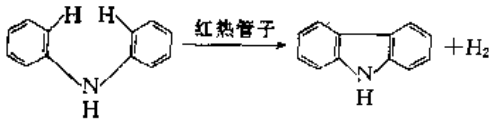
咔唑是白色片状有特殊气味的晶体，熔点245℃，沸点355℃，能升华，易溶于丙酮，微溶于苯、醚、醇，难溶于氯仿、醋酸、四氯化碳及二硫化碳。溶于二氧化硫液体中或浓硫酸中呈黄色，而纯净的咔唑则生成无色溶液；浓硫酸溶液中有氧化剂（HNO_3、卤素、Cr_2O_3）时，呈蓝色；有芳醛、呋喃或葡萄糖时，呈红紫蓝色。

唑唑与吡咯相似，是一个弱碱，有一个可被碱金属取代的氢原子。卤化、硝化及磺化时，取代首先发生于3-及6-位上；在剧烈条件下，可得到1,3,6-及1,3,6,8-取代基衍生物。咔唑是相当稳定的化合物，和浓盐酸不发生聚合反应，用铬酸盐氧化时生成3,3′-联咔唑；用高锰酸盐氧化时生成9,9′-联咔唑；烷基化时生成*N*-烷基咔唑。

在高温煤焦油中咔唑含量约为1.5%，生产精蒽时，咔唑是副产物。化学分离法是将粗蒽与氢氧化钾共同蒸馏，咔唑变为不挥发的钾盐而残留于蒸馏釜中，借此与蒽分离。物理分离法是根据它沸点较高以及在吡啶、二烷基亚砜或二烷基甲酰胺中的溶解度较大，可用精馏或萃取等方法进行分离，也可用乙二醇进行萃取蒸馏。

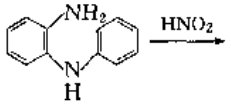
(1) 咔唑的合成 方法如下。

① 由二苯胺制备 将二苯胺(40)通过红热的管子，脱氢而得咔唑。

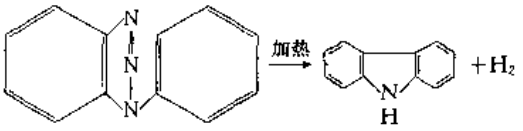


(40) (9)

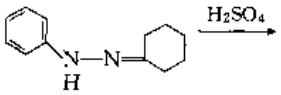
② 格雷贝-乌尔曼（Graebe Ullmann）法 将邻氨基二苯胺（41）先红重氮化，再加热脱氮而得。



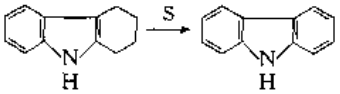
(41)



③ 博尔舍（Borsche）合成法 将环己酮苯腙（42）和硫酸共热，即得四氢咔唑（43），再用硫或钯处理，则脱氢而生成咔唑。



(42)

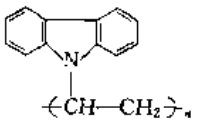


(43)

由于煤焦油可提炼大量咔唑，此合成法实际上无工业化的意义。

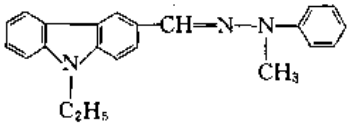
咔唑在工业上的用途日益广泛，可用作染料、颜料的中间体，*N*-乙烯基咔唑经聚合可制成树脂。

(2) 聚乙烯咔唑[20] 聚乙烯咔唑（44）于1938年由德国IG公司开始商业化生产。最初用作耐热性高频电绝缘材料。自1959年H.Hcegl等人提出聚乙烯咔唑作为电子照相用的感光体使用以来，研究主要集中在与电子照相用的光电导物质方面，并应用于全息记录感光材料。



(44)

聚乙烯咔唑为无色透明树脂，密度约1.2g/cm³，以约0.5%～1%（重量）溶解（25℃）于二甲苯、甲醇、异丙醇、1,2-二氯乙烷等。被用作电子照相用的光导材料还有3-(*N*-甲基-*N*-苯基亚肼基)甲基-9-乙基咔唑(45)。

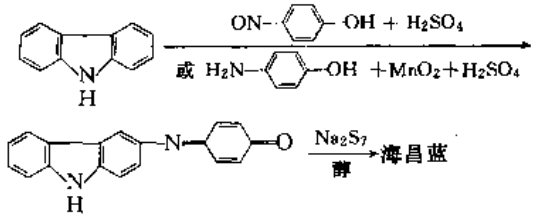


(45)

(3) 制造蓝色硫化染料 硫化染料主要用于纤维素纤维的染色。其特点是分子内含有硫原子，通常采用的染色方法是用硫化钠等还原剂将染料还原为可溶于水的隐

色体而使纤维着色，然后用空气氧化，使其变为原来的不溶性染料。此类染料耐晒、耐洗牢度良好，缺点是耐氯漂性差，一般色泽不够鲜艳。

由咔唑制造海昌蓝反应如下：



咔唑的氯代衍生物和硝基衍生物都可用作杀虫剂。例如，1，3，6，8-四硝基咔唑就是硝基散杀虫剂的主要成分，可用来防止葡萄园和果园的虫害。但是有机氯杀虫剂有环境污染和由食物链而可能引起的生物浓缩、慢性毒性等方面的问题，世界各国均已采取了限制措施。

5. 含二个杂原子五元单环的杂环化合物

5.1. 噻唑、吡唑、咪唑概述

噻唑、吡唑、咪唑是含有二个杂原子的五元单环化合物。噻唑结构中，在 1-、3-位分别有硫、氮杂原子。噻唑及其衍生物都存在于自然界中，也可以用合成法制备。在青霉素、维生素 B、磺胺噻唑以及某些染料的分子中，都含有噻唑结构。

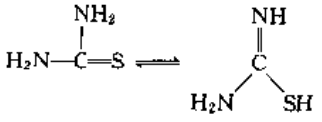
吡唑又名邻二氮唑或邻二氮茂、1，2-二氮杂茂，是由两个氮原子以 1，2 相连的五元杂环化合物，通常有三个异构体。吡唑在自然界十分罕见。有关吡唑的物化性质、用途及其衍生物详见吡唑、吡唑啉和吡唑啉酮。

许多医药、农药、染料、表面活性剂，纺织助剂等均含有咪唑环结构。天然物质中，毛果芸香碱等生物碱、组氨酸之类氨基酸、核糖核酸酶等酶、血红朊等含金属蛋白质均含有咪唑环，咪唑结构是生物化学的一个重要基础。

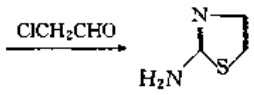
5.2. 噻　唑

噻唑（thiazde）（**10**），又名 1，3-硫氮茂，C_3H_3SN，分子量 85。噻唑是无色液体，沸点 117℃。它的化学性质很稳定，不与硝酸作用，也不受还原剂的影响。它的碱性很弱，其水溶液呈中性，但能与酸生成稳定的盐。

噻唑的重要衍生物是 2-氨基噻唑（**47**），其制备方法是用硫脲（**46**）与氯乙醛（或其缩醛、半缩醛）作用，缩合而得。

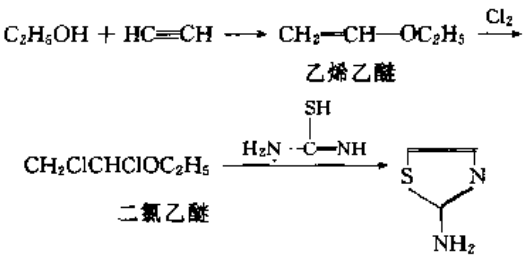


（**46**）　异硫脲



（**47**）

也可用雷柏（J. W. Reppe）乙炔反应来制取[21,22]：

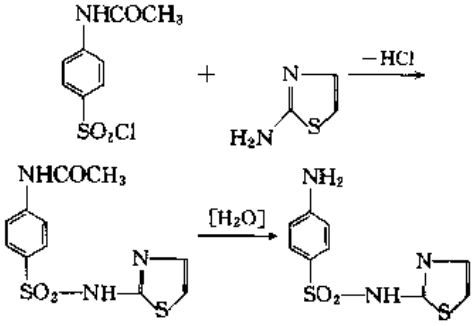


2-氨基噻唑的熔点为 90℃，可用来制造磺胺类药物。

噻唑及其衍生物的用途，主要是制成药物、防霉剂、也有用于成像材料方面。

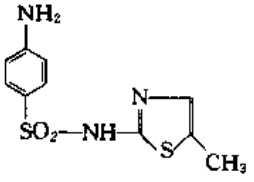
1937 年 A. T. Fuller 证明，百浪多息在体内转变成氨苯磺胺，自阐明其抗菌活性所必须具有的化学结构以来，相继合成了许多磺胺药物供临床治疗应用。

将对乙酰氨基苯磺酰氯与 2-氨基噻唑作用，然后水解得到磺胺噻唑（**48**）（俗称 ST 或消治龙）。



（**48**）

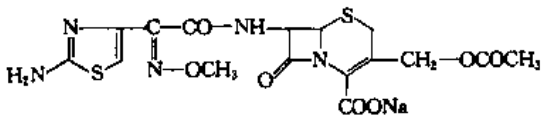
磺胺噻唑的熔点为 202℃，微溶于水及酒精，不溶于乙醚，易溶于酸及碱的水溶液，是最主要的磺胺类药物之一，对革兰氏阳性菌和阴性菌均有抗菌作用，抗菌谱广，系常用的有效抗炎药，对于肺炎有特殊的疗效。同一系列的还有磺胺甲噻唑（**49**）。



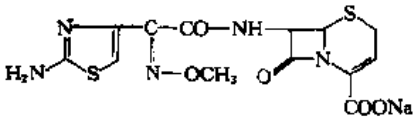
（**49**）

噻唑衍生物还能制造抗原虫药。1955 年，S. R. M. Bushby 等人在研究硝基噻唑衍生物的抗毛滴虫作用时，发现醋胺硝唑对毛滴虫增殖有很强的抑制作用，在临床上主要用于毛滴虫阴道炎或尿道炎，副作用有轻微的胃肠功能损害。

从20世纪60年代开始，头孢菌素类开发了三代。头孢菌素衍生物对革兰氏阳性菌和阴性菌都有较广的抗菌谱，对青霉素耐药菌也有效，与其他药物无交叉耐药性，作为抗菌药物具有优异的特性。最近开发的第三代头孢菌素许多在7-位上有氨基噻唑基。如头孢噻肟（CTX）（**50**）、头孢唑肟（CZX）（**51**）等。

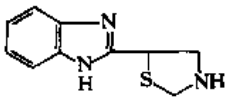


(50)



(51)

噻苯达唑［2-（4-噻唑基）苯并咪唑］（**52**）作为外用药，对发癣菌、小孢子菌等引起的感染有效；噻苯达唑作为食品添加剂用作防霉剂，以柑桔类和香蕉为对象，用以防止贮存和运输途中由于腐烂而造成损失；噻苯达唑还能制成无毒性和低毒性防霉涂料，用于发酵厂、食品厂、医院、其他一般建筑物以及通讯设备、计量仪器类、电气产品以及其他防霉涂装方面。



(52)

5.3. 咪 唑

5.3.1. 物理性质和化学性质[23~27]

咪唑（imidazole，iminazole）（**12**），又名1,3-二氮杂茂、1,3-二氮唑、间二氮茂（1,3-diazole）、甘哪啉（glyoxaline），$C_3H_4N_2$，分子量68.08。

咪唑为无色至浅黄色水溶性棱晶，具胺气味。熔点90～91℃，沸点257℃，闪点145℃，分解温度590℃，密度（24℃）1.0257g/cm³，熔解热190.3J/g，蒸发热（220～265℃）57.12kJ/mol，生成热2.52kJ/g，具弱吸潮性，晶体宜置于二氧化碳下。易溶于水、乙醇、丙酮、乙腈、二噁烷等极性溶剂，在非极性溶剂中溶解度甚小。水中溶解度为70g/100g水，粘度（100℃）2.696mPa·s。

咪唑结构是一种共振体，具明显的芳香族化合物性质。可进行卤化、硝化、磺化、羟甲基化等典型芳环反应，亦可与芳胺的重氮物在2-位上偶合。咪唑的极性比苯及呋喃、吡咯、噻吩等其他五元杂环强。3-位上氮原子对金属具有配位螯合性能。

咪唑环比较稳定，可耐大多数酸碱的剧烈作用而不开环，在催化氧化下不被破坏，对三氧化铬稳定。但遇高锰酸钾及过氧化氢被氧化开环成草酰胺，遇过氧化苯甲酰的氯仿溶液立即分解为尿素及氨。咪唑一般不易被还原。

咪唑的碱性pK_a值为7。能与有机酸及无机酸生成稳定的水溶性结晶状盐。咪唑结构中有亚氨基，故又具有假酸性。可与金属结合成盐。*N*-烷基咪唑加热至300℃以上会转位成2-烷基咪唑，如2-位上已有取代基，则转入4-位或5-位。

5.3.2. 制备及测试方法

（1）咪唑的工业制法[28~30] 可用乙二胺或丙二胺与丙腈或乙腈缩合得Δ^2-咪唑啉，在300℃用Pd、Pt、Ni为催化剂或在400～500℃用Al_2O_3/ZnO为催化剂气相反应脱水而得。

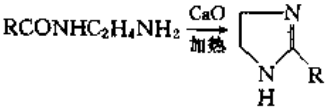
也可用改良的Debus法用45%乙二醛、30%甲醛、25%氨水以1∶1∶2.5摩尔比，在90℃下反应得到咪唑，收率可达87%以上[31]。

还可用气相催化法[31]。2mol甲酰胺、1mol己二胺、30mol氢的气相混合物通过温度在400℃的催化剂层，催化剂采用含铂0.5%的氧化铝。粗制品为液状咪唑，收率约35%。

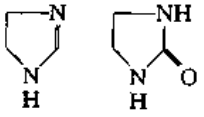
（2）咪唑衍生物的制备 *N*-烷基咪唑及其衍生物，可用咪唑与醇缩合来制备，或在强碱（如甲醇钠）存在下用卤代烷与咪唑反应而得。还可用卤代烷与咪唑银盐反应获得。工业上采用前者。

N-乙烯咪唑由咪唑与乙炔反应制备，或由咪唑先与环氧乙烷缩合，再高温脱水制得[11]。

2-咪唑啉（**53**）及其烷基物可以乙二胺或其酰化物在CaO存在下加热制得。



2-咪唑啉酮（**54**）可由乙二胺与尿素缩合而得，大量生产时则由乙二胺与二氧化碳在40～90MPa压力、200～230℃温度下合成[34]。



(53) (54)

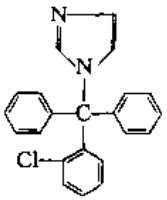
工业品咪唑为无色具弱胺气味的晶体，纯度在99%以上。可用气相色谱法进行分析。

5.3.3. 用 途

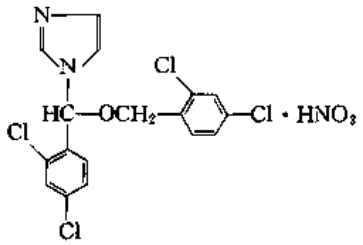
咪唑主要用作环氧树脂固化剂。它的叔氮原子与环

氧基可进行亲核反应使其开环，与烷氧基进一步反应，引起连锁交链，达到固化，用量一般为 0.5%～10%。由于电子工业的发展，需用量逐年增加。

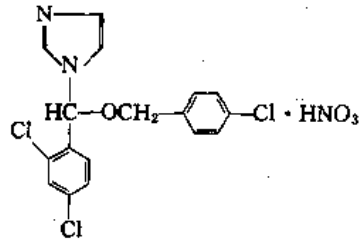
在医药方面，咪唑可用于合成组胺、脱氢酶等。抗真菌，抗霉，治疗滴虫病、低血糖症、眼炎、眼压升高症，用于抗代谢病、组织拮抗药、人造血浆等[35]。又可用于药物缓释剂型中。抗真菌药物有克霉唑（55）、咪康唑（56）、益康唑（57）。



(55)

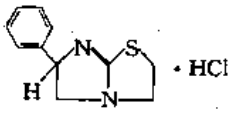


(56)



(57)

这些化合物的特点是在低浓度皆可抑制皮肤真菌和酵母状真菌等真菌的增殖，抗真菌谱广，全身性给药或局部给药均可，它们在低浓度时为抑菌作用，而在高浓度时则为杀菌作用。还有抗肿瘤免疫治疗剂盐酸左旋咪唑（58），左旋咪唑最初用作驱虫剂，Renoux 等在 1971 年发现它有免疫增强作用，可使已降低的免疫功能恢复正常[36]。



(58)

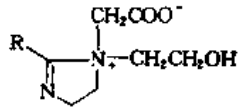
咪唑用在农药方面，可用作杀虫剂、杀菌剂[37]。

咪唑在其他工业方面用途很广，如钢铁、黄铜等防腐蚀剂，丙烯腈和丙烯醛的聚合引发剂，聚酰亚胺和聚氨酯的聚合催化剂、羊毛防蛀剂等。

硝基咪唑是优良的杀菌剂。例如用于人体的 2-甲基-5-硝基-1-羟乙基咪唑，用于兽药的 1，2-二甲基-5-硝基咪唑。

烷基咪唑如 1-甲基咪唑、1，2-二甲基咪唑、2-甲基咪唑，2-乙基-4-甲基咪唑都是环氧树脂优良的固化剂[38]。烷基咪唑又是合成药物的重要中间体及金属萃取剂。

烷基咪唑啉及其衍生物属表面活性剂，可用作乳化剂、柔软剂、洗发剂、杀菌剂、血管收缩剂等。如烷基咪唑鎓甜菜碱（59），它具有良好的起泡力和温和的去污力，特别是对皮肤和眼睛刺激小，所以广泛用作婴儿用的香波及低刺激性香波的基料。



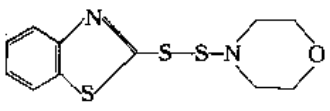
(59)

6. 含二个杂原子五元二环化合物

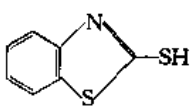
6.1. 苯并噻唑

苯并噻唑（benzithiazde）（13），C_7H_5SN，分子量 135。

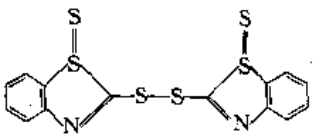
苯并噻唑的衍生物主要用于橡胶工业中，人们把在橡胶工业中通过硫黄或含硫化合物交联叫做硫化。而将用这种交联的硫黄或含硫化合物叫做硫化剂。橡胶分子链间的键合就是通过硫黄进行的。含硫化合物硫化剂是苯并噻唑的衍生物 2-（4-吗啉基二硫代）苯并噻唑（60）。本品熔点在 123℃以上，为淡黄色粉末，系由 *N*-氧二亚乙基-2-苯并噻唑次磺酰胺和硫黄反应而得。硫化促进剂在橡胶工业中又是不可缺少的添加剂。不饱和烃与硫的反应极为缓慢，但添加硫化促进剂后，致使稳定的 S_8 环断开，生成具有活性的多硫化物的离子或游离基，促进硫化。二硫化物系硫化促进剂主要有：2-巯基苯并噻唑（61），本品熔点在 170℃以上，为淡黄色或白色粉末或颗粒，以苯胺、二硫化碳和硫黄加热反应得粗产品，精制后得成品；二硫化 2，2-二苯并噻唑（62），本品熔点在 170℃以上，为淡黄色或白色粉末或颗粒，系由 2-巯基苯并噻唑氧化制得。这两种苯并噻唑都是最早使用的典型通用硫化促进剂，焦烧性小，硫化平坦，可赋予硫化胶优良的物理性能，其锌盐可用作胶乳硫化促进剂。



(60)



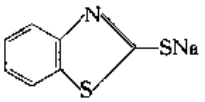
(61)



(62)

此外，2-巯基苯并噻唑还能作为防腐蚀剂添加。其作用是在金属表面通过化学反应生成保护膜，阻止腐蚀性物质和金属直接接触，从而起到防止腐蚀作用。

在造纸工业中 2-巯基苯并噻唑钠盐（63）可用作腐浆防治剂，其安全性高，常作为其他药剂辅助剂。



(63)

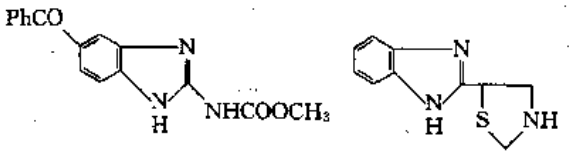
6.2. 苯并咪唑

苯并咪唑 (benzimidazole) (14)，$C_7H_6N_2$，分子量118。苯并咪唑是高熔点晶状物，熔点172～174℃，可溶于极性溶剂，难溶于非极性溶剂。

苯并咪唑兼具碱性及假酸性，碱性比咪唑弱，pK_a值为5.5。化学稳定性高，能耐大多数酸碱及氧化剂。氢化还原时苯环只能被饱和而不开环。氮原子上能被酰化、烷化及成盐。苯环上可被吸电子基取代，但不能与重氮化物起偶合作用。用双氧水或重铬酸盐氧化时苯环开裂成咪唑-4，5-双羧酸。

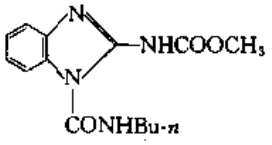
苯并咪唑由邻苯二胺与羧酸或酸酐、酯、酰胺缩合而得，也可由邻苯二胺与氰仿、碱一起加热制得。邻苯二胺与等分子量的羧酸在4mol/L氯化氢溶液中回流缩合得苯并咪唑的方法，称Phillips合成法。

苯并咪唑衍生物主要用作驱虫药及杀菌剂。驱虫药有人畜兼用的甲苯达唑 (64)，抗真菌的药物噻苯达唑 (65)；苯并咪唑类杀菌剂是以有杀菌活性的苯并咪唑环为母体的一类化合物。几乎所有这类化合物都显示内吸杀菌活性。代表性化合物有苯菌灵 (66)、多菌灵 (67)、青菌灵 (68)、噻菌灵 (69)、麦穗宁 (70)。它们对苹果、梨、枫树等菌核病菌有效，对麦类、蔬菜、果树的白粉病菌有效，对果实、黄瓜、番茄、豌豆、玉米等的灰霉病菌等有效，通常制成6%～7%的可湿性粉剂应用。

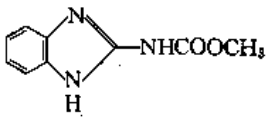


(64)

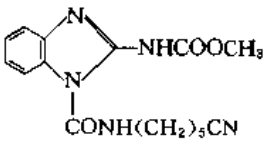
(65)



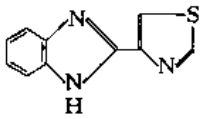
(66)



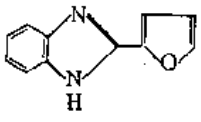
(67)



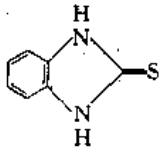
(68)



(69)



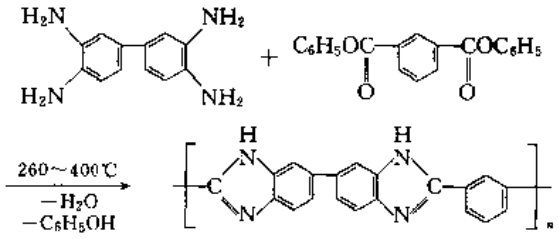
(70)



(71)

苯并咪唑衍生物2-巯基苯并咪唑 (71) 可用作铜、铝等金属防蚀剂[39]，橡胶防老剂，表面活性剂，荧光增白剂[40]等。

聚苯并咪唑 (72) 是一种新型的耐热聚合物[41,42]。代表性的聚苯并咪唑是用3，3′-二氨基联苯胺与间苯二甲酸二苯酯按熔融-固相缩聚法制得。



(72)

聚苯并咪唑的最大优点是玻璃转化温度在400℃以上，可溶于二甲基乙酰胺等有机溶剂。并且，对玻璃纤维和金属等有很好的粘接性。因此可将其作为耐热性粘胶剂和层压材料使用，还可通过干法纺丝很容易地制成纤维。由于这些材料价格太贵，对一般用途来说经济上不合算。所以作为一种特殊材料，特别是在要求具有高性能和高可靠性的航天部门使用。

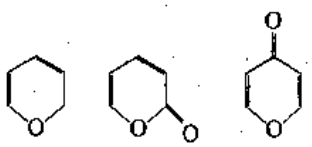
7. 含一个杂原子六元单环的杂环化合物

7.1. 吡 啶

有关吡啶的物化性质、用途及其衍生物详见吡啶及其衍生物。

7.2. 吡 喃

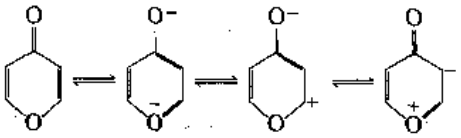
吡喃 (pyran)，C_5H_5O，分子量81，是含有一个氧原子的六元杂环化合物。它的环上有二个双键，但由于双键的位置不同，可能有二个异构体 α-吡喃 (73) 和 γ-吡喃 (15)，实际上这种化合物并不存在，但其氧化产物 α-吡喃酮 (74) 和 γ-吡喃酮 (75) 却是存在的。



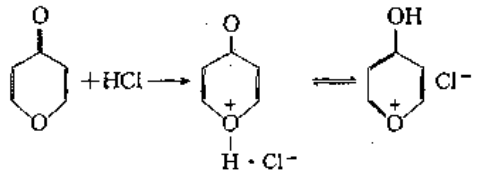
(73) (74) (75)

α-吡喃酮与具有共轭双键的 δ-二酮的性质相同，可进行迪尔斯-阿德耳 (Diels-Alder) 反应。

γ-吡喃酮通过共振而达到稳定，但不显示 α-、β-不饱和羰基化合物的反应性或羰基特有的反应。

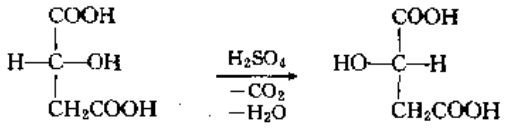


γ-吡喃酮和它的同系物均呈碱性，可与无机酸形成安定的盐，这是由于环上的氧原子所起的作用，像氮原子生成铵盐一样，这种盐是鲜盐的一种，称为钅比盐。钅比盐的性质非常稳定，具有闭合的共轭体系。

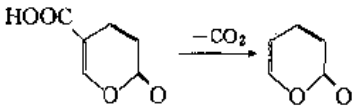


钅比盐

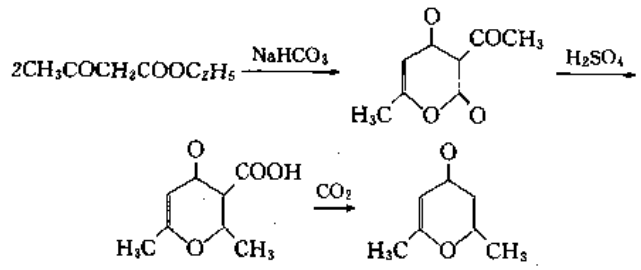
α-吡喃酮的制法是苹果酸在浓硫酸的作用下，得到香豆酸，经脱羧即可合成α-吡喃酮（沸点209℃）。



D-(+)-苹果酸　　L-(−)-苹果酸



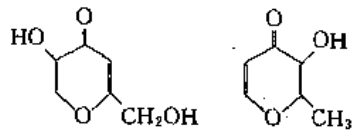
在γ-吡喃酮化合物中，最易合成的是2,6-二甲基-γ-吡喃酮，它可由2mol乙酰乙酸乙酯缩合而成的脱氢乙酸制得。



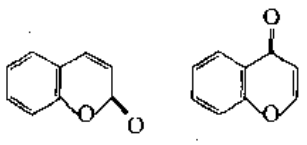
在自然界存在的γ-吡喃酮化合物中，著名的有曲酸（76）和麦芽酚（77）。

苯并吡喃酮类，有许多是重要的天然化合物，香豆素是苯并-α-吡喃酮（78）；色酮是苯并-γ-吡喃酮（79）。香豆素存在于紫苜蓿等植物中，可作香料用。香豆素的羟基取代物大量存在于自然界的树皮中。色酮的2-苯基取代衍生物就是黄色素母酮（80）（无色），许多天然色素具有这种骨架。特别是黄酮的羟基取代物，作为植物中的黄色色素广泛存在。例如白杨芽的色素——柯因（5，7-二羟黄酮）（81）及喜马拉雅杉的色素——非瑟酮（3，7，3′，4′-四羟黄酮）（82）等。

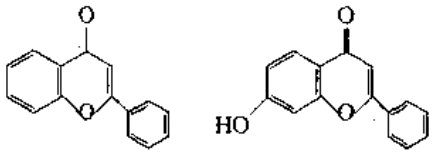
吡喃及苯并吡喃的衍生物在医学、香料、成像材料、杀虫剂等方面有着广泛的用途。



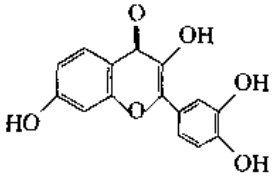
（76）　　（77）



（78）　　（79）



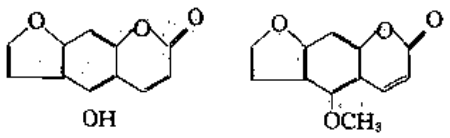
（80）　　（81）



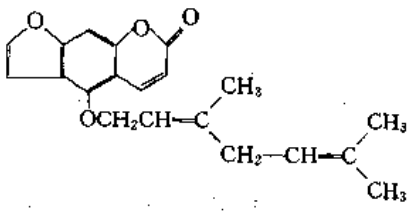
（82）

（1）在香料中的应用　氧化玫瑰是保加利亚玫瑰油中发现的特有成分，具有强烈的香叶香气，在香叶、酸柠檬中发现是四氢吡喃衍生物，即2，2，6-三甲基-6-乙烯基四氢吡喃，在玫瑰型和香叶型的调合香料中，只需添加少量就可发挥作用。

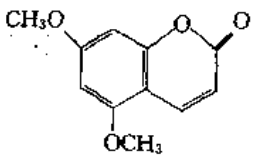
香柠檬油是压榨柑桔科植物酸橙的亚种香柠檬的果皮取得的油。香柠檬油中的特殊成分是香豆素衍生物。如香柠檬酚（83）、香柠檬烯（84）、香柠檬亭（85）、白柠檬亭（86）等。这些物质，除有香气外，对皮肤有不良影响，使用此类化妆品会引起皮肤炎症，要控制它们的含量。香柠檬油具有爽快香气，可用于多种化妆品，特别在男性用化妆品方面，是古龙香水以及其他各种化妆品不可缺少的香料。



（83）　　（84）



（85）



（86）

发现香豆素的历史较久，据报道1820年在黑香豆的种子中发现。香豆素为结晶体，熔点68℃，有升华性，虽

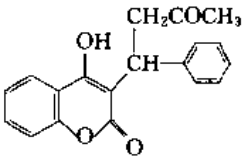
不能用作食品香料，但用于香皂、洗涤剂的调合香料，可赋予青草或干草样的甜美香气。

从天然植物中以游离状态取得香豆素的量极少，因此完全靠人工合成来供应。

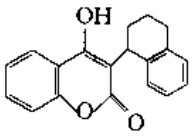
香豆素的工业生产详见香豆素。

香豆素衍生物除用于香料外，还可用于农药、杀鼠剂、医药、漂白剂等。

(2) 在农药上的应用　以抗凝血性为作用机理的一类杀鼠剂为吡喃的衍生物，最早开发的是灭鼠灵(87)，其次是杀鼠迷 (88)。



(87)



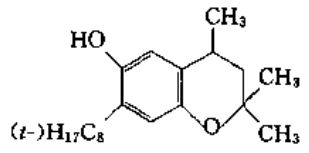
(88)

这类物质作为维生素K的代谢拮抗物质起作用，维生素K与凝血酶原的生物合成有关。连续摄取本药剂的老鼠，将引起内出血，衰弱致死。无忌避作用，适用于驱除室内老鼠。

鱼藤酮是从鱼藤根中提取而得，也是含有苯并吡喃环的复杂结构化合物。鱼藤根为中国台湾省特产，很早就用来毒鱼及农业上用作杀虫剂。鱼藤酮可由昆虫的气门、气管、消化管吸收、麻痹昆虫的神经，肌肉组织和呼吸系统，而显示杀虫效力，见杀虫剂。

α-吡喃酮衍生物对稻料杂草具有优异的除草作用而受到重视[43]。

(3) 在感光成像上的应用　最近出现的彩色感光材料高温快速加工，对影像的保存性是不利的。但是，改进成色剂的结构和开发各种彩色影像稳定剂，彩色影像的坚牢度的改善进展很快，其中开发了改进结构的苯并二氢吡喃衍生物 (89)[44,45]。



(89)

另外，维生素E也是苯并吡喃的复杂衍生物，详见维生素。

8. 含一个杂原子六元二环和三环的杂环化合物

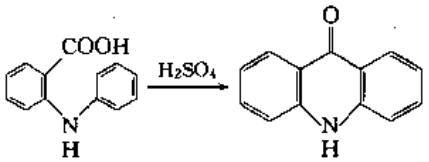
8.1. 喹啉和异喹啉

有关喹啉和异喹啉的物化性质、用途及衍生物，详见喹啉和异喹啉。

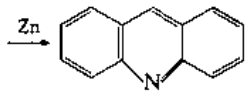
8.2. 吖　啶

吖啶 (acridine) (20)，$C_{13}H_9N$，分子量179。吖啶是淡黄色的固体，沸点346℃，熔点111℃，在100℃时升华，它是一个叔胺。吖啶与强酸形成的盐容易结晶，在热的水溶液中可部分水解，这说明吖啶是一个弱碱。

吖啶存在于煤焦油中，但也容易合成，例如将邻苯氨基苯甲酸在浓硫酸中脱水环合，即成吖啶酮 (90)，然后将其羰基还原，即得吖啶。

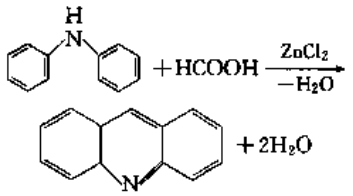


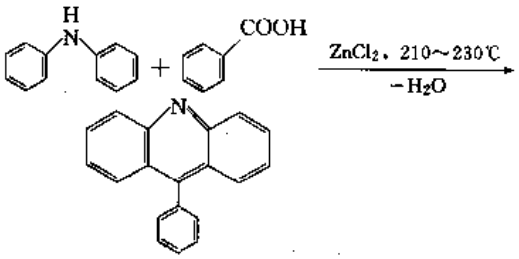
(90)



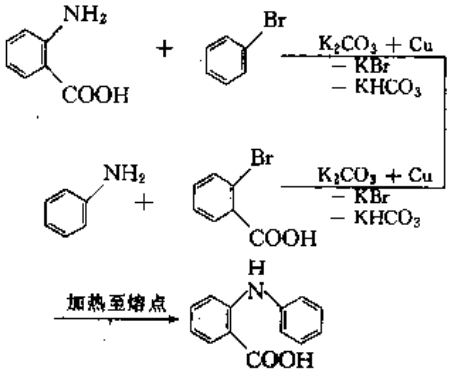
(25)

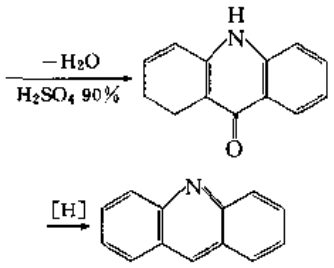
也可用柏西孙 (Berthsen) 吖啶合成法[46]，二芳基胺类与羧酸类在无水 $ZnCl_2$ 存在下加热起缩合作用，生成吖啶类化合物，如：





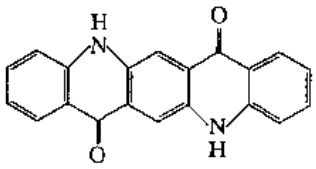
还有乔丹-乌尔曼-戈尔德贝格 (Jourdan-Ullmann-Goldberg) 合成法[47~49]。此反应在染料及制药化学上应用较多。



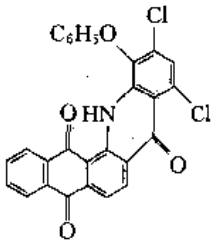


吖啶或吖啶酮的化合物其主要用途是制造染料、颜料、药物。

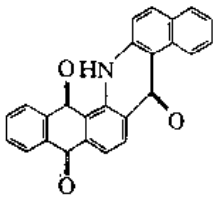
(1) 在染料和颜料生产上的应用　由于吖啶酮环为化学上稳定的环，经常存在于坚牢的高级染料中，如吖啶酮红 (**91**)、阴丹士林艳桃红 BL (**92**)、阴丹士林红 RK (**93**)、阴丹士林蓝 (**94**)。



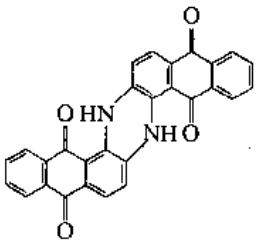
(**91**)



(**92**)

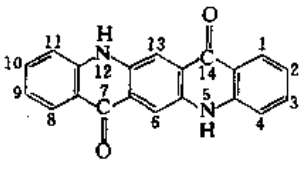


(**93**)



(**94**)

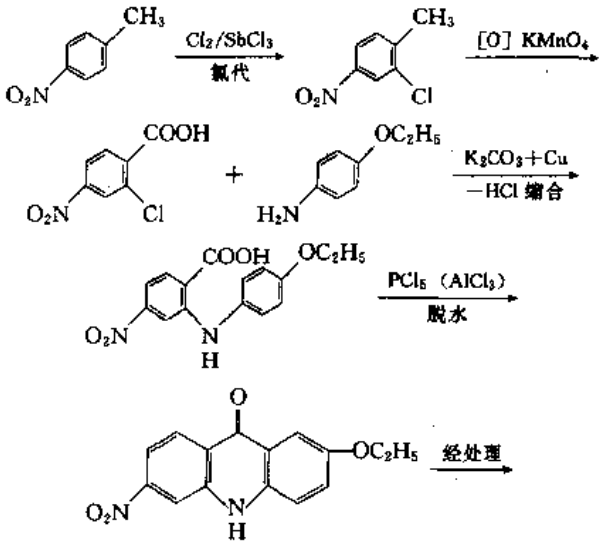
1955 年美国 Du Pont 公司发现了喹吖啶酮作为颜料的价值[50~62]，并进行工业生产。全称为喹啉并[2,3,6]吖啶-5,12-二氢-7,14-二酮 (**95**)，通常简称为喹吖啶



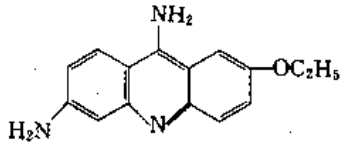
(**95**)

酮。制造出来的喹吖啶酮衍生物主要有：2，9-二甲基喹吖啶酮、2，9-二氯喹吖啶酮、3，10-二氯喹吖啶酮等。这些用于工业上的喹吖啶酮颜料，熔点在 400℃以上，几乎不溶于有机溶剂，耐晒性为最高级 (即 8 级以上)，并具有其他优异性能，可应用于大部分颜料领域。例如，可用于户外涂料、汽车涂料、户外用印刷油墨等方面。此外，还可应用于要求耐热性、耐溶剂油、耐色移性的热塑性塑料、涂料印花等方面。

(2) 在医药方面的应用　在吖啶化合物中，有的具有防腐性，可用作医药。例如一种消毒防腐剂雷佛奴耳 (rivanol) (2-乙氧基-6，9-二氨基吖啶乳酸盐) (**96**)，其合成方法是[53]：

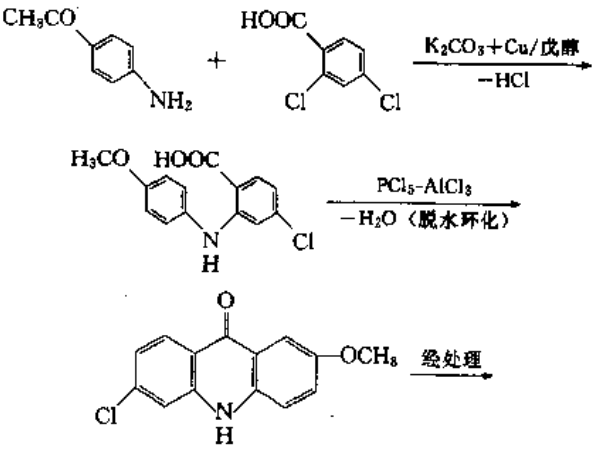


2-乙氧基-6-硝基吖啶酮

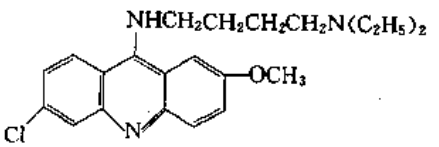


(**96**)

还可合成抗疟药物阿的平 (atebrin) (**97**)，方法如下[54]：



2-甲氧基-6-氯吖啶酮



(**97**)

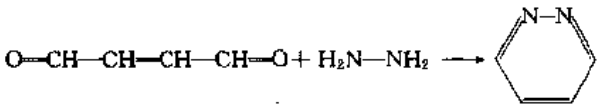
吖啶的其他性质可参见**吡啶及其衍生物**。

9. 含二个杂原子的六元单环杂环化合物

9.1. 哒 嗪

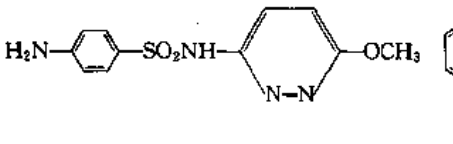
哒嗪（daqin）（**21**），又名1,2-二氮杂苯、1,2-二嗪，$C_4H_4N_2$，分子量80。

哒嗪的熔点为－8℃，沸点208℃，具有吡啶臭味的液体，由马来醛与肼缩合而成。

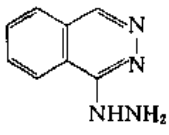


(**21**)

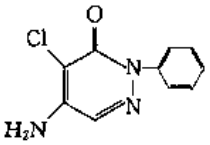
在有些医药、农药中是含有哒嗪环的化合物。例如长效磺胺药磺胺甲氧嗪（磺胺甲氧哒嗪）(**98**)、降压剂肼酞嗪（肼苯哒嗪）(**99**)、除草剂杀草敏（**100**）、有机磷农药哒嗪硫磷（**101**）等。



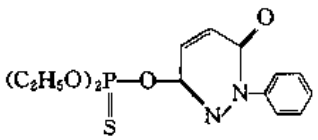
(**98**)



(**99**)



(**100**)

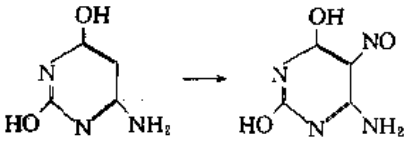


(**101**)

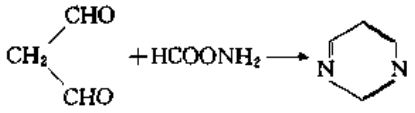
9.2. 嘧 啶

嘧啶（pyrimidine）（**22**），$C_4H_4N_2$，分子量80。

嘧啶是一个结晶固体或液体，熔点20～22℃，沸点124℃，在水溶液中呈中性，但能和酸生成盐。嘧啶对吸电子的试剂不起作用，但当环上有羟基或氨基等存在时，能够在5-位上发生反应。嘧啶的氨基衍生物的亚硝基化反应也是很重要的反应。

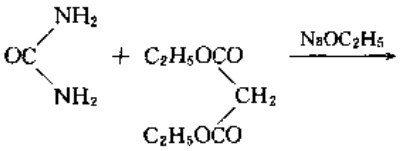


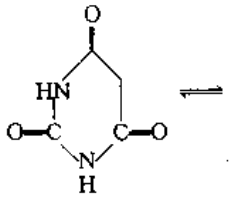
嘧啶及其衍生物有很多合成方法。例如：脲、硫脲、胍等和β-丁酮酸酯、β-二酮、丙二酸酯等作用，都可以环化而生成嘧啶环。例如，由丙二醛和甲酰胺加热制得。



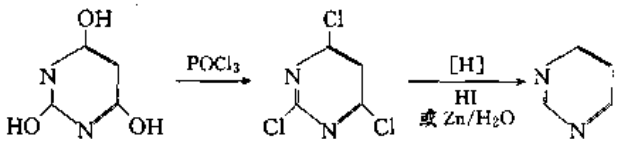
(**22**)

由脲与丙二酸酯可以缩合生成巴比妥酸(**102**)，由巴比妥酸可以制得嘧啶。

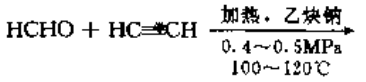


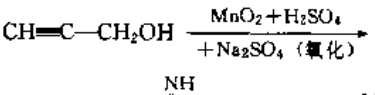


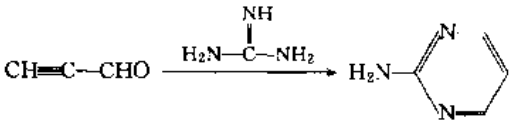
(**102**)



可用雷柏（J. W. Reppe）乙炔反应来制取嘧啶的衍生物[55~56]。乙炔在加压0.5～2MPa、加热70～200℃及有催化剂存在下和醛、醇等化合物起加成反应，并在工业上加以利用。

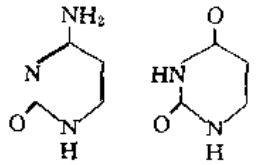




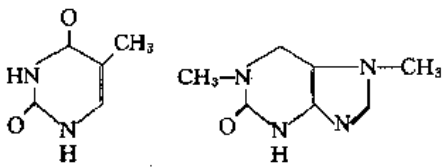


2-氨基嘧啶

嘧啶及其衍生物，统称为嘧啶碱，多存在于生物体中。例如胞嘧啶（**103**）、尿嘧啶（**104**）、胸腺嘧啶（**105**）等，作为核酸碱对生物体的活动起重要作用。在天然的生物碱中，有些是具有尿嘧啶环的化合物，如咖啡碱（咖啡因）（**106**）。

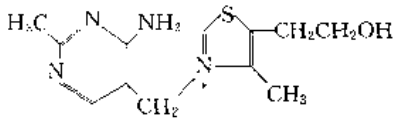


(**103**) (**104**)

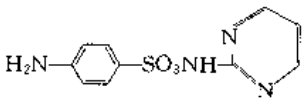


(**105**) (**106**)

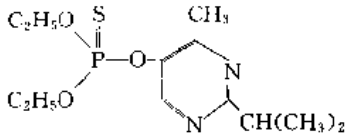
在医药、农药等生理活性物质中，不少是具有嘧啶环的化合物。如维生素B_1（**107**）、磺胺类药物的磺胺嘧啶（**108**）、杀虫剂地亚农（**109**）等。



(107)



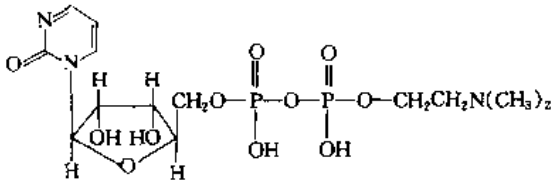
(108)



(109)

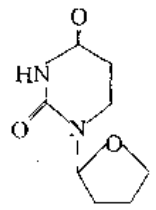
嘧啶衍生物主要用作医药和农药。

(1) 脑代谢改善药　脑代谢改善剂有改善脑代谢异常的作用。胞磷胆碱(二磷酸胞嘧啶核苷胆碱)(**110**)具有增加脑血流量和促进葡萄糖进入脑内等作用，适用于头部外伤及脑手术引起的意识障碍。

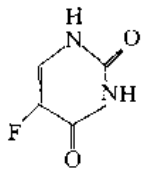


(110)

(2) 抗肿瘤抗代谢药　抗肿瘤药物中，抗代谢药有嘧啶拮抗剂，它是一类阻止核酸的嘧啶代谢的化学物质，以阻止 DNA 的合成特别是胸腺嘧啶的生物合成为目的。C. Heidolberger 等[57]发现它对实验肿瘤有效，并且在临床上肯定了对结肠癌、胃癌等实体瘤的疗效。此类药物有嘧氟啶(**111**)、5-氟尿嘧啶(**112**)等。



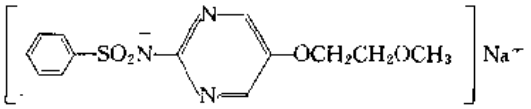
(111)



(112)

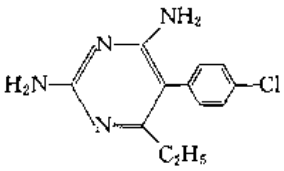
(3) 磺胺类药物　磺胺药对革兰氏阳性菌和阴性菌均有抗菌作用，抗菌谱广。其作用是由于拮抗对氨基苯甲酸为抑菌作用。该类药物是嘧啶衍生物的有磺胺嘧啶、磺胺二甲嘧啶、磺胺索嘧啶等。

(4) 抗糖尿病药　糖尿病是高血糖、口渴、多尿、易感染、体重减轻等的综合症。因是功能性疾病，难以采用对因疗法，故抗糖尿病药仅用于控制患者病情。格列嘧啶钠(苯磺嘧啶钠)(**113**)是有降血糖作用的药物。



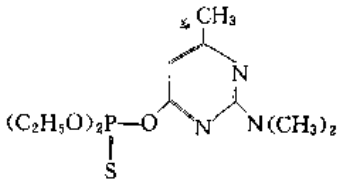
(113)

(5) 合成抗原虫药　抗原虫药是对阿米巴痢疾有效以及对疟疾有效的药物，此药物有 2，4-二氨基嘧啶衍生物乙胺嘧啶(**114**)。



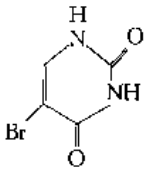
(114)

(6) 有机磷杀虫剂　1937 年前后德国的 Schraber 开始发现有杀虫活性的有机磷化合物以来，研究工作的进行极其活跃。有机磷杀虫剂属于磷酸酯类，因此在碱性条件下一般较易分解，另外在环境中也比较易分解，残留性小。带有嘧啶环的有机磷杀虫剂有地亚农(**109**)和甲基嘧啶磷(**115**)，见杀虫剂。



(115)

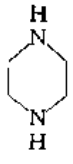
(7) 不育剂　将昆虫用化学不育剂处理后不育昆虫放至野外，则野生健全的昆虫与经过处理的昆虫交尾产生的卵不能孵化，反复饲放不育昆虫，经历若干代后，昆虫的密度即可降低，最终可能灭绝。代谢拮抗剂 5-溴尿嘧啶(**116**)是已知的化学不育剂。



(116)

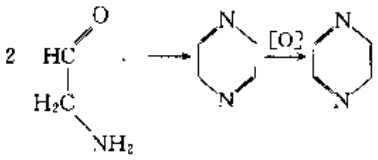
9.3. 吡　嗪

吡嗪(piqin)(**23**)，又名 1，4-二氮杂苯，1，4-二嗪，$C_4H_4N_2$，分子量 80。熔点 53～55℃，呈弱碱性，具有两个氮原子，但只能和一分子卤烷生成季铵盐。吡嗪环上很难起取代反应；还原后，生成六氢吡嗪(**117**)。



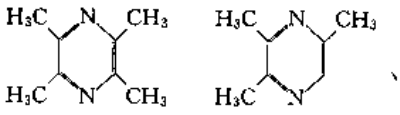
(117)

吡嗪及其衍生物可由α-氨基酮或醛（与羰基相的α-碳原子上有氨基的化合物，一般都不稳定）自行缩合，先生成二氢化吡嗪，然后由空气氧化，失去两原子氢，生成吡嗪或其衍生物。



(23)

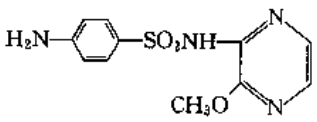
吡嗪及其衍生物存在于海狸香的香料中，海狸香是将栖息于西伯利亚、加拿大、北美东部和欧洲北部的河川或湖泊中属于松鼠类的海狸，割取雌、雄性生殖腺附近的分泌腺囊，经干燥后制成的产品。海狸香的主要香气成分是海狸香素，其含氮的香气成分现已发现的有四甲基吡嗪（118）和三甲基吡嗪（119）等。



(118) (119)

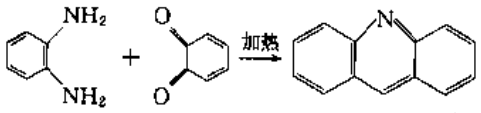
四甲基吡嗪作为感光、感热记录材料的添加剂[58]用来提高记录材料的感光度。

吡嗪衍生物能制成磺胺类药物磺胺甲氧吡嗪（吡嗪磺）（120），



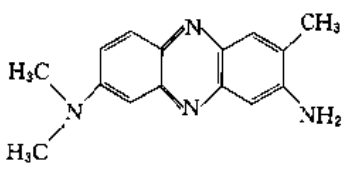
(120)

苯并吡嗪可由邻苯二胺与α-二酮或二醛缩合而得。二苯并吡嗪（9,10-二氮蒽）（121）可由邻苯二胺与邻苯醌缩合而成。



(121)

某些染料具有二苯并吡嗪环的衍生物，例如中性红（次甲基红）（122），呈橙黄色，它的盐呈紫色，可用作为指示剂和棉布的染色剂。



(122)

10. 其他杂环化合物

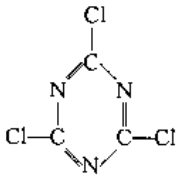
10.1. 三聚氰胺

有关三聚氰胺的物理性质、化学性质、制备方法等详见氰胺类化合物。

10.2. 三聚氰氯

10.2.1. 物理性质和化学性质

三聚氰氯（123）又称氰尿酰氯、2,4,6-三氯-1,3,5-三嗪（cyanuric chloride，2,4,6-trichloro-1,3,5-triazine），俗称三聚氯氰，$C_3N_3Cl_3$，分子量184.4。



(123)

三聚氰氯是无色细粒固体。在四氯化碳中结晶呈单斜晶形。有类似乙酰胺及酰氯的臭味，对粘膜有强烈的刺激性。其熔点为145.7℃，沸点194℃，密度1.32g/cm³，生成热（常压）4512kJ/mol，蒸发热47.1kJ/mol，熔融热22.6kJ/mol。

三聚氰氯化学性质极活泼，活泼性随溶解情况、温度及反应组分的性质而不同，一般与酰氯化合物的化学性质相似。

三聚氰氯与水反应，在0℃冰水中可稳定存在12h不水解，在30℃经1h约有40%水解，温度升高，特别是在有碱存在时，氯原子逐步水解成羟基，在100℃得双羟基物，在125℃得三羟基的三聚氰酸盐[63]。

三聚氰氯与醇类的反应，在冷的无水乙醇中溶解而不反应，与热的醇类反应生成三聚氰酸及氯代烷，但不进行醚化反应。如醇中含水，反应产生的热量可促使反应极为剧烈。

三聚氰氯与氨的乙醚溶液反应，得一氨基二氯三嗪，在100℃与6mol氨反应得三聚氰胺，但此法无工业价值。

三聚氰氯与胺类的反应是实用上最重要的反应。大多数有用的三聚氰氯衍生物都是胺类缩合物，一般伯胺、仲胺可在碱水悬浮体中，按Fierz-David法则[64]分3步进行反应。碱度强的在50～60℃能生成三氨基三嗪，弱的即使温度在80～100℃也至多进行2步缩合反应。某些弱碱如α-氨基异丁腈，在正常情况下只能与一个氯原子反应。无位阻的胺类如乙烯亚胺、吗啉、哌啶、二甲胺等，

即使在25℃低温，也能与所有3个氯原子反应。咔唑、吩噻嗪等杂环含氮物，需在高温惰性溶剂中进行反应。例如在100℃以上的硝基苯中，亦只与三聚氰氯中1个氯原子反应[65]。

三聚氰氯还可进行格林雅（Grignard）反应[66]、弗里德尔-克拉夫茨（Friedel-Crafts）反应[67]、武尔茨-菲蒂希（Wurtz-Fittig）反应[68]、阿尔布佐夫（Arbuzov）反应[69]等。

10.2.2. 生产方法

三聚氰氯有氰氯气相三聚的生产方法，以美国氰胺公司的工艺为代表。

氢氰酸的盐酸溶液配成循环液，在反应器中通氯，生成的氰氯与氯化氢冷却降温至20～40℃，气态氰氯用水洗涤，经干燥器干燥后进入聚合器，在300℃以上，与固定床或流动床反应器中活性炭接触进行三聚化。产生的熔融态的三聚氰氯在刮板冷却器中收集。收率按氰氯计在95%以上，按氢氰酸计在90%以上。余气中未反应的氰氯与氯约有0.5%～5%，由尾气水洗塔洗涤下来，循环使用。

10.2.3. 用　途

三聚氰氯可分步反应，可分别与不同基团相接，因而可制备很多产品，其中以农药、荧光增白剂、活性染料最重要。

（1）三聚氰氯在农药上的应用　用于除草剂的三聚氰氯占世界总产量的2/3左右，品种也很多。此类除草剂能抑制光合作用，还作用于植物的气孔，从而抑制水分蒸发。除草剂以低剂量施用时，可促进植物的生长，尤适用于玉米，由于2-位氯的羟基化或者与谷胱甘肽结合，因而在农作物体内变为无毒，而杂草则相反。见除草剂。

杀菌剂如2-（邻氯苯氨基）-4,6-双氯均三嗪[70]、防霉剂如2,4-双烷氧基-6-硫氰基均三嗪[71]、内吸杀菌剂如2,4,6-三咪唑基均三嗪[72]等都是三聚氰氯衍生物。

（2）三聚氰氯在染料上的应用　早在1924年瑞士Ciba公司就在直接染料中引入三聚氰氯来提高染料的亲和力和耐晒牢度。到50年代用三聚氰氯制成的三氯均三嗪和一氯均三嗪两类活性染料先后问世。活性染料与以往染料的染色机理完全不同，它是通过染料分子与纤维发生化学反应，形成共价键而进行染色的。染色方法简单，成本低，色泽鲜艳，牢度良好，已迅速成为染料中的一大类别[73]。

（3）三聚氰氯在荧光增白剂上应用　棉用或纸用荧光增白剂主要是二氨基二苯乙烯双磺酸与三聚氰氯的缩合物[74]。见荧光增白剂。

参考文献

[1] 中国科学院编译出版委员会名词室，《英汉化学化工词汇》，第3版，1668～1671页，科学出版社，北京，1984年。

[2] Gates, M., *Chem. Rev.*, **47**, 275(1937).

[3] 华东化工学院，《有机化学》，下册，1960年。

[4] Dunlop, A. P. et al., "The Furans, ACS Monograph 119", 1953.

[5] Katritzky, A. R. et al., *Adv. Heterocyclic Chemistry*, **17**, 255(1974).

[6] Howard, D. Hartough, "The chemistry of Hetercyclic compounds Thiophene and Its Derivatives", 1952.

[7] Bak, B., *Acta Chem. Scand.*, **9**, 1355(1955).

[8] "Ullmann's Encyklopadie der technischen Chemie", 3., Aufl., Bd. 5, S. 621, Erstausgabe, Urban & Schwarzenbeng, Berlin, 1954.

[9] "Ullmann's Encyklopadie der technischen Chemie" 3., Aufl., Bd. 9, S. 641, 644, Verlag Chemie Weinheim, 1975.

[10] 《海氏有机化合物辞典》，第一册，933页，科学出版社，北京，1964年。

[11] DE 515546(1929).

[12] 郭永康等，"恒沸精馏法提取氰茚的研究"，上海焦化厂，1983年。

[13] 李家骅，"硫茚"，载于魏文德主编，《有机化工原料大全》，第四卷，360～361页，化学工业出版社，北京，1994年。

[14] Карпухин, П. П. идр., кокс и Химия, **7**, 45～48(1964).

[15] *Brennstoff chemie*, **32**, 199～203.

[16] 李家骅，"咔唑"，载于魏文德主编，《有机化工原料大全》，第四卷，357～358页，化学工业出版社，北京，1994年。

[17] "The Chemistry of Heterocyclic compounds with Indole and Carbazoe Systems", rev. ed., pp. 70～81, 1954.

[18] 日本化学会编，"化学便览·应用编"，改订二版，p758.

[19] "The condensed chemical Dictionary", 9th ed., p. 161, 1977.

[20] 横山正明，三川礼，電子写真学会誌，**19**(1), 3(1981).

[21] Reppe, J. W., Acetylene Chemistry.

[22] 南京大学，《有机化学》，上册，76页，1978年。

[23] "Elderfields heterocyclic Compounds", vol. 5, pp. 194～297, John Wiley & Sons Inc., New York, 1957.

[24] Hofmann, K., "Imidazole and its Derivatives", part 1, Interscience Pubisbing Inc., New York, 1953.

[25] "Ullmann's Encyklopodie der technischen Chemie", 4., Aufl., Bd. 13, S. 173～175, Verlag Chemie GmbH, Weinhein, 1977.

[26] Grimmett, M. R., "Advance in Heterocydic Chemistry", vol. 12, pp. 103～183, 1970.

[27] 《科学技术百科全书》，第八卷，《有机化学》，204～206页，科学出版社，北京，1982年。

[28] Matuszak, C. A. et al., *J. Chem Education*, **53**, 280～284 (1976).

[29] Forgiene, P. S., "Encydopedia of Polymer Science and Technology", vol. 11, pp. 188～239, 1969.
[30] 竹本喜一, 高分子, **25**(1), 43(1976).
[31] DT 2360175(1975).
[32] US 3255200(1966).
[33] DE 854955(1955).
[34] Mulvancy, J. F. et al., *Ind. Eng. Chem.*, **40**, 393(1948).
[35] 化学工业部化工科技情报所,《世界精细化工手册》, 591～592页, 1982年。
[36] Mathe, G. et al., *Lancet*, **1**, 697(1969).
[37] DE 2304163(1974).
[38] US 3493630(1968).
[39] Trabanlli, G. et al., "Proc. Int. Cong. Met. Corros"., 5th ed., p. 565, 1974.
[40] DE 2320528(1974).
[41] Vogel, H., Marvel, C. S., *J. Polym. Sci.*, **50**, 511(1961).
[42] Lwakura, Y. et al., *J. Polym. Sci.*, **A2**, 2605(1964).
[43] 佐脇幹夫, 有機合成化学, **39**(5), 408(1981)
[44] 公開特許公報昭 45—14034.
[45] 公開特許公報昭 49—20977.
[46] POPP, F. P., *J. Org. Chem.*, **27**, 2658(1962).
[47] Jourdan, F., *Ber.*, **18**, 1444(1885).
[48] Ullmann, F., *Ber.*, **36**, 2382(1903).
[49] Fieser, L. F., *Organic Chemistry*, 861, 1950.
[50] US 2844484; 2844485; 2844581, (Du Pont).
[51] Labana S. S., *Chem. Revews*, **67**(1), 1(1967).
[52] 高木邦彦等, 色材, **41**, 602(1968); **42**, 2(1969).
[53] 上海医药工业研究院,《有机药物合成手册》, 260页, 1976年。
[54] 上海医药工业研究院,《有机药物合成手册》, 293页, 1976年。
[55] Reppe, J. W., Acetylene Chemistry P. B Report 18852-5.
[56] 顾可权,《有机合成化学》, 444页 1961年。
[57] Heidel Berger, C., *Nature*, **179**, 663, (1957).
[58] 公開特許公報 昭 52—76918.
[59] "Ullmann's Encyklopadie der technischen Chemie", 3, Aufl., Bd. 5, S. 623～626, Urban & Schwarznberg, 1967; 4., Aufl., Bd. 9, S. 650～654, Verlag Chemie, 1975.
[60] 李云华, 天然气化工, **3**, 85～87(1979).
[61] 桥田洋三等, 染料と薬品, **26**, (10), 196～208(1981).
[62] Brochure of DegussA, "Cyanuric Chloride"1980.
[63] Houben Weyl, "Methoden der Organische Chimie", Bor VIII, 89-229.
[64] Fierz-David, *J. Soc. Dyer. Colorist.*, **53**, 424(1937).
[65] DE 1094756(1960).
[66] Boder, H. et al., *J. Org. Chem.*, **29**, 952(1964); **30**, 702(1965).
[67] 石川俱通等, 工業化学, **73**, 550(1970).
[68] Diels, O. et al., *Ber.*, **36**, 3191(1903).
[69] Hewertson, W. et al., *J. C. S.*, 3267 (1962); 1670 (1963); 1021(1964).
[70] US 2720480(1956).
[71] US 3137695(1964).
[72] US 3308122(1967).
[73] Beech, W. F., "Fibre Reactive Dyes", Logos Press, 1970.
[74] Ventakaraman, K., "The Chemistry of Synthetic Dyes", vol. 5., pp. 536～680(1971).

zapengwan

杂硼烷 Heteroboranes

见硼化合物 2. 有机硼化合物。

zaizu huahewu

甾族化合物 Steroids

廖清江 中国药科大学药学院
廖 斌 江苏省药品检验所

1. 综述 …… 303
1.1. 定义 …… 303
1.2. 命名 …… 304
1.2.1. 甾体母核及其命名 …… 304
1.2.2. 甾体化合物的命名 …… 305
1.2.3. 甾体化合物母核碳环改变后的命名 …… 309
1.3. 构型与构象 …… 312
1.3.1. 甾体化合物母核碳架的构型 …… 312
1.3.2. 甾体化合物母核碳架的构象 …… 314
1.3.3. 甾体化合物的构象分析 …… 315
2. 甾体激素的生源合成及其调节 …… 316
2.1. 概述 …… 316
2.2. 胆甾醇与孕烯醇酮 …… 316
2.2.1. 胆甾醇的生源合成 …… 316
2.2.2. 胆甾醇生源合成的调节 …… 317
2.2.3. 孕烯醇酮的生源合成及其调节 …… 317
2.3. C_{21}类甾体激素孕酮与皮质激素 …… 318
2.3.1. 生源合成 …… 318
2.3.2. C_{21}甾体激素生源合成的调节 …… 318
2.4. C_{19}类甾体激素——雄激素 …… 320
2.4.1. 雄激素的生源合成 …… 320
2.4.2. 雄激素生源合成的调节 …… 320
2.5. C_{18}类甾体激素——雌激素 …… 321
2.5.1. 雌激素的生源合成 …… 321
2.5.2. 雌激素生源合成的调节 …… 322
3. 改性甾体与甾体药物 …… 322
3.1. 概述 …… 322
3.2. 治疗哮喘的甾体抗炎药 …… 323
3.2.1. 丙酸倍氯米松 …… 323
3.2.2. 丙酸氟替卡松 …… 324
3.2.3. 布地奈德 …… 324
3.3. 绝经期妇女激素补充疗法药物 …… 324
3.3.1. 雌酚酮衍生物 …… 325
3.3.2. 替勃龙 …… 326
4. 甾体资源及其开发利用 …… 326
4.1. 甾体皂甙元 …… 326
4.1.1. 薯蓣皂甙元 …… 326
4.1.2. 菝葜、剑麻皂甙元[8] …… 328
4.1.3. 剑麻皂甙元的开发利用 …… 328
4.1.4. 菝葜、剑麻皂甙元在甾体抗炎药生产中的开发利用 …… 331
4.2. 甾醇 …… 333
参考文献 …… 334

1. 综 述

1.1. 定 义

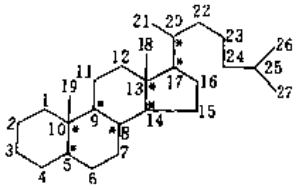
甾族化合物是一族化学结构均含有甾体碳架的化合物，其中既有广泛存在于动植物体与人体内的天然产物，例如第7卷激素条目中的黄体酮、雌二醇与睾酮等甾体性激素，可的松等皮质激素与植物生长激素油菜甾醇内酯等，也有人工合成产品，例如激素条目中的甾体抗炎药地塞米松等，它们总称为甾体化合物，其中颇多具有显著生理活性与治疗效果的甾体药物。

甾体碳架是甾体化合物所具有的基本碳架，它是由3个环己烷环相互按十氢萘的方式稠合成“全氢菲”碳架后，与环戊环并合成“环戊烷并全氢菲”母核，再和3个侧链相连而成。“甾”字很形象地表示这族化合物的结构特征：在含有4个稠合环的“田”字上面连有3个侧链“巛”，一般说来其中两个是甲角（习惯称为角甲基），另一个为含有不同碳原子数的碳链或羟基等含氧基团。

人们为了研究开发活性更强的甾体化合物，进行了一系列结构改造与构效关系的研究，甾体化合物的基本碳架也被进行了改造，例如角甲基被去除后获得的口服避孕药炔诺酮（见激素），具有促蛋白同化作用的甾体稠杂环化合物司坦唑与杂环甾体化合物内酯氢龙（见激素）等，这些甾体药物的化学结构已不再是"环戊烷并全氢菲的衍生物"了，这表明：人们依靠科技进步，不仅研究成功了许多甾体新药造福人类，并还促进了甾体药物化学的发展，同时也扩大了"甾体化合物"原来的含义。

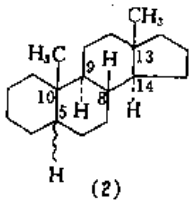
1.2. 命　名[1]

很多存在于自然界的甾体化合物都有其习惯名称，例如黄体酮、睾酮（睾丸素）等，若按系统命名方法定名，则需首先确定选用何种甾体母核，然后在其名称的前后分别表明取代基或官能团的名称、数量、位置与构型。为此，首先要明确甾体碳架（1）的下列编号顺序。



(1)

位于5、8、9、10、13、14、17、20处的*C均为手性碳原子，它们所连基团在空间的取向有β-构型（位于纸平面前者，用实线或粗线相连表示）与α-构型（位于纸平面后者，用虚线相连表示）。若用波纹线相连表示所连基团的构型待定或概括为α、β两种构型，命名时用希腊字母ξ（音ksai）表示。已知绝大多数天然或合成的甾体化合物具有如（2）的甾体母核碳架。



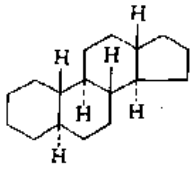
(2)

C_{10}与C_{13}上所连的角甲基，C_8上所连的氢均取β向位（β-构型）；C_9与C_{14}上所连的氢均取α向位（α-构型）；C_5所连的氢，其构型待定或概括为α、β向位。这些取向都由碳环稠合时的构型所决定的，为了简便通常结构式中C_{10}与C_{13}处的甲基，C_8、C_9与C_{14}处的氢均可略去。

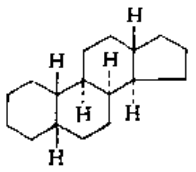
1.2.1. 甾体母核及其命名

根据C_{10}、C_{13}与C_{17}处所连侧链的不同，常见的甾体母核及其名称分别如下：

（1）甾烷（gonane）　C_{10}与C_{13}处无甲基，C_{17}处无侧链，例如（3）和（4）。

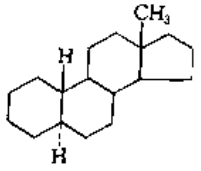


5α-甾烷
(3)

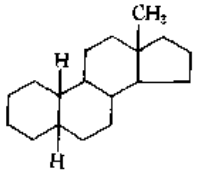


5β-甾烷
(4)

（2）雌甾烷（estrane）　C_{13}与甲基相连，C_{10}处无甲基，C_{17}处无侧链。雌激素（estrogens）及其衍生物命名时多用此母核定名，例如（5）和（6）。

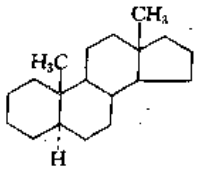


5α-雌甾烷
(5)

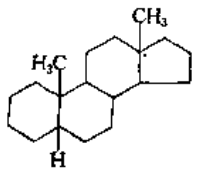


5β-雌甾烷
(6)

（3）雄甾烷（androstane）　C_{10}与C_{13}均与甲基相连，C_{17}处无侧链。雄激素（androgens）及其衍生物命名时多采用此母核定名，例如（7）和（8）。

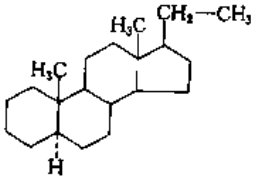


5α-雄甾烷
(7)

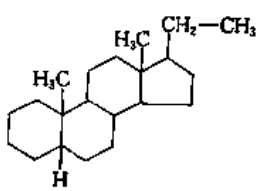


5β-雄甾烷
(8)

（4）孕甾烷（pregnane）　C_{10}与C_{13}均与甲基相连，C_{17} β-构型处与乙基相连。孕激素（progestogens）与肾上腺皮质激素（adrenal cortical hormones）以及它们的衍生物命名时多采用此母核定名，例如（9）和（10）。



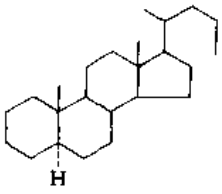
5α-孕甾烷
(9)



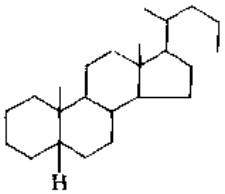
5β-孕甾烷
(10)

（5）胆烷（cholane）　C_{10}与C_{13}均与甲基相连，C_{17} β-构型与—CH(CH$_3$)CH$_2$CH$_2$CH$_3$相连。胆酸及其衍生物

命名时采用此母核定名，例如（11）和（12）。

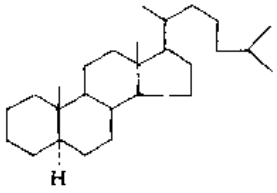


5α-胆烷
(11)

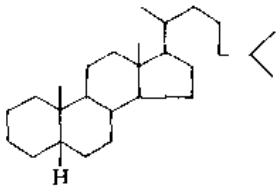


5β-胆烷
(12)

（6）胆甾烷 (cholestane)　C_{10}与C_{13}均与甲基相连，$C_{17}\beta$-构型处与$-CH(CH_3)CH_2CH_2CH_2CH(CH_3)CH_3$相连。胆甾醇及其相关物命名时多采用此母核定名，例如（13）和（14）。



5α-胆甾烷
(13)

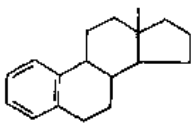


5β-胆甾烷
(14)

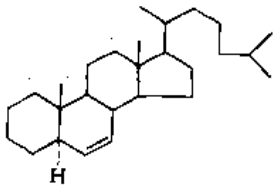
1.2.2.　甾体化合物的命名

甾体化合物被看作是有关甾体母核的衍生物进行命名时，可按下述规定将表示官能团或取代基的词首名、数量、位置及构型等表明在母核名之前，若用基团的词尾名，则位于母核名之后。

（1）含碳碳双键或叁键的衍生物　将母核名称中的“烷”改为相应的“烯”、“二烯”、“三烯”、……、“炔”等（英文词尾“ane”改为“ene”、“adiene”、“atriene”、……、“yne”等，或英文名字中的“an”改为“en”、“adien”、“atrien”、……、“yn”等），并在名称前用阿拉伯数字表明重键的位置，例如（15）和（16）。

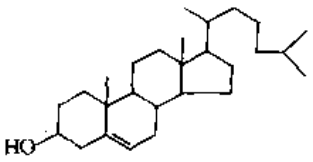


1,3,5(10)雌甾三烯
1,3,5(10)-estratriene
(15)



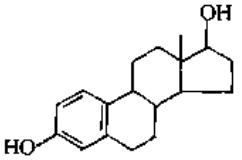
5α-胆甾-6-烯
5α-cholest-6-ene
(16)

（2）醇类与胺类　在相应母核名称前加词首羟基或氨基，也可在母核名称后加词尾醇或胺，同时表明其构型、数量与位置，例如胆甾醇（17）、雌二醇（18）和氨甾酮（19）等。



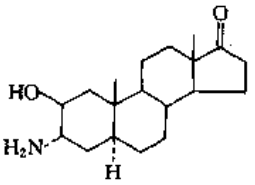
胆甾醇
(17)

3β-羟基-胆甾-5-烯胆甾-5-烯-3β-醇



雌二醇
(18)

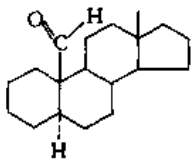
3,17β-二羟基-1,3,5(10)雌甾三烯



氨甾酮
(19)

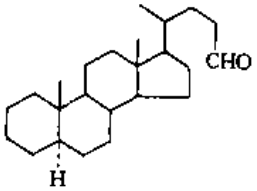
3α-氨基-2β-羟基-5α-雄甾烷-17-酮
3α-anino-2β-hydroxy-5α-androstan-17-one

（3）羰基化合物　将英文名称词尾的“e”改为“al”，表示为甲基改为醛基，若词尾为“aldehyde”时表示由相应的羧基改为醛基。这两种情况的碳原子数均不增加，中文名均在词尾加“醛”表示，例如(20)和(21)。



5α-胆甾烷-19-醛
(20)

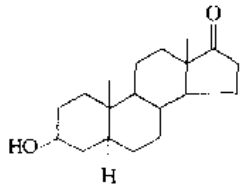
5α-雄甾烷-19-醛
5α-androstan-19-al



5α-胆烷-24-醛
(21)

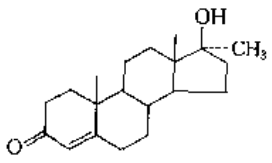
5α-胆烷-24-醛
5α-cholan-24-aldehyde

英文词首“oxo”表示为亚甲基（—CH_2—）改为羰基或由甲基改为醛基，同时不改变碳原子的数目，中文可采用词首羰基表示，也可在词尾将“e”改为“one”，中文则在词尾用“酮”表示，例如（22）、（23）和（24）。



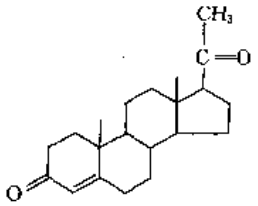
雄甾酮
(22)

3α-羟基-5α-雄甾烷-17-酮
3α-hydroxy-5α-androstan-17-one



甲基睾酮
(23)

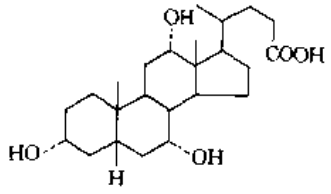
17α-甲基-17β-羟基雄甾-4-烯-3-酮
17α-methyl-17β-hydroxy-androst-4-en-3-one



黄体酮
(24)

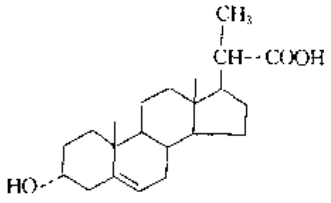
4 孕甾烯 3,20 二酮
4-pregnene-3,20-dione

（4）羧酸 英文词尾“-oic acid”表示由甲基改为羧基，译称“酸”；若在碳原子上连接羧基，词尾为“carboxylic acid”，译称“羧酸”，例如（25）和（26）。



胆酸
(25)

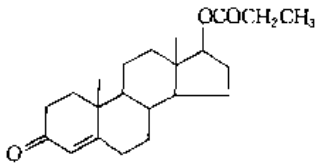
3α,7α,12α-三羟基-5β-胆烷-24-酸
3α,7α,12α-trihydroxy-5β-cholan-24-oic acid



(26)

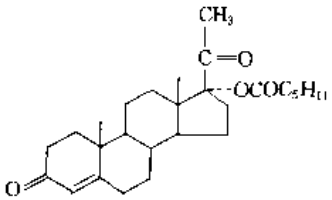
3α-羟基-5-孕甾烯-20-羧酸
3α-hydroxy-5-pregnene-20-carboxylic acid

（5）酯类 可在甾醇名称后加称何种酯，对于多羟基甾醇的酯需表明成酯处的位置；也可将酯称为相应甾体化合物的酰氧基衍生物，例如（27）、（28）、（29）和（30）。



丙酸睾酮
(27)

4-雄甾烯-17α-醇-3-酮-丙酸酯
4-androsten-17α-ol-3-one-propionate



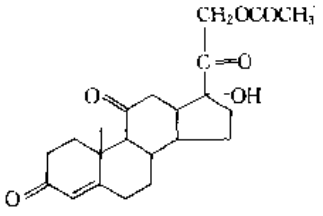
己酸孕酮
(28)

4-孕甾烯-17α-醇-3,20-二酮己酸酯
4-pregnen-17α-ol-3,20-dionecaproate



甲孕酮
(29)

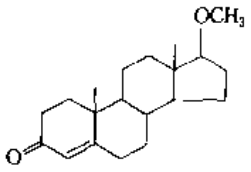
6α-甲基-17α 乙酰氧基-4-孕甾烯-3,20-二酮
6α-methyl 17α-acetoxy-pregn-4-en-3,20-dione



醋酸可的松
(30)

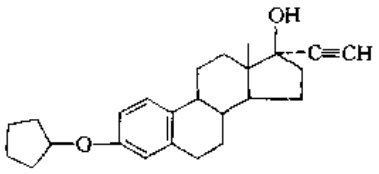
① 17α,21-二羟基-孕甾-4-烯-3,11,20-三酮-21-醋酸酯
17α,21-dihydroxy-pregn-4-en-3,11,20-trione-21-acetate
② 17α-羟基-21-乙酰氧基-孕甾-4-烯-3,11,20-三酮
17α-hydroxy-21-acetoxy-pregn-4-en-3,11,20-trione

(6) 醚类　可采用相应甾体化合物的烃氧基衍生物定名，也可称为相互甾醇（酚）的烃基醚，例如 (31) 和 (32)。



(31)

17β-甲氧基-4-雄甾烯-3-酮
17β-methoxy-4-androsten-3-one

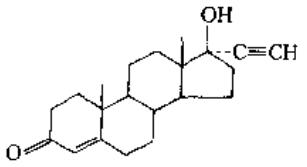


炔雌醇环戊醚(CEE)
(32)

① 3-环戊氧基-17α-乙炔基-1,3,5(10)-雌甾三烯-17β-醇
3-cyclopentyloxy-17α-ethinyl-1,3,5(10)-estratrien-17β-ol
② 17α-乙炔基-1,3,5(10)-雌甾三烯-3,17β-二醇-3-环戊醚
17α-ethinyl-1,3,5(10)-estratrien-3,17β-diol-3-cyclopentyl ether

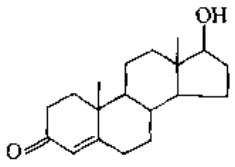
上述实例表明：由于表示基团的名称，可采用词首或词尾表示，所以命名时出现了同物异名。有时若选用不同的甾体母核命名，也会导致同物异名，例如妊娠素 (33) 可因选用雄甾或孕甾为母核而异名。

(7) 习惯名称　许多具有生理活性的天然甾体化合物常采用其习惯名称，例如雌二醇、雄甾酮、睾酮 (34) 和氢化可的松 (36) 等，对于它们的某些差向异构体，常在其习惯名称前加 "ep"（译称 "表"）定名，例如表睾酮 (35) 和表氢化可的松 (37)。

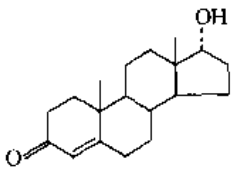


炔孕酮(妊娠素)
(33)

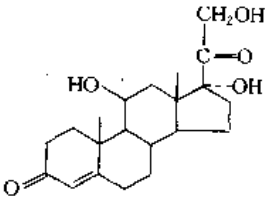
① 17α-乙炔基-17β-羟基雄甾-4-烯-3-酮
② 17β-羟基-17α-孕甾-4-烯-20-炔-3-酮



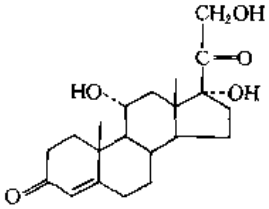
睾酮
testosterone
(34)



表睾酮
epi-testosterone
(35)



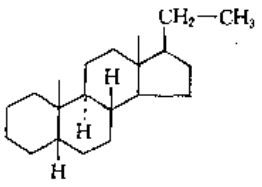
氢化可的松
cortisol
(36)



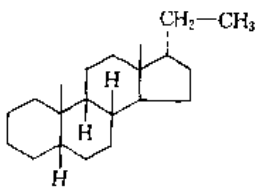
表氢化可的松
epi-cortisol
(37)

(8) 立体异构体的名称　与相应的甾体母体化合物相比，如果部分手性碳原子处的构型反向者，命名时需在其名称前表明反向处的位置与构型，例如 (38)、(39)、(40) 和 (41)。

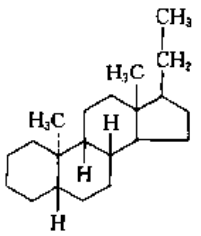
如果全部手性碳原子处的构型都反向者，命名时可在原名前加 "ent"（enantio-缩写，来自 enantiomer），表示为其对映体，例如 (34)、(42)、(43) 和 (44)。



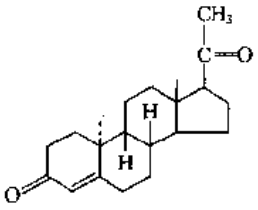
5β-孕甾烷
(38)



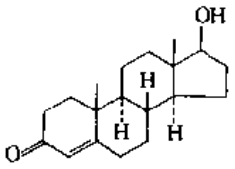
9β,17α-5β-孕甾烷
(39)



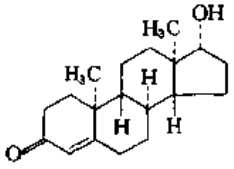
9β,10α,5β-孕甾烷
(40)



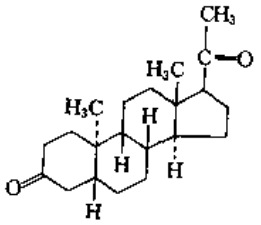
9β,10α-孕甾-4-烯-3,20-二酮
(退位黄体酮, retroprogesterone)
(41)



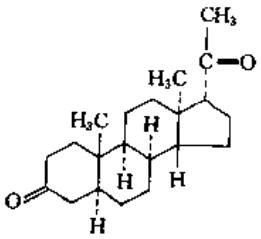
17β-羟基-4-雄甾烯-3-酮
(睾酮)
(34)



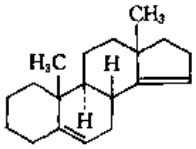
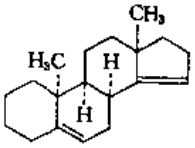
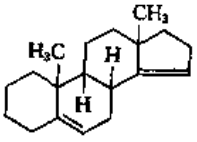
ent-17β-羟基-4-雄甾烯-3-酮
(ent-睾酮)
(42)



5β,9β,10α-孕甾烷-3,20-二酮
(43)



ent-5β,9β,10α-孕甾烷-3,20-二酮
(44)

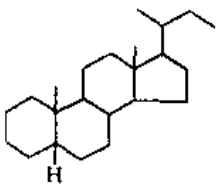
	构型	
母体化合物  (45)	8β, 9α, 10β, 13β	5,14-雄甾二烯(5,14-androsta diene)
8, 10 处构型转向 9, 13 构型不变  (46)	8α, 9α, 10α, 13β	8α, 10α-雄甾-5, 14-二烯 (8α, 10α-androsta-5, 14-diene)
9, 13 处构型转向 8, 10 处构型不变  (47)	8β, 9β, 10β, 13α	ent-8α, 10α-雄甾-5, 14-二烯 (ent-8α, 10α-androsta-5, 14-diene)

由上可知，将甾体化合物 5，8，9，10，13，14，17 处手性碳原子所连基团的构型与母体化合物对比，如有部分构型反向者，可将其位置与构型表明在原名之前；如构型全部反向者，将“ent”写在原名之前。例如（45）、（46）和（47）。

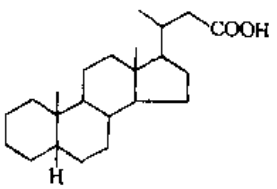
(9) 侧链缩短或角甲基去除时的命名　当甾体母核 C_{17} 处的侧链缩短（失去—CH_2—或—CH_3）时，可加词首 nor-（译称失碳），并在原名前表明所失去碳的位置，例如（48）和（49）。

孕甾烷 C_{17} 处的乙基缩短为甲基时，称为 21-失碳-孕甾烷（50），但通常被称为 17β-甲基雄甾烷。

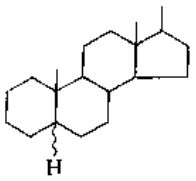
角甲基去除时也加词首 nor-（译称去甲基或失碳），并表明去除角甲基的位置，例如（51）和（52）。



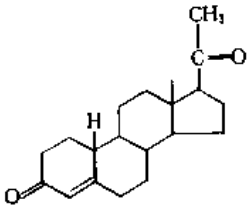
24-失碳-5β-胆烷
(24-nor-5β-cholane)
(48)



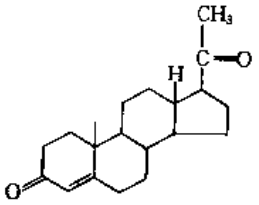
24-失碳-5β-胆烷-23-酸
(24-nor-5β-cholan-23-oic acid)
(49)



① 21-失碳 孕甾烷
(21-nor-pregnane)
② 17β-甲基 雄甾烷
(17β-methyl-androstane)
(50)

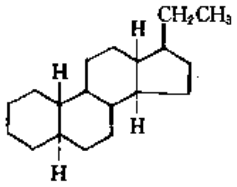


19-去甲基 孕甾-4-烯-3,20-二酮
(51)



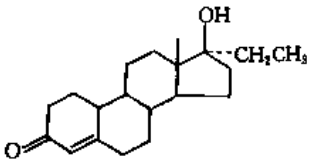
18-去甲基 孕甾-4-烯-3,20-二酮
(52)

如果同时去除两个角甲基，可用 18，19-双去甲基（18，19-dinor-）表示，例如（53）。



18,19-双去甲基-5α-孕甾烷
(53)

某些甾体化合物的习惯名称之前，也用 19-nor-（或 18-nor-）表示该处失去角甲基，例如（54）。

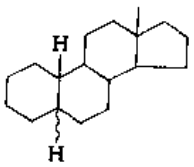


19-去甲基-17α-乙基 睾酮
(54)

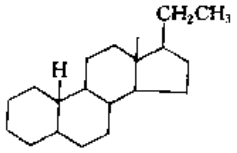
19-去甲基-孕甾-4-烯-3，20-二酮也可称为 19-去甲基黄体酮。

采用词首“去甲基”后，可使某些甾体母核的名称交叉使用，例如（55）、（56）和（57）。

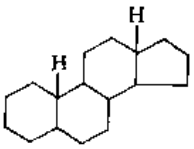
有些去角甲基或同时兼具18-甲基的甾体化合物因此在不同资料中也经常被同物异名，例如（58）和（59）。



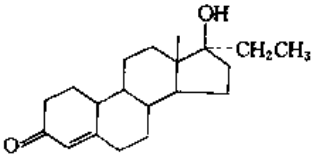
19-去甲基 雄甾烷或雌甾烷
(55)



19-去甲基-17α-孕甾烷
或 17α-乙基 雌甾烷
(56)

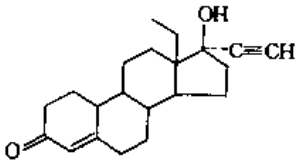


18,19-双去甲基 雄甾烷
或甾烷
(57)



19-去甲基-17α-乙基 睾酮
(58)

① 17α-乙基-17β-羟基-19-去甲基雄甾-4-烯-3-酮
② 19-去甲基-17α-孕甾-4-烯-17-醇-3-酮
③ 17α-乙基-17β-羟基雌甾-4-烯-3-酮

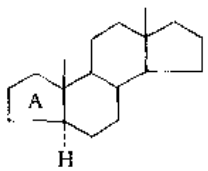


诺孕炔
(18-甲基 炔诺酮，炔诺孕酮)
(59)

① 13β-乙基-18，19-双去甲基-17α-孕甾-4-烯-20-炔-17-醇-3-酮
② 17α-乙炔基-13β-乙基甾-4-烯-17-醇-3-酮
③ 17α-乙炔基-18-甲基雌甾-4-烯-17-醇-3-酮

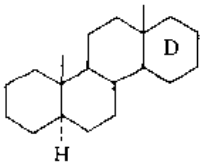
1.2.3. 甾体化合物母核碳环改变后的命名

(1) 碳环扩大或缩小后的甾体化合物　碳环扩大者采用 homo（译称“增碳”或“高”）表示，缩小者用 nor（译称“失碳”或“降”）表示，并在其前表明改变在何环，例如（60）、（61）和（62）。



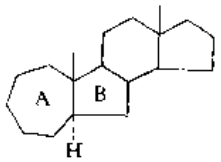
A-nor-5α-雄甾烷

(60)



D-homo-5α-雄甾烷

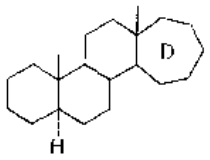
(61)



A-homo-B-nor-5α-雄甾烷

(62)

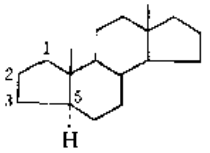
如同时扩增或缩减两个碳原子的碳环，就采用词首dihomo（译称“增双碳”）或dinor（译称“失双碳”）表示，例如（**63**）。



D-dihomo-5α-雄甾烷

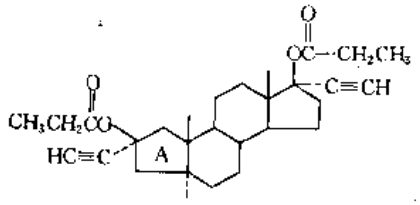
(63)

含失碳环的甾体化合物仍保留原来的编号，仅失碳环的最高编号被删去，例如（**64**）和（**65**）。



编号4被删去

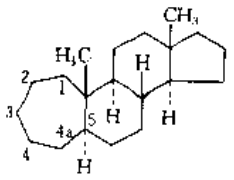
(64)



2α,17α-双乙炔基-2β,17β-双羟基-A-失碳-5α-雄甾烷 双丙酸酯

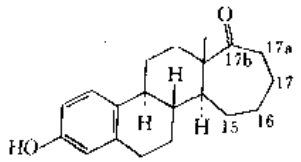
(65)

含增碳环的甾体化合物，在增碳环最高编号数后加a，b，……表示与另一环连接处的编号，例如（**66**）和（**67**）。



A-homo-5α-雄甾烷

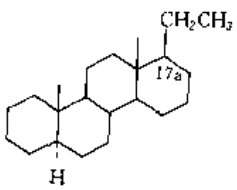
(66)



3-羟基-D-dihomo-1,3,5(10)-雄甾三烯-17b-酮

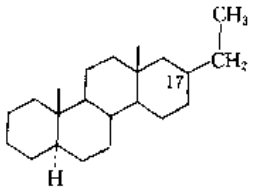
(67)

D-homo-甾体化合物的侧链位于17a者称D-homo孕甾烷或D-homo-胆甾烷等；如侧链位于17处，作为相应的D-homo-雄甾烷或D-homo-雌甾烷衍生物命名，例如（**68**）和（**69**）。



D-homo-5α-孕甾烷

(68)



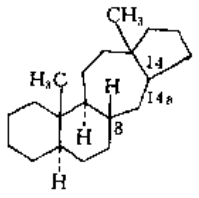
17β-乙基-D-homo-5α-雄甾烷

(69)

若在甾体碳架的两环连接处插入一个—CH_2—，形成的增碳环可采用下列相应的词首：

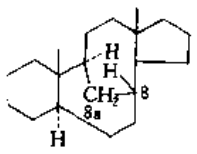
—CH_2—增加之处	采用的词首
C_5 与 C_{10} 之间	AB (10a) -homo
C_8 与 C_9 之间	BC (8a) -homo
C_8 与 C_{14} 之间	C (14a) -homo
C_9 与 C_{10} 之间	B (9a) -homo
C_{13} 与 C_{14} 之间	CD (13a) -homo

［实例］ 如（**70**）、（**71**）和（**72**）。



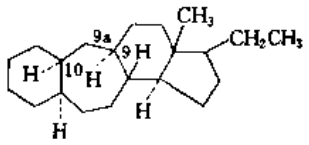
C(14a)-homo-5α-雄甾烷

(70)



BC(8a)-homo-5α-雄甾烷

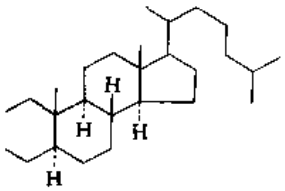
(71)



B(9a)-homo-19-nor-5α,10αH-孕甾烷

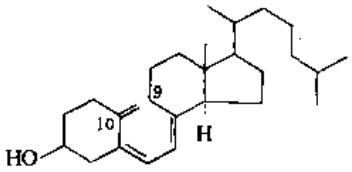
(72)

(2) 破环开裂的甾体化合物　若有一个碳环开裂，开裂处两端碳原子分别与氢相连者，可加词首 Seco-，并保留原来甾体母核的名称及其编号，同时在词首前表明开环的位置，例如 (73) 和 (74)。



2,3-seco-5α-胆甾烷

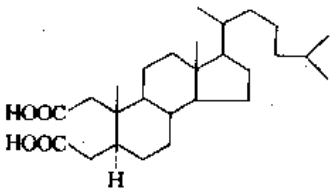
(73)



9,10-seco-5,7,10(19)-胆甾三烯-3β-醇

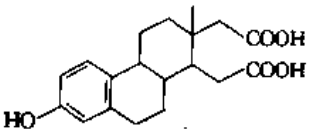
(74)

如果开环处两端分别为羧基时，则需再加词尾“dioic acid”，并在其前表明位置，例如 (75) 和 (76)。



2,3seco-5α-胆甾烷-2,3-二酸

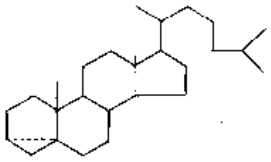
(75)



3-羟基-16,17-seco-1,3,5(10)-雌甾三烯-16,17-二酸

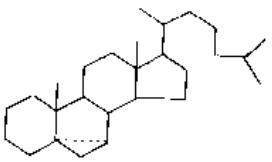
(76)

(3) 增加新碳环的甾体化合物　碳环或侧链中任何两个碳相连而增加新碳环时，可在原名前加词首“cyclo-”，并在其前表明新环键连接处的编号与构型，如该处构型与所用的甾体母核之构型相同时就可从略，例如 (77) ～ (81)。



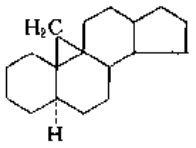
3α,5-cyclo-5α-胆甾烷

(77)



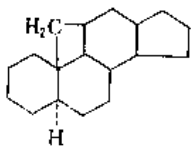
5,7α-cyclo-5α-胆甾烷

(78)



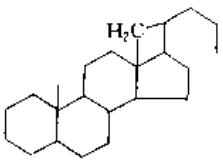
9β,19-cyclo-5α-雄甾烷

(79)



11β,19-cyclo-5α-雄甾烷

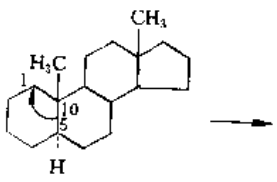
(80)



18,21-cyclo-5α-胆烷

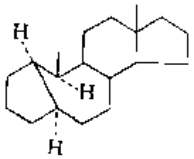
(81)

(4) 甾体化合物母核中碳键迁移的表示方法　讨论甾体反应历程或生源合成过程时，经常对生成物采用原名与编号，并加词首“x (y→z) abeo”，x、y、z 均表示位置的编号，x 为碳键迁移时未移动的一端，y 为可移动的一端，迁移到新的位置为 z (并需表明 z 处另一氢及其构型)，例如 (7) 和 (82)。



5α-雄甾烷

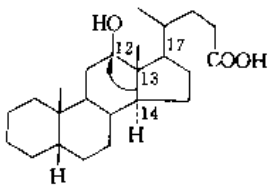
(7)



5(10→1αH)abeo-5α-雄甾烷

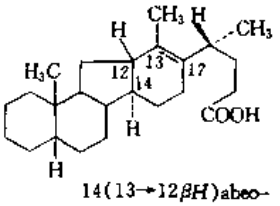
(82)

(1)



12β-羟基-5β-胆烷-24-酸

(83)



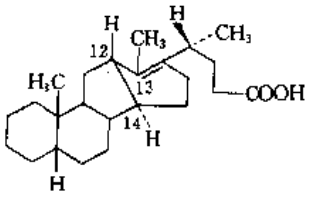
(2)

14(13→12βH)abeo-
5β-胆-13(17)-烯-24-酸

(84)

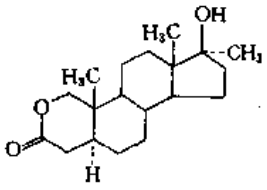
生成物涉及碳环扩大与缩小，也可称为 9a，β-甲基-B (9a)-homo-A-nor-5α，10α-雄甾烷。

生成物也可看作是起始物 13，14 处碳环开裂后在 12α 与 14β 处又形成新的碳环，所以也可称为 12α，14β-cyclo-13，14-seco-5β-胆-13 (17) -烯-24-酸 (**85**)。



(85)

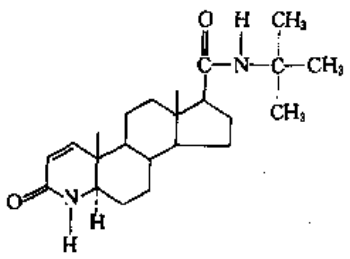
(5) 杂原子插入碳环的甾体化合物　命名时仍采用原来母核的名称与编号顺序，所插入杂原子氧、硫、氮分别用 Oxa、Phia、aza 表示，并在其前表明位置，例如 (**86**) 和 (**87**)。



内酯氢龙

(86)

17α-甲基-2-氧-5α-雄甾烷-17-醇-3-酮
17α-methyl-2-oxa-5α-androstan-17-ol-3-one



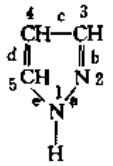
非那甾胺

(87)

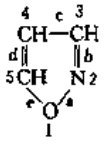
17β-(*N*-叔丁基氨基甲酰) -4-氮-5α-雄甾-1-烯-3-酮
17β-(*N*-tertbutylcarbamoyl) -4-aza-5α-androst-1-en-3-one

(6) 甾体稠杂环化合物　将杂环作为母体部分（基本组分）、其名称作为词尾，甾体作了取代部分（附加组分），取其名作为词首，并用“并”字将两者联成全名，同时按下述方法表明两者的稠合位置（即公用边）：

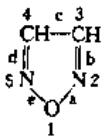
a. 母体部分按各杂环的编号顺序，用 a、b、c 等字母标明其边，例如 (**88**)、(**89**) 和 (**90**)。



吡唑
(pyrazole)
(88)



异噁唑
(isoazole)
(89)



呋喃
(furazole)
(90)

b. 取代部分按甾体母核编号顺序，用阿拉伯数字 1，2，3 等标明各碳原子。

c. 命名时在取代部分与母体部分之间，在符号 [ ] 内表明两者的稠合情况　表示取代部分公用边的数字列前，表示母体部分公用边的字母列后，其间用短横线“-”相连。

d. 稠合处的数字顺序：按母体定位字母顺序的方向为准(决定取代部分数字先后顺序时，要与母体环边的走向一致)。

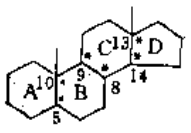
[实例]　如 (**88**) ～ (**96**)。

1.3. 构型与构象[2]

1.3.1. 甾体化合物母核碳架的构型

甾体化合物碳架的构型，取决于分子中碳环的顺反稠合方式，以及手性碳原子所连基团的空间取向。例如甾体母核含有 6 个手性碳原子，理论上可用 64 ($=2^6$) 个不同构型的对映异构体，但由于稠环的存在以及由其引起的空间位阻，使实际存在的异构体数大为减少。甾体母核碳架的构型，绝大多数具有如下特点。

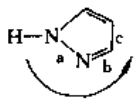
(1) 甾体母核中 A、B、C、D 4 个碳环在手性碳 5，10 (A/B)；9，8 (B/C) 与 13，14 (C/D) 处稠合。



(2) B 环与 C 环以反式稠合（表示为 B/C 反）。稠合处的碳所连基团的构型为 8β，9α。

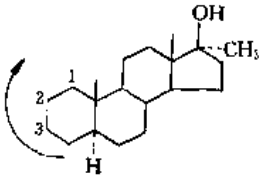
(3) 除强心甙元（例如毛地黄毒甙元）与蟾素甙元外，C环与 D 环也以反式稠合（表示为 C/D 反），稠合处的碳所连基团的构型为 13β，14α。

(4) A 环与 B 环的稠合方式有顺反两种可能（分别以 A/B 顺或 A/B 反表示），稠合处的碳所连基团的构型



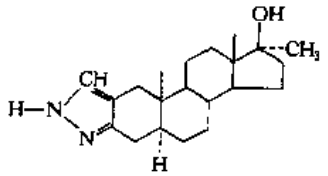
吡唑(母体部分)

(88)



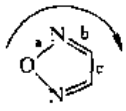
5α-雄甾烷(取代部分)

(91)



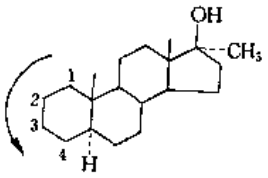
17α-甲基-17β-羟基-5α-雄甾烷并[3,2-c]吡唑
(司坦唑,康力龙)

(92)



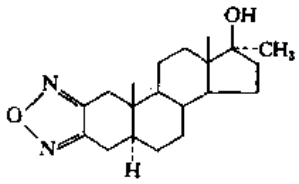
呋咱(母体部分)

(90)



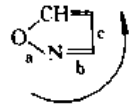
5α-雄甾烷(取代部分)

(91)



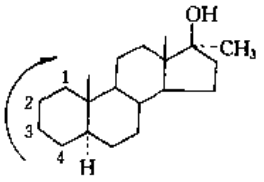
17α-甲基-17β-羟基-5α-雄甾烷并[2,3-c]呋咱
呋咱甲氢龙

(93)



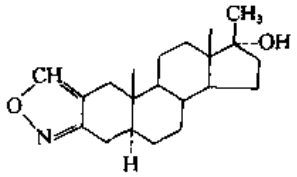
异噁唑(母体部分)

(89)



5α-雄甾烷(取代部分)

(91)



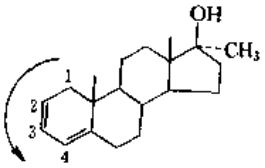
17α-甲基-17β-羟基-5α-雄甾烷并[3,2-c]异噁唑

(94)



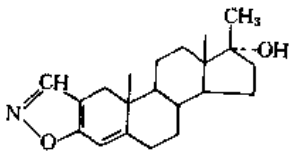
异噁唑(母体部分)

(89)



雄甾-2,4-二烯(取代部分)

(95)



17α-甲基-17β-羟基 雄甾-2,4-二烯并[2,3-d]
异噁唑

(96)

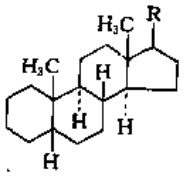
分别为 10β，5β 或 10β，5α。

根据这些特点，甾体化合物大体上分属于正系或别系：

a. 正系（A/B 顺，B/C 反，C/D 反）　也称 5β 甾体化合物（简称 5β 型）(97)，其构型可标记为顺式-异边-反式-异边-反式 (*cis*-anti-*trans*-anti-*trans*)。顺式表示 A/B 环相并联的关系，反式表示 B/C 与 C/D 环相并联的关系，异边表示 C_9—H 与 C_{10}—CH_3 及 C_8—H 与 C_{14}—H 的定向关系。

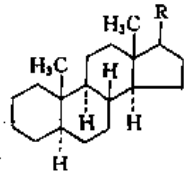
b. 别系（A/B 反，B/C 反，C/D 反）　也称 5α 甾体化合物（简称 5α 型）(98)，其构型可标记为反式-异边-反式-异边-反式 (*trans*-anti-*trans*-anti-*trans*)。

在通常情况下，表示 B/C 与 C/D 反式稠合特征的 8β-H，9α-H 与 14α-H 均被省略，用 5β-H 或 5α-H 表明分属正系 (99) 或别系 (100) 即可。



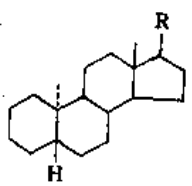
正系(5β 型)

(97)



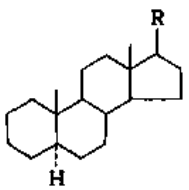
别系(5α 型)

(98)



正系

(99)



别系

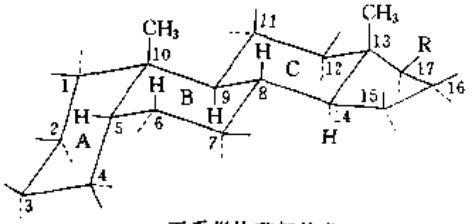
(100)

在一些甾体化合物中，由于$C_{4(5)}$、$C_{5(10)}$或$C_{6(6)}$烯键的存在，区分A/B环稠合时构型的依据已不存在，4个碳环稠合的构型没有差异，也就无正系与别系的区别，例如胆甾醇（17）、黄体酮（24）、睾酮（34）与雌二醇（18）等。

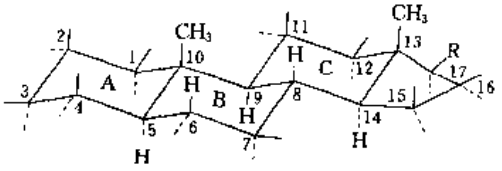
1.3.2. 甾体化合物母核碳架的构象

甾体碳架是由3个环己烷环相互按十氢萘的方式稠合成全氢菲碳架，再与环戊烷环并合而成。所以有关环己烷、十氢萘与环戊烷的构象情况也适用于甾体碳架，但因反式稠合环的存在，增大了甾体碳架的刚性，环己烷环不能转环，故其e键与a键也不能互换，所以甾烷碳架每个位置上的两个氢被基团置换时，可形成α或β两个构型异构体，而每个构型也仅有e或a取代一种构象。由于甾体化合物不具备构象转换的性质，故其构象异构体的数目也大为减少。

（1）正系与别系甾体化合物A/B/C环碳架的构象　在一般情况下，正系与别系甾体碳架中的环己烷环，均以椅式构象按顺式或反式十氢萘的方式稠合，所形成的A/B/C碳架分别具有下列构象（**101**）和（**102**）。



正系甾体碳架构象
A/B顺(e.a稠合)
B/C反(e.e稠合)
(101)



别系甾体碳架构象
A/B反(e.e稠合)
B/C反(e.e稠合)
(102)

现将其碳架上每个C—H键（或C—取代基）的构型（α或β）与构象（e或a），归纳对比如下：

	正　系	别　系
C_1	β(a),α(e)	β(e),α(a)
C_2	β(e),α(a)	β(a),α(e)
C_3	β(a),α(e)	β(e),α(a)
C_4	β(e),α(a)	β(a),α(e)

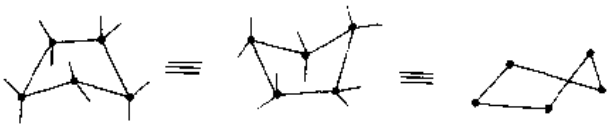
续表

	正　系	别　系
C_5	β-H(a,对A环,或e,对B环)	α-H(a)
C_6	β(a),α(e)	β(a),α(e)
C_7	β(e),α(a)	β(e),α(a)
C_8	β-H(a)	β-H(a)
C_9	α-H(a)	α-H(a)
C_{10}	β-CH_3(e,对A环,或a,对B环)	β-CH_3(a)
C_{11}	β(a),α(e)	β(a),α(e)
C_{12}	β(e),α(a)	β(e),α(a)
C_{13}	β-CH_3(a)	β-CH_3(a)
C_{14}	α-H(a)	α-H(a)

当甾体化合物所连基团的构型（α或β）确定后，就可根据上述关系判断其构象，明确此基团位于e键或a键。在进行构象分析时，就可对此基团发生化学反应的难易进行推测或解释。

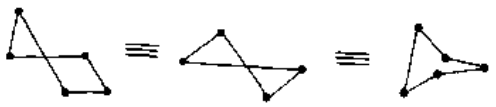
（2）甾体化合物D环碳架的构象　D环为环戊烷环，它具有半椅式或信封式折叠非平面构象。

a. 信封式构象　具有4个共平面的环碳原子，只有一个碳原子位于平面之外，例如（**103**）。



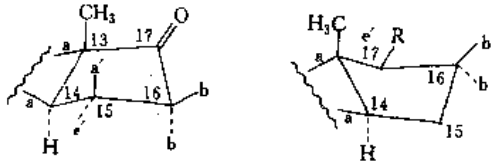
(103)

b. 半椅式构象　具有3个共平面的环碳原子，一个环碳原子在平面上边，另一个在平面下边，例如（**104**）。



(104)

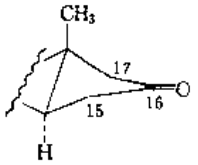
D环取何种构象，以及C_{15}、C_{16}、C_{17}处所连基团的构型相应为何种构象，都与D环上的取代基及其位置有关。例如C/D反式稠合的17-酮基甾体化合物中，D环为信封式构象（**105**），由C_{15}、C_{16}、C_{17}和C_{13}构成平面，C_{15} α-取代基位于类似平伏键的位置，用e′表示；C_{15} β-取代基位于类似直立键处，用a′表示。C_{16}的α与β取代基则位于平分键处，用b表示。



D环信封式构象
(105)

如果 C_{17} 处为烃基取代时，D 环也为信封式构象（**105**），并由 C_{14}、C_{15}、C_{16} 与 C_{17} 构成共平面，C_{17} β-烃基位于假平伏键位置（用 e′表示），C_{16} 的 α 与 β 取代基也位于平分键处（用 b 表示）。

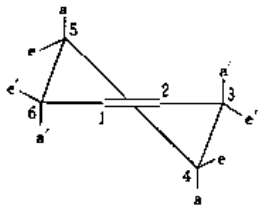
又如在 C/D 反式稠合的 16 酮基化合物中，D 环为半椅式构象（**106**），C_{15}、C_{16} 与 C_{17} 构成共平面。



D 环半椅式构象

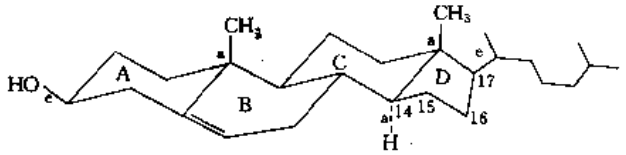
（106）

c. 甾体化合物的碳架中存在环己烯环时的构象　由于环己烯的半椅式为其优势构象，位于 C_4 与 C_5 上的 α、β 取代基的构象相当于正常的 e、a 键取向，而烯丙位碳（C_3、C_6）上的 a′键为假直立键，e′键为假平伏键，因此它们与 C_4、C_5 的键不处于完善的交叉式状态（**107**）。



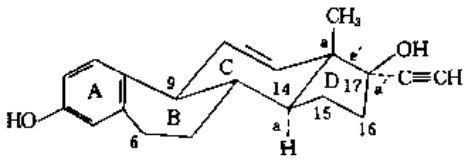
（107）

在甾体碳架中，环己烯环与其他碳环稠合后，也不再出现转环现象，该环碳所连基团的不同构型体，都有其对应的构象。现有资料表明：取代基处于 e 或 e′键向位的构象，较相应的 a 或 a′键取向者稳定。



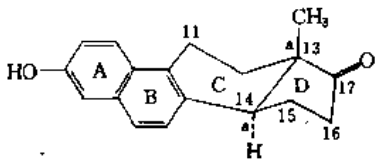
胆甾醇（A、C 环为椅式，B 环为半椅式，D 环为信封式）

（108）



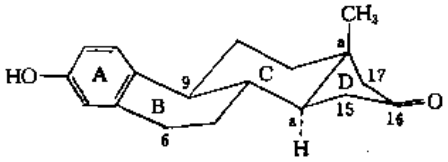
炔雌二醇（A 环为苯环，C_6、C_9 与 A 环共平面；B 环为半椅式，C 环为椅式，D 环为信封式）

（109）



马萘雌酮（A、B 为苯环，C_{13}、C_{11} 与 B 环共平面，C 环为半椅式，D 环为信封式，C_{13}、C_{17}、C_{16}、C_{15} 共平面）

（110）



3-羟基 雌甾-16-酮（A 环为苯环，C_6、C_9 与 A 环共平面，B 环为半椅式，C 环为椅式，D 环为半椅式，C_{15}、C_{16}、C_{17} 共平面）

（111）

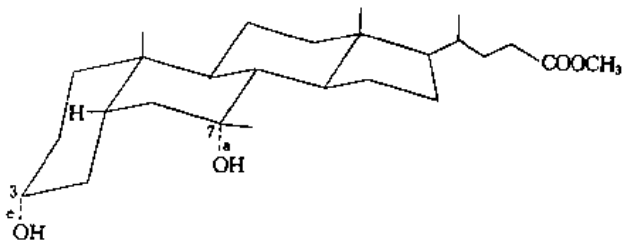
以上实例表明烯键出现在环已烷环中时，使该环己烯环取半椅式构象，D 环的构象则视环上取代基而定，例如（**108**）、（**109**）、（**110**）和（**111**）。

1.3.3.　甾体化合物的构象分析

甾体化合物的羟基、烯键等功能基之化学特性常被半合成法所采用，但反应产物的构象常对反应的选择产生较大的影响，故需在设计方案时进行构象分析，现列举实例如下：

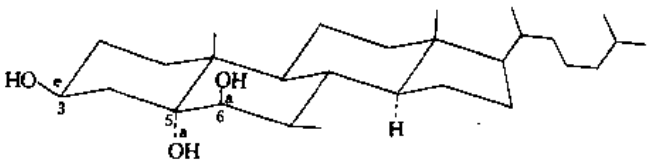
（1）由于甾体碳架上所连羟基的构型与构象均已固定，对构象进行分析可了解发生化学反应的难易。位于 e 键的羟基因其空间位阻较小，故比 a 羟基易被酰化成酯基。例如，当 3β，5α，6β-三羟基胆甾烷（**113**）与鹅去氧胆酸甲酯（3α，7α-二羟基-5β-胆烷-24-酸甲酯）（**112**）分别与氯代甲酸乙酯酰化时，都只在 C_3—OH 处成酯，因仅此处的羟基位于 e 键。

（2）甾体羟基被铬酸氧化时，位于a键的羟基较易被氧化成羰基　其过程是羟基先与铬酸成酯，再在碱催化下断裂碳氢键，同时发生电子对转移形成羰基，如（3）式所示。此处，a 键羟基与铬酸成酯，虽受较大位阻，但与其处于同一碳上的 e 键氢位阻较小，易受碱进攻，而使碳氢键断裂形成羰基。e 键羟基的氧化情况相反，故较困难。



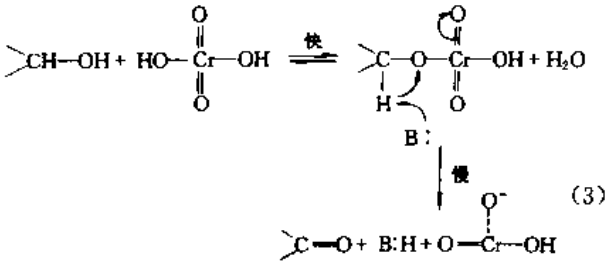
鹅去氧胆酸甲酯

（112）



3β,5α,6β-三羟基胆甾烷

(113)



(3)

2. 甾体激素的生源合成及其调节[3]

2.1. 概　述

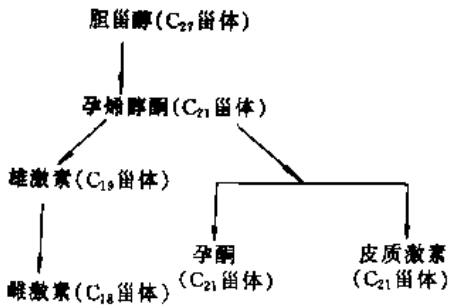
甾体化合物广泛存在于生物体内，例如甾体激素（见第7卷激素）就是一类重要的生命物质，其中的肾上腺皮质激素、雌激素或雄激素分别主要由腺体肾上腺皮质、卵巢或睾丸所分泌，但应指出：这些腺体也能合成与分泌其他不同类型的甾体激素，例如：

睾丸除分泌雄激素外，也能产生雌激素和肾上腺皮质激素。

卵巢主要分泌雌激素和孕激素，但也能分泌雄激素。

肾上腺皮质除了分泌肾上腺皮质激素外，也还产生孕激素、雌激素和雄激素；此外，肾上腺皮质外层球状带细胞在其特有的酶系统（18-羟基化酶与18-羟基甾醇脱氢酶）催化下还能合成促盐皮质激素醛甾酮。

哺乳类动物体内合成上述甾体激素的底物来自孕烯醇酮，其前体是体内的胆甾醇，它们生源合成的基本途径如式(4)所示。



(4)

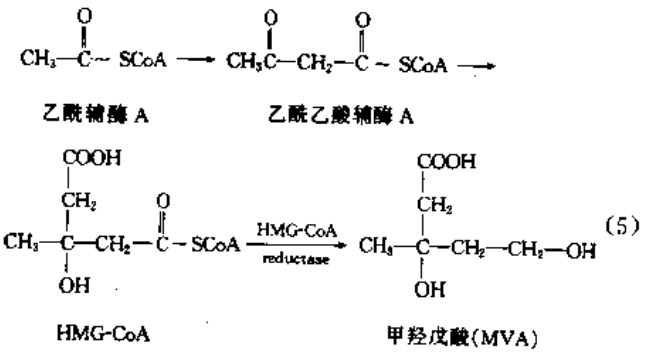
了解甾体激素的生源合成及其调节因素，对于明确甾体激素的生物化学、考虑有关甾体药物的研究开发设计思想至关重要。

2.2. 胆甾醇与孕烯醇酮

2.2.1. 胆甾醇的生源合成

C-27甾体化合物● 胆甾醇的生源合成有28种酸参与，其合成途径经过以下4阶段。

(1) 由乙酸在细胞内的存在形式乙酰辅酶A(acetyl CoA)合成β-羟基-β-甲基戊二酰辅酶A(HMG-CoA)，再在HMG-CoA还原酶催化下生成甲羟戊酸[3,5-二羟基-3-甲基戊酸，mevalonic acid(MVA)]，如式(5)所示。

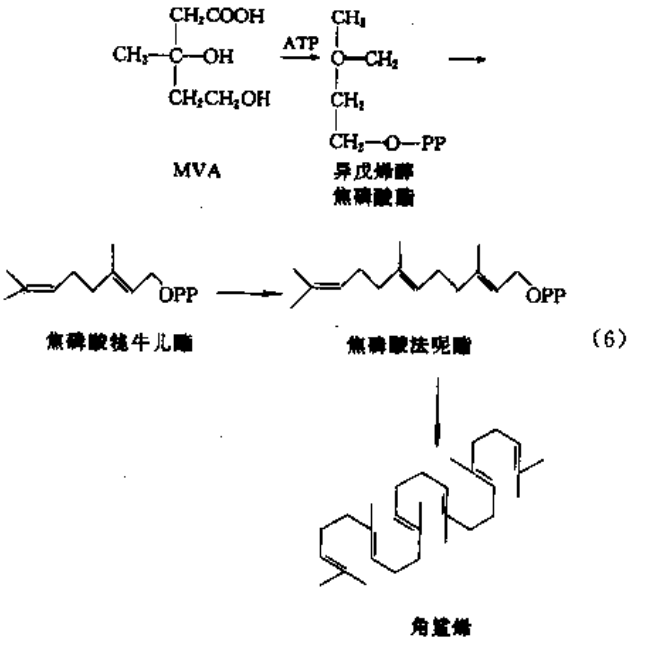


乙酰辅酶A　　乙酰乙酸辅酶A

HMG-CoA　　甲羟戊酸(MVA)

(5)

(2) 甲羟戊酸经焦磷酸犊牛儿酯、焦磷酸法呢酯(farnesylpyrophosphate)而合成角鲨烯(squalene)。如式(6)所示。



MVA　　异戊烯醇焦磷酸酯

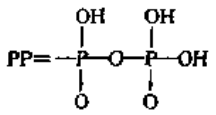
焦磷酸犊牛儿酯　　焦磷酸法呢酯

(6)

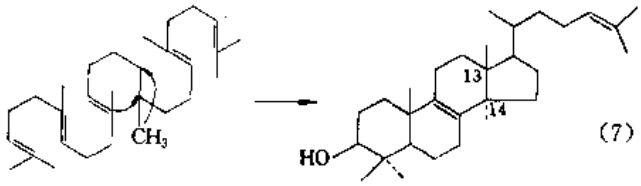
角鲨烯

● C-××表示甾体化合物编号为××的碳，$C_{××}$表示为含××个碳的甾体化合物，余类推。

式中

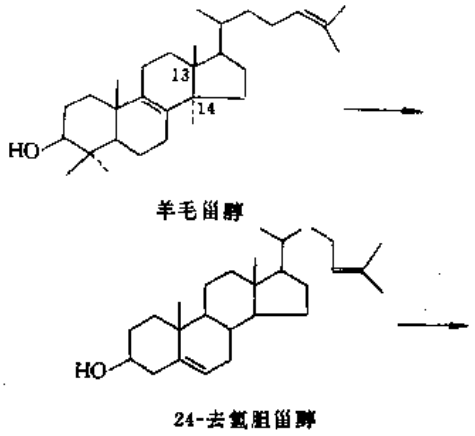


（3）角鲨烯经氧化、环化与重排反应生成羊毛甾醇（lanosterol）。如式（7）所示。



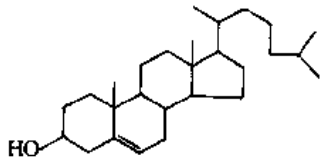
角鲨烯　　羊毛甾醇　　(7)

（4）羊毛甾醇经24-去氢胆甾醇合成胆甾醇。如式（8）所示。



羊毛甾醇

24-去氢胆甾醇



(8)

胆甾醇

2.2.2. 胆甾醇生源合成的调节

生物体内合成胆甾醇的各步反应都是在酶催化下进行的，调节其生源合成都是通过影响酶的活性来实现的。

哺乳动物的各种组织均能合成胆甾醇，但合成能力各异，肝脏是合成胆甾醇的主要器官，其次是小肠，两者合成的胆甾醇约占全身总量的60%以上。人体还可从食物中摄取外源性胆甾醇，在一般饮食的条件下，每天约摄取0.5～2g，其中一半经小肠被吸收。

人体中的胆甾醇贮存于肝脏、胆囊、血浆、红血球和其他脏器者（称为甲库），约占全身可交换胆甾醇总量的1/3，并可参于代谢和排泄；此外，还可贮存于皮肤、骨骼和脂肪组织（称为乙库），约占全身可交换胆甾醇的2/3。甲乙两种贮存库之间的胆甾醇并可相互交换，详见示意图（图1）。

体内胆甾醇的含量取决于食物胆甾醇的吸收、胆甾醇的生源合成和排泄三者的动态平衡，人体生源合成胆甾醇的能力，常因吸收食物中的胆甾醇而受到抑制，此时微粒体上HMG-CoA还原酶活性明显降低，从而抑制了HMG-CoA转变为MVA这步限速反应（ratelimiting），这也表明HMG-CoA还原酶对调节胆甾醇的生源合成具有关键性的作用。依靠这种生源合成的反馈原理，防止了体内胆甾醇的大量积累，并在此基础上研究开发成功了一系列的HMG-CoA还原酶抑制剂，其中有些已被国内外用作降低胆甾醇的降血脂药物，例如洛伐他汀[lovastatin，商品名美降脂（Mevacor）]、斯伐他汀[simvastatin，商品名素果（Zocor）]与普伐他汀[pravastatin，商品名普拉固（Pravachol）]等。

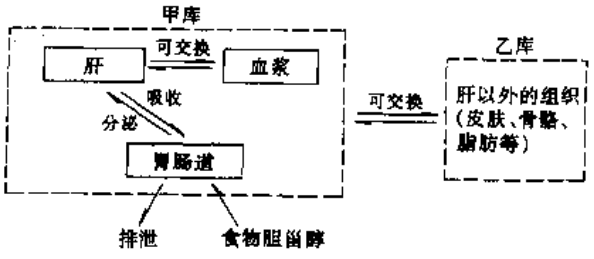


图1　体内可交换胆甾醇示意图

2.2.3. 孕烯醇酮的生源合成及其调节

胆甾醇在体内转变为孕烯醇酮是生源合成各种甾体激素的关键步骤。

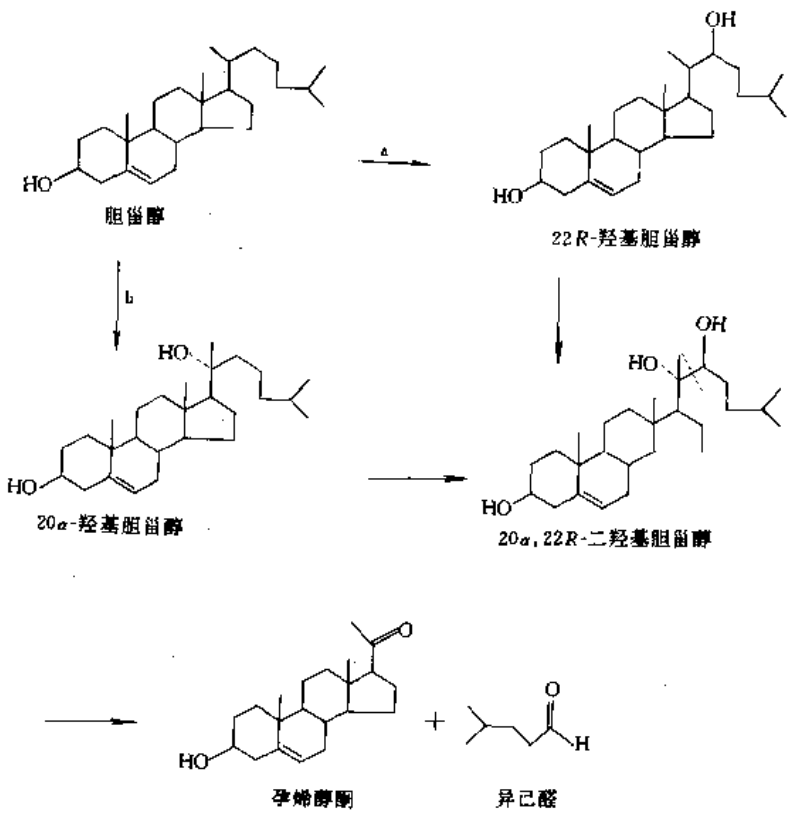
许多控制甾体生源合成的因素如ACTH、LH等，都能直接或间接影响胆甾醇转变为孕烯醇酮的速度，其主要合成途径如式(9)所示。

研究工作表明，调节孕烯醇酮生源合成的主要因素如下。

① 生源合成途径a比b的效率更高，但b的20α-羟基化是一步限速反应，ACTH及其他促激素能加速此步反应，从而加速孕烯醇酮的合成。

② 两步羟基化反应分别在C-20和C-22链裂解酶催化下进行，这些酶存在于肾上腺、卵巢、睾丸等组织的线粒体部位。

③ 此项生源合成还需分子氧和还原型烟酰胺腺嘌呤二核苷酸磷酸（NADPH）等辅助因子。



(9)

2.3. C_{21}类甾体激素孕酮与皮质激素

2.3.1. 生源合成

孕烯醇酮经下列两条途径生源合成C_{21}类甾体激素。

(1) 经孕酮、11-脱氧皮质酮、皮质酮而生成皮质醇。

(2) 经17α-羟基孕酮至11-脱氧皮质醇而生成皮质醇。

此外，肾上腺皮质所产生的少量雄激素睾酮与雌激素雌二醇，来自17α-羟基孕烯醇酮与17α-羟基孕酮的生源合成。

上述反应过程详见图2。图2中上两行是肾上腺皮质激素的生源合成途径，下两行表示肾上腺皮质产生少量雄激素和雌激素的途径。

各步反应都在有关酶的催化下进行，由于皮质激素的合成酶有些存在于线粒体内，有些存在于微粒体和细胞浆的部分，因此生源合成过程中有些中间产物需要穿透线粒体的膜，例如孕烯醇酮在线粒体内合成后，需要穿过线粒体膜到达细胞浆后，再经过细胞浆酶的作用而合成11-脱氧皮质酮（醇），然后再穿过线粒体膜回到线粒体内合成皮质醇（酮），详见图3。

孕烯醇酮经羟基化酶作用转变成17α-羟基孕烯醇酮，两者在脱氢酶和异构酶作用，分别形成孕酮和17α-羟基孕酮，进一步在21-羟基化酶催化下分别转化为11-脱氧皮质酮和11-脱氧皮质醇，这两种中间产物进入线粒体并在11-羟基化酶的催化下，分别合成皮质酮和皮质醇，最后再经11β-脱氢酶的作用，分别生成11-脱氢皮质酮和11-脱氢皮质醇（可的松）。

在皮质激素生源合成时，不同碳上进行羟基化时，C-17与C-11羟基化都在C-21羟基化之后才能进行，每种羟基化酶都需要NADPH和分子氧作为辅因子，并与存在于肝脏、肾上腺皮质、卵巢、睾丸和肾脏中的细胞色素P-450有关（它能激活分子氧）。羟基化反应是由甾体底物和分子氧结合在酶的表面上，分子氧激活后形成的羟基取代了甾体底物碳上的氢而成。

2.3.2. C_{21}甾体激素生源合成的调节

胆甾醇转变为C_{21}甾体激素时，受到ACTH与第二信使c^{AMP}（环腺苷-磷酸）的调节。

疏水性的胆甾醇首先要与胆甾醇结合蛋白相结合后才能进入线粒体内，再与侧链裂解酶的细胞色素P-450相结合，这种结合是胆甾醇侧链裂解并转变为孕烯醇酮的限速反应。ACTH能促进胆甾醇结合蛋白的合成，从而加速了游离胆甾醇从脂肪滴转运到线粒体内这一过程，促进了胆甾醇转变为孕烯醇酮的反应。

皮质激素的生源合成反应有些是在线粒体内进行，有些则在细胞质中进行，所以改变线粒体膜的通透性非常重要，ACTH就能通过影响线粒体膜的通透性，调节

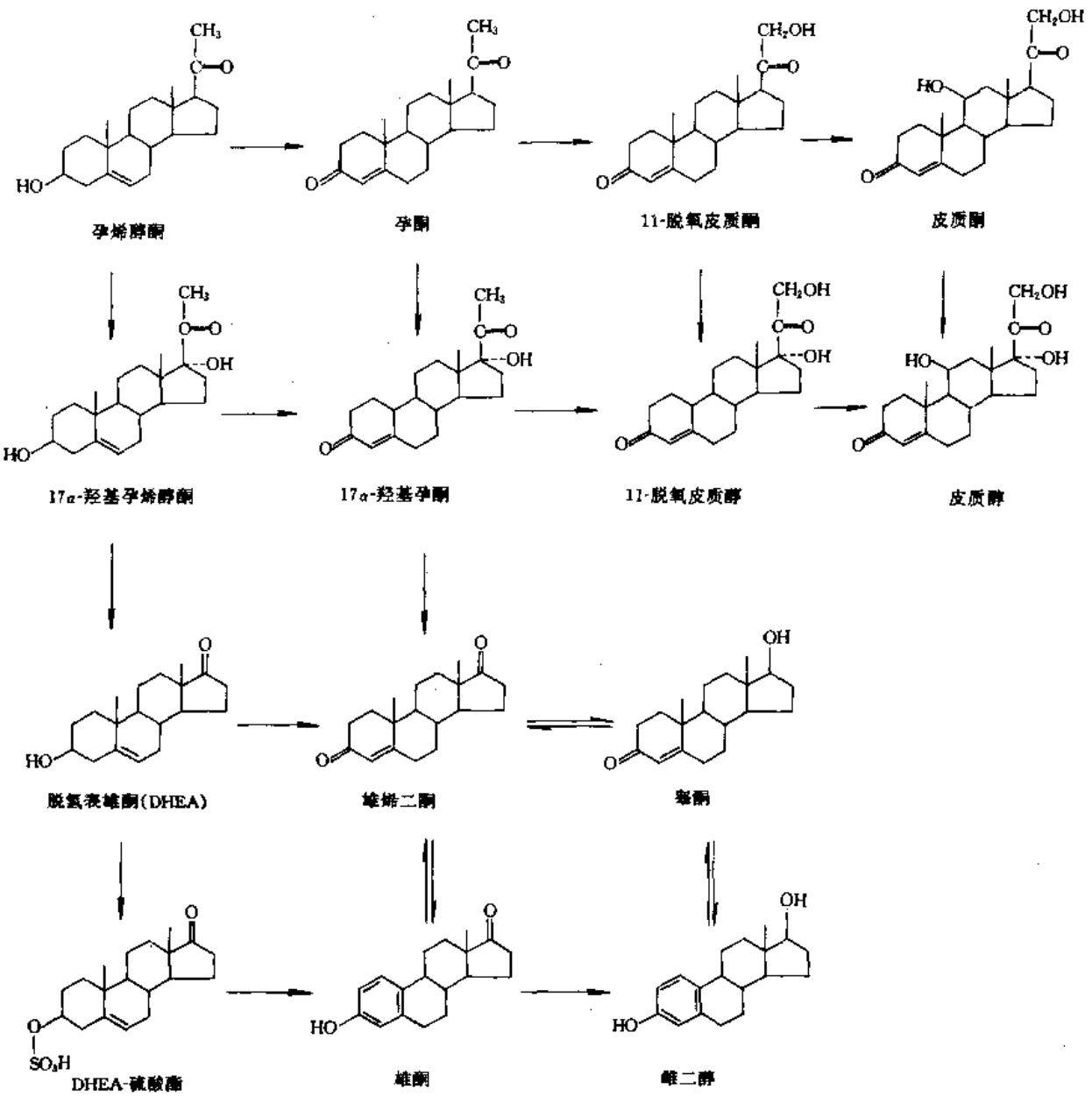


图 2　肾上腺皮质激素生源合成途径

甾体激素的合成。

由于孕烯醇酮对 20α-羟基化酶、C-20、C-22 羟基化酶和 C-20、C-22 碳链裂解酶均有抑制作用，故其含量在线粒体内增至一定水平时，就会抑制胆甾醇转变为孕烯醇酮，增加线粒体膜的通透性，就可加速孕烯醇酮逸出线粒体的速度，解除孕烯醇酮对其合成反应的抑制作用。

其他可以引起线粒体膨胀的物质如油酸、Ca^{2-}等，也可促进孕烯醇酮的合成。

第二信使 c^{AMP}及其亲脂性衍生物二丁酰 c^{AMP}对各种动物的肾上腺组织都有增加合成甾体化合物的能力。在 ACTH 的作用下，肾上腺组织c^{AMP}的含量显著升高，而 c^{AMP}又可增加胆甾醇结合蛋白的合成，从而加速了胆甾醇转变为孕烯醇酮的反应。

ACTH 还可通过 c^{AMP}依赖的蛋白激酶，使无活性的胆甾醇酯酶原磷酸化，变成有活性的胆甾醇酯酶。现将 ACTH 调节甾体激素合成的作用方式用图 4 总结如下。

ACTH 与肾上腺细胞膜受体结合以及使腺苷环化酶激活均需有 Ca^{2+}的存在，所以低浓度的 Ca^{2+}有助于 ACTH 显示上述作用，从而使细胞内 c^{AMP}含量增高。此外，Ca^{2+}还能增加线粒体膜的通透性，加速孕烯醇酮的合成。

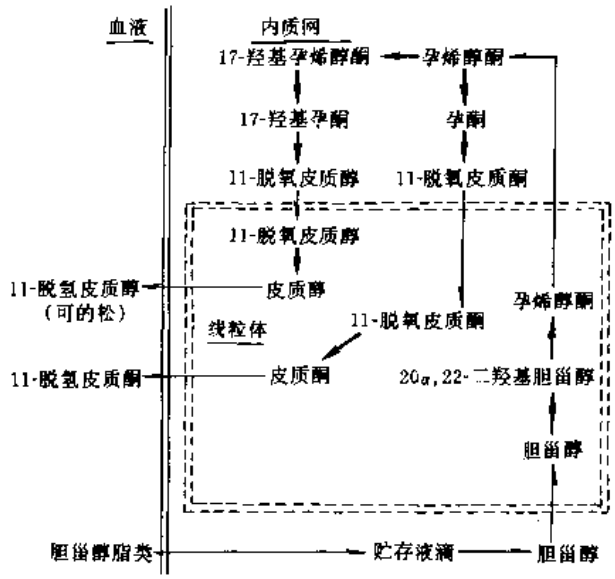


图3 肾上腺皮质激素生源合成的亚细胞定位

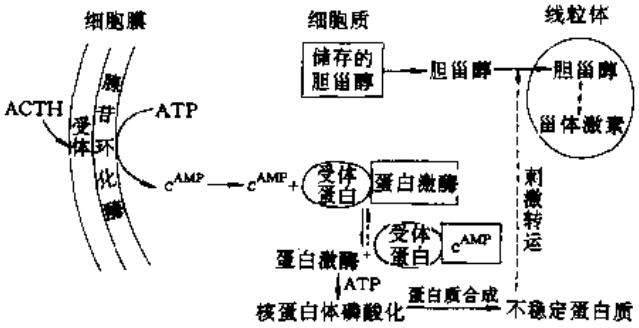


图4 ACTH对肾上腺皮质激素合成的调节作用示意图

此外，前列腺素在体外能模拟ACTH的功能，也能影响膜受体和腺苷环化酶的偶联过程，从而促进皮质激素的生源合成。

2.4. C_{19}类甾体激素——雄激素

2.4.1. 雄激素的生源合成

胆甾醇、孕烯醇酮和孕酮是生源合成雄激素的前体物质。

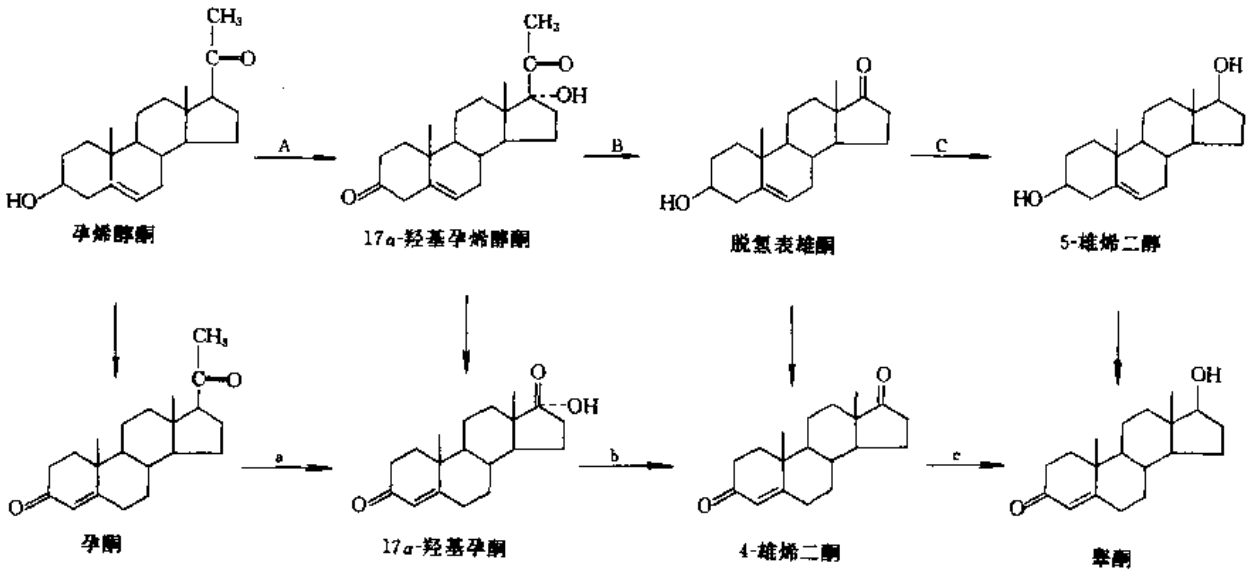
睾酮的生源合成有5-烯法（Δ^5）与4-烯法（Δ^4）两条途径，它们分别以孕烯醇酮或孕酮为底物（两者均来自胆甾醇）（见图5）。

睾丸组织产生的睾酮来自Δ^4合成途径，主要依靠17α-羟基化酶、17α-羟基孕酮侧链裂解酶与17α-羟基甾体脱氢酶的催化作用；这3种酶存在于睾丸细胞的微粒体部位，酶促反应都需NADPH与分子氧，先由17α-羟基孕酮或17α-羟基孕醇酮的17α-羟基在C-17～C-20碳链裂解酶与分子氧作用下形成—O···O—H后很快失去质子并伴随电子重排而形成17-酮基化合物与一分子醋酸，如式（10）所示。

2.4.2. 雄激素生源合成的调节

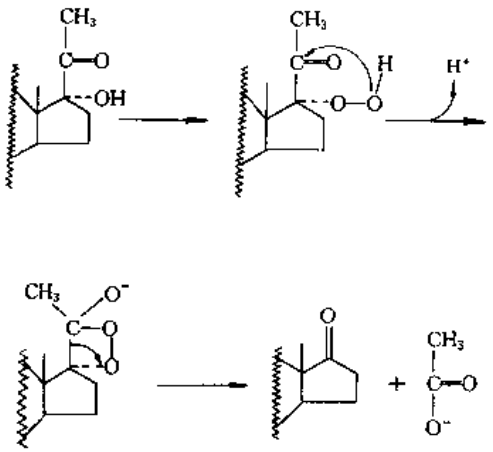
调节性腺甾体激素生源合成的促性腺激素有垂体前叶分泌的FSH与LH，以及人胎盘分泌的hCG。

睾丸具有产生精子和分泌雄激素双重功能，并受FSH与LH的控制：FSH能促进精子生成与精小管的生长发育，LH刺激间质细胞生长和甾体激素的分泌。



A、B、C表示Δ^5合成途径各步骤；a、b、c表示Δ^4合成途径各步骤

图5 睾酮的生源合成途径



(10)

睾丸分泌的雄激素有睾酮、雄烯二酮、脱氢表雄酮和少量 5α-二氢睾酮，此外还伴随有极微量的雌激素 17β-雌二醇。人与大鼠雄激素的分泌率及其相对生物活性参见表 1。

表 1　人与大鼠雄激素的分泌率及其相对生物活性

激素名称	血浆含量 μg/100mL		睾丸分泌率 mg/24h		雄激素活性 去势鸡冠、前列腺重量	
	人	大白鼠	人	大白鼠		
睾酮	0.7	0.2	6.2	0.075	100	100
雄烯二酮	0.1	0.03		0.010	25	10
脱氢表雄酮	0.5	0.125	0.15		10	3
5α-二氢睾酮	0.05				100	
雌二醇-17β	0.003	0.0002	0.030	0.0001		

雄激素的生源合成与促性腺激素的作用密切相关，例如睾丸合成与分泌雄激素主要受 LH 的调节，LH 能增加间质细胞合成与分泌睾酮、雄烯二酮与脱氢表雄酮的能力。LH 还能特异性地结合于间质细胞，并使间质细胞的 c^{AMP} 含量升高，而 FSH 则特异性地刺激精小管产生 c^{AMP}，这两种促激素刺激不同的睾丸细胞的腺苷环化酶活性，结果显示它们具有协同促进产生和分泌睾酮的作用。

hCG 可以增高睾丸细胞内侧链裂解酶的活性，并使睾丸线粒体细胞色素 P-450 含量升高，结果增加胆甾醇转变为孕烯醇酮的速度。

现将促性腺激素对雄激素生源合成的调节作用总结如表 2。

表 2　促性腺激素对雄激素生源合成的调节作用

LH	增加睾酮、4-雄烯二酮、5-雄烯二酮和脱氢表雄酮的合成
	增加胆甾醇酯酶活性
hCG	增加雄激素合成
	增加胆甾醇侧链裂解酶活性，增加线粒体细胞色素 P-450 含量
	增加 17-羟基化酶、C-17～C-20 侧链裂解酶、4-烯-5α-还原酶和 3β-羟甾体脱氢酶活性
FSH	增加睾酮合成

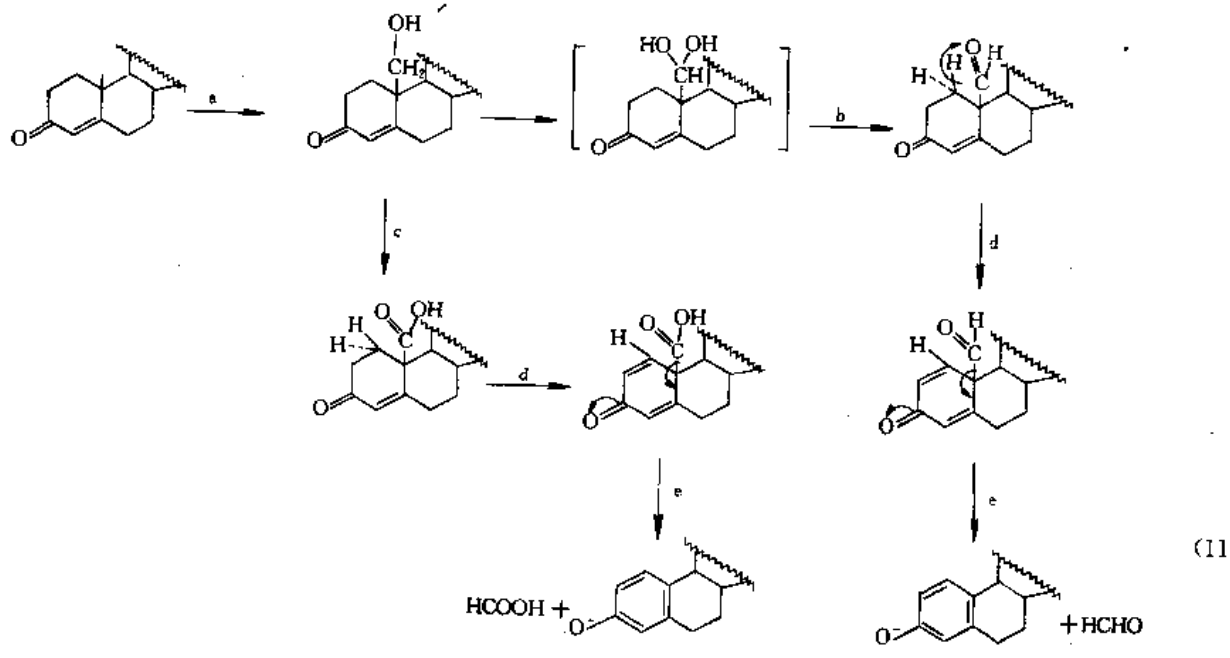
2.5.　C_{18}类甾体激素——雌激素

2.5.1.　雌激素的生源合成

人体内的雌激素主要有雌二醇、雌三醇与雌酚酮，它们的生物活性顺序是雌三醇＞雌二醇＞雌酚酮。

这些 C_{18}类甾体激素的生源合成部位有卵巢、胎盘、睾丸和肾上腺皮质。在 C-19羟基化酶、C-19 氧化酶、C-10～C-19 碳链裂解酶以及 NADPH 与分子氧的作用下，从 C_{21}类甾体激素经 C_{19}类甾体激素而合成 C_{18}类雌激素。

A 环芳构化反应是形成雌激素的关键，其过程如式(11) 所示：a. C-19 羟基化；b. C-19 第二次羟基化后



(11)

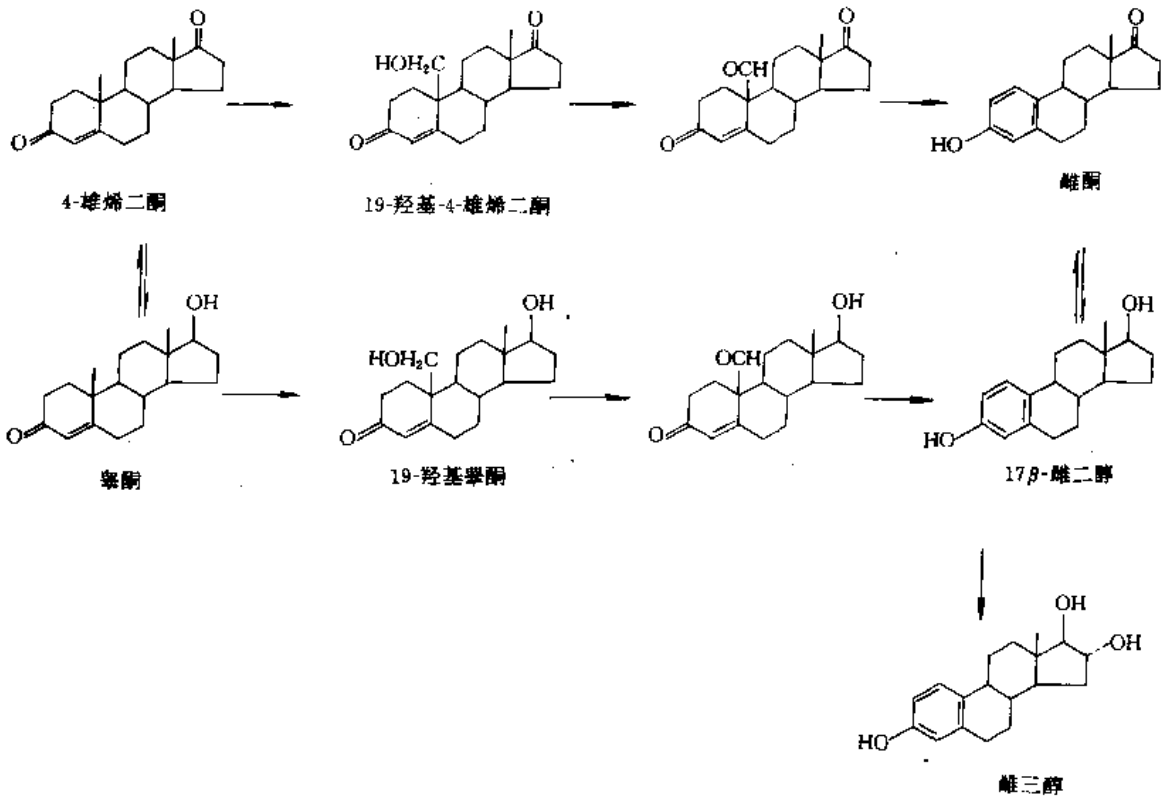


图6 雌激素的生源合成途径

脱水形成19-醛基化合物；c. 在C-19氧化酶作用下形成19-羧基衍生物；d. A环C-1脱氢；e. 脱去C-19醛基或羧基（去除C-19角甲基）完成A环芳构化。

在促性腺激素控制下，人类卵巢出现周期性滤泡的生长、发育、成熟和排卵，黄体形成及其退化，这种变化导致出现月经周期，一般认为在滤泡期雌激素的合成主要在卵胞内膜细胞，但与颗粒层细胞也密切相关。卵胞内膜细胞有丰富的血管，合成的甾体激素很易进入血液循环，卵泡内膜细胞主要以Δ^5合成途径进行生源合成雌激素，即从胆甾醇转化成的孕烯醇酮经17α-羟基-孕烯醇酮生成脱氢表雄酮（见图2），再经以下生源合成途径产生雌激素（见图6）。

成熟滤泡排卵后颗粒细胞分化为“颗粒黄体细胞”，与卵膜黄体细胞组成黄体组织，这个卵巢周期称为黄体期。黄体组织是孕酮的主要合成部位。黄体组织还合成一定量的雌二醇、雌酮和雄烯二酮。由于黄体组织缺少17-羟基脱氢酶，所以黄体不能合成睾酮。黄体组织的类固醇合成，在不同动物有很大差别。牛的黄体组织不含C-17～C-20碳链裂解酶和芳构化酶，因此不能合成雄激素和雌激素。羊和猪的黄体除合成孕酮外，也能合成17α-羟基孕酮和雄烯二酮，但不能合成雌激素。

2.5.2. 雌激素生源合成的调节

促性腺激素对卵巢合成甾体激素的调节作用详见表3。

表3 促性腺激素对卵巢合成甾体激素的调节作用

LH	(1) 促进乙酸转变为角鲨烯，再进一步环化为羊毛甾醇
	(2) 促进基质组织乙酸转变为C_{21}和C_{19}类甾体激素
	(3) 促进黄体组织20α-羟基胆甾醇侧链裂解酶活性
	(4) 加速黄体组织乙酸转变为C_{21}，C_{19}和C_{18}甾体激素
	(5) 加速胆甾醇酯的水解
FSH	(1) 增加滤泡组织乙酸转变为各种甾体激素
	(2) 增加黄体孕酮的合成

LH或hCG对卵巢甾体激素合成的调节也是通过c^{AMP}实现的，LH能使黄体和卵巢的c^{AMP}含量显著增加，并出现在孕酮合成增加之前。

LH和c^{AMP}还能促进胆甾醇结合蛋白的合成，从而加速胆甾醇转变为孕醇酮等卵巢甾体激素的合成。

3. 改性甾体与甾体药物

3.1. 概 述

肾上腺皮质激素与性激素（雄激素、雌激素与孕激素）都是人体含有的甾体激素，它们的生理活性各有其专

属性，有些已被用来治疗疾病。修饰或改造它们的化学结构，可以改变或分化原有的生理活性，以便增强原有的疗效或减少副作用。选用相关的甾体激素为先导物，进行"改性甾体"(modified steroid)的设计、合成、筛选与构效关系等研究。已经研究开发出了许多高效的甾体抗炎药（见激素）、女用甾体避孕药（见激素）与促蛋白同化甾体药物等，其中有些甾体药物的基本碳架已发生了变化，例如角甲基的去除或增长（口服避孕药炔诺酮、18-甲基炔诺酮）、碳环的缩小或扩大（事后避孕药双炔失碳酯）、杂环甾体化合物（良性前列腺增生治疗药非那甾胺），甾体稠杂环化合物（子宫内膜异位症治疗药达那唑）等，它们的结构已不再是"环戊烷并全氢菲"的衍生物了。这表明科学技术的进步不仅使许多"改性甾体"成为造福人类的甾体药物，同时也促进了甾体化学的发展，并且还更新了"甾体化合物"原来的含义。

随着医学水平的提高，人们对某些疾病（例如哮喘）的发病机理有了新的认识，治病用药的方案也随之改变；由于老年人体内的性激素水平的下降，也会导致一些老年病的出现，对症用药就能有效防治，这些又都促进人们在"改性甾体"中研究开发了不少甾体药物，现举例简介如下。

3.2. 治疗哮喘的甾体抗炎药

哮喘病又称支气管哮喘，其病因复杂，诱发因素较多，通常多由外源或内源性诱发因素引发，例如常见的过敏性哮喘多由过敏源诱发引起，过去认为支气管痉挛是引发哮喘的主要原因，现代认识到气道变应性炎症与气道高反应性为速发型与迟发型哮喘所共有，其伴随的支气管粘膜充血水肿和管腔分泌物阻塞使气道变为狭窄，比单纯支气管平滑肌痉挛更为重要，所以现代治疗哮喘不仅使用 β_2 受体激动剂（例如硫酸特布他林，商品名博利康尼等），使支气管平滑肌舒张以防治支气管痉挛，更要采用甾体抗炎药治疗炎症状态以消除气道变应性炎症和高反应性，减轻支气管壁炎性改变，减少嗜酸细胞浸润、拮抗炎性细胞递质的释放。

因为在诱发因素引发的特发性变态反应中，肥大细胞受激发释放出一系列物质如组织胺等，使中性和嗜酸性粒细胞等向周围组织活动，细胞膜同时也受到激活，在磷酸酯酶 A_2 (phospholipase A_2, PLA_2) 作用下，细胞膜磷脂转变为花生四烯酸，后者在环氧合酶 (cyclooxygenase)作用下形成前列腺素，在5-脂氧合酶 (5-lipoxygenase) 作用下形成白三烯 (leucotrienes) 等，它们都是产生强效炎症的介质，结果形成高度炎症状态：上皮层重组和粘膜下水肿，含有阳离子性和高度毒性蛋白颗粒的单核细胞、嗜酸粒细胞数量增加。而嗜酸性白细胞释出这些阳离子蛋白到组织中，正是引起支气管组织受损的原因。

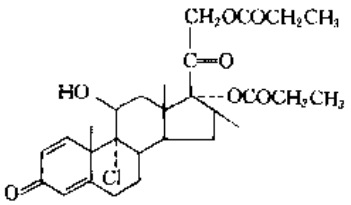
甾体抗炎药能抑制磷酸酯酶 A_2 的作用，降低炎症介质的形成，故能抑制嗜酸细胞释放炎症介质到周围组织，使非特异性反应得以降低甚至恢复正常状态，由变应原诱导的哮喘也就得以控制。

此外，炎症还能加速粘膜水肿，而甾体抗炎药能抑制毛细血管通透性而减少水肿，并减少组织中液体和蛋白的量，当粘液产生降低时，粘液纤毛清除作用也就改善，这对哮喘病人症状的改善具有重要的临床意义。

近年来将甾体抗炎药制成吸入剂，药物以雾化颗粒的形式经极高速喷出，通过支气管内吸入，其抗炎作用比口服更为安全有效，常用于治疗哮喘的甾体抗炎药有丙酸倍氯米松、丙酸氟替卡松和布地奈德等。

3.2.1. 丙酸倍氯米松

丙酸倍氯米松又称倍氯米松二丙酸酯 (beclomethasone dipropionate) [5534-09-8] (**114**)，$C_{28}H_{37}ClO_7$，分子量 521.05。



(114)

本品系白色或乳白色结晶粉末，无臭无味，几乎不溶于水，难溶于乙醚、乙醇，易溶于氯仿。

本品为供局部用的强效甾体抗炎药，对支气管粘膜有较高的选择性抗炎作用，其气雾吸入能有效地控制支气管炎症和水肿，从而缓解哮喘，同时能消除支气管粘膜肿胀，并有抑制分泌异常和抗渗出等作用。其吸入剂（气雾剂）适用于支气管哮喘，Glaxo 公司的产品 Becotide（必可酮）每支 200 揿（50μg/揿），成人一般每次 2 揿；每天 3～4 次，严重患者可增大剂量至 12～16 揿/d，根据病情好转情况再逐渐减量；儿童每次 1～2 揿，每天 1～2 次。对于严重哮喘的成人患者，也可选用 Becloforte（必可复），每支 200 揿（250μg/揿），推荐剂量每次 2 揿，每天 2 次，或每次 1 揿，每天 4 次，需要时也可增至 2 揿/次，每天 3～4 次。类似产品 Becodisk（必酮碟）是碟式干粉吸入剂，成人每次 200～400μg，儿童每次 100μg，每天 2～4 次，以上产品我国近年来已多次进口，此外还有比利时 Schering-Plovgh 公司的 Aldecin Inhaler（安得新吸入剂）。药物动力学研究结果表明：气雾吸入 1 次量的本品后，约有 10%～25%进入呼吸道，平喘作用可维持 4～6h。

本品的抗炎作用还适用于防治季节性和永久性的过敏性鼻炎，Glaxo 公司的 Beconase（鼻可灵）、Schering 公

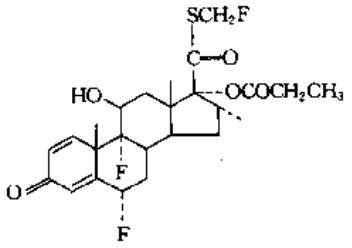
司的 Viarox 等均为含本品的喷雾剂，每支 200 揿，50μg/揿，推荐剂量鼻腔喷雾成人 2 揿/次，儿童 1 揿/次，每天 2 次；药物直接充分渗透鼻腔粘膜后，产生消炎、抗分泌与抗过敏的作用。

本品还适用于治疗急性或慢性湿疹、过敏性皮炎、神经性皮炎、牛皮癣等多种皮肤病，采用软膏或霜剂涂敷患处，通过毛囊脂腺和表皮迅速被吸收，约 30min 即生效，每天 2 次。由于本品在体内迅速代谢失活，所以全身性不良反应较小。

本品已被中国药典收载，并采用其气雾剂（喷雾吸入 1 次 50～100μg，每天 3 次）与软膏〔10g 含 2.5mg，患处 1 日涂 2～3 次〕。国产商品原料药称丙酸倍氯松（又称氯倍他米松二丙酸酯），制剂有丙酸培氯松气雾剂（又称必可松）每支 14g，内含主药 14mg，可供揿喷 200 次左右；培氯松软膏每支 4g 或 10g，每 1g 内含主药 0.25mg。

3.2.2. 丙酸氟替卡松

丙酸氟替卡松（fluticasone propionate）[80474-14-2]（**115**）。



(115)

它是 Glaxo 公司研究开发成功的丙酸倍氯米松的换代产品，具有较强的局部抗炎作用，当肤轻松（氟西奈德）的活性为 100 时，丙酸倍氯米松为 500，本品为 945。

它的吸入剂 Flixofide 已于 1993 年在英国首次上市，并用于治疗哮喘，可采用的剂型有可计量的气雾剂及干粉剂两种，对轻度至重度成人哮喘患者每天总剂量为 50～2000μg，分 2 次吸入；对儿童哮喘患者，每天剂量为 100～200μg。

临床对比疗效结果表明：本品治疗哮喘的疗效优于丙酸倍氯米松与布地奈德；本品每天 200～1000μg 的疗效与丙酸倍氯米松每天 400～2000μg 的疗效一样；本品每天 200μg 和 1000μg 比布地奈德每天 400μg 和 1600μg 分别明显地更有效。

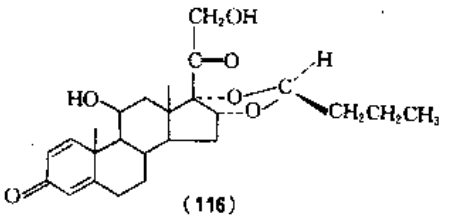
临床研究还提示：成人吸入本品剂量大到 2000μg/d，儿童患者吸入本品剂量大到 200μg/d，使用长达 1 年的安全性考察表明耐受性均良好，不仅未见明显的副作用，并可降低支气管高反应性及气道炎症。

此外，本品的鼻喷雾剂 Flixonase 已于 1990 年在英国上市，用以防治过敏性鼻炎；外用霜剂与软膏商品 Cutivate 也于 1991 年在美国上市，治疗多种皮肤炎症。

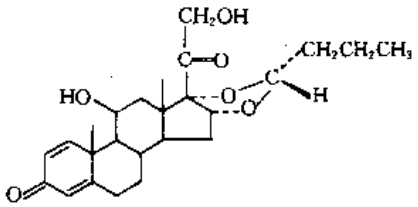
3.2.3. 布地奈德

布地奈德（budesonide，代号 S-1320）[51333-22-3]，它又称布地缩松或称丁地米松，是不含卤素的强效甾体抗炎药。吸入后对支气管哮喘有良好疗效，Astra 公司的喷雾剂 Pulmicort（泼乐考特）每揿 1 次 200μg，含 100 次剂量，或每揿 1 次 50μg，含 200 次剂量。成人患者每次 200μg，早晚各 1 次，在哮喘严重期，剂量可增至 1200μg/d，病情控制后可减量到 400μg/d 以下，但不宜降到 200μg/d 以下。儿童每次 50～200μg，每天 2 次。

由于本品的 16α,17α-二羟基与丁醛形成环状缩醛结构时，引入的 C-22 手性碳原子导致产生 22（*S*）体 [51372-28-2]（**116**）与 22（*R*）体 [51372-29-3]（**117**）一对差向异构体，所得的混合物熔点 221～232℃，$[\alpha]_D^{25}$ +98.9°（*c*=0.28，二氯甲烷），其中（*S*）体约占 40%～51%；采用凝胶 LH-20 柱层析分离，所得的 C-22 异构体性状分别为熔点 225～230℃（分解）/ $[\alpha]_D^{25}$ +82°（*c*=0.22，二氯甲烷）与熔点 236.5～243℃（分解）/ $[\alpha]_D^{25}$ +117.6°（*c*=0.22，二氯甲烷）[4]。



(116)

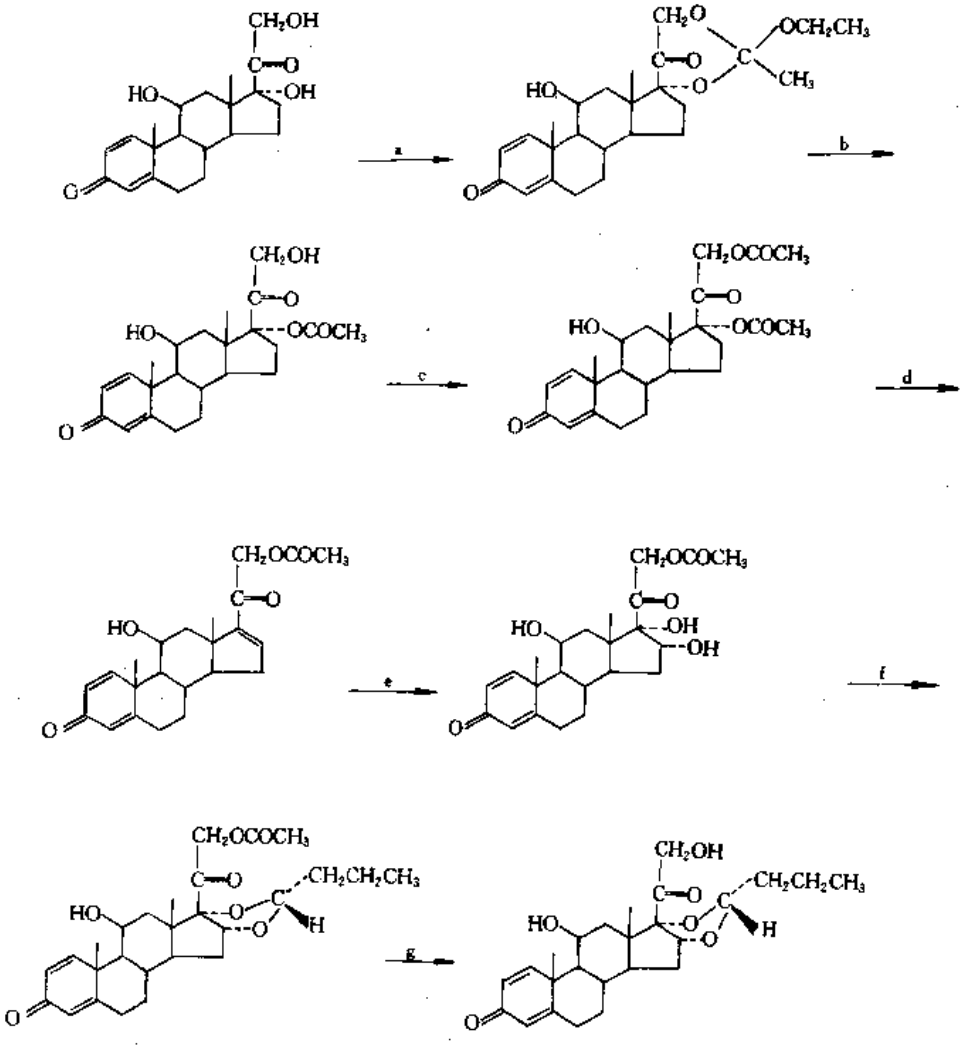


(117)

由于 22（*R*）体的抗炎活性比 22（*S*）体强 2～3 倍，所以 22（*R*）体含量在 97%以上的 Budesonide R 已在国外上市供临床使用，其 $[\alpha]_D^{20\sim25}$ +112°～+118°（*c*=1，二氯甲烷），参考专利方法[5]，采用泼尼松龙为原料可按式（12）合成路线制得 Budesonide R。

3.3. 绝经期妇女激素补充疗法药物

妇女更年期绝经后卵巢及其功能衰退，雌激素水平下降，导致植物神经系统紊乱，出现一系列绝经期症候群症状，骨代谢也因之失常，骨质易丢失并形成骨质疏松（osteporosis），骨折发生率也随之提高，采用激素补充疗法（hormone replacement therapies，HRTs）是一有效的防治途径，例如更年期妇女补充适量雌激素类药物，可



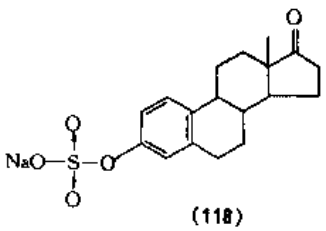
(117)

a—$CH_3C(OCH_2CH_3)_3$/prs；b—95% CH_3CH_2OH/SiO_2；c—$(CH_3CO)_2O$/ 吡啶；d—CH_3COOK/DMF；
e—$KMnO_4$/HCOOH，丙酮；f—$CH_3CH_2CH_2CHO/SiO_2$，$HClO_4$；g—10% K_2CO_3/CH_3OH

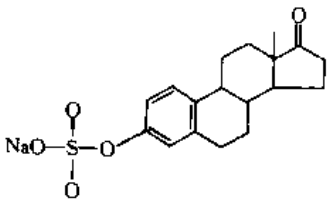
减轻潮热、夜间盗汗、阴道干燥等绝经后症状；减少低密度脂蛋白浓度，增加高密度脂蛋白胆甾醇的浓度，预防冠心病；抑制骨吸收、减少全部骨骼部位的骨质丢失。含雌二醇或其与孕甾药物(例如醋酸炔诺酮)配伍的贴剂国外已广泛采用。因为这种经皮给药系统可以快速均匀地释放低剂量的雌激素类药物使之接近正常的生理状态，此外，下列改性甾体药物也广被采用。

3.3.1. 雌酚酮衍生物

Wyeth-Ayerst 公司研制的 Premarin 是国外最畅售的 HRTs 商品，它系从孕马尿中制得的雌激素类混合物，美国药典规定其主要成分为雌酚酮硫酸酯钠 (estrone sodium sulfate) [438-67-5] (**118**) 50%～65% 与马烯雌酮硫酸酯钠 (equilin sodium sulfate) (**119**) 20%～35%。



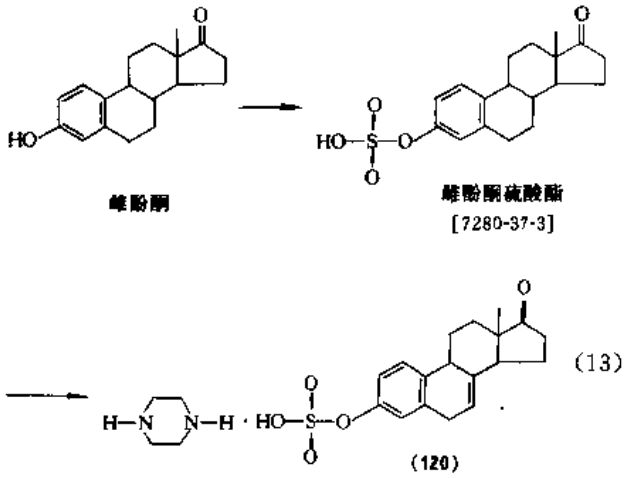
(118)



(119)

雌酚酮硫酸酯哌嗪 (piperazine estrone sulfate)

[7280-37-7]（**120**），就是美国药典收载的 estropipate，白色晶体，熔点在190℃左右，液化后再固化，熔点245℃（分解）；$[\alpha]_D^{25}+87.8°$（$c=1$，0.4% NaOH）；采用雌酚酮为原料，经硫酸酯化再与哌嗪成盐制得[6]，反应如式（13）所示。



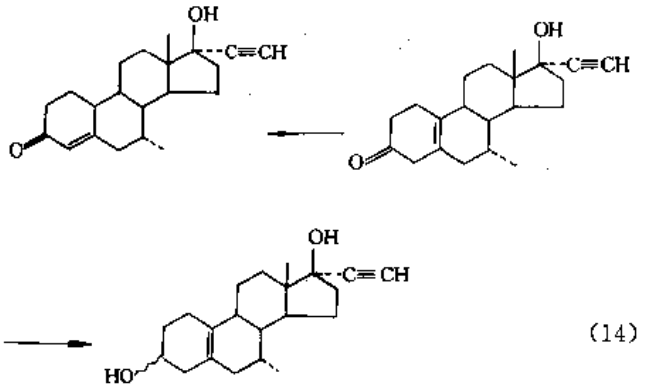
(13)

供激素补充疗法用剂型有片剂与阴道霜剂。Abbott公司的商品称 Harmogen，Ogen。

防止骨质丢失以防治绝经期妇女骨质疏松的最低口服剂量为0.625mg/d。

3.3.2. 替勃龙

替勃龙（tibolone，代号 Org-OD 14）[5630-53-5]（**121**），其2.5mg片剂商品名 Livial（利维爱），由 Organon（Akzo）公司于1989年在荷兰首次上市，此合成的改性孕甾药物在体内代谢时，其5(10)烯键移位至4(5)处形成4-烯-3-酮结构，并对孕酮受体显示高亲和力；C-3处羰基在代谢时被还原为3α-或3β-羟基[见反应式(14)]。这些代谢产物对雌激素受体有较低的亲和力，它们与替勃龙对孕酮受体的亲和力均较低，通过这些相互协同又互相拮抗的作用，使本品在动物试验时表明兼具孕激素与雌激素样活性以及很弱的雄激素样活性[7]。



(14)

本品适用于更年期或手术后绝经妇女机能紊乱疾病的治疗。绝经后妇女每天口服2.5mg可防止骨质丢失以防治骨质疏松症。长期用药后对子宫内膜并无刺激作用，也无内膜增生或男性化的迹象，在长达6年的安全性研究中，发现它对肝脏与凝血因子无影响，对血纤维蛋白的溶解作用系统显示阳性效应。

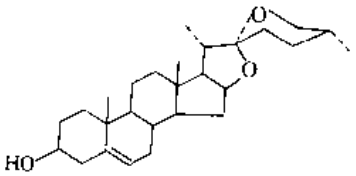
本品熔点166～169℃，$[\alpha]_D^{20}+105°$［$c=0.539$/CH_2Cl_2-$(C_2H_5)_2O$］。

4. 甾体资源及其开发利用

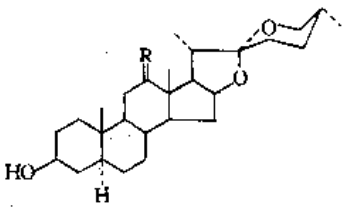
从"改性甾体"研究开发成功的甾体合成药物的甾体碳架，均有特定的构型与构象，选用具有与其相同立体结构的甾体资源作为半合成相应甾体药物的起始原料，已为国内外制药企业所采用，现结合中国实情分述有关甾体资源及其开发利用概况如下。

4.1. 甾体皂甙元

中国含有甾体皂素的植物资源甚多，从甾体皂素水解后获得的甾体皂甙元已被国内用作制药原料的有薯蓣皂甙元（*Diosegenin*）[512-04-9]（**122**）、蕃麻皂甙元（*Hecogenin*）[467-55-0]（**123**）、剑麻皂甙元（*Tigogenin*）[77-60-1]（**124**）等。



(122)



R—O (123)
R—H_2 (124)

4.1.1. 薯蓣皂甙元

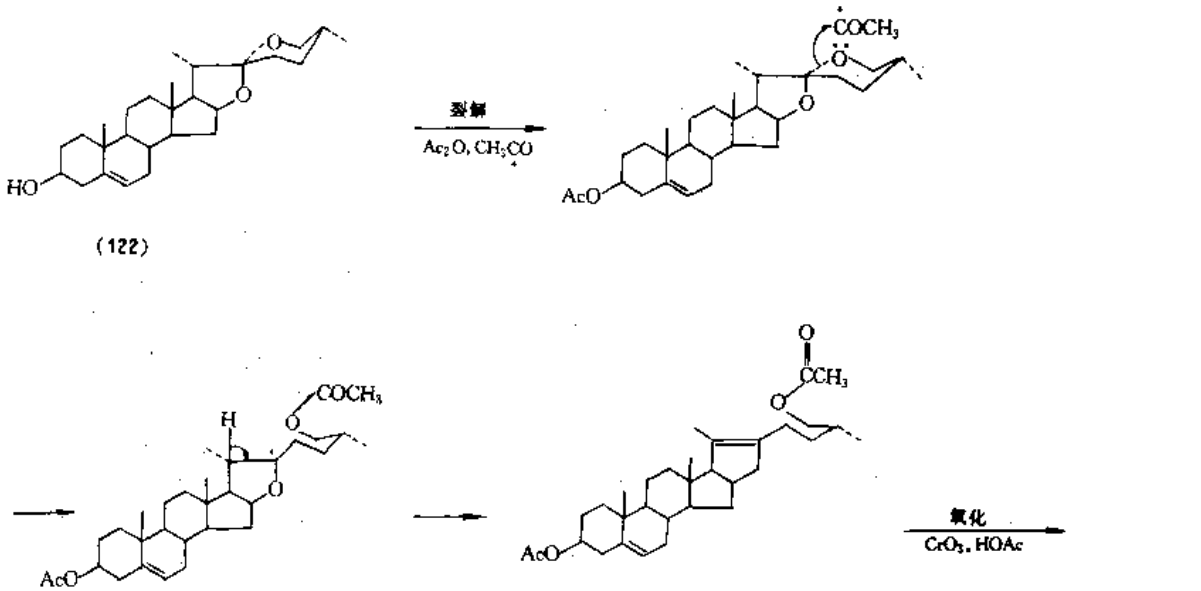
中国多年生的野生植物黄山药（*Dioscorea panthaica* prain et Burkill）、穿山龙（*D. nipponica* Makino）、山萆薢（*D. tokoro* Makino）、三角叶薯蓣（*D. deltoidea* Wall）、盾叶薯蓣（*D. zingiberensis C. H. Wright*）、粉萆薢（*D. hypoglauca* palibin）等的根茎中均含有薯蓣皂素（或称薯蓣皂甙 *Dioscin*），水解后便可制得不同含量的

薯蓣皂甙元。随着甾体药物品种及产量的增加，薯蓣皂甙元的需求量也随之增多，而它又需从原植物"挖根取药"，针对供不应求的矛盾，中国已进行人工种植相关植物的研究与试产。

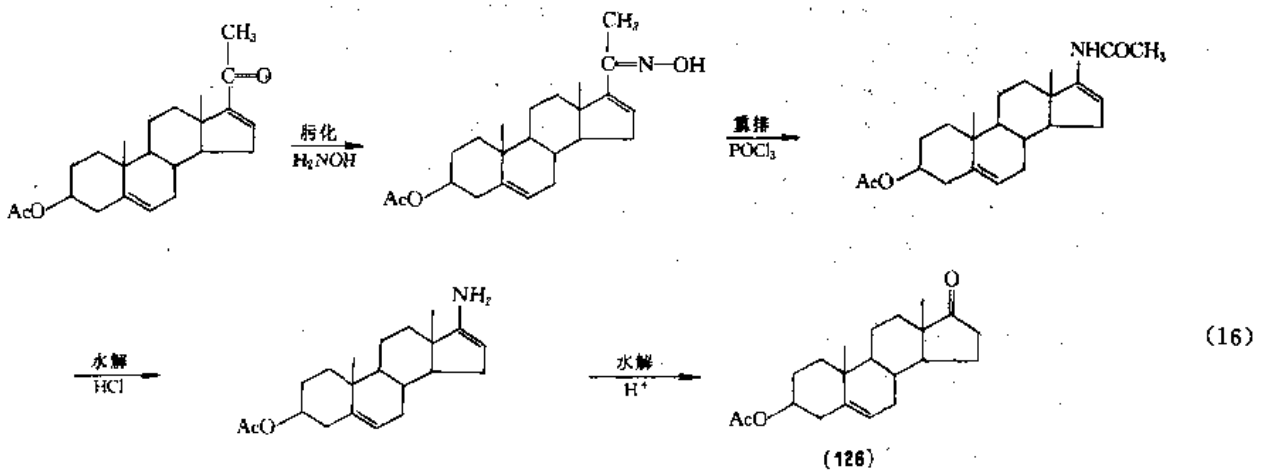
由于薯蓣皂甙元 A/B 环处的 5-烯-3-醇结构很易转变为甾体药物所需的 4-烯-3-酮结构，故常被用作甾体抗炎药（如地塞米松等）、性激素（如黄体酮、睾酮等）。女用避孕药（如炔诺酮、炔雌醇等）的半合成原料。

薯蓣皂甙元经过裂解、氧化与消除 3 步反应制得的孕甾双烯醇酮酯（简称"双烯"）(**125**)，是合成皮质激素与甾体抗炎药、孕甾类避孕药的重要中间体，其反应过程如式（15）所示。

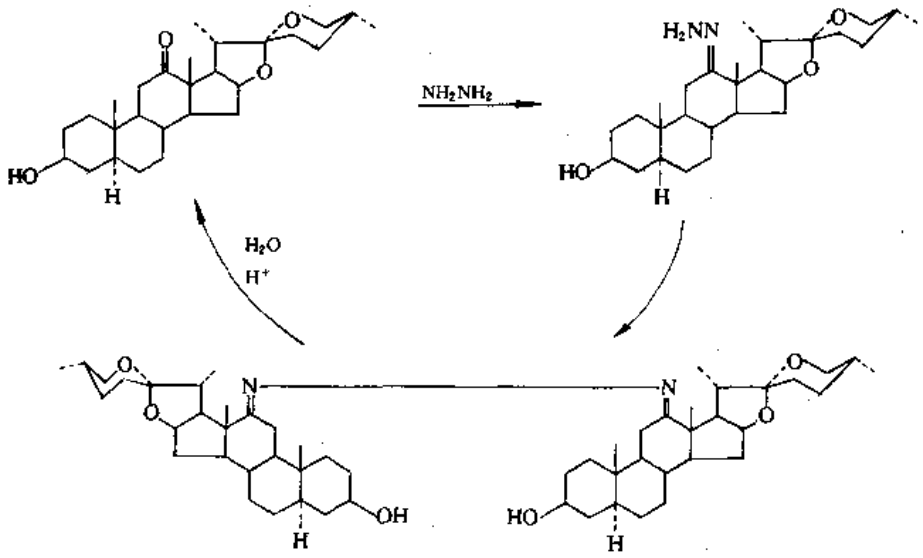
"双烯"转变成酮肟后，经贝克曼（Beckmann）重排成烯胺乙酰化物，再加酸水解经烯胺而生成去氢表雄酮醋酸酯 (**126**)。它是合成雄甾类药物与 19-去甲基甾体药物（如炔诺酮等）的中间体，其反应过程如式(16)所示。



(122)　(125)　(15)



(126)　(16)



(17)

上述过程将孕甾转变成雄甾时，C-17 处 2 个碳原子的侧链被减削了，从甾体资源的合理利用来看，不太合理。

4.1.2. 蕃、剑麻皂甙元[8]

中国南方广东、广西、福建、台湾等亚热带地区，多年来都栽培龙舌兰科龙舌兰属（*Agave*）植物，这类经济作物常见的品种有蕃麻（*Agave americana* L.）、无刺蕃麻（*A. americana* var.）、亚洲马盖麻（*A. cantala* Roxb.，又称狭叶龙舌兰麻，福建主产）、假菠萝麻（*A. angustifolia* Haw.，又称短叶龙舌兰麻，广东主产）、剑麻（*A. sisalana* Perrine）、东一号剑麻（*Agave* sp.）等。它们每年都被收割加工制成工业用的硬质纤维。随着国民经济发展的需要，龙舌兰属植物的栽培面积逐年增加，资源极为丰富。

龙舌兰植物刮麻加工后所得的麻渣中，含有许多甾体皂甙，水解后得到相应的甾体皂甙元，以蕃麻皂甙元与剑麻皂甙元等为主。

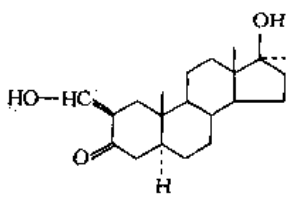
上述几种国产龙舌兰属植物所含的总皂甙元中，假菠萝麻与东一号剑麻主要含剑麻皂甙元，其他均以蕃麻皂甙元为主[9]。从麻渣中提取蕃麻皂甙元或剑麻皂甙元的生产工艺国内已进行过详细研究[10]，并已鉴定投产。此外还研究了麻龄与主要皂甙元含量的关系，得知东一号剑麻的干麻渣中，剑麻皂甙元的含量，有随麻龄增大而下降的趋向，蕃麻皂甙元则有增多，但剑麻皂甙元仍始终为其主要成分，含量约占所含总皂甙元的 70%以上[11]。由上可知：从不同麻种或不同麻龄所得的皂甙元，主要成分大都是蕃、剑麻皂甙元的混合物，工业上可采用肼化法使两者分离与提纯：蕃麻皂甙元可与水合肼生成易溶于乙醇的腙（后），冷冻至剑麻皂甙元结晶析出，再将腙转变成难溶性的蕃麻皂甙元连氮物，并使与可溶性的多羟基皂甙元（如绿莲皂甙元 chlorogenin，曼诺皂甙元 manogenin 等）等杂质分离后，连氮物经酸性水解，便得纯度较高的蕃麻皂甙元。反应如式（17）所示。

由于东一号剑麻所含硬质纤维较多，亩产量又高，中国南方诸省已大面积种植，它已成为目前国内生产硬质纤维的重要麻类，也是提取剑麻皂甙元的主要原料。

对于含有 A/B 环反式稠合的 5*α* 型异系甾体碳架结构的药物，若能采用剑麻皂甙元为原料，经半合成法进行结构改造，就可物尽其用，化废为宝，既有利于副产品的综合利用，又可体现合成路线的科学性与合理性，并为国产甾体植物资源的利用找到了有发展前途的途径。现将有关情况综述简介如下。

4.1.3. 剑麻皂甙元的开发利用

(1) 促蛋白同化甾体（anabolic steroids）　改变某些雄甾激素的分子结构，可降低其雄性激素样活性，显著提高其促蛋白同化作用活性，例如羟甲烯龙（康复龙）(oxymetholone adroyd) [434-07-1] (**127**)[12]，司坦唑（康力龙）(stanazolol，winstrol) [10418-03-8] (**92**)[13]，呋咱甲氢龙 (furazabol，DH-245) [1239-29-8] (**93**)[14]，氧雄龙（内酯氢龙）(oxandrolone，商品名 Anavar) [53-39-4] (**86**)[15]等 5*α* 雄甾衍生物均已被用作促蛋白同化药物，它们的促蛋白同化作用、雄性激素样活性与分化指数详见表 4。



(127)

表 4　促蛋白同化甾体药物的活性对比

药　物	促蛋白同化作　用	雄性激素样活　性	分化指数①
甲基睾丸素	1	1	1
康复龙	1.46	0.31	4.7
康力龙	2.00	0.33	6.0
呋咱甲氢龙	3.30	0.94	3.51
内酯氢龙	3.22	0.24	13.41

注：给药方式：口服。

① 分化指数＝促蛋白同化作用/雄性激素样活性。

它们主要适用于蛋白质缺乏症，临床适应症有严重灼伤，恶性肿瘤患者手术前后，骨折后不易愈合，老年性骨质疏松患者，早产婴儿生长发育显著迟缓者，较严重的营养不良，食欲不振，慢性腹泻及其他严重消耗性疾患等。

此外，康复龙对再生不良性贫血与白细胞减少症有一定疗效。对于因先天性或特发性的病因而引起的再障性贫血患者，康力龙能提高血红蛋白的水平。

康力龙、呋咱甲氢龙、内酯氢龙还被用作降血脂药。由安妥明钙、康力龙等组成的复方氯苯乙酸钙片（又称降脂平片），对高脂血症患者有效。若将处方中的康力龙去除，降胆固醇的疗效明显下降[16]。这也证实了国外有关康力龙能降低血脂（特别是胆固醇）的报道[17]。

呋咱甲氢龙的中国产品称“去脂舒”，经药理实验及328例临床观察，证实它能显著地降低甘油三酯，对降低胆固醇与 β-脂蛋白也有一定作用[18]。动物实验还表明它能消除已形成的动脉粥样硬化斑块，对高脂血症、高脂血症合并冠心病或动脉粥样硬化症等，是一种较好的口服药物[19]。

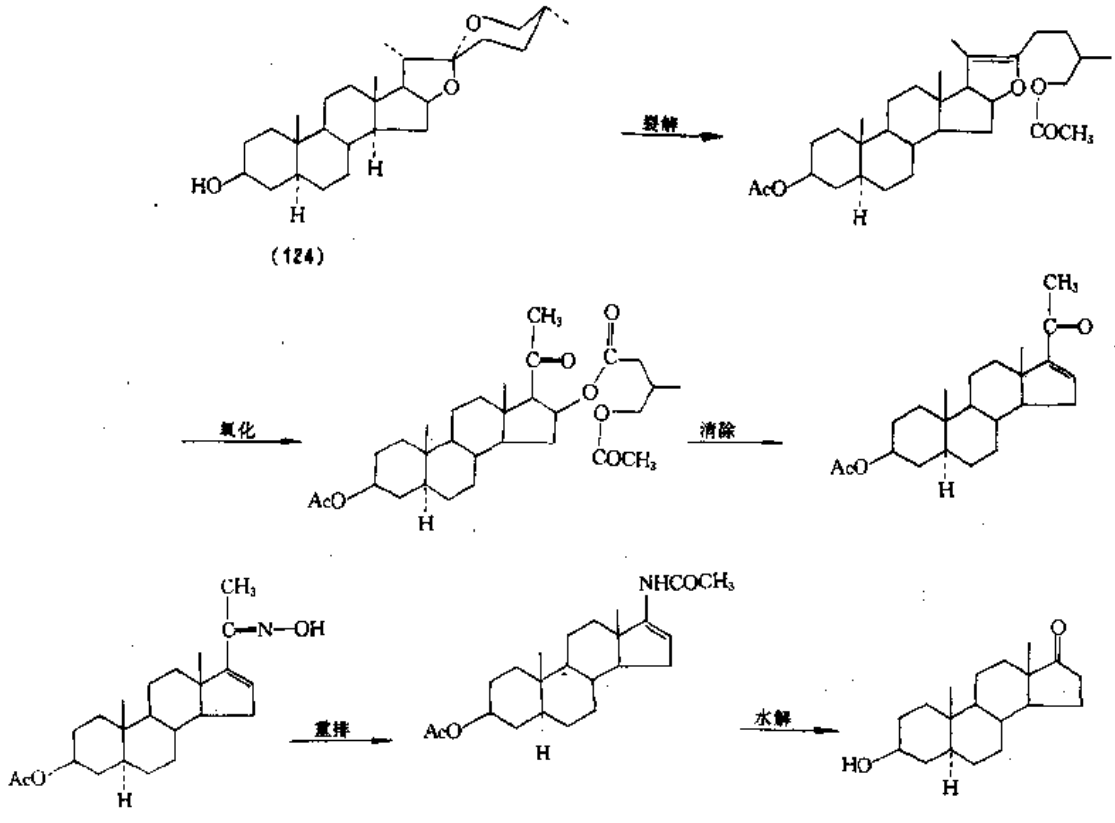
内酯氢龙能使高脂血症患者的甘油三酯显著降低，并可改善脂质代谢，又无明显不良反应，其疗效优于安妥明和烟酸[20]。

合成上述药物首先使剑麻皂甙元（**124**）经降解（包括裂解、氧化、消除 3 步反应）成烯醇酮酯后，再经肟化、重排、水解 3 步反应制得表雄酮（**128**）。反应如式（18）所示。

表雄酮（**128**）经格氏反应、氧化、缩合 3 步反应，制得康复龙（**127**），再与水合肼环合，便得康力龙（**92**）[21]。反应如式（19）所示。

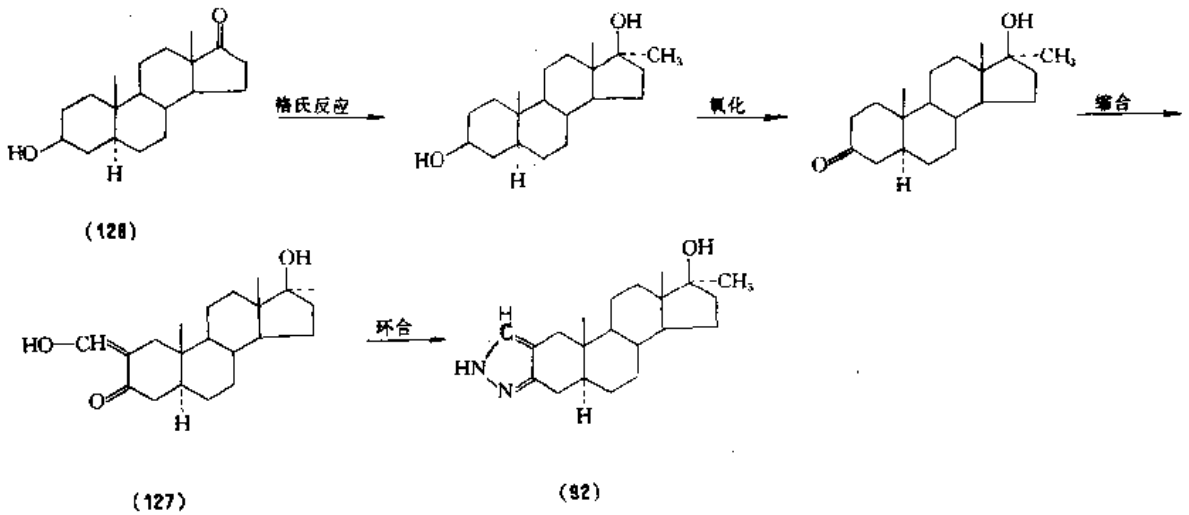
采用上述中间体为原料，经亚硝基化、肟化、环合 3 步反应，可制得呋咱甲氢龙（**93**）[22]，由于亚硝基化反应需用亚硝酸叔丁酯与苯等有害试剂，大量生产时将涉及劳动保护问题，改用康复龙与亚硝酸钠及盐酸作用的新工艺，不仅改善了劳动条件，并还提高了收率[23]。反应如式（20）所示。

此中间体也是合成内酯氢龙（**86**）的原料。经脱氢、氧化、还原及内酯化等反应可制得内酯氢龙（**86**）[24]。反应如式（21）所示。

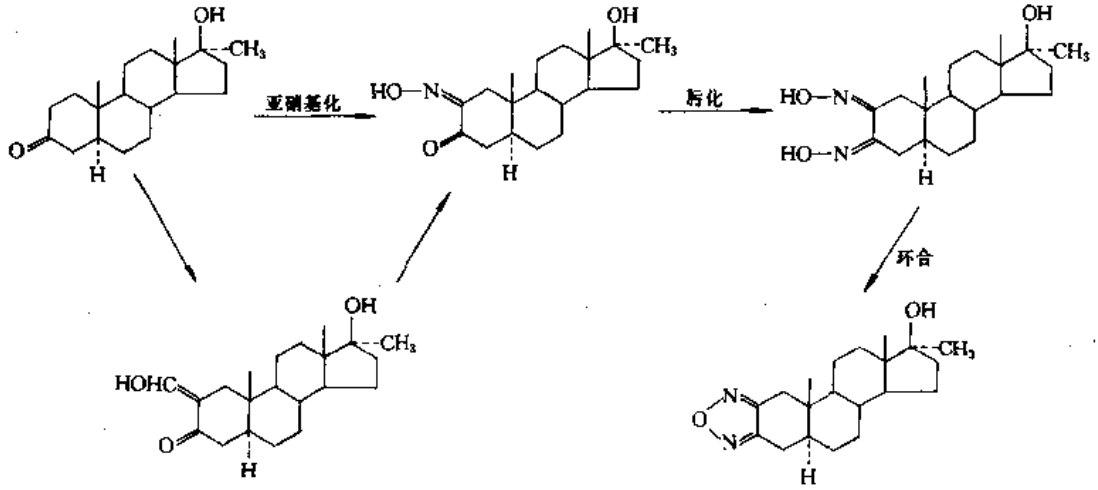


(124)　　(128)
表雄酮

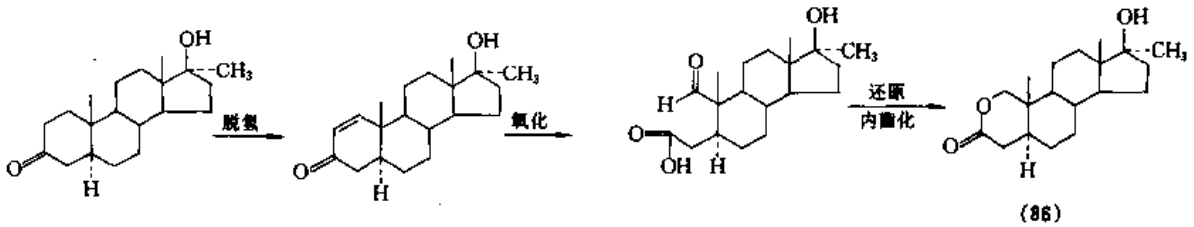
(18)



(19)



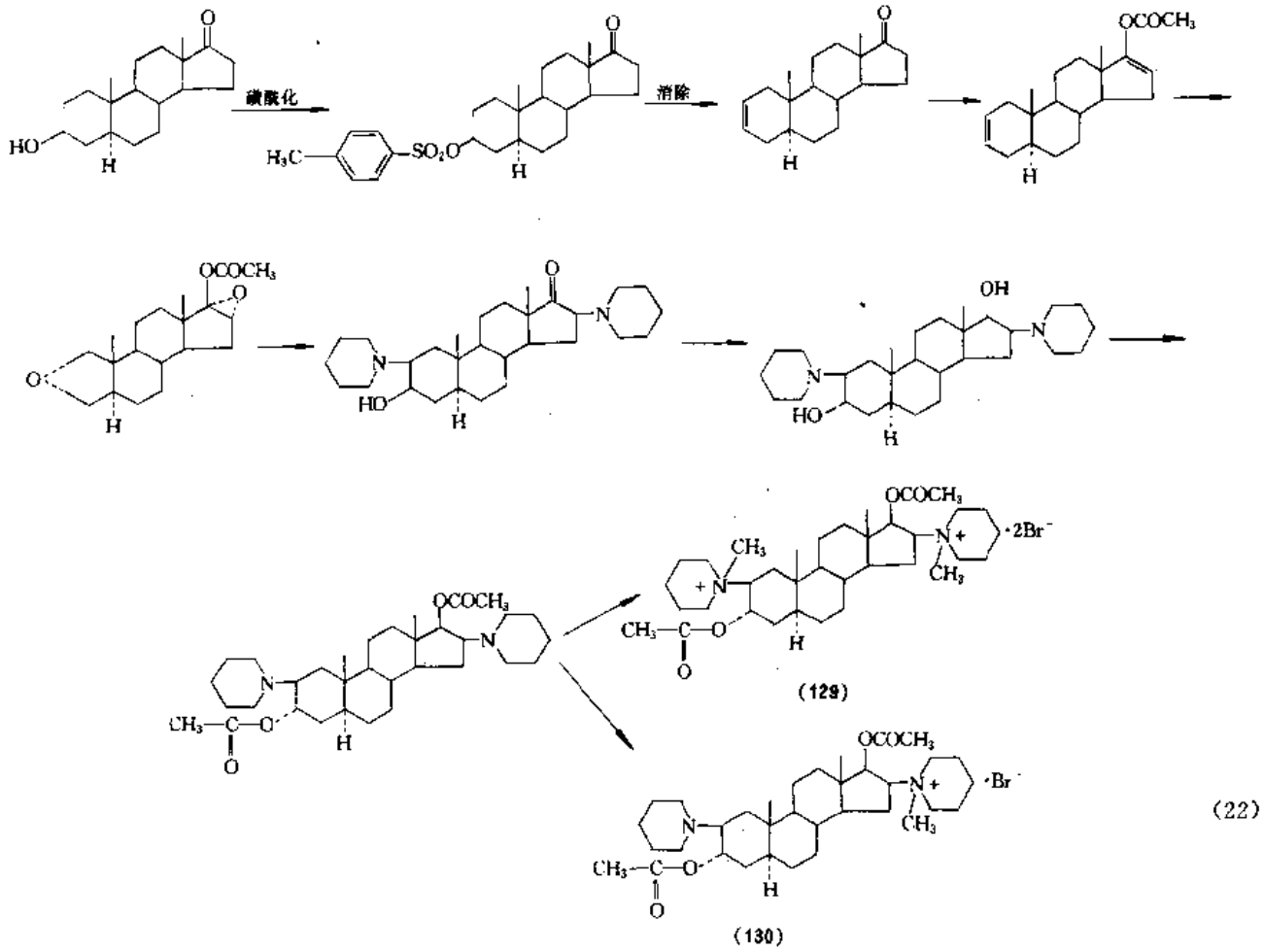
(20)



(21)

(2) 甾体肌肉松弛剂　在甾体生物碱及其类似物的构效关系研究中，发展了一类甾体神经肌肉阻滞剂(steroidal neuromuscular blocking agents)。它们在神经肌肉接头处具有类似筒箭毒碱的药理作用，能诱致骨骼肌的松弛，临床用作肌肉松弛剂泮库溴铵(巴夫龙)(pancuronium bromide，pavolon，Org NA 97) [15500-66-0] (**129**)便是一个典型的非去极化型甾体肌松剂，在人体上的肌松作用强度为筒箭毒碱的5倍，且无严重的副作用，可用于外科手术或气管插管。对于哮喘与支气管炎患者，也可用来松弛肌肉以促进呼吸。由于它不易透过胎盘，所以临产妇使用对胎儿无不良影响。这些优点已使它在国外临床上广被采用[25]。

后来在临床实践中发现巴夫龙在用药过程中易使患者产生心动过速与血压上升等不良反应，这促使Organon公司继续研究开发了它的单季铵盐维库溴铵(vecuronium bromide，Org NC 45) [50700-72-6] (**130**)，其注射剂冻干粉针诺科隆(Norcuron)已在国内外广被采用，是中效非极化型神经肌肉阻滞剂，具有起效快，持续



(22)

时间短，对心血管系统几无影响，无蓄积作用等优点，是目前临床使用较理想的肌松剂之一[25]。

采用表雄酮为原料，按式(22)合成路线可制得泮库溴铵与维库溴铵[27]。

非去极化神经肌肉阻滞剂哌库溴铵（pipecuronium bromide，代号RGH-1106）[68399-57-5]（**131**）[28]，其注射剂冻干粉针阿端（Arduan）为一安全有效的肌肉松弛药，其肌松持续时间适中，可成功地用于插管；其达到最好肌松效果的时间与作用持续时间均取决于剂量。开始剂量0.052mg/kg体重，用药后3～4min产生肌松作用，持续40～50min，重复剂量0.026mg/kg体重，肌松持续约45min。麻醉结束时，肌松作用可被新斯的明所拮抗。在常用剂量时，对心肌收缩力、心率血压等循环系统均无明显影响，对神经节无阻滞作用，也未见组胺释放，可用于危重病人。

本品最初由匈牙利Richter制药厂研究开发，曾在保加利亚、中国、捷克、蒙古、匈牙利及前苏联先后上市，还转让给Organon（Akzo）药厂，并在欧洲、非洲与亚洲的一些国家开发上市。美国也已于1990年经FDA批准上市。本品熔点262～264℃（分解），$[\alpha]_D^{25}+8.1°$（$c=1$，水）。

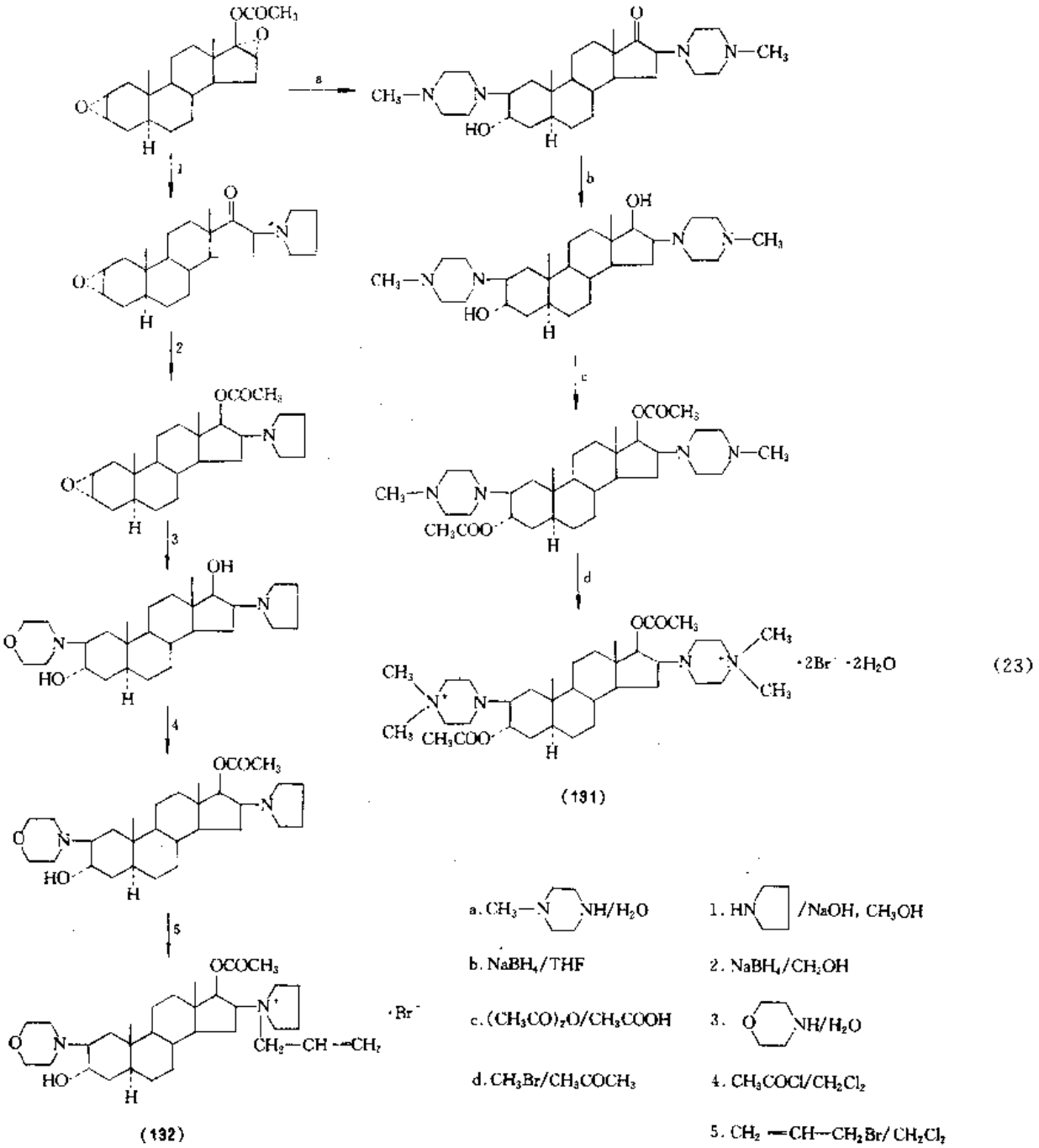
由荷兰Organon药厂研制的新型神经肌肉阻滞剂罗库溴铵（rocuronium bromide，代号Org 9426，商品名Zemuron，Esmeron）[119302 91-9]（**132**），已于1994年在美国首次上市，具有起效快速与持续时间短等特点，适用于术前快速插管。本品熔点161～169℃，$[\alpha]_D^{20}+18.7°$（$c=1.03$，氯仿）[29]。

采用从剑麻皂甙元制得的双环氧物中间体为原料，按式(23)合成路线可分别制得哌库溴铵（**131**）与罗库溴铵（**132**）。

4.1.4. 薯、剑麻皂甙元在甾体抗炎药生产中的开发利用

皮质激素与甾体抗炎药已被广泛应用于风湿病、结缔组织疾病、过敏性疾病以及各种皮肤炎症的治疗，常用的药物有氢化可的松、醋酸泼尼松龙、地塞米松、倍他米松等，它们大多从薯蓣皂甙元经半合成法制得（参见激素），若改用薯（剑）麻皂甙元为原料进行结构改造，有待解决的关键问题是：(1) A环改造为4-烯（或1，4-二烯）-3-酮；(2) C环处引入11β-羟基或9α-氟-11-β-羟基；(3)D环处引入17α-及21-羟基，16-甲基等。

薯麻皂甙元适用于生产含氟皮质激素，因为它具有C-12酮基，使与SeO_2脱氢形成9(11)烯键，再经去酮基还原反应即得9(11)去氢剑麻皂甙元[30]或相应的9(11)中间体。这样就可省去利用微生物转化法引入11β-羟基再进一步改造成9(11)烯键的工艺过程。此双



(131)

(132)

a. $CH_3-N\langle\rangle NH/H_2O$　　1. $HN\langle\rangle$ /NaOH, CH_3OH

b. $NaBH_4/THF$　　2. $NaBH_4/CH_3OH$

c. $(CH_3CO)_2O/CH_3COOH$　　3. $O\langle\rangle NH/H_2O$

d. CH_3Br/CH_3COCH_3　　4. CH_3COCl/CH_2Cl_2

5. $CH_2=CH-CH_2Br/CH_2Cl_2$

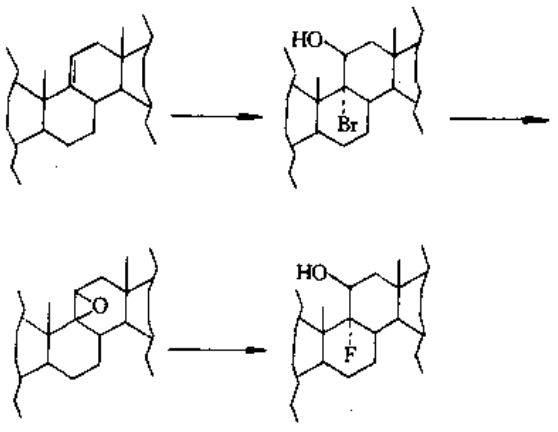
(23)

键可保留到适当步骤，再经式（24）反应引入 9α-氟-11-β-羟基。

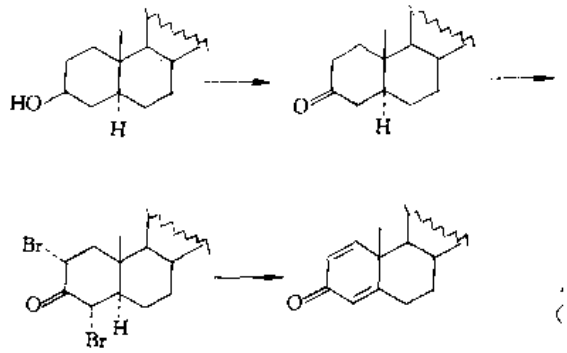
蕃、剑麻皂甙元的 A 环改造成 1,4-二烯-3-酮的工艺路线，国外选用适当中间体经上脱溴法引入 1,4-双键，并已被工业生产采用[31]，见反应式（25）。

也可选用适当菌种，使有关中间体经微生物转化而引入 1,4 双键，例如利用诺卡氏菌 N 76816（*Nocardia* sp N 76816）与节杆菌（*Arthrobacter simplex*）可经式（26）转变[32]，制得合成倍他美松的中间体。

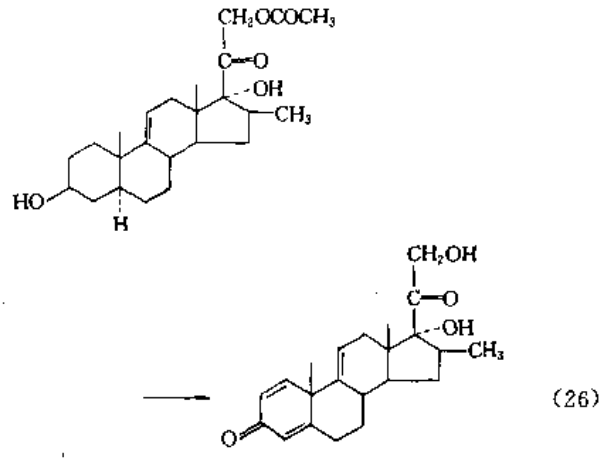
11β-羟基的引入与 D 环处引入相应的基团，可按一般常规方法进行，至于这些结构改造工作的先后顺序，则



(24)



(25)

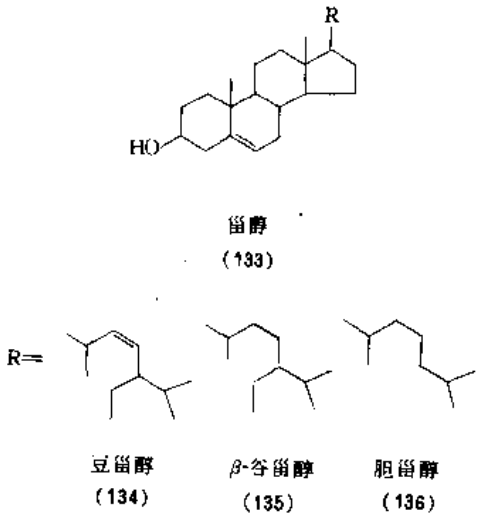


(26)

需通过科学实验来确定一条切合生产实际的工艺路线。目前国内采用薯麻皂甙元合成地塞米松、倍他美松等含氟抗炎药均已先后投产。利用剑麻皂甙元合成皮质激素与甾体抗炎药的研究工作正在进行，如能突破就可为剑麻皂甙元资源的利用展示广阔的前景，也可使薯蓣皂甙元供应紧张的情况得到缓和，这是一项值得重视的研究课题。

4.2. 甾　醇

植物甾醇（**133**）中的豆甾醇（stigmasterol）[83 48-7]（**134**）、β-谷甾醇（β-sitosterol）[57-83-0]（**135**）；动物甾醇中的胆甾醇（holesterol）[57-88-5]（**136**）等，都是资源丰富的天然产物。



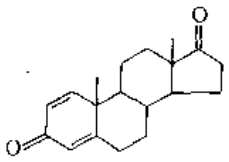
甾醇
(133)

豆甾醇
(134)

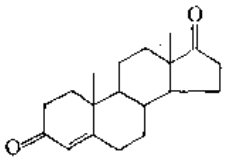
β-谷甾醇
(135)

胆甾醇
(136)

采用微生物选择性地切断甾醇 D 环处的侧链并形成 C-17 酮基；A、B 环的结构也在微生物作用下同时发生变化，由此制得雄甾-1，4-二烯-3，17-二酮（androsta-1，4-diene-3，17-dicne，简称 ADD）[897-06-3]（**137**）与雄甾-4-烯-3，17 二酮（androst-4-en-3，17-dione，简称 4AD）[63-05-8]（**138**），国外已工业生产，中国也已开展研究并取得一定进展。



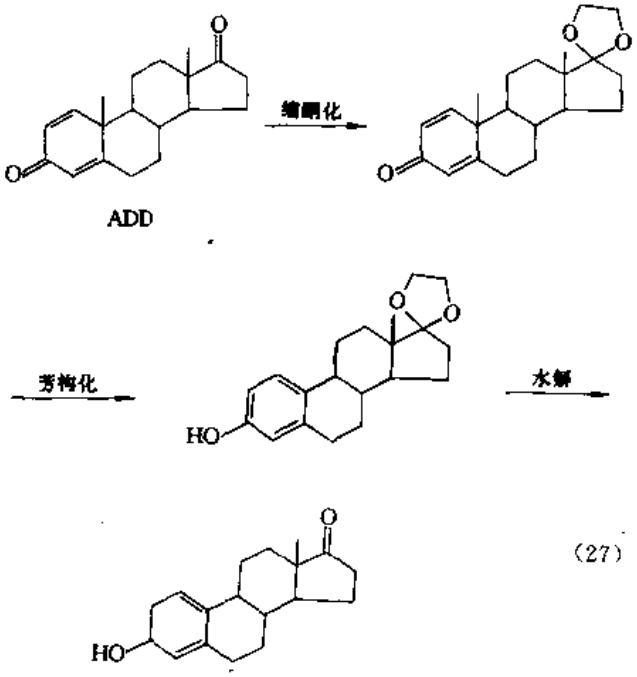
ADD
(137)



4AD
(138)

4AD 是合成雄激素与雄甾类药物、促蛋白同化甾体药物与女用避孕药的重要中间体。

ADD 经缩酮化、芳构化与水解反应［见式（27）］制得的雌酚酮，是合成各种雌激素与雄甾类药物的关键中间体，从它既可合成炔雌醇及其醚类等口服避孕药，也可制取雌二醇及其酯类、雌三醇及其衍生物等妇女更年期激素补充疗法用药。



(27)

由此可知：充分合理开发利用甾醇，不仅可以缓解薯蓣皂甙元的供需矛盾，还可使国产甾体资源的合理分流使用得以实现，其社会效益与经济效益非常显著。

参考文献

[1] IUPAC-IUB Committee on the Nomenclature of Organic Chemistry, *Pure Appl. Chem.*, **31**, 283 (1972); *Biochem. J.*, **127**, 613 (1972); *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 5577 (1960); *Steroids*, **13**, 277 (1969); *Arch. Biochem. Biophys.*, **147**, 4 (1971); *Biochem. Biophys. Acta*, **164**, 453 (1968).

[2] 廖清江主编,《有机化学》,第三版,530页,人民卫生出版社,北京,1994年。

[3] 沈孝宙等编,《激素的生物化学》,139页,科学出版社,北京,1983年。

[4] Thalen, A. et al., *Arzneim. -Forsch.*, **29**, 1687 (1979).

[5] EP-A 262108 A1(1988), Jakupovic, Edlb(Astra Pharmaceutical Production AB).

[6] US 2642427 (1953), Hasbrouck, R. B. et al. (Abbott Lab.).

[7] 安玉浩,中国新药杂志,1 (3),29 (1992)。

[8] 廖清江,药学通报,**16** (12),26 (1981)。

[9] 陈延镛等,化学学报,**33**,149 (1975); **34**,179 (1976)。

[10] 陈延镛等,医药工业,(7),1; (8),1,18; (10),7 (1978)。

[11] 中国医学科学院等,中草药通讯,(3),6 (1978)。

[12] Ringold, H. J. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 427 (1959).

[13] Clinton, R. O. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 1513 (1959).

[14] Shimizu, M. et al. *Chem. Pharm. Bull.*, **13** (7), 895; (12), 1460 (1965).

[15] Lenmon, H. D. et al., *Steroids*, **4** (5), 689 (1964).

[16] 上海医药工业研究院生化室、制剂室,医药工业,(1),6 (1977)。

[17] Howard, R. P. et al., *J. Clin. Endocrinol.*, **22**, 43 (1962).

[18] 去脂舒临床协作组,医药工业,(2),45 (1981)。

[19] 南京药学院,《降血脂新药去脂舒鉴定会资料汇编》,1979年。

[20] Karin, A. et al., *Clin. Pharmacol. Ther.*, **14** (5), 862 (1973).

[21] Clinton, R. O. et al., *J. Am. Chem.. Soc.*, **83**, 1478 (1961); 廖清江等,南京药学院学报,(9),1 (1963)。

[22] Ota, M. et al., *Chem. Pharm. Bull.*, **13** (12), 1445 (1965).

[23] 廖清江等,南京药学院学报,**18**,24 (1982)。

[24] Pappo, R. et al., *Tetrahedron Lett.*, (9), 365 (1962).

[25] Speight, T. M. et al., *Drugs*, **4**, 163 (1972).

[26] Savage, D. S. et al., *Br. J. Anaesth.*, **52**, 3s (1980).

[27] Buckett, W. R. et al., *J. Med. Chem.*, **16**, 1116 (1973).

[28] Tuba, Z., *Arzneim-Forsch.*, **30**, 342 (1980).

[29] Pento, J. Thomas. *Drugs of the Future*, **19** (9), 841 (1994).

[30] 沈家祥等,药学学报,**11** (4),242 (1964)。

[31] Baran, J. S. et al., *Tetrahedron*, **33**, 609 (1977).

[32] 张丽菁等,药学学报,**16** (5),356 (1981)。

zaishengjiao

再生胶 Reclaimed Rubbers

见橡胶的回收利用。

zaiyijiance

在役检测 Inservice Inspection

见维修;无损检测。

zaishengxianweisuxianwei

再生纤维素纤维 Regenerated Cellulose Fibres

徐静宜 中国化纤总公司

1. **概述** …… 335
2. **粘胶纤维** …… 336
2.1. 原料和辅料 …… 336
2.1.1. 原料 …… 336
2.1.2. 辅料(化工材料) …… 336
2.2. 生产工艺和设备 …… 336
2.2.1. 原液(粘胶)的制造 …… 336
2.2.2. 人造丝的成形 …… 339
2.2.3. 人造丝的后处理、烘干、后加工 …… 340
2.2.4. 短纤维的成形 …… 341
3. **铜氨纤维** …… 342
3.1. 纺丝液的制造 …… 342
3.2. 铜氨纤维的成形 …… 342
3.2.1. 水法成形 …… 342
3.2.2. 碱法成形 …… 343
3.2.3. 铜和氨的回收 …… 343
3.2.4. 铜氨纤维的性能 …… 343
4. **溶剂纺纤维** …… 344
5. **三废治理与环境保护** …… 344
5.1. 废气治理 …… 345
5.2. 废水治理 …… 345
5.3. 废渣治理 …… 346
6. **能耗** …… 347
7. **经济概况** …… 347
参考文献 …… 348

1. 概 述

以天然纤维素(木纤维素或棉纤维素)为原料,将其经一系列化学、物理化学变化生成粘稠的液体,即粘胶,而后纺制成的纤维,包括用粘胶法和铜氨法生产的纤维,中国称为粘胶纤维和铜氨纤维。

粘胶纤维开始生产及其早期的发展历史在参考文献[1,2]中有详细的记载。1891年开创这一事业的先驱者是英国的克罗斯(Cross)、贝文(Bevan)和比德尔(Beadle)等。到1893年发展成粘胶法生产人造丝,至今已有100多年的历史,1905年实现了工业化。经几十年的发展和完善,至60年代之前所生产的只是普通人造丝,其耐碱性差,湿强损失大,尺寸稳定性差。后又发展了高湿模量粘胶纤维,较好地解决了上述问题。

70年代高性能粘胶纤维有了更进一步的改善,纤维可与棉花相媲美,这些纤维中有:多叶形纤维、HWM卷曲纤维[3~5]、中空纤维[6]及阻燃纤维等。

中国对阻燃纤维也进行了研究,并有小批量生产。

70年代前后还开展了改进粘胶纤维生产的工艺技术工作,为生产具有特殊需要性能的粘胶纤维奠定了基础。如1972年S. Kwolek制得纤维素液晶溶液,直至80年代才进行纺丝,并获得特优强度的纤维,并已获得专利[7,8]。

再生纤维素纤维从问世至今主要采用粘胶法生产。1990年世界粘胶纤维产量为2494kt,中国的产量为216.4kt。粘胶纤维是重要的纺织原料之一,主要用于衣着及装饰织物,在工业、医疗及特种材料等方面亦有用途。近年来,世界粘胶纤维的产量,自1989年欧美粘胶纤维创造了近期最高纪录以后,连续四年处于缩减状态,主要原因是由于工艺流程长,能源消耗高及环境污染等,另一方面受前苏联、东欧的经济原因影响很大。但中国、印度尼西亚、泰国、印度等国仍在缓慢地扩大产量。

再生纤维素纤维除粘胶纤维外,还有铜氨纤维,1857年,施魏策尔(Schweizer)将氢氧化铜溶解在浓氨水中,制成可溶解纤维素的铜氨溶液,后经克鲁克斯(Crookes)等人的研究,制成铜氨纤维,1899年开始采用铜氨法生产纺织纤维,随着粘胶纤维的发展,铜氨纤维失去竞争能力,然而,当今在高级外衣做衬里织物和绐类织物还有一定用量,但与粘胶纤维比较,占很小比例,目前结合铜、氨回收方法的研究,对铜氨法重新引起人们的

注意。

从70年代后期由于粘胶法生产纤维素纤维显露出诸多弊端，对粘胶纤维的发展已有一定的抑制作用，所以世界各国开始试验研究制取溶剂直接溶解纤维素进行纺丝（简称溶剂纺纤维）的可能性。

1977年在美国化学协会的讨论会上Rayonier报告了他们用溶剂纺丝的成就，纺制了HWM型人造丝，以后美国、俄罗斯等在这方面都有文章发表。

2. 粘胶纤维

纤维素经黄化反应制得纤维素黄酸酯溶于稀碱溶液，然后经过凝固、再生而成的一种再生纤维素纤维。反应如下：

$$C_6H_9O_4\text{—}OH + NaOH \begin{cases} \rightarrow C_6H_9O_4\text{—}ONa + H_2O \\ \rightarrow C_6H_9O_4\text{—}OH \cdot NaOH \end{cases}$$

$$C_6H_9O_4\text{—}ONa - CS_2 \longrightarrow C_6H_9O_4\text{—}O\text{—}C(=S)\text{—}SNa$$

$$C_6H_9O_4\text{—}O\text{—}C(=S)\text{—}SNa + H_2SO_4 \longrightarrow$$

$$C_6H_9O_4\text{—}OH + CS_2 + NaHSO_4$$

人造丝的生产分两大部分，即粘胶制备（或称化学部分）与纺丝。

粘胶制备的工艺流程：

纤维素浆粕经混浆→浸渍、压榨→粉碎→老成→黄化→溶解→过滤→熟成脱泡制成粘胶

纺丝工艺流程：

粘胶→凝固再生→牵伸→后处理→上油→烘干→卷绕成筒（人造丝）

牵伸→切断→后处理→上油→烘干→开松→打包（短纤维）

2.1. 原料和辅料

2.1.1. 原　料

原料主要用棉纤维素或木纤维素（以针叶树为佳，阔叶树也可用），在天然聚合物中，纤维素的分布最广，纤维材料中棉纤维素最为均匀，制粘胶纤维用的是长度为8～22mm的棉短绒，主要指标是熟成度和含杂质，棉短绒必须经化学净化，以提高其反应性能，除去杂质，降低聚合度，为此纤维素需经蒸煮和漂白。

棉纤维素与木纤维素相比，棉纤维素内高分子的取向度高，制胶时反应性能差，在同样条件下制得粘胶的过滤性能差，所以一般用棉纤维素的纤维长度为2～3mm。

木纤维素中主要用针叶树，因针叶树中五碳糖含量较少，在蒸煮过程五碳糖较难去除。

中国现行的棉短绒国家标准为GB 322－64，粘胶纤维棉浆粕标准为FJ 517－82，粘胶纤维木浆粕标准为FJ 518—82。

2.1.2. 辅料（化工材料）

粘胶纤维生产用的化工材料主要有烧碱、二硫化碳、硫酸、硫酸锌及纯度较高的水等。

烧碱的质量标准为GB 209—63，二硫化碳的质量标准为HG 779—75，硫酸的质量标准为HGB 1001—59，硫酸锌规格标准参照日本JISK-1455，水质的标准如表1所示。

表1　水质标准

项　　目		软　水	生产水
全硬度（CaO），mg/L	≤	一级3	
		二级1	
混浊度，mg/L	≤	5	10
碱度，mmoL/L	≤	1	
蒸发残渣，mg/L	≤	200	300
Fe，mg/L	≤	0.1	0.15
pH值		7～8	7～7.5
Cl^-，mg/L	≤	45	60
SO_4^{2-}，mg/L	≤	80	100

注：一级为一般工艺用水，二级为配制碱液、粘胶及锅炉等用水。

制人造丝粘胶所用浆粕中α-纤维素含量要高，聚合度要均匀，波动范围小，对粘度、树脂、灰分、白度、尘埃、含铁等指标的要求均高于粘胶短纤维用浆粕，此外，对化工料的质量要求也较高。如烧碱中碳酸钠、氯化钠、氯化钙等含量应很低。烧碱中的杂质对成形和产品质量会产生影响。硫酸和硫酸锌中的杂质对成品丝在染色时会形成色斑或降低鲜艳度。

杂质原来在粘胶的碱性介质中或在凝固浴的酸性介质中呈溶解状态，而在中性介质中则失去其溶解性，故在喷丝头表面和成形纤维内部形成沉淀，此外，成形时放出的H_2S和许多金属作用也生成沉淀，从而堵塞喷丝头，或得到不同色度的纤维。

2.2. 生产工艺和设备

2.2.1. 原液（粘胶）的制造

（1）浸渍、压榨、粉碎

a. 浸渍　浸渍是将纤维素制成粘胶的第一步，为使纤维素与二硫化碳反应形成纤维素黄原酸钠，必须先使纤维素与氢氧化钠作用，生成碱纤维素，即浸渍。当纤维

素与氢氧化钠作用时，纤维素发生膨胀，放出热量，超分子结构和形态结构都发生变化，除去纤维素中的低分子成分。

当今除少数老厂用浸渍桶和五合机外，新建厂和老厂改造都以连续浸压粉设备取代之。

b. 压榨　压榨是为使碱纤维素的组成保持一定，根据原料特性，控制碱纤维素的压榨度，以制得碱纤维素的组成为 α-纤维素 30%～32%，NaOH 16%～17%。

c. 粉碎　黄化反应是非均相反应过程，为提高黄化的均匀性，压榨后的碱纤维素必须进行粉碎，以利于二硫化碳的扩散，粉碎时可在碱纤维素中加入表面活性剂，将对黄化有利。

(2) 连续法制碱纤维素　连续法制碱纤维素的流程如图 1 所示。

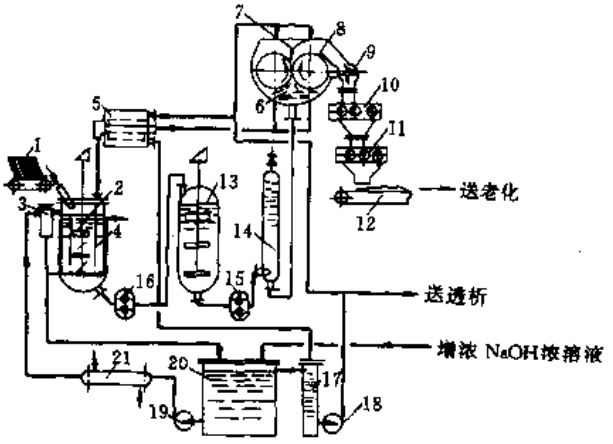


图 1　连续法制备碱纤维素的流程

1—浆粕包；2—浸渍桶；3—平衡桶；4—蓄筒；5—过滤器；6—双辊压榨机；7，8—清除棉绒的刮刀；9—预粉碎辊；10，11—三辊粉碎机；12—输送带；13—混合器；14—压力平衡桶；15，16—双螺旋浆粥泵；17—中间桶；18，19—离心泵；20—浸渍工作液容器；21—热交换器

该法特点是强化生产、生产能力大、效率高、周期短。所得碱纤维素质量好，均匀稳定。

连浸设备有若干类型，其主要区别是压榨机的结构不同，有真空过滤鼓式，有在螺旋推进器和旋转鼓之间有沟槽或带孔排水系统的网状压榨机。

连浸用碱浓度为 230～240g/L，取决于浸渍温度和浆粕性质。浸碱温度 50～52℃，加碱液至浸渍桶，使浆粥浓度达 5.5%～6.2%，浸渍时间 15～20min，浆粥出浸渍桶，用浆粥泵打入均化器，停 20min，经双螺旋泵打入压力平衡桶，而后进入双辊压榨机。压榨后的碱纤维素靠刮刀刮下，进入预粉碎机，再经细粉碎机。粉碎后的碱纤维素送往老成设备。

近年来，国内外都有采用二次浸渍法的，即将常规制得的碱纤维素老成后，再以稀碱、低温进行二次浸渍、压榨。该法有以下优点：①碱纤维素结构疏松，反应性能提高，黄化均匀；②碱纤维素中的游离碱含量降低，碱纤中的短链部分、树脂及其他杂质减少，从而可减少黄化时 CS_2 用量，也是解决粘胶纤维生产中环保问题的重要途径之一；③可采用较高的黄化温度，缩短黄化时间；④可降低粘胶中的含碱量，改善粘胶过滤性能。

(3) 老成(即碱纤维素的降解)　碱纤维素在空气中氧化裂解，分子链断裂，使聚合度由 800 降至 350，以调整粘胶的粘度，实际上，在浸压粉和黄化过程都有降解作用。老成过程除严格控制温度和时间外，应特别注意在整个过程中不使生成干燥的碱纤维素。

老成设备有：回转圆筒式高温老成鼓、多层输送带式和板式输送带连续老成设备。后者较优，为避免碱纤维素干燥，可将板式带装在封闭的空间，保持相对湿度90%～92%，温度 26～28℃，图 2 为用于碱纤维素降解的三层板式输送带。

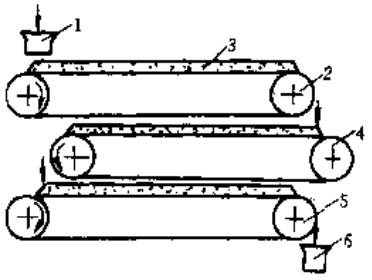


图 2　用于碱纤维素降解的三层板式输送带

1—分配漏斗；2—上层传送带；3—碱纤维素层；4，5—中间和底层传送带；6—卸料(贮)斗

因碱纤维素导热性很差，所以采用静置老成时，应使老成温度与粉碎后碱纤维素温度相近。用连浸或高温老成时，应使碱纤维素出料温度与黄化初温一致。

(4) 黄化　黄化是为了降低分子间的相互作用，使其容易转变为溶液状态。由于碱纤维素与 CS_2 作用发生综合性的化学和物理化学变化，在化学变化中最重要的是形成溶于碱液的纤维素黄酸酯及副产物。副产物是碱纤维素中游离的 NaOH 与 CS_2 作用产生的，在化学反应时出现的纤维素结构的变化，体系的不均匀性和多相性，以及近年来为了改善某些工艺过程在碱纤维素中加入各种表面活性剂、裂解催化剂、变性剂等，都使化学反应更加复杂化。

目前使用的黄化设备主要有间歇式干法黄化机、湿法黄化机、连续带式黄化机，往复螺旋黄化机等。最广泛采用的是干法黄化机，最先进的是连续黄化机，并在一些国家的大生产中得到广泛应用。

黄化时主反应生成纤维素黄酸酯（为白色），这是黄化的目的。另有诸多反应，主要是CS_2与NaOH作用生成三硫代碳酸钠等（黄色或桔红色）。

根据黄化时的条件与CS_2加入量可以得到任何酯化度（γ值）的产品，直到$\gamma=300$，因为纤维素黄酸酯为中间产品，γ值高时，CS_2用量大，毒性也大。生产粘胶时$\gamma=50$即可。应注意碱纤维素中NaOH的含量对形成纤维素黄酸酯的反应速度影响重大。

纤维素黄酸酯是物理上和化学上不均一的产物。副反应要消耗黄化时加入CS_2量的25%～35%，生成Na_2CS_3、Na_2S、Na_2S_x、Na_2CO_3、Na_2CS_4、Na_2SO_3和$Na_2S_2O_3$副产物。

黄化时主副反应速度在很大程度上取决于反应条件，所以严格控制黄化时的各种参数极为重要。以下就干法黄化为例简述之。

干法黄化工序包括加碱纤维素、抽真空、加氮（防爆）、计量加CS_2、反应结束、添加碱液和氮气、排出未反应的CS_2、放出溶剂碱液中的黄酸酯悬浮体、冲洗设备。

a. 黄化温度　黄化是放热反应，温度高，CS_2消耗增加，副产物增加，聚合度和粘胶粘度降低，黄化时间短，但酯化度不均匀。黄化温度低，纺丝时放出的H_2S少。黄化可采用升温黄化和降温黄化。升温黄化时碱纤维素不需预冷，始温25～26℃，终温32～34℃；降温黄化时，将黄化机中的碱纤维素预冷30～60min，始温21～22℃，终温27～28℃；另有“逆温”黄化，即黄化从开始到结束温度逐步下降，始温30～32℃，终温25～27℃。

各种黄化温度的工艺各有利弊，在生产实践中要在生产条件和形成副产物之间获得经济平衡。黄化始温和终温差为5～9℃，可根据各厂的设备情况而定。无论采用何种工艺黄化，必须保证黄化曲线的平滑过渡，以保证黄化均匀。

湿法黄化基本同于干法黄化，唯有不同的是，计量加入CS_2全部加完后15min，再加入制成粘胶中应含有的全部碱液，实现湿法黄化。

湿法黄化会生成大量副产物，所以温度不超过22～24℃。

b. 黄化时间　以纤维素黄酸酯能完全溶于水或稀碱液中为准。增加时间γ值可提高，但聚合度和粘胶粘度降低。

间歇黄化的时间取决于黄化方法、纤维素原料和其他参数，一般为1～2.5h。

c. CS_2用量　一般制备$\gamma=50$～60的纤维素黄酸酯，CS_2用量为碱纤中α-纤维素重量的32%～36%。

为降低CS_2的消耗，改善劳动条件，减少CS_2回收的压力，国内外人士就降低黄化时CS_2用量作了长时期的、大量的工作，但目前用于生产的尚不多。

d. 连续黄化机的优点　①产量高，可达60t/（d·台）纤维素；②连续化生产，全机自控操作、记录和报警，安全可靠；③占地面积小；④节省劳动力和动力；⑤纤维素黄酸酯质量均匀稳定，溶解性能好；⑥CS_2、粘胶的泄漏少，生产环境污染少；⑦构造简单，维修方便。图3为连续黄化机示意图。

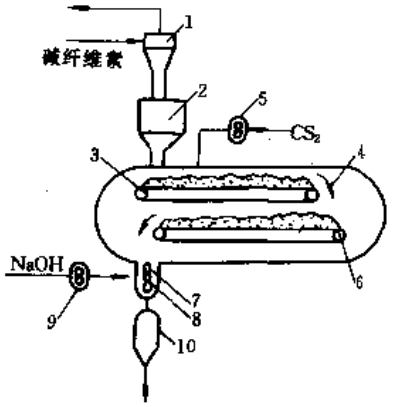


图3　开姆捷克斯（Кемтекс）（США）公司的连续黄化机示意图

1—旋风分离器；2—料仓；3—运输机；4—密闭容器；5—CS_2计量器；6—下层运输机；7—混合和出料用沟槽；8—搅拌机；9—NaOH溶液计量器；10—粉碎机

（5）溶解　将纤维素酯用稀碱液溶解，生成粘稠液体，即粘胶。溶解开始阶段是纤维素酯与碱液混合，溶解时产生复杂的变化，由于黄酸基团的亲水性，使纤维素酯在稀碱液中的溶解性能大为提高。

纤维素酯装入盛有稀碱液的立式溶解机中，按比例加入NaOH和水，在溶解机中经带叶片立轴的搅拌，底盘的研磨和内循环，使纤维素酯溶解均匀。

溶解温度应尽可能低，一般低于10℃，最好到5℃，溶解2.5～3h，再经后溶解，此时粘胶的凝固能力较低，且含多种固态杂质和气泡，故需进行纺前准备，即混合、熟成、过滤和脱泡。

（6）混合　为减少各批粘胶质量间的不均匀性。另外，因混合桶体积大，可贮存几批粘胶，如生产中产生故障，可起缓冲作用，保证稳定、连续生产。

混合方式有连续式和间歇式，连续式混合机内存3～4批粘胶，后每进一批在机内混合20～30min即放出一批去熟成间，现多采用之。

（7）熟成　为使粘胶的熟成度和可纺性适应纺丝成形的要求。粘胶熟成的化学和物理化学变化是从纤维素酯在溶解时就开始，以后在混合、过滤、脱泡过程继续进行，直至纺丝时结束。

粘胶的熟成度受很多因素影响。生产上通过调节黄化时CS_2的加入量及后溶解温度调节纤维素黄酸酯的酯化度，控制熟成时间。粘胶在熟成过程主要变化指标是粘

度和熟成度。粘胶的凝固性能只决定于粘胶的熟成度，而与粘胶熟成进行的速度无关。

熟成工艺有连续与静置两种方式。连续法是在流动和搅拌状态下进行熟成，可大大加快粘胶的熟成过程，提高生产率，节省设备及占地，有利于生产的自动化。间歇式是粘胶在桶中进行熟成、同时进行真空脱泡。熟成桶与过滤机在熟成间，温度 18～20℃，室内有通排风装置。

(8) 过滤　过滤的目的是除去未完全溶解的粘胶粒子和其他不溶的杂质，以免纺丝时堵塞喷丝孔，造成纤维断头和纤度不匀，而降低纤维质量。

影响粘胶过滤性能的因素很多，它与原料的反应性能、所含杂质及其性质、工艺过程各工序运行的稳定性、准确性以及设备管道的清洁度等有关。

过滤设备长期使用板框式压滤机、60 年代有聚氯乙烯粒子预铺层过滤机，70 年代有立式连续筛滤机，80 年代又出现 KKF 卧式连续、自动反洗过滤机。也有对板框压滤机进行改进，实现了自动反洗板框滤机、自动压滤机和连续板框滤机。

连续筛滤机是用密闭圆桶，内装两个互相迭合的笼式圆筒，筒壁有许多小孔，两筒间夹一层不锈钢筛网，网眼根据需要有不同；在内笼的内侧有一带吸嘴的旋转反洗臂，吸嘴紧贴于圆筒的内壁，并通过空心的中心轴与废胶泵相连，以排除废胶。KKF 滤机的基本原理同筛滤机、滤材为金属烧结毡网，但 KKF 滤机无连续反洗臂，而有活塞进退的间歇反滤装置。

实践证明，用连续滤机与板框滤机结合使用效果更好，因连续滤机去除粘胶中较细粒子的能力较差。

连续滤机有以下优点：生产能力大、易实现自动化、节省劳动力、改善劳动条件、大大减少粘胶的浪费和碱性污水的排放量。

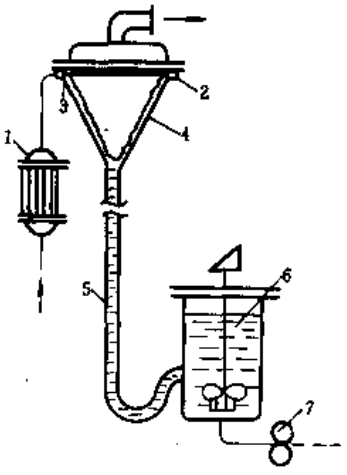


图 4　粘胶连续脱泡设备

1—预热粘胶用热交换器；2—配液集管；3—粘胶进料的缝口；4—有倾斜表面的蒸发器；5—粘胶出料用大气腿；6—均化器；7—送料泵

(9) 脱泡　脱泡是为了除去粘胶中分散的和部分溶解的空气。粘胶中的空气在成形时会引起单丝或丝条的断裂、造成疵点，故必须脱泡。

脱泡设备有间歇式，即在静置桶内抽真空排除空气，其缺点是脱泡时间长、占地面积大、粘胶不均匀等[9]。现多采用连续脱泡，或二者兼用。连续脱泡是在蒸发器型式的设备中抽真空，使粘胶处于沸腾状态，以除去空气。连续脱泡设备如图 4 所示。

2.2.2.　人造丝的成形

人造丝的成形过程是一个复杂的、由粘胶与凝固浴经一系列连续并同时进行的化学、物理化学变化所组成的过程。主要的是纤维素黄酸酯的化学分解反应，以及粘胶中的 NaOH 被凝固浴中 H_2SO_4 中和。成形时粘胶经喷丝头的毛细孔道，进入凝固浴；凝固浴和粘胶中各组分的扩散；溶剂的中和；黄酸酯的凝固和分解，形成初生纤维时其强力很低，易断裂或造成缺陷而产生毛丝或粘结。

纺丝时要控制好凝固率和再生率，并利用好二者的差值，找到牵伸的最佳点，牵伸后，纤维强度增加。

一般凝固浴中 Na_2SO_4 浓度为 260～280g/L，H_2SO_4 约 140g/L，使纤维素从凝胶中再生，同时浴中加 $ZnSO_4$ 约 14g/L，以改善成形条件，增加纤维的双弯曲数，改善纤维柔软性。浴温约 45～50℃。

纺丝机　主要有筒管式、离心式和连续式。当前广泛采用离心式纺丝机，该机有牵伸盘，对丝束进行牵伸，受丝机构为高速旋转的离心罐，丝束通过玻璃漏斗进入离心罐，被离心力甩到罐壁，而漏斗沿罐的中心线上下往复布丝，丝条同时被加捻，可满足纺织加工的要求。离心纺丝机的缺点：设备较复杂，生产率低，由于离心罐尺寸大，使纺丝锭间距＞250mm，纺丝速度 90～110m/min，锭转数 8000～9000r/min，丝每米捻数 85～100，如再提高纺速，为保持捻数需增加离心罐转数，将导致能耗和锭轴的磨损增加。离心法很难解决排毒问题。离心纺的丝饼存在各层丝之间丝质不均匀，染色不均匀的问题。

连续式纺丝机可完成以下工序：成形、牵伸、洗涤、上油、烘干、加捻和卷绕成筒。筒重 2～3kg，借助环锭加捻，丝的捻度可达 80～100 捻/m。研制如此多功能的连续纺丝机历时几十年的不懈努力，从 70 年代开始用于大生产。经不断改进，现得到广泛应用。

连续纺丝机种类较多，各具特色，但总的看连续纺丝机可以提高产量，改善丝质，丝的物理化学性能均匀，毛丝少；生产中用工少，每天落丝一次，大大提高劳动生产率；有利于生态环境的保护，CS_2 回收率高；设备占地面积小，生产周期短。但设备结构较复杂，维修较困难。

目前广泛使用的连续纺丝机有：俄罗斯的 ПНШ-

表2　连续法生产1kg人造丝的单耗

项　目	俄罗斯		瑞士	意大利	捷克
	ПНШ-Н4	МН-90-Н2	FCV-1560	FCT-3000	KVH
电，kW·h/kg	3.0	2.25	9.42	5.0	4.0
水，L/kg	134.7	184.7	198	300	175.7
蒸汽（烘干用），kcal/kg	6.12	6.12	电或空气加热	25	

注：1kcal=4.1868kJ。

180-Н，ПНШ-100-Н，МН-90-Н2，前者已使用20余年，后改进的型号详见参考文献[10]。

МН-90-Н2纺丝机的特点为各辊筒沿机身安置，两面操作的单层纺丝机，借二水洗的一对辊筒将丝从湿面送到干面，湿面完成成形和洗涤，干面完成上油、烘干和卷绕。机器密封性好，装有3组通排风装置：正常排风使工作区有害气体浓度达5mg/m³以下，防护窗内CS_2浓度1.5～2g/m³，利于CS_2的回收；强排风系统，在落丝和需要时使用；干燥区有单独的通排风。设备由8～12节组成，每节22锭，根据需要机器长短可变。

丝质优良，无毛丝，染色均匀，因无漂白工序丝色发黄，可顺利用于喷气织机。

据报道俄罗斯继МН-90-Н2后又推出新型高速连续纺丝机，该设备外形小，结构紧凑，每台20锭，纺速500m/min，单位面积产量3.6t/(m²·a)，该机可用于更新原老式离心纺丝机，或用于扩建[11]。

意大利Convice连续纺丝机的特点：采用管中成形，倾斜辊筒式后处理，纺速140～150m/min，每四锭为一节，可根据需要自行决定机长。纺出的丝经三道水洗、上油、烘干及卷绕成筒。设备生产率高，成本低，自动化程度高。成品丝为筒重10kg的无捻丝。设备技术参数、结构特征见参考文献[12]。

此外，用于生产的连续纺丝设备还有意大利的FCT-3000型，捷克的KVH型及瑞士的FCV-1560型等连续纺丝机。表2为连续法生产1kg人造丝的单耗。

2.2.3. 人造丝的后处理、烘干、后加工

（1）后处理　后处理是为了除去丝条上残存的酸、碱、盐、硫黄及硫化物等，并经漂白、上油、干燥加工成丝筒或丝绞，有的厂还进行整经。

主要后处理设备根据洗涤方式有丝饼淋洗机和压洗机。从纺丝机落下的丝饼经检验后进行包覆，有扎线法、网套法和纸套法包覆。

后处理工艺大致相同，即酸洗→水洗→脱硫→水洗→酸洗→水洗→漂白→水洗→上油→脱水→烘干→回潮→络筒。

a. 淋洗式后处理机　将包覆好的丝饼逐个套在丝饼棒上，后放在带孔的淋洗筛下方，后处理溶液自上喷淋到丝饼的表面而后渗入丝内层，经过规定的间隔时间，丝饼棒向前移动一个槽的距离，丝饼依次地进行各种处理液的淋洗，直至处理机另一端。溶液温度35℃，流量为60～100mL/min。

b. 压洗后处理设备　将处理液在压力下通过丝饼的丝层，达到处理的目的。

压洗机是采用几层间隔板，每层板上放数十个丝饼，集装成丝饼车，同时配套的有丝饼车的运输及后处理溶液的循环设备。随丝饼车的移动，顺次更换工艺要求的后处理液，同时用泵或高位槽的压力使丝饼在规定的溶液压力下浸透。丝饼车移动和溶液切换为自动进行。

处理后的丝饼用压缩空气使纤维含水由250%降至180%，从最后一处理槽取出带丝饼的机组，取出丝饼，经离心脱水后，送往烘干机。

压洗机优于淋洗机，因为溶液是强行通过丝饼的丝层，故处理均匀、完全。压洗可大大改善劳动环境，降低劳动强度，提高劳动生产率，但设备较复杂，投资大。

（2）烘干　为使离心脱水后丝饼的含水率由160%～180%降至6%～7%。一般多采用隧道烘干机，烘干后还需进行调湿。

强化烘干是很有发展前途的方法，主要采用高频电流或红外线烘干机，或用高频电流与热空气配合进行烘干。用高频电流烘干，丝条干燥均匀，提高烘干温度不会损坏纤维的性能，可显著缩短烘干时间，丝的内外层受热均匀，丝的结构均匀性提高，故丝的染色均匀性提高，用高频烘干不需进行调湿处理。

表3　离心法与连续法生产人造丝的质量指标比较[13]

指　标	离心法纺制的丝饼			连续法纺制的丝
	表面层	中间层	内层	
纤度，dtex	133	138	140	133～136
强度，cN/dtex	1.65	1.58	1.53	1.60～1.80
延伸度，%	19.0～20.0	20.0～21.0	21.0～24.0	14.0～15.0
湿态强度，CN/dtex	0.85	0.82	0.78	0.85～0.88
湿延伸度，%	25.0	27.0	28.0	30.0～32.0
水中溶胀度，%	90.3	94.4	99.3	95～96
水中收缩率，%	2.0～2.5	1.0～1.5	0～0.8	6.0～7.0
染料吸附，mg/g	0.86		1.12	

(3) 人造丝的后加工　后加工包括加捻、络丝、分级和打包。

表 3 为离心法与连续法生产人造丝的质量指标比较。

2.2.4. 短纤维的成形

粘胶短纤维的成形有化纤湿法成形，其特点为：①由于扩散速度缓慢，所以纺制纤维的直径不应高于 70～120μm，从而决定了喷丝头的孔径要小(40～100μm)；②凝固浴有高的流体阻力，从而限定了纺丝速度，粘胶短纤维的纺丝速度一般为 50～80m/min，为提高产量采用大型组合喷丝头增加孔数，可由 60 余只小喷丝头组合，总孔数达 70000 多孔。并在试验 10 万孔以上的大型组合喷丝头。

(1) 纺丝工艺流程　粘胶经计量泵[14]→烛形滤器→鹅形管→喷丝头[15]，在凝固浴中成型的丝条经导丝钩、分丝棒绕至纺丝盘，再经导丝辊引向机尾，经导丝钩刮去部分酸浴，进入集束机，靠机端两组三辊牵伸机，借塑化槽的高温水及两组辊的速度差，使纤维牵伸，增加强力。塑化槽密封性好，蒸出的 CS_2 进行回收。丝束出塑化浴再经切断、后处理、烘干和打包。

目前各国对粘胶短纤维的生产线都有改进、使纤维的产量、质量有较大提高，产量高达 75t/d，有自控系统，有 CS_2 回收系统，采用防腐性能好的材质等。

(2) 纺丝工艺条件的选择　在纺速 50～80m/min 条件下，控制好凝固浴的组成与温度，保证粘胶细流的良好凝固与纤维素黄酸酯的适度分解。一般凝固浴的组成为：H_2SO_4 90～120g/L，Na_2SO_4 290～310g/L，$ZnSO_4$ 13～15g/L；凝固浴中 H_2SO_4 的落差不得大于 5～7g/L，温度 45～50℃。

(3) 纺丝牵伸的控制　牵伸由 3 部分组成：喷丝头牵伸为－10%～20%；纺丝盘牵伸为 15%～30%；塑化牵伸为 10%～20%。

塑化浴含 H_2SO_4 8～12g/L，以及少量的 Na_2SO_4 和 $ZnSO_4$，浴温 95～98℃。

(4) 纺丝设备　纺丝设备由纺丝机(粘胶基本凝固，纤维适度再生，初生丝条进行牵伸)和塑化牵伸机组成。纺丝机有单面、双面、深浴和浅浴之分。单面、双面纺丝机各有利弊，对丝质影响不大。深浴、浅浴纺丝机对丝质有影响，多采用浅浴成形法。

普通粘胶纤维虽具有好的卫生性能，但一些重要性能(如强度、湿处理时尺寸稳定性、耐碱性等)不能满足纺织工业的要求。通过大量的科研和设计方面的探索建成了工业生产规模的新品种纤维，如波里诺西克(Polynosic)[16]和高湿模量(HWM)纤维，这些纤维在很大程度上能满足纺织工业的要求。

波里诺西克纤维由日本首创，它具有高强度、高湿模量、高聚合度和低伸长。纤维生产特点：黄化时 CS_2 加入量高，粘胶中纤维素和碱的含量都较低，纺前粘胶熟成度很低，纤维素聚合度较高，粘度高；凝固浴中 H_2SO_4 和 Na_2SO_4 含量低，$ZnSO_4$ 很低，且温度低，新成形的丝束在二浴中进行高倍(250%)拉伸，纤维强度达 3.96～4.4cN/dtex，在粘胶中和凝固浴中加入少量甲醛，拉伸 300%，强度达 6.6cN/dtex。拉伸 600%，纤维强度可达 8.8cN/dtex。

高湿模量纤维是在波里诺西克纤维的基础上改进的。表 4 为波里诺西克与高湿模量纤维制造工艺的比较。

表 4　波里诺西克与高湿模量纤维制造工艺的比较

项　目	波里诺西克纤维	高湿模量纤维
粘胶中 α-纤维素，%	4～7	5～8
粘胶中 NaOH 含量，%	2.5～5.5	5～10
碱纤维素的聚合度	600～800	450～600
CS_2 用量，%	45～55	34～38
纺丝胶粘度，s	250～350	70～100
变性剂加入量，%	0～1.0	0.2～5
纺丝速度，m/min	10～30	30～50
纺丝稳定性	不好	好，纤维的疵点很少

近年来，高湿模量纤维的发展在粘胶短纤维中占优势，因纤维的性能接近棉纤维，与合成纤维混纺，既经济、质量又高，且纤维长度和纤度可根据需要调节。因纤维的结构原因，结晶度较低，晶粒小，经碱处理后纤维强度损失大，所以与棉混纺的纱线不能进行丝光化处理。为进行比较列出几种纤维的力学性能(见表 5)。

表 5　几种纤维的力学性能[17]

项　目	普通粘胶纤维	波里诺西克纤维	高湿模量纤维	棉纤维
干态强度 cN/dtex	1.94～3.08	3.08～5.72	3.08～5.28	1.76～5.28
干态延伸度，%	10～30	6～12	8～18	7～12
湿强度 cN/dtex	0.88～1.9	2.38～3.96	2.2～4.04	2.64～5.72
湿延伸度，%	22～35	11～14	15～22	13
干模量 cN/dtex	52.8～79.2	105.6～158.4	70.4～96.8	
湿模量 cN/dtex	2.64～3.52	17.6～61.6	8.8～22	6.16～13.2
勾强，cN/dtex	0.26～0.88	0.62～1.06	0.62～2.64	0.88～1.76
吸湿率，%	11～13	9～11	10～12	7～7.5
保湿率，%	90～115	55～75	60～80	35～45

波里诺西克纤维生产工艺较复杂，CS_2 用量大，粘度高，纺速低，纤维的断裂伸长和钩强较低，脆性大，但其耐碱性在粘纤中最好，而高湿模量纤维的断裂强度虽稍低于波里诺西克纤维，但其脆性较小，勾强和伸度都较高，更适合与合成纤维混纺，以改善织物的吸湿性能。

中国现行粘胶人造丝的质量标准为 GB/T 13758—93，粘胶短纤维的质量标准为 GB/T 14463—93。

3. 铜氨纤维

铜氨纤维早在 1897 年由 Г. Шуп 取得由纤维素的铜氨溶液制纺织纤维的专利，1899 年德国开始生产这种纤维，日产 50kg。1901 年 Э. Тилс 取得在漏斗中使纤维成形方法的专利，从这时期开始生产铜氨纤维。

虽然在人造纤维产品中铜氨纤维占的比重不大，但与粘胶纤维比较，铜氨法可制得同样的，甚至质量更优良的纤维，而且该法的优点是原则上完全消除了毒性。

生产铜氨纤维的一些基本条件决定于制取纤维的经济性，即生产过程中的主要化工料氨，特别是铜的回收程度。国外只有少量生产，因为铜和氨不能完全回收，使纤维成本过高。

铜氨纤维的生产过程基本与粘胶法相同，为湿法纺丝，成形过程是从铜氨溶液中使纤维素进行再生。

铜氨纤维的生产主要分 3 步：制造纺丝液、成形、后处理。生产铜氨纤维的基本原料和化工料是纤维素、铜（硫酸铜）、氨、硫酸和碱。

3.1. 纺丝液的制造

对浆粕的要求：木浆因纤维素的低分子量部分在生产过程不能除去，故不宜使用，棉短绒在使用前需预先进行纯化。

（1）纤维素与铜氨溶液的反应　氢氧化铜与氨反应：

$$Cu(OH)_2+mNH_3 \longrightarrow Cu(NH_3)_m(OH)_2$$

氢氧化铜生成络合物的量与溶液的温度和氨浓度有关。在生产中通常以碱式硫酸铜 $mCuSO_2 \cdot nCu(OH)_2$ 代替 $Cu(OH)_2$。

纤维素纺丝液的制备方法有 3 种。

a. 用碱式硫酸铜制造纺丝液　该法分 3 步，即纤维素与 $Cu(NH_3)_m(OH)_2$ 的分子化合物在浓氨液中膨胀 4～6h；加入 10% NaOH 溶液，加入量应使碱式硫酸铜转变成氢氧化铜，而后纤维素溶解，待续 4～6h，得到含纤维素 12%～18%的粘稠纺丝液；加入适量的水，得到 6%～10%纤维素含量和需要的粘度，共需 12～14h。

b. 用氢氧化铜制纤维素纺丝液　该法分两步，即制造粘稠的浓溶液，含纤维素 16%～20%；用水稀释至含纤维素 7%～8%，共需 6～10h。

c. 为简化工艺一步完成纤维素溶解　该法即同时加碱式硫酸铜、NaOH、NH_3，最后加纤维素，共需 1～2h。

（2）溶解温度　开始溶解要保持 6～10℃，以减少纤维素的氧化裂解，提高纤维素的膨胀和改善溶解过程，终温要根据所需纺丝液粘度和纤维素的聚合度而定。水法纺丝用较粘的纺丝液，终温约 10～15℃；碱法纺丝时，终温 16～20℃。

（3）纺丝液中各组分的比值　纺丝液中含纤维素、铜、氨，要尽可能提高纤维素含量，降低铜含量，铜含量低时纺丝液的稳定性差，便有可能在较柔和条件下成形。溶解用的铜量决定于纤维素的聚合度、反应性能、溶液中氨的浓度和溶解温度。一般纤维素聚合度 800～1000，溶解时加铜（以金属铜计）0.4kg/kg 纤维素，一般纺丝液加氨（以 100% NH_3 计）0.65～0.80kg/kg 纤维素，当氨量增加时，铜可降低，如降低氨量，则纤维素的溶解性降低，溶解过程变慢。

（4）纺丝液中含杂及添加剂　溶液中含铁盐使过滤性和可纺性变坏。溶液中含 Na_2SO_4 对纤维素的膨胀和溶解有影响，其含量应不大于纤维素重量的 0.5%～1.0%。添加剂为还原剂，加入量为溶液重量的 1%～1.5%。

（5）制备纺丝液的设备　设备体积 6000～8000L，内装曲轴和强烈搅拌器，外有夹套通盐水。

（6）纺丝液的纺前准备　基本同于粘胶纤维的生产过程，需经混合、多道过滤和脱泡。

3.2. 铜氨纤维的成形

铜氨纤维为湿法纺丝，有两种成形方法，即水法成形和碱法成形。

3.2.1. 水法成形

纺铜氨纤维的设备是圆锥形漏斗。纺丝液经漏斗上部的计量泵压入喷丝头，粘液细流进入漏斗（纺丝浴），浴中的水与粘液细流一起自上而下流动，浴的流速逐渐加大，凝固的纤维同时在漏斗中随水速加大而加大，从而获得高倍牵伸的纤维，但纤维强度并不高。出漏斗的丝再进入二浴，在此纤维素铜氨络合物进行分解，纤维素再生。二浴 H_2SO_4 浓度 1.5%～2.0%，温度 20～40℃，从漏斗出来的水含氨和铜及二浴中大量的铜都要进行回收。出二浴的铜氨丝用摇纱机或离心罐接受。

另有连续法成形和后处理，连续成形是在漏斗中用酸处理，而后所有工序都是在几对辊筒上进行，洗涤原则上是逆向供水，上浆或上油是在一对盘间进行，下盘浸在所需组成的浴中旋转。上浆后的无捻丝可直接用作经线。丝在烘干辊上进行烘干，为减少成品丝的回缩，将最后辊筒的转速降低，丝得到部分松弛，烘干后的无捻丝绕到筒

管上。

(1) 成形的基本参数

a. 纺速　水出漏斗的速度一般不大于 50m/min，如再提高纺速，可以改变漏斗形状，或在纺丝浴中加电解质，据报道在相应降低单纤支数时，纺速可达100m/min。

b. 温度　温度对成形速度影响较大，温度越高，纤维成形越快，但温度过高耗汽增加，且使纤维牵伸困难。一般进入漏斗的水温 35～40℃。

c. 凝固浴在漏斗中的循环速度　当纺总细度为 111.0～166.6dtex 人造丝时，耗水 0.4～0.5L/min，每个喷丝头，即 700～1000 L/kg 丝。

(2) 凝固浴组成　用脱除空气的软水。为提高纺速，水中可加少量电解质，如 1～2g/L Na_2SO_4，或5～6g/L Na_2CO_3，还经常加入少量多羟化合物，防止在漏斗壁生成氧化铜。

(3) 水法纺短纤维特点　喷丝头孔数多（2400～3000）；进入漏斗的水量大；水温 36～45℃；漏斗长度，纺人造丝用 150mm，纺短纤维需 500～600mm，同时增大漏斗上部直径至 165mm（长丝为 60～70mm），在漏斗中不能完成纺丝，需进入二浴，二浴水温 55～60℃，出二浴的纺丝水含氨 1～1.5g/L，铜 0.25～0.4g/L，需回收铜。出二浴的纤维经链条输送，集成丝束经压辊再经酸浴处理，而后进行后处理。也可切断后处理，纺速35～45m/min，有资料报道可达 80～100m/min。

3.2.2.　碱法成形

碱法纺丝所用设备与粘胶人造丝相同，用离心纺丝机或连续纺丝机。

该法采用二浴法：第一浴用稀碱液将纤维素铜氨化合物沉淀，该过程除物理-化学过程外，并从纺丝液中洗去 NH_3；在二浴用稀硫酸使该化合物分解，因为在一浴中生成的纤维素铜-碱化合物不溶于氨的浓水溶液，进入二浴（温度20℃）后，从纤维素铜 碱化合物分离出水合纤维素纤维。用酸处理可在纺丝离心罐中或在连续纺丝机的辊筒上进行。用过的硫酸中主要含 $CuSO_4$，需进行回收。

(1) 碱法纺丝的主要参数。

a. 纺速　根据纺丝机型号纺速可达60～100m/min，温度为 20℃。

b. 纺丝浴组成　稀碱液含 NaOH 25～45g/L，因纤维在碱液中膨胀，出一浴时带出大量溶液，回收困难，故应尽可能提高纺丝液中纤维素含量。

表 6 为水法与碱法纺丝液的组成。

(2) 后处理　纤维出酸浴后用 5～8g/L 的稀 H_2SO_4 处理，从纤维中除铜、用温水洗涤除去酸、上油、烘干，温度 65～75℃。

表 6　水法与碱法纺丝液的组成

纺丝法	纤维素，%	铜（以金属铜计），%	氨，%	粘度，s
水法				
人造丝	7～8	2.8～3.2	6	400～800
短纤维	10～12	4～5	6～7	500～1000
碱法				
人造丝	6～7	2.2～3	3～4	50～80
短纤维	6～8	2～4	3～4.5	50～80

3.2.3.　铜和氨的回收

正确地组织好生产必须回收制备纺丝液时加入量的 92%～94%的铜，70%以上的氨。回收氨，特别是回收铜的完全度是决定铜氨纤维经济生产的决定因素之一。在水法和碱法成形条件下，根据生产的品种不同，氨和铜的含量各异，故回收的方法也不同。

(1) 铜的回收

a. 离子交换法　该法适用于纺丝水中铜含量仅 0.2～0.3g/L，在纺丝水出漏斗处用离子交换剂过滤。当离子交换剂被铜饱和后，用稀硫酸使交换剂再生，流出的酸性溶液中含铜 30～40g/L，再用 NaOH 从稀硫酸液的 $CuSO_4$ 溶液中沉淀出 $Cu(OH)_2$。

b. 电解法　一般酸性溶液中硫酸铜含量高于 15～20g/L 时可采用。

(2) 氨的回收　氨的挥发性大，全部回收不可能，如回收方案合理，可回收投入量的 70%～80%。从纺丝液中抽真空可除去部分氨；从水法纺的纺丝水和碱法纺的碱浴中回收氨。最有实际意义的是用冷却水从空气混合气中捕集氨。水法纺丝时，从漏斗出来的纺丝水含 50%～70%的氨，可用提高温度的方法将氨蒸出。当水含氨浓度低（0.5～1.0g/L），可用多级真空蒸发器将氨排出，蒸出的氨和水蒸气，经冷凝，再精馏得到 25%的氨液。

3.2.4.　铜氨纤维的性能

铜氨纤维的质量指标基本同于粘胶人造丝，但伸度较低，10%～16%。

水法与碱法纺的铜氨纤维在质量性能方面有些不同。水法纺丝因为有高倍牵伸，可得到单纤为 1.666～1.250dtex 的铜氨人造丝；水法纺的纤维结构均匀，无取向的皮层，具圆形截面，在同样染色条件下该纤维染色深；水法纺丝用纤维素的聚合度高，纺丝液粘度高，故纤维的干强高，湿强损失不大于 50%，而碱法纺丝的湿强与粘胶纤维相同，损失达 60%。

铜氨纤维的使用范围与粘胶纤维相同。

细旦铜氨纤维手感柔软，光泽适宜，所以常用于高级织物原料，纯纺或与羊毛、合成纤维混纺，成功地用于针织、机织工业。

4. 溶剂纺纤维

粘胶纤维生产中的最大缺陷是放出大量的有毒有害物质，特别是CS_2和H_2S气体及含锌酸性废水，随着对生态平衡、环境保护的要求日趋严格，对生产中的三废防治必将投入更多资金，故在发达国家中日益缩减粘胶纤维的生产。继而更加积极地对新溶剂的开发研究，以求在短期内使之工业化，用以取代生产中利用有毒的CS_2。

近年来，出现了采用一些非水纤维素溶剂体系，如二甲基亚砜中加入少量多聚甲醛或N_2O_4，二甲基甲酰胺中加入N_2O_4或NOCl等。用非水溶剂的纤维素浓溶液纺丝正在研究中，但还存在一些待解决的问题。

以下从简举出已用于工业化生产的新溶剂纺丝法。据第32届国际化纤会议对新溶剂纺丝法介绍，该法的关键是所用溶剂。首先由英国的Courtaulds公司开发应用氧化胺溶剂(amine oxide)直接溶解木浆纤维素，干法纺丝，并于二三年前商品化。该法是在80年代初开始研究，1988年建成小试工厂，1990年用Courtaulds公司的技术在美国Mobil市建厂，1992年竣工投产，年产18kt短纤维，其商品名Tencel。采用溶剂纺纤维技术工艺，污水少，无公害，所得纤维性能如表7所示。

表7 Tencel和其他纤维性能的比较[18]

项 目	Tencel	普通粘胶纤维	莫代尔	埃及棉	聚酯纤维
纤度，dtex	1.7	1.7	1.7		1.7
干强，cN/dtex	4.0～4.2	2.2～2.6	3.4～3.6	2.4～2.6	5.5～6.0
湿强，cN/dtex	3.4～3.8	1.0～1.5	1.9～2.1	3.0～3.4	5.4～5.8
干伸度，%	13～15	20～25	13～15	7～9	25～30
湿伸度，%	16～18	25～30	13～15	12～14	25～30
回潮率，%	115	13	8	8	0.5
吸湿率，%	65	90	50	50	3

纱线的沸水收缩率：Tencel为0.44%，粘胶纤维6.5%。

从性能上看Tencel优于粘胶纤维，强度接近聚酯纤维，湿模量高于聚酯纤维，吸湿能力比棉花高。

能直接溶解纤维素的氧化胺系列的溶剂有多种，其中主要的有：

(1) *N*-甲基吗啉-*N*-氧化物，简称NMMO，已工业化；

(2) *N*,*N*′-二甲基乙醇胺-*N*-氧化物，简称DMAO；

(3) *N*,*N*′-二甲基环己胺-*N*-氧化物，简称DMCAO。

用NMMO新溶剂的基本方法是：用木浆纤维素，先经撕裂，重量约为溶剂的十分之一，溶于浓度为60%氧化胺水溶液，加热，溶解时抽取水分至一定含量时，纤维素溶解成为透明、粘性的可纺溶液。溶液中纤维素含量约为8%，过滤后干法纺丝，纤维在空气中凝固，立即浸入含有23%溶剂的水浴中，渗出溶剂并洗涤、上油、干燥、卷绕成筒为长丝、或切断成短纤维。

溶解纤维素的方法也有用无水NMMO作溶剂，先在室温下将无水NMMO与木浆粕混合均匀，放入装有搅拌器的反应器内，后加入适量水，一般在15%～20%水的NMMO溶液内溶解，加热到130℃，并不断搅拌而制成纤维素溶液，其浓度可达30%，使用过的水溶液浓缩，回收溶剂，再循环使用。

与粘胶纤维生产过程相比，氧化胺用量为CS_2用量的数十倍，但回收率可达99%以上，且纺速为粘胶法的数倍。最近据荷兰AKZO公司介绍，现在荷兰采用NMMO新溶剂生产纤维素长丝，纺速可达500m/min，现已完成中试[18]。

估计新溶剂法与粘胶法生产成本增加不多，但纤维性能、质量却有很大不同，因为这一工艺是浆粕被溶剂溶解，未发生化学反应，没改变纤维素分子的化学结构，而只是物理变化生成的再生纤维素纤维。新溶剂法所得纤维具圆形截面，光滑的表面结构，具较高的聚合度，所以纤维强度高，尤其湿强比棉花还高，主要原因是新溶剂法所得纤维的结晶结构所致。一般强度为粘胶纤维的二倍，且干湿强不变，有良好的吸湿性，伸长率低，但用途尚需开发，目前致力于高级服用细布(穿着舒适，宜做内衣)、强力工业细布、高强力及具有吸湿特性的纺织品及非织造布。

Tencel纤维自销售以来形势看好，Courtaulds公司决定在美国Mobil建第二个工厂，年产能力25kt短纤，纤度1.1dtex，将向美国、日本、欧洲销售，该公司拟到21世纪使Tencel的总生产能力达150kt。

另据参考文献[19]介绍[台湾专利47494(1991.5)]用NMMO与尼龙解聚回收的己内酰胺单体混合制成新溶剂，对木浆纤维素有膨润功能，NMMO与回收己内酰胺单体以1∶1混合，溶剂浓度63%～67%，能使溶解速度加快，溶液动态粘度降低，对纺丝有益，纤维手感也比单用NMMO时为佳，这项专利将使氧化胺法溶剂纺纤维的成本降低，提高经济效益。

5. 三废治理与环境保护

粘胶纤维生产中的三废(废水、废气、废渣)直接或间接地影响生态平衡，污染环境。CS_2属剧毒、易燃易爆化学品，能使神经和心血管致疾。如不及早地、合理地解决，必将对粘胶纤维的生产和发展起到抑制作用。

解决三废的根本途径是改革生产工艺，消除污染源，目前现有的粘胶纤维厂尚不能从根本上解决污染问题，只有从治理上弥补，强化密闭和回收系统，进行综合利用。

粘胶纤维生产的主要污染源有：

(1) 废气　来自黄化时加入的 CS_2，在纤维素黄原酸钠及副产物分解时在纺丝浴、塑化浴、后处理及烘干工序分离出的 CS_2、H_2S、SO_2、COS、CO_2、CO 及硫黄气体等。

(2) 废水　有碱性废水、酸性废水和中性废水。从碱站、过滤间和纺丝间更换烛形滤器、喷丝头时流入水中的粘胶、洗涤水以及后处理的脱硫水（含 NaOH、低聚合度的纤维素和硫化物等），BOD、COD 都较高。从纺丝、酸站及后处理排出的废水（含 H_2SO_4、$ZnSO_4$、Na_2SO_4、助剂、表面活性剂等）。从纺丝工段的蒸发器、结晶器、冷凝器、连续脱泡排出的中性水，此水为洁净水，不需处理。另有后处理用的油剂污水。

(3) 废渣　废渣有污泥和废纤维素。

当今治理三废成功的方法很多，但投资太大，据介绍，用于粘胶纤维厂的环保费用为建厂总投资的 1/3 左右。

5.1. 废气治理

黄化时消耗 CS_2 290～400kg/t 纤维，大部分 CS_2（65%～67%）生成纤维素黄原酸钠（其中 45%～50% CS_2 是在塑化浴和牵伸辊处分解出，在纺丝时放出的 CS_2 部分被凝固浴吸收，部分散发于空气中），约 27%～32% CS_2 生成副产物，约 1.5%～3.0% CS_2 在黄化排风和粘胶过滤、脱泡时损失。

生产普通粘胶纤维在粘胶熟成时约有 CS_2 总量的 16.5%转变成 H_2S，纺丝时有 40% H_2S 排放在密闭的空间，49%随凝固浴携出，4.8%随丝束带入塑化浴，其余排入下水道，氧化成硫黄，散发到工作间。

CS_2 回收方法主要有：①冷凝法，适用于气体中 CS_2 含量 2500～3000g/m³；②液体吸收法，适用于气体中 CS_2 含量 300g/m³；③固体吸附法，适用于气体中 CS_2 含量 3g/m³ 以上的稀混合气体。可因地制宜选用，无论采用哪种回收方法，都需将废气在回收前先进行净化，特别是 H_2S 易使活性炭中毒。

(1) 分离 H_2S 和 CS_2 的几种途径。

a. 用 NaOH 或 Na_2S 水溶液吸收含 H_2S 的气体，反应生成 NaHS，而后将 H_2SO_4 和 SO_2 同时吸入到含 H_2S 废气的水溶液中分离出硫。分离出硫黄后的废水仍含有 Na_2S 和过量的 H_2SO_4，应中和后排放。此法使 H_2S 的分离效果达 90%以上，该法的优点是在净化 H_2S 的同时，也净化了废气的污染源 Na_2S 水溶液和热电厂含 SO_2 的废烟。

b. 从含 H_2S 和 SO_2 的混合气体中回收硫黄，将混合气体通入反应器与催化剂接触，催化剂由氧化钴和氧化钼组成，借助催化剂的作用，H_2S 和 SO_2 反应生成硫。

c. 铁-碱分离回收法。将含 H_2S 的废气与 Na_2CO_3 的喷淋液雾接触，回收硫黄。液雾中含氢氧化铁作为催化剂，吸收 H_2S，H_2S 被通入洗涤液中的空气所氧化，催化剂再生时，生成元素硫。该法现多改用［苯］醌作为氧化催化剂，使 NaHS 氧化为元素硫。

d. 改良 ADA 法回收硫黄。从纺丝废气中净化 H_2S，回收硫黄的原理是脱硫液中的 Na_2CO_3 在催化剂偏钒酸钠和蒽醌二磺酸钠的作用下，对废气中 H_2S 的选择性吸收，NaHS 再转化为元素硫。

e. 以多价金属及螯合物配成均一水溶液，作为催化剂，吸收 H_2S 并氧化为硫黄。本法能高效除去 H_2S，催化剂使用寿命长，处理成本低。

(2) CS_2 的回收

a. 冷凝法　粘胶纤维生产中 CS_2 大部保留在丝束中，当丝束进入塑化浴中，经过高温，蒸发出 CS_2，经冷凝器冷凝，液态 CS_2 送贮槽，回用于生产。

b. 活性炭吸附法　将含 CS_2 的空气自下而上通过活性炭固定床，CS_2 被活性炭吸附，经过一定时间自上而下通入蒸汽，使 CS_2 从活性炭中解吸出来，再经冷凝回收 CS_2。活性炭烘干后循环使用。该法已实现全自动化。联邦德国鲁奇的 CS_2 回收装置及技术已在日本、奥地利等国使用。回收 CS_2 为投入量的 66%以上，含硫气体的 91%～93%转化为纯度为 99%的硫酸。

也有采用流化床的，使活性炭与废气流逆流接触，吸收 CS_2。有的大型流化床已实现全连续化。表 8 为一些国家对 CS_2 和 H_2S 在车间的极限允许浓度。

表 8　一些国家对 CS_2 和 H_2S 在车间的极限允许浓度[20]，mg/m³

有害物质	前苏联①	中　国	美　国	日　本
CS_2	1～5	10	15	60
H_2S	10	10	15	15

① 原标准 CS_2 为 10mg/m³，后改为 1～5mg/m³[21]。

5.2. 废水治理

粘胶纤维生产中排放的污水中含锌的酸性废水约为 70～120m³/t 纤维，碱性废水 30～50m³/t 纤维，特别是滤材的洗涤水内含大量的 NaOH，纤维素、CS_2 和 H_2S 也进入废水。其废水组成见表 9。中国对工业废水的排放标准见表 10。

粘胶纤维废水治理比较复杂，且投资大。一般分一级处理和二级处理，一级处理即将混合废水经调节池，使生产随时排出的废水均化后，通过过滤器，除去机械杂质，再进入中和池（加石灰，将混合后的废水中和），控制 pH＝9～10，可有效地使锌盐转化为氢氧化锌沉淀，经除砂池、沉淀池，除去氢氧化锌沉淀和部分纤维素等，再经曝气池，通入压缩空气，使 CS_2 和 H_2S 进一步脱除，而后排放。实际上一级处理很难达到工业废水排放标准。二级处理，即废水经中和、曝气、澄清、过滤（物理化学处理），再经生化处理后排放。

表9　废水组成[22]，mg/L

物质名称	原始碱性废水	原始酸性废水	物理化学净化后	过滤后	生化处理后	极取允许浓度	
						生活用水	渔　业
NaOH	800～1200						
H_2S	20～60	10～20	1～5	0.5～2		不允许有	
CS_2	60～150	30～110	5～15	2～5		1.0	1.0
纤维素	200～1000	20～50	100～250	50～150			
表面活性剂和变性剂	5～50	30～80	20～80	15～70	5～10	0.1～5	0.1～5
H_2SO_4		300～1500					
Zn^{2+}		120～400	5～10	0.5～2.0	0.1～0.5	1.0	0.01
Na_2SO_4	10～30	1000～2000	1000～2000	1000～2000	1000～2000	500	Na^+：120；SO_4^{2-}：100
悬浮物	100～200	100～150	200～300	50～70	20～30	增加不大于	0.25
NaCl	10～40	20～50	15～50	15～50	15～50	350	Na^+：120；Cl^-：300
pH值	12～14	1～2	6.5～7.5	6.5～7.5	6.5～7.5	6.5～8.5	6.5～8.5
化学耗氧量	1500～2000	300～500	200～300	50～100	10～15		0.25
生物耗氧量	940～1300	190～310	130～190	30～60	6～9	3.0	3

表10　中国对工业废水的排放标准[23]，mg/L

有害物质或项目名称	pH值	生物耗氧量（5d，20℃）	化学耗氧量（重铬酸钾法）	硫化物	锌及其化合物
极限允许排放浓度	6～9	60	100	1	5

生化处理的种类较多，有氧化塘法、活性污泥法、生物转盘法和接触氧化法等，可根据废水水质和环境条件因地制宜选用。

废水中最有害的组分是锌，而锌又是比较缺乏的，所以处理含锌废水时应尽量回收锌，现主要的方法有：试剂法（沉淀法）、离子交换法和萃取法。

（1）试剂法　用试剂处理含锌废水，使锌离子与其作用生成沉淀而回收。常用的试剂有 $Ca(OH)_2$ 和 Na_2CO_3。用5%～10%的石灰乳，在pH≒10时废水中剩余的锌浓度不大于0.18mg/L，该法是最经济的，但从沉淀中回收锌较困难，因污泥中含大量硫酸钙。生产高强度和高模量纤维时，锌含量高，最好是用 Na_2CO_3 生成难溶的 $Zn_3(OH)_4CO_3$。用 Na_2CO_3 和NaOH处理含锌废水虽比用石灰乳贵些，但回收的锌含杂质少，可直接或经补充处理后回用于生产。德国恩卡公司采用二次沉淀的方法，先用石灰中和，后将溶液澄清，使所有不溶物沉淀，再用苛性钠对这种比较纯的溶液将锌沉淀，再经洗涤、脱水、酸溶解，得到高纯度的 $ZnSO_4$，据介绍废水中锌的回收率可达95%。中国不少企业采用二次沉淀法。

硫化锌沉淀法即利用废水中的 Zn^{2+} 与 S^{2-} 生成ZnS沉淀，而后回收锌。

（2）离子交换法　通常用强酸性磺酸型阳离子交换床，交换前需根据所用树脂的种类和类型调节pH值，交换后可用硫酸钠溶液再生。

交换：2（树脂$-SO_3Na$）$+ZnSO_4 \rightarrow$〔树脂$-SO_3)_2Zn+Na_2SO_4$

再生：（树脂$-SO_3)_2Zn+Na_2SO_4 \rightarrow 2$（树脂$-SO_3Na$）$+ZnSO_4$

采用羧酸型弱酸性阳离子交换树脂也可以钠型使用，用硫酸再生，析出 $ZnSO_4$，后以NaOH转化为钠型。

中国粘胶纤维厂对两种类型的树脂都有使用，效果较好。国外报道，用阴离子交换法，效果存在问题，钙凝集在树脂上，有机物使树脂床堵塞等。

（3）溶剂萃取法　用该法净化污水中的锌是最有前途的方法之一。锌的提取度与萃取次数有关，萃取两次提取度可达98.5%，4次达99.5%，萃取的有效性与待净化水的pH值有关。从煤油的萃取液中反萃取锌可用凝固浴或15%的硫酸，可反萃取锌约85%～90%。

5.3.　废渣治理

废渣主要为纤维素废料和化学污泥。

酸、碱性废水中都含有纤维素和半纤维素。半纤维素来自透析、压榨碱液、过滤沉淀后的废水和冲洗滤机、设备的碱性废水。半纤维素随凝固浴和塑化浴的流失以及后处理液进入酸性废水中。纤维素进入废水中使BOD、COD提高。净化纤维素的方法有沉淀法和氧化法，沉淀法用的广泛，用酸性废水中和碱性废水，使磺酸酯分解、沉淀，沉淀物中除纤维素外还有Ca、Mg、SiO_2、Al_2O_3、

Fe_2O_3、H_2S、CS_2 等。进一步降低 COD 需用生化氧化法。

目前国外有将回收的纤维素除去柔软剂及其他添加剂等重新回用于生产的尝试。

根据所用的净化工艺可生成 3 种沉淀（废渣）：含纤维素的、含碳酸的和含石灰的废渣。在废渣中含大量锌，石灰渣中含 5%～20%，碳酸渣中达 40%～50%，而在天然矿石中锌含量约 3%，所以应回收。

纤维素废渣多作为燃料或建材添料。碳酸渣经加工后回收锌[24]。石灰渣可用不同方法回收锌，有湿法冶金法、回转窑法、浸析法并随之用离子交换树脂和电解法净化，其中用回转窑法可从石灰渣中回收 95%锌，纯度高，可回用于粘胶纤维生产。

6. 能　耗

在粘胶纤维的生产工艺过程以及辅助车间（水站、废水净化和空调等）都需要大量的水、电、压缩空气和氮。能源的消耗决定于所生产纤维的品种、工艺过程的特性以及所用设备、原料、化工料的质量和回收程度，污水净化和通风、排气的要求，实现水循环回用程度以及生产技术。以下就国外粘胶短纤维一般水平为例：

（1）水　制备粘胶需软水或脱盐水，配制凝固浴用脱盐水，制备 1t 纤维，粘胶耗水 8～10m^3，后处理用软水 15～20m^3，少量用于配制后处理液，洗过滤材料，清洗喷丝头组件和外精密件等。

（2）热能　是以 0.4～0.6MPa 的蒸汽或过热水，温度为 150～170℃的形式使用，真空喷射器用 1.5～2.2MPa 的蒸汽，为了与其他种类能源比较，热能以标准燃料的吨数表示（1t 标准燃料相当于 24.6GJ）。生产 1t 纤维总能耗（包括工艺生产、采暖、空调间、调湿间等）为 4.4～4.7t 标准燃料。生产高模量纤维需 5.8～6.0t 标准燃料。

（3）电能　主要用于工艺设备传动、泵、通风机、压缩机和照明等。生产 1t 纤维消耗总电量为 2200～2500kW·h，其中工艺需耗 1400～1500kW·h/t，生产高模量纤维需 4000～4500kW·h/t。

（4）冷耗　主要用于纤维素黄酸酯的溶解，空调用冷水 t=4～6℃和盐水 t=－4～－6℃。生产 1t 纤维用 2.1～2.5GJ，或 0.09～0.1t 标准燃料，生产高湿模量纤维用 3.8～4.2GJ/t。

（5）压缩空气　总耗量为 600～800m^3/t 纤维（标准状态）。

（6）氮　压力为 0.4～0.6MPa，消耗 150～180m^3/t（标准状态）。

7. 经济概况

再生纤维素纤维是化学纤维中的起步产品，从 1905 年实现工业化以来，不断迅速扩产。表 11 为世界历年粘胶纤维的产量，表 12 为中国粘胶纤维的产量。

表 11　世界历年粘胶纤维的产量，kt

年　份	人造丝	短纤维	合　计
1920	15		15
1930	189	4	193
1940	439	585	1024
1950	664	677	1341
1960	937	1431	2368
1965	1042	1923	2965
1970	991	2018	3009
1973	964	2279	3243
1974	943	2216	3159
1975	821	1815	2636
1976	879	2015	2894
1977	863	2103	2966
1978	843	2143	2986
1979	838	2191	3029
1980	828	2077	2905
1981	806	2098	2904
1982	764	1922	2686
1983	667	1988	2655
1984	675	2061	2736
1985	690	2007	2697
1986	682	1935	2617
1987	678	1914	2592
1988	692	1937	2629
1989		1952	
1990	621	1873	2494
1991	573	1683	2256
1992	475	1598	2073
1993	737	1523	2260

注：1993 年的产量中包括醋酸纤维和铜氨纤维。

表 12　中国粘胶纤维的产量，kt

年　份	人造丝	粘胶短纤维		合　计
		人造棉	人造毛	
1960	3.2		7.2	10.4
1965	12.1	12.6	20.2	44.9
1970	14.3	21.8	28.6	64.7
1972	17.9	50.6	18.5	87.0
1973	17.6	59.3	15.3	92.2
1974	14.8	48.9	21.6	85.3
1975	16.6	54.4	18.1	89.1
1976	9.8	41.4	16.5	67.7
1977	14.7	46.6	22.8	84.1
1978	22.5	64.1	28.6	115.2
1979	24.3	62.9	25.5	112.7
1980	27.7	85.1	23.5	136.2
1981	23.8	98.0	20.8	142.6

续表

年　份	人造丝	粘胶短纤维		合　计
		人造棉	人造毛	
1982	25.3	87.9	28.4	141.6
1983	28.4	79.8	30.6	138.7
1984	30.5	91.7	36.9	159.1
1985	35.3	106.8	35.1	177.3
1986	38.3	95.3	53.0	186.6
1987	41.7	83.2	68.1	193.0
1988	47.9	80.5	48.1	176.6
1989	47.9	104.6	43.5	196.0
1990	48.7	124.8	42.8	216.4
1991	54.5	136.4	49.3	240.1
1992				
1993	64	182		276.0

粘胶纤维在60年代以前只是完善工艺，提高纤维性能，60年代后开始研制高性能人造丝和短纤维。70年代高性能纤维有所改善，性能接近或超过棉花，使纤维具备高吸湿、高卷曲、阻燃性等。

60年代以后随着石油化工技术的迅速发展，为合成纤维提供了廉价的原料，合成纤维出现并急速增加，总产量超过粘胶纤维，使粘胶纤维在化学纤维总量中所占比重逐年下降，到1987年世界粘胶纤维的生产能力为3677.7kt，其中长丝为1228.2kt，短纤维2449.5kt。从粘胶纤维产量看前苏联占第一位，产量662kt，日本占第二位349kt，美国250kt，中国200kt。粘胶纤维受到了合成纤维的影响，但国内外市场对粘胶纤维仍有一定的需求量，在中国使用粘胶纤维生产纺织品，用于衣着、装饰等方面，需求速度上升。同时粘胶纤维新品种的不断出现，使之占有一定的地位，从纤维质量和特殊性能方面则为合成纤维所不能取代。粘胶纤维具有高湿模量、低碱溶性，其织物具有棉的覆盖性能和手感，继而又出现了多叶形纤维Avril Ⅱ，高湿模量高卷曲纤维Prima，中空纤维Viloft，其特点是轻、覆盖性好，吸湿性比普通粘胶纤维高50%，还有阻燃纤维、石墨粘胶纤维和离子交换纤维等。此外奥地利伦精化学纤维公司开发出3种新型粘胶纤维，Viscorbon吸附纤维、Viscostat导电纤维和Viscoray医用纤维，大大扩宽了纤维的使用领域。

粘胶纤维之所以发展缓慢在与合成纤维竞争中存在着致命的弱点，其工艺路线长、公用工程消耗大、采用湿法纺丝以及三废污染严重等。所以当前粘胶纤维生产中刻不容缓急待解决的问题是研究生产粘胶纤维的新途径，即研究开发新溶剂直接纺丝法，使制得的纤维无论在强力、吸水性、湿模量等均优于粘胶法生产的再生纤维素纤维，且具溶剂易回收、纺速高、工艺路线短等特点。

中国发展粘胶纤维是50年代末开始的，60年代有较大的发展，其后还建成若干新厂，至今为纺织工业提供长丝、短纤维纺织原料，并为其他部门提供具特殊性能的粘胶纤维。

当今世界上再生纤维素纤维的生产主要是依靠粘胶法。铜氨法由于铜的价格高，还有相关的水污染等问题，虽然国外对这一生产方法仍有重新进行检查与研究的报道，但作为生产品种的产量已微不足道了。

参考文献

[1] Ряузов, А. Н. 等著，方柏容、钱宝钧等译，《人造纤维工艺学》，11～14页，化学工业出版社，北京，1959年。

[2] 库尔特·果采，诸祥坤、胡永梅等译，《粘胶纤维》，第2版，11～14页，中国财政经济出版社，北京，1963年。

[3] Welch, I. H., *Am. Text. Rep. Bull. Edn.*, AT8, (49) 1978.

[4] US 3632468 (1972); US 3793136 (1974), Daul, G. C., Barch, F. B. (Rayonier, Inc.).

[5] US 3720743 (1973), Muller, T. E., Stevens, H. D. (ITT Corp.).

[6] Ward, J. S., Hill, R., *text. Iust. Ind.*, **7**, (5274) 1969.

[7] US 3671542 (1972), Kwolek, S. (E. I. Du Pont de Nemours & Co., Inc.).

[8] Chanzy, H., Peguy, A., *J. Polym. Sci.*, **18**, 1137 (1980); Repr. 5th International Dissolving Pulys Conference, Vienna, Austria, 1980.

[9] Зернов, Н. Н., Хим. Волокна, (4), (66～67)1959.

[10] 黄家玉等编，《人造纤维工厂装备》，290页，青岛海洋大学出版社，青岛，1993年。

[11] 中国化纤总公司化纤信息中心主编，中国化纤信息，(3)，14 (1994)。

[12] 同[10]，288页。

[13] Серков, А. Т. 著，王庆瑞、陈雪英等译，《粘胶纤维》，335页，纺织工业出版社，北京，1985年。

[14] 同[10]，230页。

[15] 同[10]，212页。

[16] Серков, А. Т., "Проидзвсдство ВискозныхШтаиелных Волокон", стр, 125, изд. Химия, Москва, 1986.

[17] 杨之礼等编，《纤维素与粘胶纤维》，下册，202页，纺织工业出版社，北京，1981年。

[18] 中国化纤总公司化纤信息中心主编，中国化纤信息，(1)，5(1994)。

[19] 中国化纤总公司化纤信息中心主编，中国化纤信息，(9)，7(1993)。

[20] 同[17]，285页。

[21] 同[16]，стр. 205.

[22] 同[16]，стр. 224

[23] 同[17]，274页

[24] Шимко, И. Г. идр., Хим. Волокна, (1), 48～50(1984).

zaosheng

噪 声 Noise

任文堂 北京市劳动保护科学研究所

1. **噪声的描述和基本量** …… 349
1.1. 噪声和噪声源 …… 349
1.2. 声压级、声功率级、声强级 …… 350
1.3. 频谱和指向特性 …… 352
2. **噪声的评价和标准** …… 353
2.1. 人的听觉特性和听力损伤 …… 353
2.2. 噪声评价 …… 354
2.2.1. 响度级和响度 …… 354
2.2.2. A声级 …… 356
2.2.3. 等效连续声级和统计声级 …… 356
2.3. 噪声标准 …… 357
2.3.1. 健康保护和听力保护标准 …… 357
2.3.2. 环境噪声标准 …… 357
3. **噪声测量** …… 358
3.1. 测量仪器 …… 358
3.1.1. 声级计 …… 358
3.1.2. 滤波器和频谱分析仪 …… 358
3.2. 测量方法 …… 359
3.2.1. 测量规范 …… 359
3.2.2. 工业企业噪声测量 …… 359
3.2.3. 环境噪声测量 …… 360
3.2.4. 机器噪声测量 …… 360
4. **噪声控制技术** …… 361
4.1. 基本方法 …… 361
4.2. 吸声 …… 362
4.2.1. 吸声材料和吸声结构 …… 362
4.2.2. 吸声降噪 …… 364
4.3. 消声器 …… 364
4.3.1. 阻性消声器 …… 365
4.3.2. 抗性消声器 …… 365
4.4. 隔声 …… 366
4.4.1. 传递损失(隔声量) …… 366
4.4.2. 隔声罩 …… 367
4.4.3. 声屏障 …… 368
4.5. 减振和阻尼 …… 368
4.5.1. 振动和噪声 …… 368
4.5.2. 隔振 …… 369
4.5.3. 减振器 …… 370
4.5.4. 阻尼 …… 370
5. **化工企业噪声源及其控制** …… 371
5.1. 风机噪声 …… 371
5.2. 空压机噪声 …… 371
5.3. 电机噪声 …… 371
5.4. 泵和阀门噪声 …… 372
5.5. 齿轮噪声 …… 372
5.6. 压力气体排放噪声 …… 372
基本参考文献 …… 372

1. 噪声的描述和基本量

1.1. 噪声和噪声源

人们生活在充满了声音的世界中，人们依靠声音进行语言交流，开展各种娱乐活动；有时还通过声音，分析和辨别各种机械设备的噪声，以便查找和判断各种机械设备的运动状况和故障。在日常生活和工作中，人们往往也接触到很多影响正常工作、学习、休息和身体健康的噪声。噪声是泛指人们不需要的，希望采取一定措施控制的声音的总称。如果在示波器上观察噪声的波形，往往是紊乱断续的或在统计上是随机的声振荡波形，并不像纯音和乐音的波形简谐而有规律。

随着城市工业、交通运输、建筑施工等行业的发展，噪声已成为现代城市中一个严重的环境污染问题。从产生噪声污染的声源来分，噪声源可以分为工业噪声、交通

噪声、建筑施工噪声和生活噪声。

工业噪声主要指由工业企业内部各种设备产生的噪声，它所影响的范围主要是车间、工厂及其附近区域环境。影响面虽然是局部的，但噪声声级较高，危害也较严重。工业企业内部的主要声源包括：各种风机、空压机、发电机、锻压冲压设备、木工机械、内燃机发电设备、电动机、汽轮机、燃烧炉、高压气流管道和阀门、球磨机、振动设备等。

表1为工业企业中一些典型噪声源的声功率级的范围。

表1 典型工业噪声源声功率级

噪声源	声功率级 dB(A)	噪声源	声功率级 dB(A)
鼓风机	108～130	木工刨锯	105～115
空压机	103～110	木工圆盘锯	115～123
柴油机(大型)	110～120	振动送料机	105～115
柴油机(中小型)	105～115	磨矿机	110～115
汽油机(大型)	110～120	喷油泵	112～117
汽油机(中小型)	100～110	惯性筛	112～118
凿岩机	120～125	炼钢电炉	114～119
主扇风机	110～117	炼钢平炉	105～115
粉碎机	106～120	气泵	102～106
振动筛	108～113	循环泵	105～109
球磨机	115～125	造型机	110～115
中小型电机	70～110	中小型机床	80～100
大型电机	90～120	大型机床	100～110

各种机动车辆(包括载重汽车、客车、摩托车和拖拉机等)、内河船舶、铁路车辆和飞机等产生的噪声均属交通噪声。

机动车辆噪声是交通运输噪声中最主要的声源。机动车辆噪声主要包括：发动机噪声、排气噪声、进气噪声、传动机构噪声、车体振动噪声和高速行驶时产生的轮胎噪声等。有时喇叭噪声和制动噪声也是一种主要噪声源。

城市建设中(包括房屋、道路、桥梁等施工)越来越多地采用机械化施工设备，提高了建设速度，同时也产生了噪声，干扰了环境。特别是在市区的建筑施工，受噪声影响的人数更多，这是个不容忽视的问题。建筑施工噪声级一般为80～100dB。主要噪声源包括：推土机、打桩机、混凝土搅拌机、空压机、振捣棒、卷扬机、风动工具以及一些运输工具等。

在日常生活中，各种设备和一些社会活动，都可以产生使人厌烦的声音。这些设备的噪声虽然声级不高，但由于这些设备大多和人们日常生活有密切联系，它的噪声控制问题也日益引起人们的注意。生活噪声的主要噪声源包括：空调机、风扇、洗衣机、流体管道、电冰箱、除尘器、剪草机等。

如果按照噪声产生的机理来分，又可以把噪声分为空气动力噪声、机械噪声、电磁噪声和燃烧噪声。

空气动力噪声是由高压气体或高速气体喷射与周围空气介质作用，或气体流动过程中的涡流以及固体介质周期性作用于气体介质而产生的噪声。空气动力噪声的特征和它的压力、流速等因素有关。内燃机、鼓风机、空压机、燃气轮机的进排气噪声以及高压气体排放产生的噪声，都是典型的空气动力噪声。

机械噪声是由固体振动产生的。任何固体在摩擦力、撞击力和非平衡力作用下，都要产生振动而向周围辐射噪声。机械噪声的特征和受激发振动物体的大小、形状、边界条件以及激发力的特性有关。齿轮、轴承、织布机、风铲、球磨机等设备产生的噪声都是典型的机械噪声。

电磁噪声是由磁场的交替变化而引起某些机械部件或空间容积振动产生的。它的主要特征取决于交变磁场特性、被激发振动部件和空间的大小形状等。电动机、发电机、变压器、镇流器噪声是典型的电磁噪声。

燃烧噪声是可燃物在燃烧过程中，使周围空气的密度、压力、温度发生变化，从而形成湍流和振动所产生的。燃烧噪声的特征取决于燃烧形式、燃烧速度以及燃烧室的形状等因素。内燃机汽缸内噪声和燃烧炉噪声是典型的燃烧噪声。

1.2. 声压级、声功率级、声强级

声压是一个时正时负随时间变化的量。在噪声控制中一般也不采用瞬时声压 $p(t)$ 和峰值声压 p_m，而采用均方根声压 p_{rms}。均方根声压定义为：

$$p_{rms}=\sqrt{\frac{1}{T}\int_0^T p(t)^2\mathrm{d}t} \tag{1}$$

均方根声压和峰值声压的关系为：

$$p_{rms}=\frac{p_m}{\sqrt{2}} \tag{2}$$

人刚刚可听到的1000Hz的声压为 2×10^{-5}Pa，它称为可听声阈。大型喷气发动机附近的噪声的声压可达到200Pa，人耳有痛感，称为可痛阈声压。为了计算和度量方便，在声学中采用级的单位来描述声压，这个级称为声压级。在声学上经常采用级来表征的量还有声功率级和声强级。

声压级定义为：

$$L_p=20\lg\frac{p}{p_0} \tag{3}$$

式中 p_0 ——基准声压，$p_0=2\times10^{-5}$Pa；

p ——相应声压级为 L_p 的声压，Pa。

声压级表征了声场中某一点的声学性质，现代声学

测量仪器大多可以直接测量声压级。表2为一些典型噪声的声压和声压级。

表2　声压和声压级

声压,Pa	声压级,dB	噪声环境
200	140	喷气式飞机附近
20	120	大柴油机附近
2	100	风铲操作者人耳处
2×10^{-1}	80	机加工车间
2×10^{-2}	60	普通交谈
2×10^{-3}	40	安静的图书馆
2×10^{-4}	20	郊区静夜
2×10^{-5}	6	听阈

描述声源特性通常采用声功率。声功率即为声源在单位时间内所发射出的总声能，单位是W（瓦特）。在声波传播过程中，波阵面上单位面积通过的声功率为声强，单位为W/m^2。在自由声场中传播平面波和球面波时，传播方向的声强是：

$$I=\frac{p^2}{\rho_0 c} \tag{4}$$

式中　p——声压，Pa；

ρ_0——介质密度，kg/m^3；

c——声速，m/s。

声功率W和声强I按其定义有如下关系：

$$W=\int_S I\mathrm{d}S \tag{5}$$

式中　S——声强通过的面积。

对于平面波可得：

$$W=IS$$

对于球面波：

$$W=4\pi r^2 I$$

式中　r——球面波波阵面的半径。

声功率级定义为：

$$L_W=10\lg\frac{W}{W_0} \tag{6}$$

式中　W——相应于声功率级L_W的声功率，W；

W_0——基准声功率，$W_0=10^{-12}W$。

声强级定义为：

$$L_I=10\lg\frac{I}{I_0} \tag{7}$$

式中　I——相应于声强级L_I的声强，W/m^2；

I_0——基准声强，$I_0=10^{-12}W/m^2$。

声功率级表征了声源辐射的声功率特性，因此被广泛应用于机器噪声的测量和评价。表3为一些典型声源的声功率和声功率级。

表3　声功率和声功率级

声功率,W	声功率级,dB	声源
10^6	180	火箭发动机
10^4	160	涡轮航空发动机
10^2	140	螺旋桨飞机飞行
10^0	120	100kW柴油机
10^{-2}	100	0.75W汽油机
10^{-4}	80	讲演
10^{-6}	60	小型空调机
10^{-8}	40	耳语
10^{-10}	20	空调供气口
10^{-12}	0	

在噪声控制中，需要经常对声压级、声功率级等进行和、差与平均的计算。

如果需叠加的各声压级分别是L_{p_1}，L_{p_2}，L_{p_3}，…，L_{p_n}。根据声功率叠加和声强叠加公式可得总的合成声级L_p为：

$$L_p=10\lg\left(\sum_{i=1}^{n}10^{0.1L_{p_i}}\right) \tag{8}$$

同理可得到声功率级的求和公式为：

$$L_W=10\lg\left(\sum_{i=1}^{n}10^{0.1L_{W_i}}\right) \tag{9}$$

式中　L_W——总声功率级，dB；

L_{W_i}——第i个声源的声功率级，dB。

声级合成主要应用于求某声源在某测点的总声压级，各声源产生的总声功率级等。

利用各频带的声压级或声功率级，求出总的声级或总的声功率级。

如果已知两个声源的总声级为L，一个声源的声级为L_1，希望知道另一个声源的声级L_2是多少。这就是级的求差问题。利用下式可得：

$$L_2=L+10\lg[1-10^{-(L-L_1)/10}]=L-\Delta L_2 \tag{10}$$

级的求差主要应用于求声源声级以及对声源进行分解和识别。

求声源声级从实际测量的声级中减去背景噪声（除研究对象声源外，其余声源产生的噪声总和）的声级，即可获得由声源本身所产生的声级。

如果已知各声级分别为L_1，L_2，…，L_n，利用级的求和公式可得各声级的平均值$\bar{L}$为：

$$\bar{L}=10\lg\left(\frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n}10^{0.1L_i}\right) \tag{11}$$

如果实际平均的各声级中最大差值≤5dB时，则可近似采用算术平均值求级的平均值：

$$\bar{L}=\frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n}L_i \tag{12}$$

如果最大差值>5dB，并≤10dB，则可采用下式计算级的平均值：

$$\bar{L}=\left(\frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n}L_i\right)+1 \tag{13}$$

级的平均主要应用于求其测点声级多次测量结果、某一区域各测点空间、随时间变化的平均值。

1.3. 频谱和指向特性

有些声音听起来很尖锐，有些则很低沉，这是由于声音的频率不同所致。尖锐的声音频率高些，低沉的声音频率低些。实际生产中机器设备发出的噪声都不是单一频率的声音，而是同时产生的许多不同频率的声音组合。为了了解一个声源的特性，仅知道它的声压级或声功率级还不够，还应知道这个声源发出的频率成分和相应的声压级与声功率级。这就是频谱分析。如果以横坐标为频率，纵坐标为声压级（或声功率级），画出其噪声不同频率的成分组成图，就可以得到该噪声的频谱图。频谱是描述声音的一个重要物理参数。

实际噪声源的频谱是复杂的，可以归纳以下几种：一种是线状谱，即在频谱图上呈一系列的谱线，一般具有周期性特征的声音的频谱为线状谱；另一种是连续谱，频谱图上的谱线连续地排列在一起，声音能连续分布在很宽的频率范围内，一般非周期信号的频谱属连续谱；还有一些噪声源的频谱是连续谱上叠加一些线状谱。由傅里叶分析可以知道，一个噪声讯号的波形和它的频谱有密切关系。图1为纯音、周期性噪声和非周期随机噪声的时间波形和频谱示意图。

人耳的可听频率范围是20～20000Hz。在对噪声进行实际频率分析时，不可能在如此宽的频率范围内一个频率一个频率地去分析。为了方便起见，通常只测量一个频带的能量平均声压级。频带上、下限频率 $f_{上}$ 和 $f_{下}$ 分别称为频带的上、下截止频率。频带宽度为：

$$B=f_{上}-f_{下} \tag{14}$$

每个频带的几何中心频率 f_0 为：

$$f_0=\sqrt{f_{上}\cdot f_{下}} \tag{15}$$

根据人耳的听觉特性，在声学中已传统地采用了等比例带宽，即把人的可听频率范围划分若干频带，每个频带的上下截止频率之比等于常数，其中最常采用的是倍频带和1/3倍频带。等比例带宽的频带其上、下截止频率

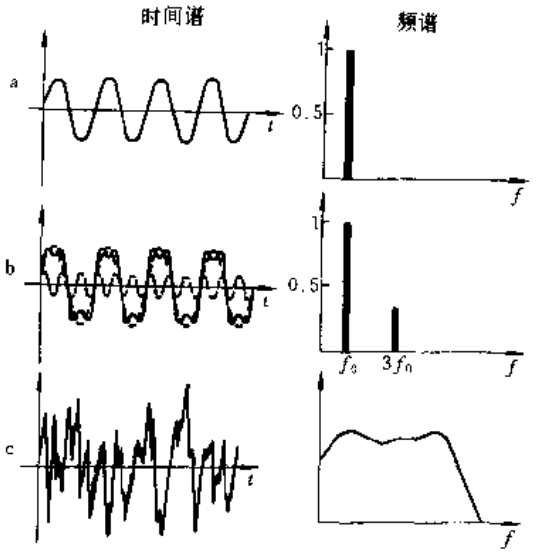


图1 声信号和频谱

a—纯音；b—周期性噪声；c—随机噪声

有如下关系：

$$f_{上}=2^n f_{下}$$

当 $n=1$ 时，为位频带；$n=1/2$ 时，为1/2倍频带；$n=1/3$ 时，为1/3倍频带。其频带宽度为：

$$B=f_{上}-f_{下}=f_0\ (2^{n/2}-2^{-n/2})=\beta f_0$$

由上式可以看出，带宽和中心频率成正比。对于倍频带，$\beta=0.707$；1/3倍频带，$\beta=0.231$。一个倍频带宽度也称一个倍频程，在音乐中恰好是一个八度。表4给出了标准倍频带和1/3倍频带的中心频率和上、下截止频率。

表4 倍频带和1/3倍频带中心频率和上、下截止频率，Hz

倍频带		1/3倍频带	
中心频率	上、下截止频率	中心频率	上、下截止频率
31.5	22～44	25	22.4～28.2
		31.5	28.2～35.5
		40	35.5～44.7
63	44～89	50	44.7～56.2
		63	56.2～70.8
		80	70.8～89.1
125	89～177	100	89.1～112
		125	112～141
		160	141～178
250	177～354	200	178～224
		250	224～282
		315	282～354

续表

倍频带		1/3 倍频带	
中心频率	上、下截止频率	中心频率	上、下截止频率
500	354～707	400	354～447
		500	447～562
		630	562～707
1000	707～1414	800	707～891
		1000	891～1122
		1250	1122～1414
2000	1414～2828	1600	1414～1778
		2000	1778～2239
		2500	2239～2828
4000	2828～5656	3150	2828～3548
		4000	3548～4467
		5000	4467～5656
8000	5657～11312	6300	5656～7079
		8000	7079～8913
		10000	8913～11220
6000	11314～22624	12500	11220～14130
		16000	14130～17780
		20000	17780～22390

倍频带的宽度是1/3倍频带宽度的3倍。所以，用这两种频带的频谱去描述某一噪声时，虽然大致趋势相差不多，但由于1/3倍频带更细，其频谱显得有更多的峰和谷。对于能量分布较均匀的噪声，由于一个频带的声压级是3个1/3倍频带声压级的叠加，倍频带的声压级一般比1/3倍频带的声压级约高5dB左右。

实际中的噪声源有些是不均匀地向周围各个方向辐射的。对于大多数声源来说，其指向特性不仅和平面方位有关，而且和频率有关；在同一个平面内，不同频率的声音的指向特性也不同。

一个声源的指向特性，可以采用指向性因数和指向性指数来描述。

指向性因数Q定义为：距声源某一距离和角度的声强和同一声功率声源均匀向周围辐射时的该距离上的声强之比。即：

$$Q=\left(\frac{I_\theta}{\overline{I}}\right)=\left(\frac{P_\theta^2}{\overline{P}^2}\right) \tag{16}$$

式中　I_θ、P_θ——分别为距离为r_1、角度为θ的点上的声强和声压；

$\overline{I}$、$\overline{P}$——分别为半径为r_1的球面上的平均声强和声压。

指向性指数定义为：

$$DI=10\lg\frac{P_\theta^2}{\overline{P}^2} \tag{17}$$

式中　DI——指向性指数，dB。

由式（16）和（17）可以得出：

$$DI=10\lg Q$$

或

$$Q=10^{0.1DI}$$

由于在噪声控制中实际测得的量是声压级，所以很容易把式（17）改为：

$$DI=10\lg\frac{P_\theta^2}{P_0^2}-10\lg\frac{\overline{P}}{P_0}=L_{p\theta}-\overline{L}_p \tag{18}$$

式中　$L_{p\theta}$——距离为r_1、角度为θ的点上的声压级，dB；

$\overline{L}_p$——半径为r的球面上的平均声压级，dB。

显然，只要知道某一点的声压级和等距离球面上的平均声压级，即可以求出声源在该点的指向性指数。应该强调的是，上述测量必须在无反射的自由空间中进行。

2. 噪声的评价和标准

2.1. 人的听觉特性和听力损伤

人耳是一种特定的听觉器官，它对各种不同频率声音的响应，并不像测量仪器那样“一视同仁”，而有自己的特有选择性和响应。例如压缩机房中和公共汽车内的噪声都是90dB，可是人听起来却感到前者比后者响的多。这是因为压缩机房的噪声能量主要集中在中高频率范围，公共汽车内的噪声则主要集中在100Hz以下的低频范围，而人耳对高频噪声比低频噪声敏感的多。人主观上感觉到的声音响度不仅和声压级有关，而且和频率有关。

如果以一定声压级1000Hz的纯音响度为标准，通过心理试验可以得出和1000Hz声音等响度的一系列不同频率的声压级，在声压级和频率坐标上画出曲线，称等响曲线。这条曲线的响度级即是1000Hz的声压级，单位是方（phon）。图2是国际标准化组织（ISO）推荐的一组在人耳可听频率范围内的等响曲线。该曲线是对18～25岁的120名具有正常听力的人，在消声室内测量得到的。从等响曲线可以看出1000Hz纯音的声压级即等于响度级。人耳最敏感的频率范围是2000～5000Hz，对低频声音则不很敏感。例如60dB的1000Hz的声音，响度级为60方；等响度的4000Hz的声音，其声压级是52dB；100Hz等响度的声压级为67dB；30Hz等响度的声压级是90dB。等响曲线中最下面一条曲线是可听阈曲线，人耳的可听阈也是频率的函数。

大量的试验和调查表明，噪声对人体是有危害的。噪声可以使人的听力下降，甚至耳聋，即产生听力损失。人短时间暴露在一定强度的噪声环境中，人耳即可以产生听力损失，但经过休息之后，仍可恢复，这种听力损失称为听觉疲劳。如果长期连续暴露在一定强度的噪声环境中，就会产生永久性的听力损失，即产生噪声性耳聋。人

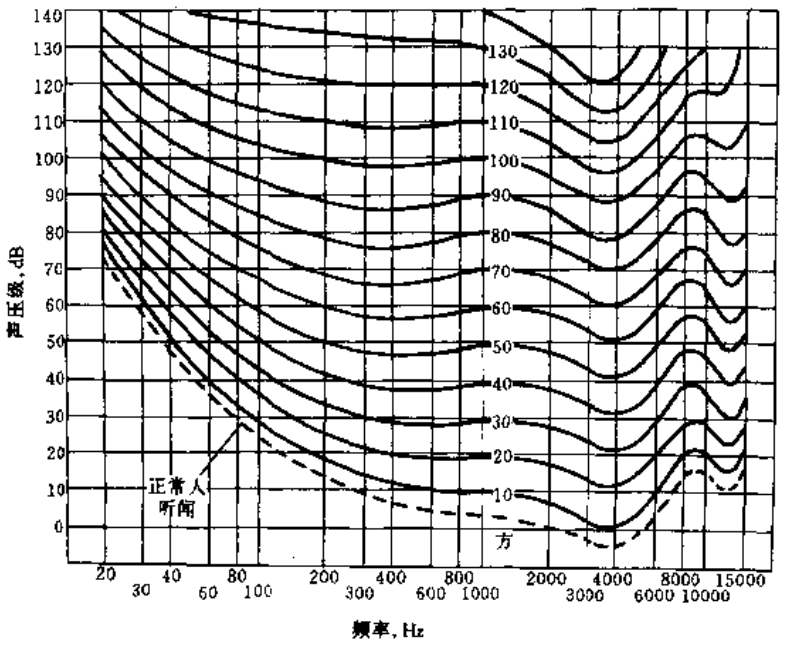


图 2 等响曲线

的听力损失值，是通过测量人耳在某一频率的听阈较正常人的听阈提高的分贝数值来确定的。由于噪声而产生的听力损失，首先表现在4000Hz附近(人耳最敏感的频率区域)产生听力下降，随着暴露时间的增加，逐渐向低、高频扩展。按国际标准化组织的标准，人的听力损失值要用500Hz、1000Hz、2000Hz 3个频率上的听力损失值的平均值来表示，这是由于人们的语言交流主要处于这个频率段上。一般说来，听力损失在15dB以下为正常，15～25dB接近正常，25～40dB是轻度耳聋，40～65dB为中等耳聋，65dB以上为重度耳聋。因此听力损失超过25dB，即可称为耳聋。人耳产生噪声性耳聋的发病率与噪声强度、暴露时间有关。表5是国际标准化组织推荐采用的噪声性耳聋发病和噪声级、暴露年限关系的数据。表中假定噪声暴露者18岁参加劳动。噪声级采用等效连续A声级，对于稳态噪声即为A计权声级，对于非稳态噪声为其能量平均值。

表5 等效连续A声级、工龄和噪声性耳聋发病率的关系

等效连续A声级，dB	噪声性耳聋发病率，%									
	工 龄，a									
	0	5	10	15	20	25	30	35	40	45
≤80	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
85	0	1	3	5	6	7	8	9	10	7
90	0	4	10	14	16	16	18	20	21	15
95	0	7	17	24	28	29	31	32	29	23
100	0	12	29	37	42	43	44	44	41	33
105	0	18	42	53	58	60	62	54	54	41
110	0	26	55	71	78	78	77	62	62	45
115	0	36	71	83	87	84	75	64	64	47

2.2. 噪声评价

噪声控制的目的是保护人的身心健康，并提供一个舒适的声学环境。在考虑欲把噪声控制到何种程度时，仅考虑一些噪声的客观量(如声压级、声功率级等)是不够的，还必须考虑人对噪声的生理反应和心理反应。噪声评价的目的就是通过客观测量表征噪声的物理量，找寻到一些和人的主观反应相一致的评价量。噪声的特性不同，评价目的不同，选择的评价量也应不同。

2.2.1. 响度级和响度

如前所述，响度级已考虑了声压级和频率两个因素，如果已经知道一个纯音或窄带噪声的频率和声压级，就可以利用图2的等响曲线，查出其响度级是多少方(phon)。试验发现，如果引入一个响度的量，通过响度和响度级之间的密切关系，而利用响度直接评价噪声，就更方便了。响度是对一给定声音的数量表示，单位为宋(son)，规定响度级为40方的声音的响度为1宋，试验表明，响度级每增加10方，响度增加1宋。例如一个噪声的响度是60宋，另一个噪声的响度是120宋，人则主观上感觉到两个噪声的响度相差一倍。响度和人的感觉成正比，而且可以直接进行算术叠加。响度和响度级的关

系为：

$$S=2^{(L_S-40)/10} \tag{19}$$

或

$$L_S=40+33\lg S \tag{20}$$

式中　S ——响度，宋；

L_S ——响度级，方。

利用上述方法计算响度仅适合于纯音或窄带噪声。

对于宽频带的连续谱噪声（大多数实际噪声属于此类）的响度计算方法，国际标准化组织推荐了标准的计算方法（ISO 532—1975），即史蒂文斯（Stevens）和兹维克（Zwicker）方法。这两种计算方法的结果比较接近，这里仅介绍史蒂文斯方法。

该方法假定是扩散声场，以实际测量的倍频带，1/2 倍频带或 1/3 倍频带声压级为基础进行计算，计算程序为：

（1）测量各频带（倍频带，1/2 倍频带或 1/3 倍带）声压级。

（2）根据各频带中心频率和声压级，利用图 3 确定各频带响度指数。

（3）利用下式计算总响度：

$$S_t=S_m+k\ (\sum S_i-S_m) \tag{21}$$

式中　S_t ——总响度；

S_i ——第 i 个频带的响度指数；

S_m ——各频带中最大的响度指数；

k ——和频带宽度有关的常数，对于倍频带等于 0.3，对于 1/2 倍频带等于 0.2，对于 1/3 倍频带等于 0.15。

（4）利用图 3 或式（20）计算响度级（方）。

表 6 是一个倍频带响度指数计算实例。由响度指数可分别计算：

总响度指数　$\sum S_i=43.7$

最大倍频带响度指数　$S_m=12.6$

总响度　$S_t=12.6+0.3\ (4.37-12.6)$

$=21.9$ 宋

总响度级　$L_N=84.6$ 方

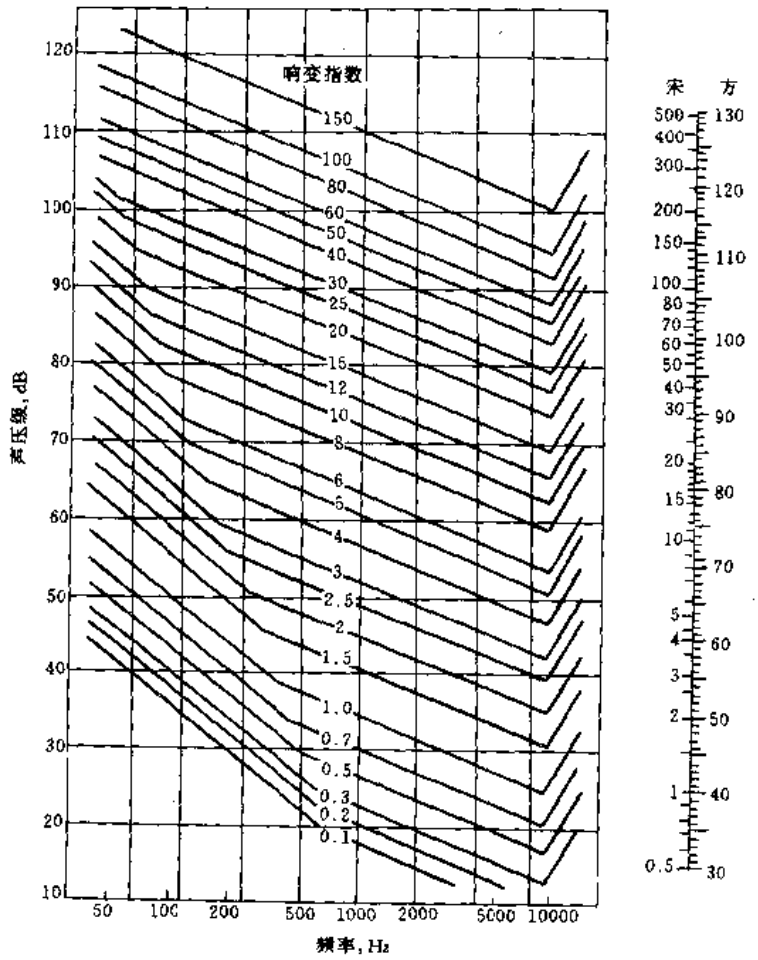


图 3　响度和响度级的计算

表6 响度指数计算实例

倍频带中心频率 Hz	63	125	250	500	1000	2000	4000	8000
倍频带声压级 dB	55	57	59	65	67	78	65	41
响度指数	1.1	2.0	3.1	5.5	7.4	12.6	9.3	2.7

2.2.2. A声级

根据人耳对不同频率的声音有不同灵敏度的特性，在许多声学测量仪器中设计了一种特殊的经过一定计权的滤波器，这种滤波器称为计权网络。经过计权网络测量的声级，已考虑了人耳的频率特性，因此和人的主观感觉有较好的相关性。

一般声学测量仪器中设有A、B、C计权网络，它们分别近似模拟了40方、70方和100方3条等响曲线。用这些计权网络测量的声级分别称为A计权声级、B计权声级、C计权声级，并表示为dB（A）、dB（B）、dB（C），或简称为声级。在不注明的情况下，声级一般指A计权声级。图4是A、B、C计权网络的频率响应特性曲线。从图上可以看出，A、B、C计权网络的区别是在低频范围的衰减不同，A计权网络衰减最大，B计权网络次之，其次是C计权网络。

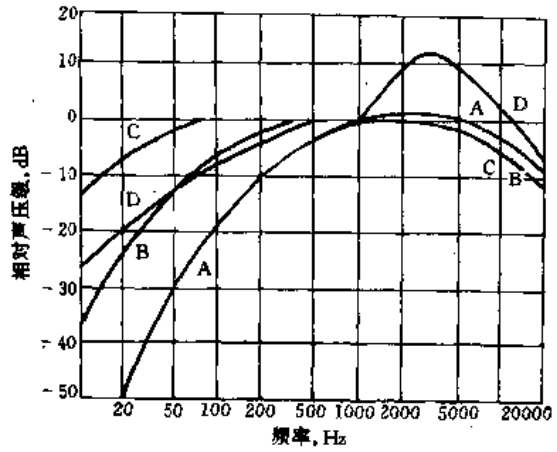


图4 A、B、C、D计权网络频率响应曲线

各国的许多试验研究表明，A计权声级与人的主观感觉响度、烦恼度、听力损失程度均有较好的相关性，而且具有简单易行直接测量的优点。它已被许多国家采用做为标准中的一个重要评价量。环境噪声、交通噪声等的评价也是在A声级的基础上，进一步考虑其他因素，而提出了一些新的评价量。

在噪声控制和评价中，经常需要由倍频带或1/3倍频带声压级计算出A声级。利用表7中的计权网络数据和声级叠加方法可以得到如下计算公式：

$$L_p=10\lg\left[\sum 10^{0.1(L_i-\Delta L_i)}\right] \qquad (22)$$

式中 L_p——A声级，dB；

L_i——第i个频带的声压级，dB；

ΔL_i——第i个频带的A计权网络修正值，dB。

表7 A、B、C计权计算值

频率，Hz	相对响应，dB		
	A曲线	B曲线	C曲线
10	−70.4	−38.2	−14.3
12.5	−63.4	−33.2	−11.2
16	−56.7	−28.5	−8.5
20	−50.5	−24.2	−6.2
25	−44.7	−20.4	−4.4
31.5	−39.4	−17.1	−8.0
40	−34.6	−14.2	−2.0
50	−30.2	−11.6	−1.3
63	−26.2	−9.3	−0.8
80	−22.5	−7.4	−0.5
100	−19.1	−5.6	−0.3
125	−16.1	−4.2	−0.2
160	−13.4	−3.0	−0.1
200	−10.9	−2.0	0
250	−8.6	−1.3	0
315	−6.6	−0.8	0
400	−4.8	−0.5	0
500	−3.2	−0.3	0
630	−1.9	−0.1	0
800	−0.8	0	0
1000	0	0	0
1250	0.6	0	0
1600	1.0	0	−0.1
2000	1.2	−0.1	−0.2
2500	1.3	−0.2	−0.3
3150	1.2	−0.4	−0.5
4000	1.0	−0.7	−0.8
5000	0.5	−1.2	−1.3
6300	−0.1	−1.9	−2.0
8000	−1.1	−2.9	−3.0
10000	−2.5	−4.3	−4.4
12500	−4.3	−6.1	−6.2
16000	−6.6	−8.4	−8.5
20000	−9.3	−11.1	−11.2

2.2.3. 等效连续声级和统计声级

等效连续声级和统计声级适用于各种环境噪声（交通噪声、建筑施工噪声、厂矿企业辐射噪声和生活噪声等）评价。

各种环境噪声的最大特点是噪声级随时间做无规则的随机变化，对这种非稳态的变化噪声，仅取某瞬时值作为评价量是不合适的。而等效连续声级则考虑了声级随

时间变化的因素，它定义为：

$$L_{eq}=10\lg\frac{1}{T}\int_0^T 10^{0.1L_{pA}}dt \qquad (23)$$

式中　T——噪声作用时间，s；

L_{pA}——噪声的 A 声级瞬时值，dB；

L_{eq}——等效连续 A 声级，dB。

对于有限个分离声级值，上式可简化为：

$$L_{eq}=10\lg\left(\frac{1}{n}\sum_i^n 10^{0.1L_{pA}}\right) \qquad (24)$$

式中　n——有限声级值个数，一般取 $n=100$。

从等效连续声级定义可以看出，它实际上是对一个随时间变化的 A 声级做了能量平均。

经常采用的统计声级有 L_{10}、L_{50}、L_{90}。在测量随时间变化的噪声时，可每隔一定时间测量一次瞬时值，将这些瞬时值按大小顺序排列后，可以找出 10%、50%和 90%的数据超过的声级，它们分别称为 L_{10}、L_{50}、L_{90}。L_{10} 表示这段时间的噪声峰值，L_{50}表示了平均值，L_{90}则表示了背景噪声。

2.3. 噪声标准

噪声标准是指在不同情况下所容许的最高噪声级。噪声标准可以对噪声进行行政管理和在技术上为控制噪声提供依据。为了有效地控制噪声，中国和其他各国相继颁发了一系列的有关标准。这些噪声标准可以概括为 3 类：① 保护职工身体健康（主要是保护听力）的劳动卫生标准；② 环境噪声标准；③ 产品噪声标准。

2.3.1. 健康保护和听力保护标准

大量试验和调查表明，在 80dB（A）和 85dB（A）的噪声环境中长期工作，仍有少数人产生噪声耳聋。理想的听力保护标准应是 70dB（A）。但在考虑实际标准时，要兼顾考虑保护大多数人不受危害和经济上的合理性。

世界上大多数国家采用每天暴露 8h（或每周 40h）噪声级为 90dB（A）的标准，少数国家采用 85dB（A）的标准。如果噪声暴露时间减半，按等能量原则允许提高 3dB（A）[也有些国家允许提高 5dB（A）]。表 8 为一些国家的听力保护标准。

国际标准化组织推荐的标准（ISO 1966—1971E）中规定，为了保护听力，按每周 40h 工作时间，允许噪声标准为 90dB（A）。声级每提高 3dB（A），噪声暴露时间减半。在任何情况下，不应超过 115dB（A）（即保护听力的极限声级）。对于脉冲噪声，其峰值不应超过 40dB（A）。对于随时间起伏变化的噪声，应按能量平均方法，计算其等效声级。等效声级的计算是按每周 40h 所暴露的噪声总能量求出的，它的计算方法为：首先计算每周工作 40h 中声级等于 $L_i\pm2.5$dB（A）的时间 Δt_i（L_i 分别取 80，85，90，95，100，105，115，120dB），并按下式求出相应的噪声暴露指数 E_i。

$$E_i=\frac{\Delta t_i}{40}10^{0.1(L_i-70)} \qquad (25)$$

然后将各部分噪声暴露指数累加，按下式计算出等效声级：

$$L_{eq}=70+10\lg\sum E_i \qquad (26)$$

表 8　听力保护标准

国　家	稳态噪声级 dB(A)	暴露时间	最高限值 dB(A)	时间减半提高数值	脉冲峰值	允许脉冲次数
联邦德国	90	8h/d				
法国	90	40h/周				
比利时	94	40h/周	110	5	140	100
英国	90	8h/d	115	3	150	
丹麦	90	40h/周	115	3		
瑞典	85	40h/周	115	3		
美国	90	8h/d	115	5	140	100

2.3.2. 环境噪声标准

为了保证人们正常的工作、学习和休息，世界各国颁发了一系列的环境噪声标准。这些标准的制订原则，除考虑到要满足大多数人的实际要求以外，还要考虑区域环境、时间、技术的可能性和经济上的合理性等因素。

中国颁发的环境噪声标准（GB 3096—82）中，有关城市区域的噪声标准见表 9。标准中规定了城市不同功能区域在昼间和夜间的允许噪声级，评价量采用了等效声级 L_{eq}。

表 9　城市区域环境噪声标准

类　别	等效声级 L_{eq}，dB	
	昼　间	夜　间
疗养区、高级别墅区、高级宾馆区等特别需要安静区域	50	40
以居住、文教机关为主的区域	55	45
居住、商业、工业混合区	60	50
工业区	65	55
城市交通干线道路两侧区域、穿越城区的内河航道两侧区域	70	55

标准中规定的数值是户外允许的 A 计权等效声级。测量点选取在受影响者居住或工作的建筑物外 1m，传声器高于地面 1.2m 的噪声影响敏感处，例如窗外 1m 高处。如果在室内测量，室内标准值应比表 9 中的数值低 10dB。对于夜间频繁突发出现的噪声，其峰值不应超过

标准值10dB（如风机、排气噪声）；夜间偶然出现突发噪声，其峰值不应超过标准15dB（如短促鸣笛声）。

3. 噪声测量

3.1. 测量仪器

3.1.1. 声级计

声级计是一种最基本、最常用的便携式噪声测量仪器。它一般由传声器、放大器、衰减器、计权网络、检波器和表头组成，所需电源一般由干电池供给（图5）。声级计的特点是：体积小，重量轻，现场使用方便，能直接测出A、B、C计权声级，特别适用于工业噪声、环境噪声、机器噪声现场测量。有的声级计还具有“线性”（L_{in}）频率响应，即在一定的频率范围内的频率响应是平直的，不随频率的变化而变化。线性响应用来测量声音的声压级（非计权声压级）。如果把声级计和倍频带或1/3倍频带滤波器串联，就可以组成便携式简易频谱分析仪。如果把声级计和便携式磁带记录仪组合起来，则可把现场的噪声录制在磁带上，储存或带回试验室进行分析。

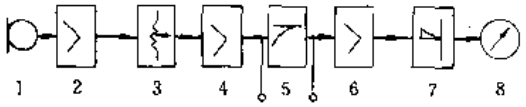


图5 声级计的方框图

1—传声器；2—前置放大器；3—衰减器；4—放大器；5—计权网络或外联接滤波器；6—放大器；7—检波器；8—表头

按照国际电工委员会的标准（IEC 651—1979）规定，声级计分为4种类型，即0型、Ⅰ型、Ⅱ型、Ⅲ型，它们相应的精度分别为±0.4dB、±0.7dB、±1.0dB、±1.5dB。0型声级计可作为标准用声级计，Ⅰ型可供研究工作使用，Ⅱ型声级计适用于一般现场噪声测量，Ⅲ型声级计可用于调查和普测工作。0型和Ⅰ型声级计也称精密声级计，Ⅱ型和Ⅲ型声级计也称普通声级计。各类型声级计的主要性能指标见表10。

表10 各类声级计的主要性能指标

项目	声级计类型			
	0	Ⅰ	Ⅱ	Ⅲ
测量精度	±0.4	±0.7	±1.0	±1.5
工作1h内的读数变化	0.2	0.3	0.5	0.5
不同频率范围声级量程精度容差				
31.5～8000Hz	±0.3	±0.5	±0.7	±1.0
20～12500Hz	±0.5	±1.0		

传声器是声级计和其他声学测量仪器的重要部件。由于它是一种声-电换能器，可以把声能转换成电能。在选择使用传声器时要考虑它的频率响应、指向性、动态范围、稳定性、灵敏度以及温度、湿度等。最常用的传声器是电容传声器，它的工作原理是：金属膜片和后级板形成一个平行板电容器，当声波的交变力作用于膜片时，电容产生变化，从而产生了一个与声压变化特性相同的电压信号，实现了声-电换能作用。电容传声器的优点是频率响应平直，动态范围大、灵敏度高、性能稳定。

声级计的计权网络一般设有A、B、C计权网络，有些声级计还设有D计权网络，利用这些计权网络所测量的声级分别为A计权声级、B计权声级、C计权声级和D计权声级。

在声级计放大线路中一般都采用了两级放大器，即输入放大器和输出放大器。放大器以10dB为一档，两级衰减器相互配合可以使欲测的声级恰处于表盘的有效读数之内。

声级计还设有时间计权档位“快”、“慢”档，有时声级计还设有“脉冲”档位。“快”、“慢”、“脉冲”档反应速度的时间常数分别为125ms、1000ms、35ms。“快”档的平均时间和人耳的听觉生理特性相接近，适合于测量稳态噪声和记录噪声随时间的起伏变化过程。“慢”档适合测量起伏变化较大的噪声。“脉冲”档适于测量脉冲噪声。

3.1.2. 滤波器和频谱分析仪

在噪声测量和分析中，如果希望知道每个频带的声级和整个噪声能量的频率分布特性，则必须使用滤波器和频谱分析仪。

按照中心频率和频带宽度的关系，滤波器可分为恒定百分比带宽滤波器和恒定带宽滤波器。常用的倍频带滤波器和1/3倍频带滤波器，属于恒定百分比滤波器。如果按分布区分，可以把滤波器分为临带滤波器和连续可调滤波器。临带滤波器是指各滤波器具有固定中心频率，且分布在整个声频范围内。连续可调滤波器是指中心频率可以在分析频率范围内连续可变的滤波器。

恒定百分比带宽滤波器的优点是分析程序简单、迅速，特别适于对含有若干简谐成分的噪声进行频谱分析。它的缺点是带宽随着中心频率的增加而迅速增加，且在高频范围分辨率较低。如果希望对噪声的一些峰值做较详细的分析，可采用恒定带宽滤波器，恒定带宽滤波器的中心频率一般是可调的，频带宽度也可以选择，通常可由几赫到几十赫。由于带宽可固定，在高频范围的分辨率较高。

把声级计和便携式滤波器（倍频程滤波器或1/3倍频程滤波器）组合起来，就可以组成一个简单而方便能应用于现场的频谱分析仪。如果把测量放大器和恒定百分

比滤波器组合起来，一般称为频率分析仪，它的带宽选择范围通常为 6%～29%。在实验室和现场也经常采用一些精度更高的专用频谱仪。由于频谱仪的功能较齐全，被广泛应用到各种声、振动和电信号的分析中。

在使用频谱仪（或频率分析仪）时，往往需要将声级记录仪同其联合起来，自动记录噪声的频谱。

3.2. 测量方法

3.2.1. 测量规范

任何噪声测量之前，都要根据测量目的选择合适的测量规范。国际标准化组织（ISO）以及世界各国，都已制定了较全面和系统的各类噪声测量方法，中国的标准也开始日趋完善。在这些噪声测量规范中，对测点、环境、仪器、测量程序、数据处理等都做了较具体的规定。只有按照测量规范所测量的数据才可能具有可比性。

表 11 为中国颁发的有关噪声测量标准。

表 11　中国的噪声测量标准

标准编号	标准名称
GB 1496—79	机动车辆噪声测量方法
GB 1859—80	内燃机噪声测定方法
GB 2888—82	风机和罗茨风机噪声测量方法
GB 3222—82	城市环境噪声测量方法
GB 3768—83	噪声源声功率级的测定简易法
GB 3767—83	噪声源声功率级的测定工程法及准工程法
GB 3770—83	木工机床噪声声功率级的测定
GB 4215—84	金属切削机床噪声声功率级的测定
GB 4214—84	家用电器噪声声功率级的测定
GB 4583—84	电动工具噪声的测量工程法
GB 4980—85	容积式压缩机噪声声功率级的测定工程法
GB 4964—85	内河航道及港口内船舶辐射噪声的测量
GB 3449—82	机车车辆内部噪声测量——司机室噪声测量
GB 5111—85	铁路机车车辆辐射噪声测量
GB 2806—81	电机噪声测定方法

对被测量的声源来说，除该声源以外其他噪声源所产生的噪声总和称为本底噪声。在对测量对象进行测量时，如有条件最好停止其他噪声源工作，如不可能则必须对测量结果进行修正。根据噪声能量叠加的原理，如果总噪声（包括测量对象噪声和本底噪声）比本底噪声高 10dB 以上，本底噪声的影响可以忽略，对测量结果无需修正。如果相差小于 3dB，说明本底噪声已超过测量对象的噪声，测量结果误差太大，应停止测量。为保证测量结果的有效性，应采取措施降低本底噪声或把噪量对象移到本底噪声较低的场所再进行测量。如果相差数值为 3～10dB，则要按表 12 进行修正。

表 12　本底噪声修正值

总噪声和本底噪声差值，dB	3	4～5	6～9	≥10
修正值，dB	3	2	1	0

在不同条件下测量时，还要注意其他环境因素对测量结果的影响。

室内测量时，由于壁面反射，在空间可能出现驻波，即有一系列声压级的峰和谷。测量是应读取测点附近的平均值。

在户外有风的天气中测量，在传声器上可能产生风噪声（主要是低频噪声），影响测量结果。风噪声原则上可视作本底噪声。应采用专门的风罩来保护传声器，并注意修正风罩的影响。是否采用风罩，可视风的大小和所测的声级大小而定。一般说风速超过 2m/s 时，就应采用风罩。

大气环境中气温和气压的变化，会引起空气介质的特性阻抗变化，必然也要影响测量结果。由于气压和温度变化而附加的修正值可按下式计算［以 20℃和 101.32kPa（760mmHg）为标准］：

$$\Delta L_{Tp}=10\lg\left[\left(\frac{492+1.8t}{528}\right)^{\frac{1}{2}}\left(\frac{1.18}{B}\right)\right]$$

式中　t——温度，℃；

B——大气压，mmHg（1mmHg＝133.322Pa）。

对于一般工业噪声和环境噪声测量，这个修正值较小，可不必修正；对于机器声功率测量则应加以考虑。

3.2.2. 工业企业噪声测量

工业企业噪声测量的目的是评价操作者附近暴露的噪声剂量，以保护操作者的听力和身心健康。声级计采用 A 计权网络、“慢”档，测点原则上位于操作者耳朵附近。如果是稳态噪声则直接读取 A 声级，如果是非稳态噪声，应测量等效连续 A 声级。

车间内各点噪声变化小于 3dB 时，只需在车间选择 1～3 个典型测点。如果车间内部各点噪声级较大，则可把车间内部分成若干区域，使每个区域的噪声变化小于 3dB，每个区取 1～3 个测点。

如果需要对厂区内部噪声和厂界噪声进行测试，可以把厂区按 10～40m 间距划成方格，在每一方格中心进行测量；把边界线以 20～50m 为间距布置测点进行测量。测量结果可以用方格图或等声级线表示。

如果需要对噪声进行治理，对厂内重点噪声源也要进行测量。测量距离可视机器尺寸大小而定。小型机器（最大尺寸小于 20cm），测点距机器表面 15cm；中型机器（最大尺寸小于 50cm），测点距机器表面 30cm；大型机器

(最大尺寸大于50cm)，测点距机器表面100cm。测量中应注意噪声源在不同工况下的声级和频谱的变化，并在技术报告中加以注明。

对于车间内噪声源较多的情况，还应注意测量分析声源的主次影响，声源噪声的传播特性，以便找出关键噪声控制措施。

3.2.3. 环境噪声测量

环境噪声测量的目的是对一个建筑、区域乃至一个城市的环境噪声给予评价。

环境噪声是随时间起伏变化的无规噪声，测量评价量应采用等效声级 L_{eq}、统计声级 L_{10}、L_{50}、L_{90}以及标准偏差。

测量仪器为声级计或具有声级计性能指标的其他测量系统，如声级分析仪、统计分布仪等。如果采用声级计进行测量，可使用A计权网络，"慢"档，每隔5s读取一个瞬时值，连续读取100个数据(如果噪声起伏较大可读取200个读数)。将100个数据按大小排列之后，第10个数据为 L_{10}、第50个数据为 L_{50}、第90个数据为 L_{90}。其等效声级可按式(24)计算。

标准偏差可按下式计算：

$$\sigma=\sqrt{\frac{1}{N-1}\sum_{i=1}^{N}(L_i-\bar{L})} \tag{27}$$

式中 L_i——第 i 个测量值；

N——测量数据总个数；

$\bar{L}$——各测量值的算术平均值。

测点一般位于敏感建筑窗外前1m，距地面高度为1.2m。如果对一个区域或一个城市环境噪声作出评价，则需按500m间距划出网格，网格总数应多于100个。测点选在网格中心，如果中心位置不宜测量，可移到中心附近能够测量的点上。

整个区域或城市的噪声概况，可按国家标准(GB 3222—82)规定采用的彩色图或深浅图案绘制的噪声污染图表示，也可以用全区域或城市各网点的 L_{eq}、L_{10}、L_{50}、L_{90}的平均值、最大值、标准偏差表示。如果为了解噪声全天变化特性，白天(6：00～22：00)和夜间(22：00～6：00)都进行测量，可在每小时开始时或某段时间测量100个读数，表征该时间的噪声特性。连续24h测量后，即可得到24h该测点的噪声变化曲线，也可以计算出昼夜等效声级 L_{dn}。当然也可以采用昼夜等效声级绘制噪声污染图来了解噪声全天变化特性。

道路交通噪声是城市环境噪声的重要组成部分，测量和读数方法原则上和一般环境噪声测量相同。所不同的是测点应选在马路边的人行道上，距马路边缘20m。两个路口之间的测点(距路口应大于50m)表征这段道路的交通噪声。

一个区域和一个城市的交通噪声可用全区域或城市各交通干线的 L_{eq}、L_{10}、L_{50}、L_{90}的平均值和标准偏差来表征，平均值可采用下式计算：

$$\bar{L}=\frac{1}{l}\sum L_k\cdot l_k \tag{28}$$

式中 l——全市交通干线总长度，km；

l_k——第 k 段交通干线的长度，km；

L_k——第 k 段交通干线的声级，dB。

同样可以参照环境噪声污染图的绘制方法绘制出交通噪声污染图。

3.2.4. 机器噪声测量

机器噪声的表征量已广泛采用了声功率级。声功率级能客观地反映机器本身辐射的噪声大小，而它的大小和测量距离、周围环境无关。因此，国际标准化组织(ISO)和世界各国颁发了一系列的声功率测量方法。机器噪声声功率特性包括：A计权声功率级、倍频程或1/3倍频程声功率级以及声源指向特性。声功率级可以用来估算和预测给定声学环境中不同距离的声压级，可以比较同样类型和不同类型机器设备噪声的大小，还可以判定和评价机器设备噪声的大小是否符合有关限值标准。

机器声功率级的测量方法有3种：自由声场法、混响场法和标准声源法。这里仅介绍最常采用的自由声场法。

在自由声场中，例如消声室中，对于一个无指向性的点声源，声功率级可以表示为：

$$L_w=L_p+20\lg r+11 \tag{29}$$

式中 L_p——距声源距离为 r 处的声压级。

在实际测量中，为简化起见，可用一个设定的测量表面上各测点的平均声压级求出声功率级：

$$L_w=\bar{L}_p+10\lg\frac{S}{S_0} \tag{30}$$

式中 $\bar{L}_p$——测量表面上的平均声压级；

S——测量表面面积，m^2；

S_0——基准表面面积，$1m^2$。

测量表面积的形状大小可视机器的形状、大小，取球面、半球面、正六面体、正四面体等。如果机器设备处于坚硬的反射表面上(吸声系数应小于0.06)，则可取半球面测量表面。图6是一个半球面测量表面测点布置示意图。

利用标准消声室可以比较精确地测得机器声功率级。但标准消声室一般要求较高的投资。在大多数情况下，机器声功率测量可以采用工程级精度的自由场声功率测量方法。自由场的工程级声功率级测量方法要求如下条件：测量房间的总吸声量 A 和测量表面积 S 之比大于6，即：

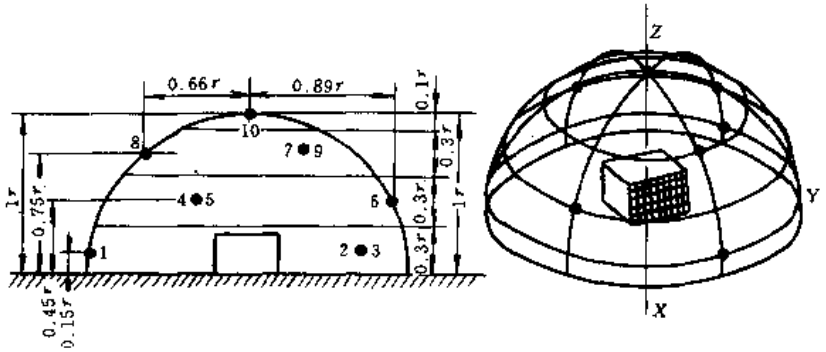


图 6　机器声功率测量的半球面测量表面

$$\frac{A}{S}>6 \tag{31}$$

式中　$A=0.16\frac{V}{T}$；

V ——房间容积，m^3；

T ——混响时间，s。

为实现上述工程级声功率级测量条件，可选择室外露天或经过简易吸声处理的大房间。采用工程级方法，声功率级可按下式计算：

$$L_w=\bar{L}_p+10\lg\frac{S}{S_0}-K \tag{32}$$

式中　$\bar{L}_p$——测量表面的平均声压级，dB；

S ——测量表面积，m^2；

S_0——基准表面积，等于 $1m^2$；

K ——环境修正值，见图 7。

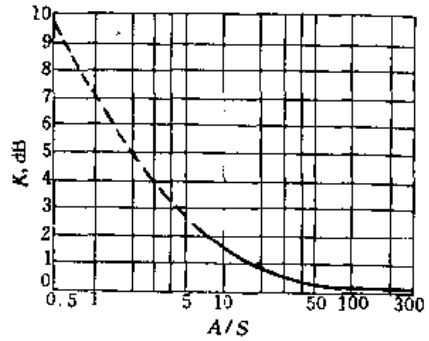


图 7　环境修正值 K

如果上述测量条件仍达不到，但可以满足 $A/S>1$ 的条件，则可采用简测法测机器声功率级。简测法的测点和测量表面和工程法相似。只是由于 A/S 变小，环境修正值 K 增大，测量精度相对降低了。

4. 噪声控制技术

4.1. 基本方法

根据噪声的传播过程，噪声控制的基本方法是对声源进行控制，在传播途径中进行控制，对接受者进行防护。

对声源进行控制应该是最根本的噪声控制措施。它包括采用低噪声的机器设备和生产工艺，合理的规划布置噪声源，采用必要设备保养维修等。表 13 为一些典型的声源控制措施。

表 13　声源控制措施

控制措施	备注
选择具有最佳配合的功率、转速的噪声源设备，使机器运行工况与实际需要匹配	不仅降低噪声，也节省能源
加强运动部件的润滑，降低摩擦力	
提高零部件装配精度，减小运动部件间隙	
及时更换磨损零部件，调整松动的盖板和防护罩	
对有明显指向性声源，选择合理的声源位置和方位	对近场有效，对混响场收效小
将机器设备安装在合适的支撑和基础上	可明显降低固体声
改善动平衡，减小旋转部件和固定部件质量比	
减少撞击力，减少撞击部件质量和撞击速度	
降低喷射流速和在管道中的速度，避免流体管道中的面积突变	可明显降低空气动力性噪声
增加机器罩板的刚度和质量，增加阻尼，降低板件辐射效率	明显降低板件噪声辐射

就目前的技术水平，大多数机器设备产生的噪声往往还需要在传播途径上采取控制措施。经常采取的控制措施有吸声、隔声、消声器、隔振、阻尼等。

在传播途径中，采取何种控制措施，要根据声源和传

播途径的特点，在针对性的选择。同时还应注意实际可行性和经济性。

表 14 为一些典型情况优先采取的控制措施。应该指出，大多数实际噪声问题是复杂的，声源是综合性的，必须考虑综合噪声控制措施。各种措施均有特点，又有局限性，在确定具体措施时，要根据声源的频率特性来选择。

表 14　传播途径中的措施选择

噪声状况	选择措施	效果，dB
噪声源体积小，数量少，工人较多	隔声罩式隔声室	10～40
噪声源多，工人少，且位置固定	隔声操作间	10～40
噪声源分散，混响声突出	吸声处理	5～8
气流噪声	消声器	10～30
基础振动较大，固体声突出	隔振	5～15
板振动辐射，噪声突出	阻尼	5～10
管道壳体噪声辐射突出	隔声管道	10～15

当采用上述措施仍达不到控制标准，则可考虑采用个人防护措施。经常采用的个人听力保护装置有耳塞、耳罩和防噪声头盔等。各类不同的个人听力保护用品的性能见表 15。

表 15　个人听力保护用品性能

类　型	结构和材料	重量，g	衰减值 dB
棉花耳塞	棉花	1～5	5
加工后棉花耳塞	棉花加一些油脂	1～5	10～15
防声棉耳塞	经化学处理的超细玻璃棉	1～5	15～20
泡沫塑料耳塞	泡沫塑料加增塑剂	1～7	15～20
橡胶耳塞	硅橡胶	10～15	15～25
耳罩	尼龙塑料结构	250～300	15～30
头盔	耳塞加头盔	1500	30～46

4.2.　吸　声

4.2.1.　吸声材料和吸声结构

当声波入射到一个物体表面时，一部分声能量被吸收，一部分声能量被分射。如果借助一些高吸收的声学材料或结构，减少噪声源周围的反射物的混响噪声，从而可以达到减少噪声的目的。这种噪声控制方法叫吸声降噪，可采用的材料叫吸声材料或吸声结构。

表征吸声材料吸声性能的参数一般为吸声系数，它定义为：

$$\alpha=\frac{E_i-E_r}{E_i}=\frac{E_a}{E_i} \tag{33}$$

式中　E_i ——入射声能；

E_r ——反射声能；

E_a ——吸收声能。

吸声系数和声波入射条件、频率有关，通常采用 125、250、500、1000、2000、4000Hz 的吸声系数和 6 个频率吸声系数的平均值来表征材料的吸声特性。严格地讲，任何一种材料都有一定吸声能力，但是只有 6 个频率的平均吸声系数的平均值大于 0.2 的材料，可以称为吸声材料。

吸声材料和吸声结构按照它们的吸声机理和性能分为：多孔吸声材料、板状吸声结构、柔顺膜吸声结构、穿孔板共振吸声结构、微穿孔板吸声结构等。图 8 为不同吸声结构和相应的吸声频率特性。

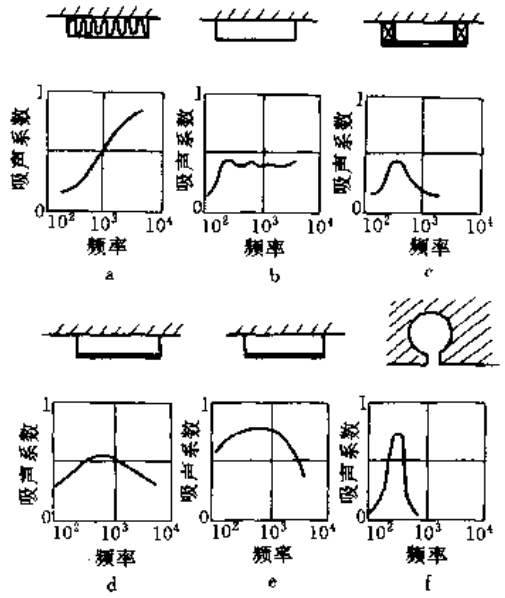


图 8　不同吸声结构和吸声频率特性

a. 多孔材料；b. 柔顺材料；c. 板共振器；
d. 微穿孔板共振器；e. 穿孔板共振器；f. 单个共振器

在实际工程中应用最广泛的是多孔吸声材料和穿孔板共振吸声结构。

多孔吸声材料主要采用玻璃棉、矿渣棉、岩棉、泡沫塑料、多孔吸声砖、木丝板、甘蔗板等材料。这些材料的共同特征是具有许多连续通气小孔。影响多孔吸声材料的主要结构参数是：流阻、孔隙率和结构因子。

在实际使用多孔材料时应注意以下几点。

(1) 大多数多孔吸声材料的吸声系数随着频率的增加而增加，高频区域的吸声系数优于低频区域。如果改进低频区域的吸声系数，则应增加吸声材料厚度。

(2) 多孔吸声材料的容重对它的吸声性能也有影响。应该注意选择最佳容重，过高或过低均影响吸声性能，例如超细玻璃棉推荐的容重范围是 20～25kg/m³，岩棉和矿渣棉则为 100～120kg/m³。

表16　常用多孔吸声材料的吸声系数

材料名称	厚度 cm	容重 kg/m³	倍频程中心频率,Hz					
			125	250	500	1000	2000	4000
			吸声系数 a_0					
超细玻璃棉	2.5		0.02	0.07	0.22	0.59	0.94	0.94
	5	25	0.05	0.24	0.72	0.97	0.90	0.98
	10		0.11	0.85	0.88	0.83	0.93	0.97
	5		0.10	0.35	0.85	0.85	0.86	0.86
	10	20	0.25	0.60	0.85	0.87	0.87	0.85
	15		0.50	0.80	0.85	0.85	0.86	0.80
防水超细玻璃棉	10	20	0.25	0.94	0.93	0.90	0.96	
超细玻璃棉毡	4		0.08	0.24	0.89	0.69	0.77	
沥青玻璃棉毡	3		0.11	0.13	0.26	0.46	0.75	0.88
	5	100	0.09	0.24	0.55	0.93	0.98	0.98
树脂玻璃棉板(毡)	2.5		0.04	0.07	0.16	0.34	0.63	0.87
	5	100	0.09	0.26	0.60	0.94	0.98	0.99
岩棉板	2.5	80	0.04	0.09	0.24	0.57	0.93	0.97
	2.5	150	0.04	0.10	0.32	0.65	0.95	0.95
	5	80	0.08	0.22	0.60	0.93	0.98	0.99
	5	120	0.10	0.30	0.69	0.92	0.91	0.97
	5	150	0.12	0.33	0.73	0.90	0.89	0.96
	7.5	80	0.31	0.59	0.87	0.83	0.91	0.97
	10	80	0.35	0.64	0.89	0.90	0.96	0.98
岩棉毡	5	80	0.08	0.24	0.61	0.93	0.98	0.99
	10	80	0.30	0.70	0.90	0.92	0.97	0.99
矿渣棉	6	240	0.25	0.55	0.78	0.75	0.87	0.91
	7	200	0.32	0.63	0.76	0.83	0.90	0.92
	8	150	0.30	0.64	0.73	0.78	0.93	0.94
	8	240	0.35	0.65	0.65	0.75	0.88	0.92
	8	300	0.35	0.43	0.55	0.67	0.78	0.92
沥青矿棉毡	1.5		0.08	0.09	0.18	0.40	0.79	0.82
	3		0.10	0.18	0.50	0.68	0.81	0.89
	4	200	0.16	0.38	0.61	0.70	0.81	0.90
	6		0.19	0.51	0.67	0.70	0.85	0.86
纺织厂飞花泡沫玻璃	5	23.5	0.10	0.27	0.69	0.95	0.97	0.97
	4	160	0.11	0.27	0.35	0.31	0.43	
工业毛毡	1		0.04	0.07	0.21	0.50	0.52	0.57
	2		0.07	0.26	0.42	0.40	0.55	0.56
	3	370	0.10	0.28	0.55	0.60	0.60	0.59
	5		0.11	0.30	0.50	0.50	0.50	0.52
	7		0.18	0.35	0.43	0.50	0.53	0.54
木丝板	2		0.15	0.15	0.16	0.34	0.78	0.52
	4		0.19	0.20	0.48	0.78	0.42	0.70
	5		0.15	0.23	0.64	0.78	0.87	0.92
	8		0.25	0.53	0.82	0.63	0.84	0.59
甘蔗板	1.3	190	0.09	0.13	0.21	0.40	0.35	0.49
	2		0.09	0.14	0.21	0.25	0.37	0.40

续表

材料名称	厚度 cm	容重 kg/m³	倍频程中心频率,Hz					
			125	250	500	1000	2000	4000
			吸声系数 α_0					
麻纤维板	1.3	260	0.07	0.09	0.14	0.18	0.27	0.30
	2		0.09	0.11	0.16	0.22	0.28	0.30
棉絮	2.5	10	0.03	0.07	0.15	0.30	0.62	0.60
粗大麻	3	90	0.07	0.09	0.15	0.35	0.66	0.62
细大麻	3	90	0.08	0.10	0.17	0.37	0.70	0.72

(3) 要注意选择多孔材料的护面材料。护面材料要求有良好的透声性，即要求多孔材料表面的声阻抗率尽可能接近空气声阻抗率。常用的护面材料有金属网、穿孔板、玻璃布、塑料薄膜等。

(4) 注意温度、湿度对吸声材料的影响。大多数吸声材料有一定的工作温度范围，如泡沫塑料工作温度<80℃，超细玻璃棉的最高工作温度为450～550℃。在潮湿环境下使用吸声材料，注意采取必要的防潮措施。

一些常用的多孔吸声材料的吸声系数见表16。

穿孔板共振结构是噪声控制中经常使用的一种抗性吸声结构。在板材上(钢板、木板或其他板材)以一定的孔径和穿孔率打孔，背后留有一定距离的空腔，就形成了穿孔板共振吸声结构。穿孔板吸声结构的吸声特性具有明显的选择性，在其共振频率附近有最大吸收，偏离共振频率时，吸收系数明显减小。

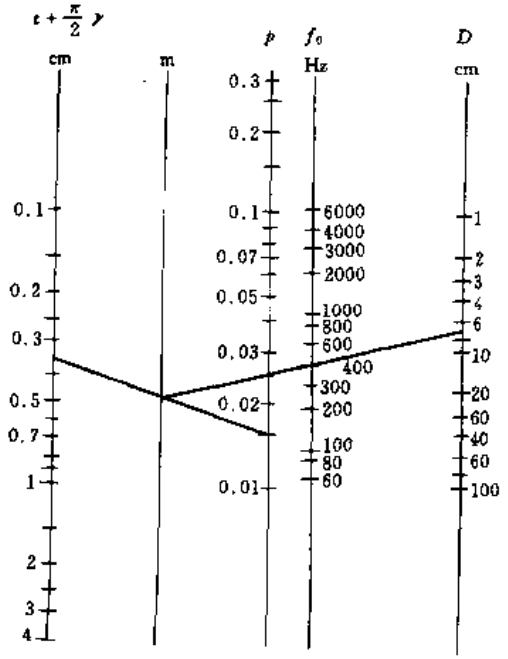


图9 穿孔板共振频率列线图

穿孔板的吸声特性取决于穿孔板的厚度、孔径、穿孔率、背后空气层厚度等因素。其共振频率可用下式计算：

$$f_0=\frac{c}{2\pi}\sqrt{\frac{p}{D\left(t-\frac{\pi}{2}r\right)}} \tag{34}$$

式中 c——声速，m/s；

p——穿孔率，%；

D——板后空气层厚度，m；

t——板厚，m；

r——孔径，m。

图9为穿孔板共振频率的列线图。

4.2.2. 吸声降噪

吸声降噪又称吸声处理。它是指在噪声控制工程中，在有强烈混响的室内增加墙壁、天棚或其他方式的吸声量，以降低室内噪声。这种吸声处理有一定局限性，其措施只能降低反射声，即只能降低室内的混响声，对来自声源的直达声则没有任何效果。因此这种方法多用在混响声占主导地位的声场内。

在以混响声为主的区域，吸声处理前后的降噪量可以用下式估算：

$$\Delta L=10\lg\frac{\bar{\alpha}_2}{\bar{\alpha}_1} \tag{35}$$

式中 $\bar{\alpha}_2$——吸声处理后室内的平均吸声系数；

$\bar{\alpha}_1$——吸声处理前室内平均吸声系数。

在采取吸声降噪设计中，应注意以下原则：① 只有在室内平均吸声系数很小时，吸声降噪才会有明显效果；② 当室内有多个分散的声源时，室内声场各点多以直达声为主，吸声降噪效果不能期望过高；③ 选择吸声材料、结构时，要充分考虑噪声的频率特性，同时要注意防火、防潮、防尘等环境要求。

4.3. 消声器

消声器是一种控制气流噪声的装置。各种鼓风机、压

缩机、内燃机、燃气轮机的进排气系统和高压气体排放都会产生气流噪声。如果在这些设备的进排气口安装合适的消声器，都可以有效地降低气流噪声。

4.3.1. 阻性消声器

阻性消声器是利用内饰在管道内壁的吸声材料来达到降低噪声的目的。这类消声器的主要特点是在较宽的中高频范围有较好的效果。最简单的阻性消声器是直管式阻性消声器（图 10a），它的消声量为：

$$\Delta L=12.6\frac{DL}{S}\alpha^{1.4} \qquad (36)$$

式中　D——内饰吸声材料的周长；

L——消声器的有效长度；

S——气流通道面积；

α——吸声材料的混响吸声系数。

具体采用的阻性消声器种类、形式很多，按气流通道的几何形状可以分为直管式、片式、折板式、迷宫式、蜂窝式、声流式、盘式、弯头式等（见图 10）。

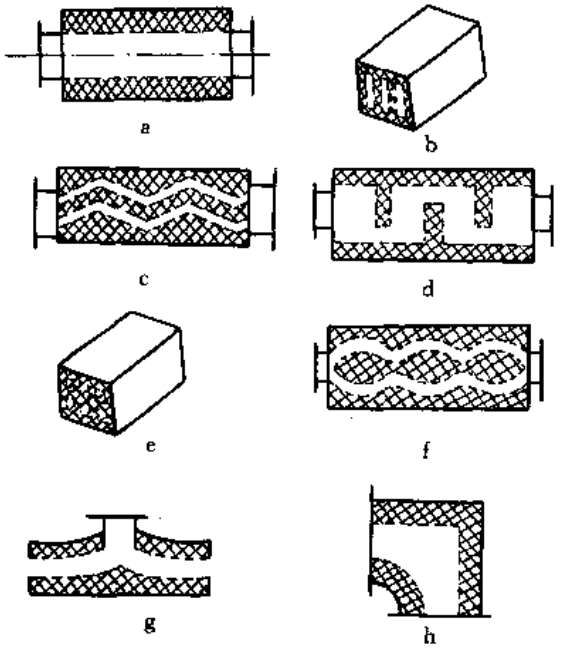


图 10　阻性消声器

a. 直管式消声器；b. 片式消声器；c. 折板式消声器；d. 迷宫式消声器；e. 蜂窝式消声器；f. 声流式消声器；g. 盘式消声器；h. 弯头式消声器

采用阻性消声器时，气流通道面积不宜过大，否则消声量下降，这时最好采用片式或蜂窝式阻性消声器。在保持同样气流通道面积条件下，增加吸声材料周长。消声器的流速不宜过高，以避免消声器压力损失过大和气流再生噪声过高。吸声材料的厚度通常为 5～10cm，如果低频噪声突出，吸声材料的厚度可增至 10～15cm。为防止吸声材料被吸散，通常要采用一定结构的扩面层，如玻璃布和穿孔板等。

4.3.2. 抗性消声器

（1）扩张室消声器　扩张室消声器的工作原理和电学中滤波器工作原理相类似，通过声传播管道的声阻抗变化，使一部分声波反射而达到消声。最简单的扩张室消声器是单节扩张室消声器（见图 11）。它的消声量为：

$$\Delta L=10\lg\left[1+\frac{1}{4}\left(m-\frac{1}{m}\right)^2\sin kl\right] \qquad (37)$$

式中　m——消声器的扩张比，$m=\frac{S_2}{S_1}$；

k——波数 $k=\frac{2\pi f}{c}$；

f——频率，Hz；

c——声速；

l——消声器长度。

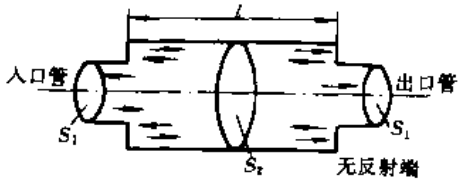


图 11　单节扩张室消声器

图 12 为不同扩张比的单节扩张室消声器的消声值曲线。从公式（34）可以看出，消声值具有周期性变化特征，在频率 $f=\frac{c}{4l}(2n+1)$ 时，消声值具有最大值；在频率 $f=\frac{c}{4l}n$ 时，消声值等于零（$n=1, 2, 3, \cdots$）。

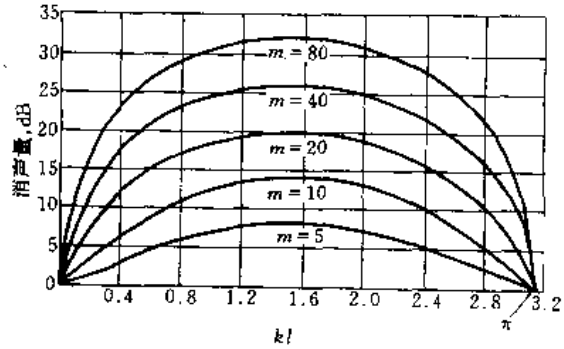


图 12　单节扩张室消声器的消声频率特性

扩张室消声器适合用于低频成分丰富，气流脉动较大的气流噪声，如内燃机和空压机的进、排气噪声。在实际使用中，为了获得宽频带消声，往往把多节不同长度扩张室消声器串联或和阻性消声器复合起来使用。

（2）共振腔消声器　共振腔消声器（图 13）是通过气流管道上的小孔和周围空腔所组成的亥姆霍兹共振腔来降低噪声的。当声波的频率和共振腔频率一致时，小孔处空气柱以最大速度振动，并通过摩擦消耗能量。

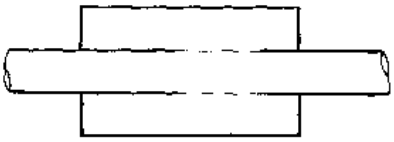


图13　共振腔消声器结构示意图

共振腔的固有共振频率 f_0 可按下式计算：

$$f_0=\frac{c}{2\pi}\sqrt{\frac{NG}{V}} \tag{38}$$

式中　V——共振腔容积；

G——孔的传导率，$G=\frac{\pi a^2}{t+1.8a}$；

a——孔径；

t——板厚；

N——孔的数量。

共振腔消声器的消声值为：

$$\Delta L=10\lg\left[1+\frac{\left(\frac{\sqrt{GV}}{2S}\right)^2}{\left(\frac{f_0}{f}-\frac{f}{f_0}\right)^2}\right] \tag{39}$$

式中　S——气流通道面积；

f——频率，Hz。

如果把共振腔消声器的消声值绘成曲线（图14），可以看出，在 $f/f_0=1$ 时有最大消声值，f 偏离 f_0 时，消声值急剧下降，有明显的调谐选择性。对于有突出有调峰值的气流噪声，只要设计合理，调谐准确，就可以获得较高的消声值。为了获得较宽频率范围的消声效果，可以把具有不同频率的共振腔消声器串联使用。

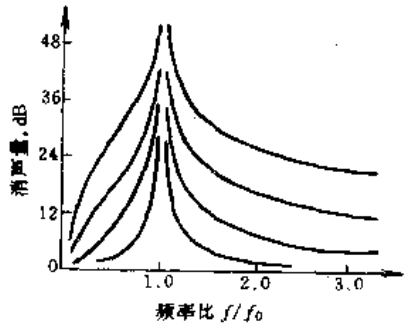


图14　共振腔消声器频率特性

4.4. 隔　声

隔声就是将声源与接收者相互隔离开来，这是一种最有效的控制噪声措施。

4.4.1. 传递损失（隔声量）

声音在传播过程中遇到墙壁时，其能量的一部分被墙面反射，另一部分被墙面吸收，还有一部分透过墙面辐射出来。如果入射声波的总能量为 E_T，透过隔声材料表面到达另一房间的那部分能量为 E_P，则将它们的比值定义为透声系数，用符号 τ 表示，即：

$$\tau=\frac{E_P}{E_T} \tag{40}$$

在噪声控制工程中，常用 τ 的倒数的对数来表示隔声构件的隔声性能，并称之为传递损失 TL（或隔声量），即：

$$TL=10\lg\frac{1}{\tau} \tag{41}$$

传递损失 TL 越大，隔声性能越好。由于同一隔声结构对频率不同的声音的隔声性能不同，所以通常要用125、250、500、1000、2000、4000等6个倍频程相应的 TL 值来表示某一构件的隔声性能。有时为了简便起见，也用这6个倍频程的平均数所对应的 TL 值来表示构件的隔声性能，叫做平均传递损失（平均隔声量）$\overline{TL}$。

隔声材料的隔声性能取决于该材料的单位面积重量（即面密度，kg/m^2）。隔声材料的面密度越大，就越不容易振动，因而隔声性能越好。所以，砖墙、混凝土墙和密实的木板、塑料板等都是很好的隔声材料。

对于密实均匀的单层隔声墙，其平均隔声量 $\overline{TL}$（dB）可用下式计算：

$$\begin{aligned}\overline{TL}&=23\lg P-9 \quad (P\geqslant 200\text{ 时})\\ \overline{TL}&=13.5\lg P+13 \quad (P<200\text{ 时})\end{aligned} \tag{42}$$

式中　P——材料的面密度，kg/m^2。

从单层壁的隔声量计算公式可以看出，当要求壁的隔声量较大时，势必导致壁的面密度很大，这样不仅不经济，而且也给施工带来困难。实践证明，采用双层壁，且在壁中间充填多孔材料或留有空气层，可以明显提高壁的隔声效果。双层壁比同样面密度的单层壁的隔声量要高，其高出的数值，即隔声增值一般可按图15计算。图中实线为弹性连接时的增值变化情况，虚线为刚性连接时的增值变化情况。

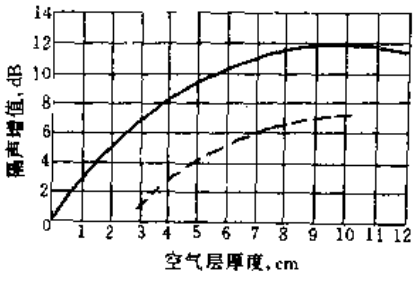


图15　双层壁的隔声增值

在噪声控制工程中，常常采用不同结构组成的复合

表17　常用材料的隔声性能

类　别	厚　度 mm	倍频程中心频率,Hz							
		63	125	250	500	1000	2000	4000	8000
		隔　声　量,dB							
砖墙(两面抹灰)	1/2砖	32	39	40	42	48	54	60	60
	1砖	36	41	44	51	58	64	65	65
	$1\frac{1}{2}$砖	41	44	48	55	61	65	65	65
	2砖	45	45	52	59	65	70	70	70
混凝土墙	50	37	40	40	40	43	49	55	61
	100	43	43	43	44	50	56	62	67
	200	44	44	44	48	56	59	66	73
钢板	0.7	8	15	19	23	26	30	34	37
	1.0	13	17	21	25	28	32	36	35
	2	16	20	24	28	32	36	35	33
	3	19	23	27	31	35	37	38	39
	5	22	25	32	35	35	33	35	
	8	24	38	41	42	39	38	41	
铝板	1	6	10	14	18	22	25	29	29
	2	10	15	19	23	26	31	35	
	3	12	16	20	24	28	31	22	30
	4	13	17	22	25	29	28	24	31
	5	15	19	23	27	30	25	27	33
有机玻璃	10	11	17	22	30	33	33	33	37
	20	16	21	28	33	33	33	33	42
钢筋混凝土板	40		32	36	35	38	47	53	
	50	28	34	35	35	41	48	55	55
	100	34	40	40	44	50	55	60	60
石膏混凝土(石膏)板	80		28	33	37	39	44	44	42
	95		32	37	37	42	48	53	
加气混凝土板	240		39	42	51	56	54	52	
木刨花板	20		23	26	26	26	26	26	23
胶合板	3	7	11	14	19	23	26	27	26
	4	8	12	16	20	24	27	27	27
	5	9	13	17	21	25	28	26	29
	8	12	16	20	24	27	27	27	32
	10	13	17	21	25	28	25	29	33

隔声壁(如混凝土墙和玻璃窗等),这种复合隔声壁的平均隔声量可按下式计算:

$$\overline{TL}=10\lg\left[\frac{1+\frac{K}{1-K}}{10^{-0.1TL_1}+\frac{K\times10^{-0.1TL_2}}{1-K}}\right] \quad (43)$$

式中　TL_1 ——第一种结构的隔声量;

TL_2 ——第二种结构的隔声量;

K ——第二种结构占整体隔声结构的面积百分比。

表17为常用的几种隔声材料的隔声特性。

4.4.2. 隔声罩

采用隔声罩将机器设备罩起来,使机器与操作者隔开,这是控制机器噪声的一种最简单又经济的方法。正确设计和制作的隔声罩通常可以把工作地点的噪声降低到允许标准以下。

隔声罩主要由板材、吸声材料和阻尼层等构成(见图16)。罩壳可用钢板、硬铝板和其他面密度较大的板材制作。当罩壳采用薄钢板制作时,须在钢板上紧紧地粘贴一层软橡胶或涂一层阻尼层(如沥青、阻尼浆等)。阻尼层的厚度应大于钢板厚度的2～3倍,以便抑制钢板面的振动。

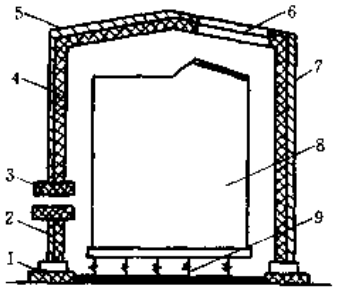


图16 机器隔声罩结构

1—弹性橡胶衬垫;2—穿孔板或金属网;3—通风口消声器;4—吸声材料;5—由板材做成的外壳;6—观察孔;7—内部阻尼层;8—噪声源;9—减振器

隔声罩内壁应衬以30～50mm厚的吸声材料,常用的吸声材料有超细玻璃棉、多孔泡沫塑料或矿渣棉。为了避免吸声材料散落,可在吸声材料的外面罩以玻璃布,再用金属网或穿孔钢板(穿孔率大于20%)作为护面层。最后用金属压条或铁丝固定在罩壁上。

隔声罩要进行密封,密封不严可使隔声效果大大降低。因此,在油管、水管、传动轴等的穿孔处要安套管,并在套管内塞以泡沫塑料、毛毡等吸声材料加以密封。

为了不让机器或基础的振动传递到隔声罩,应尽量避免刚性连接,可在机器与罩体相连的地方或罩体支承处采用弹性材料衬垫。另外,在机体与风管的连接处可采用帆布或波形管连接,连接部分的长度一般取10～20cm。

为了便于检修,隔声罩可由几个部件拼接而成,即做成活动型的。安装时要注意在各部件间的接缝处垫以弹性材料,并用专门的扣件卡紧,以求严密封闭。

对于通风机、鼓风机、压缩机等的输气管道的噪声,可采用管道外壁包扎法来降低,具体的作法是,在管壁外面覆盖一层内损耗大的阻尼材料(如防振阻尼浆、沥青、毛毡、橡胶等)作阻尼层,再在阻尼层外面紧附一层玻璃棉或矿渣棉等吸声材料作吸声层,最后用一层钢丝网水泥保护层作隔声层,这样处理可以显著地降低管壁的声辐射。

隔声罩的减噪量 ΔL 由下式确定:

$$\Delta L=\overline{TL}+10\lg\bar{a} \tag{44}$$

式中 $\overline{TL}$——隔声罩壳体各部分的平均隔声量,dB;

$\bar{a}$——隔声罩内饰面材料的平均吸声系数。

4.4.3. 声屏障

在高噪声的机组和工作地点之间设置声屏障可降低噪声。声屏障之所以能隔声,是因为它可以将高频声反射回去,并在声屏障后面形成"声影区",这就像光线被物体遮挡形成阴影一样。在"声影区"内会感到声音明显下降。采用声屏障对高频声一般可降低10～20dB。

声屏障可用1～3mm厚的钢板或铝板制作。并在朝噪声源的一边饰以吸声材料,其厚度不应小于50～60mm,为了防止吸声材料脱落,外部可用玻璃布和穿孔金属板作为护面层。图17为经常采用的4种声屏障结构。

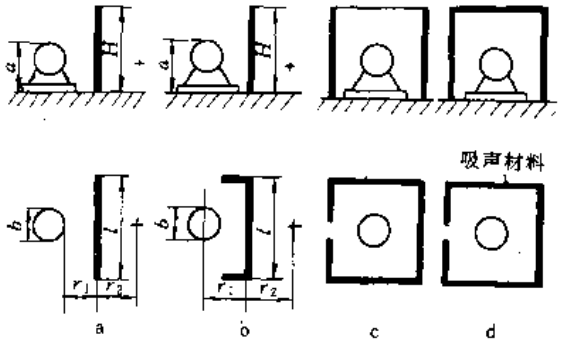


图17 不同结构的声屏障

声屏障的底座可铺毛毡,借以隔离地板的振动和消除地板与屏障间的缝隙。

声屏障的隔声效果随屏障高度 H 与噪声源高度 a 之比(H/a),以及屏障宽度 l 和噪声源宽度 b 之比(L/b)的增加而增加。

当声屏障后面的声影的长度大于从屏障到被保护点的距离时,图17中a和b两种声屏障可按下式近似确定声屏隔的隔减噪量。

$$\Delta L=20\lg\frac{1}{\lambda}\left[r_1\sqrt{1+\left(\frac{H}{r_1}\right)^2}+r_2\cdot\sqrt{1+\left(\frac{H}{r_2}\right)^2}\right] \tag{45}$$

式中 r_1——从声屏障到声源的距离,m;

r_2——从声屏障到被保护点的距离,m;

H——声屏障的高度,m;

λ——波长,m。

声屏障最好与房间的吸声处理配合使用,这样可以提高声屏障的隔声效果。

4.5. 减振和阻尼

4.5.1. 振动和噪声

机械设备的非平衡旋转运动、活塞式往复运动、冲击、摩擦等都可以产生振动,振动不仅可以产生噪声,而

且它本身对人体也是有害的，应该加以控制。

最简单的振动是正弦振动，其振动位移 x 为：

$$x=x_0\sin\omega t=x_0\sin 2\pi ft \tag{46}$$

式中　ω——振动的圆频率（$\omega=2\pi f$）；

f——频率；

x_0——振幅；

t——时间。

相应的振动速度为：

$$v=v_0\sin\left(\omega t+\frac{\pi}{2}\right) \tag{47}$$

相应的振动加速度为：

$$a=a_0\sin\omega t \tag{48}$$

位移、速度、加速度三者的振幅关系为：

$$x_0=v_0/\omega=a_0/\omega^2 \tag{49}$$

对于正弦振动，如已知频率、振幅、速度、加速度中的任意两个量，其他两个量就可以计算出来。

和噪声一样，在工程中也用级的概念来描述振动，最常用的级是加速度级和速度级。加速度级 L_a 的定义式为：

$$L_a=20\lg\frac{a}{A_0} \tag{50}$$

式中　a——加速度，m/s^2；

A_0——加速度基准值（$A_0=10^{-5}m/s^2$）。

速度级 L_v 的定义式为：

$$L_v=20\lg\frac{v}{V_0} \tag{51}$$

式中　v——速度，m/s；

V_0——速度基准值（$V_0=10^{-8}m/s$）。

大面积板的振动速值和板附近的声压值接近，一般可以认为板的振动速度级 L_v 和附近的声压级 L_p 相等，即：

$$L_p=20\lg\frac{p}{p_0}=20\lg\frac{v}{V_0}=L_v \tag{52}$$

人对振动的感觉和振动频率有关，对于垂直方向的振动，人最敏感的频率范围是 5～10Hz；对于水平方向的振动，人最敏感的是 2Hz 以下的振动。

控制振动的主要方法是减少激振力，增加振源与受振点之间的距离，对振源减振，对振动表面阻尼。

4.5.2. 隔　振

现以简单的一维振动为例来介绍振动的隔离问题。由质量为 m 的物体和弹性系数为 K 的弹簧组成一个振动系统（见图 18），其固有振动频率 f_0 为：

$$f_0=\frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{K}{m}} \tag{53}$$

当外力 $F_0\sin\omega t$ 作用到物体上时，物体的运动形式为：

$$x=\frac{F_0}{K}\times\frac{1}{1-\left(\frac{\omega}{\omega_0}\right)^2}\sin\omega t \tag{54}$$

式中　ω_0——系统的固有振动圆频率（$\omega_0=2\pi f$）。

弹簧的减振效果通常可用振动传递率 τ 来表示，其定义为过弹簧传递给基础的力和外激发力之比值。在一维自由振动系统中，振动传递率 τ 为：

$$\tau=\left|\frac{Kx}{F_0\sin\omega t}\right|=\left|\frac{1}{1-\left(\frac{\omega}{\omega_0}\right)^2}\right| \tag{55}$$

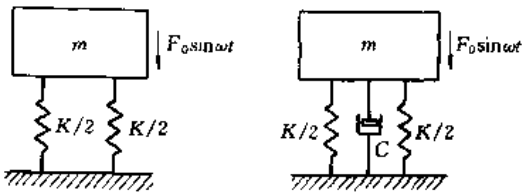
在实际振动中，往往还包含一定的阻尼。对于一维阻尼振动来说（见图 18），其振动传递率 τ 为：

$$\tau=\frac{\sqrt{1+\left(2\frac{C}{C_c}\times\frac{\omega}{\omega_0}\right)^2}}{\sqrt{\left[1-\left(\frac{\omega}{\omega_0}\right)^2\right]^2+\left(2\frac{C}{C_c}\times\frac{\omega}{\omega_0}\right)^2}} \tag{56}$$

式中　C——系统阻尼系数；

C_c——临界阻尼系数（$C_c=2m\omega_0$）；

ω_0——无阻尼系统的固有振动圆频率。



(a)　(b)

图 18　一维自由和一维阻尼振动

(a) 一维自由；(b) 一维阻尼

图 19 为不同阻尼比 C/C_c 时的振动传递率 τ 和频率比 f/f_0 的关系曲线，即振动传递特性曲线。

从振动传递特性曲线可以看出：① 当外激发力的频率 f 等于系统的固有振动频率时，系统处于共振状态，这时振动传递率最大；② $f/f_0<\sqrt{2}$ 时，传递力大于外激发力；③ $f/f_0=\sqrt{2}$ 时，传递力等于外激发力；④ $f/f_0>\sqrt{2}$ 时，传递力小于外激发力。

根据以上分析，为了控制振动，应选择合适的弹簧系统，使系统的固有振动频率远低于外激发力的频率。如有可能，最好能满足 $f_0<f/3$，这样可以使振动传递率小于 12.5%。如果某些机械设备的激发力频率连续变化，并经过共振点，则应在系统中增加一定的阻尼，以减少共振点的振动传递率。

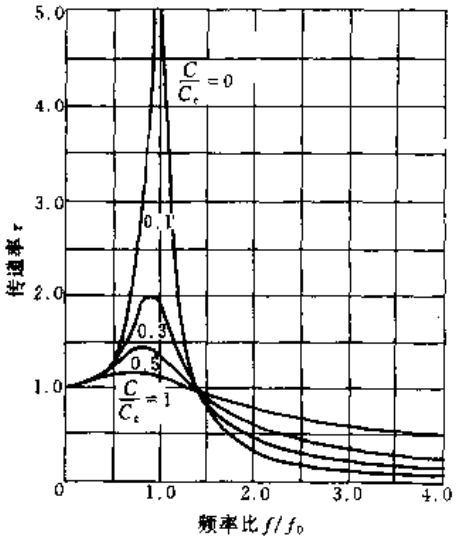


图19　振动传递特性曲线

4.5.3. 减振器

在振动机组下面安装减振器来降低系统的固有振动频率是减少振动传递的主要方法。最常用的减振器有金属弹簧减振器和橡胶减振器。一些常用的减振器和隔振材料特性见表18。

表18　常用减振器和隔振材料

名　称	频率范围	最佳工作频率	阻　尼	缺　点
金属螺旋弹簧器	宽频	低频	临界阻尼的0.1%	易传递高频振动
金属板簧	低频	低频	很低	易传递高频振动
橡胶	取决于成分和硬度	高频	随着硬度增加而增加	载荷受限制
软木	取决于密度	高频	临界阻尼的6%	低频效果差
毛毡	取决于密度和厚度	高频	高	低频效果差
空气弹簧	和容积有关	低频	低	成本高

(1) 金属螺旋弹簧减振器　金属弹簧减振器具有比较理想的弹性，作用力和变形在很大范围内成线性关系，允许有较大的载荷和位移，共振频率可以控制在5Hz以下，并具有抗腐蚀和抗油污性能，所以被广泛地用于各种机组的隔振。

设计金属螺旋弹簧减振器的主要程序为：

a. 确定机器总重量、最低激发力频率（f）、要求的减振器的效率以及需要的减振器个数。

b. 由上述各量，按下式求出弹簧的最大位移 δ (cm)：

$$\delta=\frac{(1-\tau)\times 24.8}{\tau f^2} \tag{57}$$

c. 由最大位移 δ 和每只弹簧的负荷 W，按下式求出弹簧系数 (N/cm)。

$$K=\frac{W}{\delta} \tag{58}$$

d. 根据实际要求，按下式选择满足要求的弹簧圈数 n，弹簧半径 r、弹簧钢丝直径 d：

$$K=\frac{Gd^4}{64nr} \tag{59}$$

式中　G——弹簧材料的剪切弹性模量。

(2) 橡胶减振器　橡胶减振器的最大优点是具有一定阻尼，在共振点附近有较好的减振效果。橡胶减振器有圆柱体、正方体、长方体等形状。正确地使用橡胶减振器的关键是准确地确定它的弹性系数。

橡胶减振器的静态弹性系数 K_s 为：

$$K_s=\frac{W}{\delta} \tag{60}$$

式中　W——负荷重量；

δ——静态位移量。

动态弹性系数 K_d 为：

$$K_d=\lambda K_s \tag{61}$$

式中的 λ 值和橡胶种类有关，详见表19。

表19　几种橡胶的λ值

橡　胶　种　类	λ
天然橡胶	1.0～1.6
氯丁橡胶	1.4～2.8
丁腈橡胶	1.5～2.5

振动系统的固有振动频率为：

$$f_0=4.93\sqrt{\frac{\lambda}{\delta}} \tag{62}$$

在设计和使用橡胶减振器时，应注意减振器静态最大压缩量不得超过其原长度的10%～15%。在接触油较多、温度较高的场所，减振器应采用丁腈橡胶材料。

4.5.4. 阻　尼

工业设备中的许多薄板振动通常也产生强烈噪声，为了控制这种噪声，常在金属板上涂上一层内阻较大的

阻尼材料。阻尼材料是由一种内损耗很大的材料（如沥青、软木粉、石棉绒等）加上一些粘合剂而组成的。当板件作弯曲振动时，阻尼材料可以使一部分振动能量转变成热能，从而降低噪声。

阻尼材料的阻尼特性通常用损耗因数 η 来表示，它与单位时间内转变成热能的振动能量成正比。大多数金属的 η 值的数量级为 $10^{-5}\sim10^{-4}$，木材为 10^{-2}，软木为 10^{-1}，软橡胶为 $10^{-1}\sim10^{-2}$。实际采用的阻尼材料多是由几种内损耗大的材料和几种粘合剂组成。阻尼材料除应具有较大的损耗因数外，还应有较好的粘结性，并在剧烈振动下不致脱落。

5. 化工企业噪声源及其控制

化工企业的噪声源涉及范围较广，有些噪声源产生较严重的环境污染，有些噪声源对操作者产生较严重的听力损伤。

5.1. 风机噪声

风机广泛应用于通风、除尘、空调、气体输送中，是影响面最大的噪声源之一。经常采用的风机有离心风机、轴流风机和罗茨风机。风机噪声主要包括气流噪声和机械噪声。气流噪声在相多的情况下是主要噪声源，气流噪声主要包括由叶片周期性激发空气介质而产生的旋转噪声和湍流噪声。

风机噪声的大小和风机的风量、风压有密切关系，对于离心风机，其声功率级可以采用下式估算：

$$L_W=10\lg Q+20\lg p+k \qquad (63)$$

式中　Q——风机风量，m^3/s；

p——风压，Pa；

k——比声功率级。

降低风机噪声的主要方法如下。

（1）按照需要的风压和风量选择风机设计参数。在满足设计指标的前提下，应尽可能降低叶片尖端线速度，降低比声功率级。使风机尽可能工作在最高效率点。

（2）提高叶轮等旋转运动部件的动平衡精度，合理设计风机机壳，提高刚度，增加阻尼，降低机壳辐射噪声。

（3）在风机进、排气系统，采用合适的消声器。

（4）对小型风机采用隔声罩，对大型风机采用隔声室。但要注意对电机的通风冷却。

5.2. 空压机噪声

化工企业中采用的空气压缩机主要是活塞往复式压缩机和透平压缩机。透平压缩机噪声产生机理和风机噪声特性机理相似。活塞压缩机的噪声主要由活塞往复运动产生机组振动和周期性进、排气激发振动而产生。在一些压缩机中，还可以发现进、排气管的共振。

活塞式压缩机噪声声功率可以采用下式估算：

$$L_W=10\lg W+70+k \qquad (64)$$

式中　W——压缩机驱动电机功率，kW；

k——倍频带修正值，见表 20。

表 20　修正值 k

倍频带中心频率，Hz	32	63	125	250	500	1000	2000	4000	8000
k，dB	17	15	13	7	8	12	13	10	5

空气压缩机噪声的主要控制措施如下。

（1）合理设计透平压缩机叶片结构和气流通道，降低气流速度，减少湍流噪声。

（2）提高活塞压缩机往复运动部件精度，提高缸体结构精度，减少机械噪声。

（3）在进、排气系统中，设置消声器，降低进气噪声。

（4）对压缩机采用隔声罩或隔声室。

5.3. 电机噪声

电机噪声主要包括电磁噪声、机械噪声和空气动力噪声。

电机的电磁噪声主要是由交变磁场相互作用激发电机转子和定子振动产生的。它一般为高频噪声。

电机的空气动力噪声主要是冷却风扇噪声，对大多数风冷电机，空气动力噪声是主要噪声源。冷却风扇噪声的主要频率是风扇的叶片通过频率。

机械噪声主要包括由一些旋转运动部件的非平衡力激发产生的噪声和一些零部件振动产生的噪声。

电机噪声的声功率可以由下式估算：

$$L_W=20\lg W+15\lg N+k \qquad (65)$$

式中　W——电机功率，kW；

N——电机转速，r/min；

k——倍频带修正值，见表 21。

表 21　修正值 k

倍频带中心频率，Hz	32	63	125	250	500	1000	2000	4000	8000
k，dB	8	10	14	15	17	17	15	8	1

电机噪声的主要控制措施如下。

（1）合理选择电机沟槽（转子）数目，减少由电源频率激发力激发的振动，避免共振，减少电机转子产生的电磁噪声。

(2) 改进电机冷却风扇性能，提高冷却风扇效率，减小风扇叶片尖端线速度，降低其空气动力噪声。

(3) 在电机上安装消声器，降低风扇噪声。

(4) 采用隔声罩或隔声间，但应注意电机的通风冷却。

5.4. 泵和阀门噪声

化工企业中大量采用了各种泵，包括输送气体和液体的泵。其噪声主要是由泵、阀门(包括溢流阀、管流阀、压力阀等)和管道系统振动产生的。当泵工作时，周期性排出流体，并产生周期性压力变化，激发泵体和管道系统振动。显然，泵的压缩比越大，压力变化率也越大，产生的噪声也就越强。

周期力激发噪声峰值频率为：

$$f_i=\frac{NZ}{60}i \tag{66}$$

式中 N——泵的转速，r/min；

Z——泵室压力循环数；

$i=1$，2，3，…谐波次数。

泵在500，1000，2000，4000Hz 4个倍频带上的总声功率级可以采用下式估算：

$$L_W=10\lg W+k \tag{67}$$

式中 W——泵的功率，kW；

k——和泵类型有关的修正值，离心泵为96，螺旋泵为100，往复泵为105(额定转速低于1600r/min时，为100)。

降低噪声的主要措施如下。

(1) 增加泵体厚度，提高泵体刚度，避免泵共振。

(2) 提高齿轮、轴承和其他零部件精度，提高泵、电机和管道系统的安装精度，降低其机械噪声。对部分振动较大的零部件和基础进行隔振。

(3) 在管道系统安装减小压力脉动的消声器，降低泵周期激发力噪声。

(4) 采用低噪声阀门和消声装置，降低阀门噪声。

5.5. 齿轮噪声

齿轮是各类机械传动机构的主要零部件，也是最常见的机械噪声源之一。

齿轮噪声主要包括：齿轮啮合过程中，齿轮之间撞击噪声；在外力激发下，齿轮固有振动产生的噪声；齿轮旋转下平衡引起的低频振动噪声。齿轮啮合噪声是齿轮噪声的最主要成分，它具有明显的峰值，其峰值频率为：

$$f_i=\frac{nZ}{60}i \tag{68}$$

式中 n——齿轮转速，r/min；

Z——齿数；

$i=1$，2，3，…谐波次数。

齿轮噪声的主要控制措施如下。

(1) 根据需要选择合理的齿型。在平行齿轮中，如果采用斜齿轮，在相同转速和负荷条件下，比平行直齿轮噪声低3～5dB。

(2) 提高啮合系数，可相对减少齿轮的负荷和冲击力。大多数齿轮的啮合系数为1～2。试验表明，啮合系数以2为最好，既能使齿轮平稳地传递负荷，又可以降低噪声2～3dB。

(3) 提高齿轮加工精度。在齿轮制造中应尽量减小分度机构、刀具机构、展成机构的误差，以保证齿轮加工和装配。通过上述措施，一般可以降低2～7dB。

(4) 增加齿轮材料阻尼。在强度允许条件下，应尽量采用高内阻材料。也可以在齿轮侧面贴涂一些性能良好的阻尼材料。采取此类措施通常可以降低噪声2～4dB。

(5) 合理设计齿轮箱，避免齿轮啮合频率和齿轮箱固有频率吻合，发生共振。调整齿轮箱固有频率可以通过改变壁厚、加筋等措施实现。加强齿轮箱密封，提高其隔声效果，也有利于降低噪声。

5.6. 压力气体排放噪声

由各类压力气体排放产生的噪声是化工企业常见和强烈噪声源之一。

压力气体排放噪声是一种典型的喷注噪声。它主要是由排放的高压、高速气流和周围的空气介质之间的剪切作用产生的。喷注噪声是一种连续谱噪声。它的声功率和气流速度的8次方成正比，即：

$$W=k\frac{\rho^2D^2\mu^8}{\rho_0c^5} \tag{69}$$

式中 ρ——排放介质密度，kg/m³；

D——排放喷口直径，m；

μ——气流速度，m/s；

ρ_0——空气介质密度，kg/m³；

c——空气中声速，m/s；

k——相关系数。

控制压力气体排放噪声的主要措施如下。

(1) 降低压力气体排放的压力和速度。

(2) 安装合适的消声器。经常采用的消声器有小孔喷注消声器、多孔扩散消声器、节流降压消声器等。

基本参考文献

1. White, R. G., Walker, J. G., "Noise and Vibration", Ellis Horwood, Chichester, 1982.

2. Irwin, J. D., Graf, E. R., "Industrial Noise and Vibration", Prentice-Hall, New Jersey, 1979.

3. Beranek, L. L., "Noise and Vibration Control", McGraw-Hill, New York, 1979.
4. Harris, C. M., "Handbook of Noise Control", McGraw-Hill, New York, 1979.
5. 日本音响材料協会，"騒音、振動対策ハンドブック"，技報堂出版，1982.
6. 福田基一，"騒音防止工学"，日刊工業出版社，1976.
7. W. L. Gherting，徐之江、谢宗贤译，《噪声控制设计手册》，上海科技出版社，上海，1982 年。
8. 任文堂等编著，《工业噪声和振动控制技术》，冶金工业出版社，北京，1993 年。

zengganranliao

增感染料 Sensitizing Dyes

姜子文 原化学工业部感光化工研究院
严景锡 原化学工业部感光化工研究院

1. 概述…… 375
2. 结构类型…… 376
3. 性质…… 377
3.1. 理化性质…… 377
3.2. 光吸收作用…… 377
4. 合成…… 379
5. 用途…… 382
5.1. 应于卤化银体系感光材料的光谱增感…… 382
5.2. 用于无机和有机半导体的光谱增感…… 384
5.3. 其他…… 384
参考文献…… 384

1. 概 述

增感染料是一类能使无机半导体、有机半导体和光化学反应拓宽其对光谱敏感区域的有机染料。一般半导体材料对光的敏感性只局限于紫外光、紫光和蓝光(见图1)，为了对可见光的长波部分（500～760nm）绿光、红光和红外光敏感，需用光谱增感剂(染料)进行光谱增感。现今市场销售的各类彩色感光材料之所以能真实地再现客观景色的色彩，就是借助于各种适宜的光谱增感染料的结果。增感染料的作用不仅能扩大卤化银乳剂的感色范围，同时也能提高感光度，改善胶片的彩色再现。通常把这种增感方法称之为光谱增感。

1873年，H. W. Vogel发现了染料的光谱增感作用，将感光光谱区扩大到600nm；1904年，Homolka发现了频哪菁(pinacyanine)染料，把感光光谱扩展到700nm以外；Adams和Hallec在1919年发现隐菁（krytocyanine)，使感光光谱突破800nm；Clarke在1925年得到的新菁（neocyanine)，将范围推进到900nm；Brooker在1931年制得的泽诺菁（xenocyanine）能达到1100nm；1937年，Dieterle和Riester的直链五碳菁把拍摄光谱推进到1200nm以外；1952年，Heseltine的具有稳定桥的五碳菁染料则扩展到1300nm以外[1]。在增感染料的发展中，英国化学家Mills做出了极有价值的贡献，他在1920～1928年间确定了当时所有染料的结构，有力地促进了增感染料的发展。

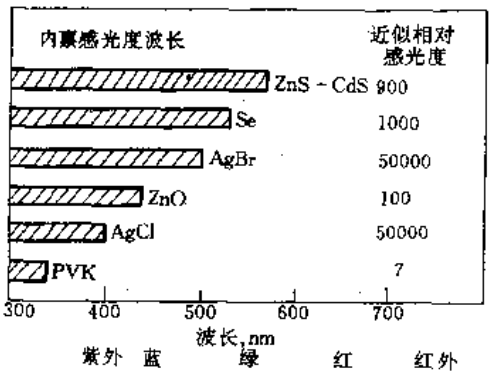


图1 未经染料处理的半导体光谱敏感区域
PVK—聚乙烯基咔唑

中国增感染料研究起步很晚，50年代，华东化工学院(现华东理工大学)和汕头公元摄影化学厂开始菁染料的教学和科研，随后，天津、上海感光胶片厂和化学工业部第一胶片厂相继建成，为适应全色干板和黑白胶片生产需要，开展了增感染料的研制。70年代，化学工业部沈阳化工研究院的感光专业（即现化学工业部感光材料技术开发中心的前身)和化学工业部第一、第二胶片厂等单位开展了用于彩色电影胶片、民用彩色胶卷、彩色相纸和印刷胶片所需增感染料的研究。目前中国研制过的品种已达数百个，经常使用的品种有几十个，基本上可满足各类彩色胶片、彩色相纸、各类印刷胶片和红外胶片的生产需要。近10多年来，国际感光材料工业突飞猛进，展示了银盐感光材料新的发展前景，中国一些高等院校和科研院所在增感染料的科研方面相当活跃，对噻菁染料、噁碳菁染料、苯并咪唑-噻碳菁染料、吲碳菁和苯并咪唑-

表1 光谱增感染料分类与ITPAIS存档的专利数

ITPAIS分类	应用领域									
	卤化银	超增感	ZnO	TiO_2	ZnS	Se	CdS CdSe	其他无机半导体	其他有机半导体	光敏染料形成的聚合物或光敏聚合物
菁染料 cyaninedyes	481	189	15	3	5	6	1	10	7	19
份菁染料 merocyaninedyes	184	35	17	2	2	2		3	7	16
其他多甲川染料	153	84	10	5	2	4		3	6	19
吖啶染料 acridine dyes			1	2	1	2			1	2
吖嗪染料 azine dyes	1		8	3	2	2			2	10
偶氮染料 azo dyes	2		2	1		3		1	5	
芳基甲烷类染料 arylmethane dyes	3		21	6	5	7		2	4	11
醌型染料 quinone dyes	2		4	2	1	2		1	3	5
卟吩染料 porphine dyes	1		5	4	1	6		1	3	4
呫吨染料 xanthane dyes	8		32	11	8	9			7	13
噁英鎓盐染料 pyrylium dyes	1								4	3

吲碳菁染料、冠醚菁染料、方酸菁染料、桥链菁染料和增感机理等方面，进行了大量应用基础研究，彭必先等对此已有详细综述[2]。华东理工大学的朱正华、姚祖光领导的研究小组，在菁染料方面进行了长期系统的研究，学术上有相当积累，为发展中国功能性染料事业做出了贡献。

2. 结构类型

柯达、阿克发-吉代和富士3个胶片公司开发建立的影像工艺专利信息体系（ITPAIS）将增感染料作了如表1所示的分类[3]。

由表1所列数据清楚地看出，适用于卤化银的增感剂基本上是多甲川类染料（菁、份菁等），而其他半导体适用的增感剂类别则分布较广，例如氧化锌通常用呫吨染料或三芳基甲烷染料以及菁和份菁染料。

在实际应用中增感染料按其感色范围分为感蓝增感染料、感绿增感染料、感红增感染料和感红外增感染料。这四类增感染料的结构可用菁染料和份菁染料中的基本发色团表征，如图2所示。

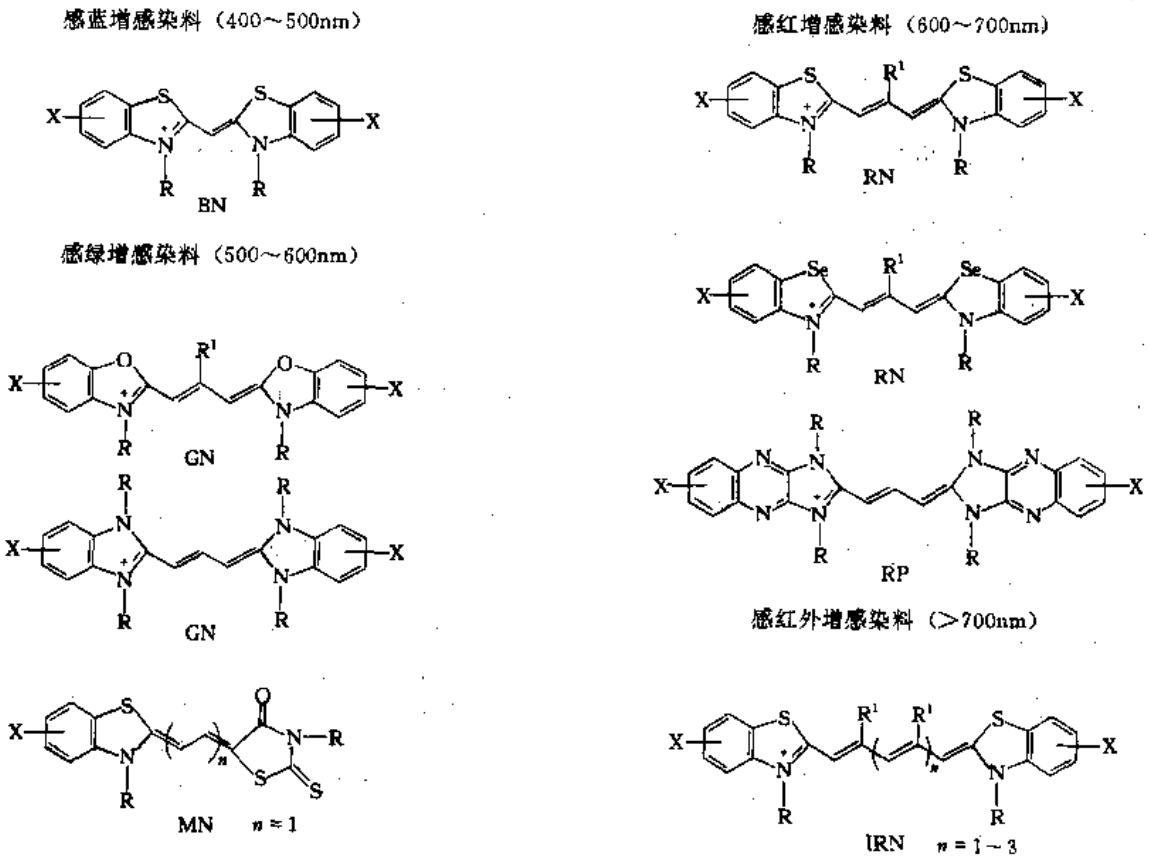


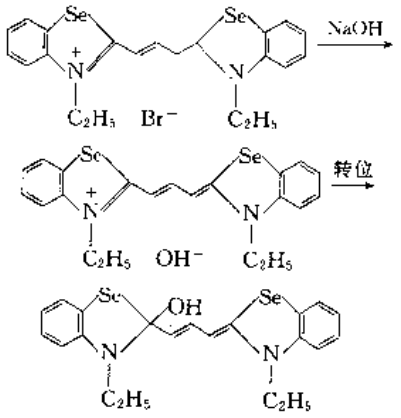
图2 光谱增感染料基本结构

3. 性　质

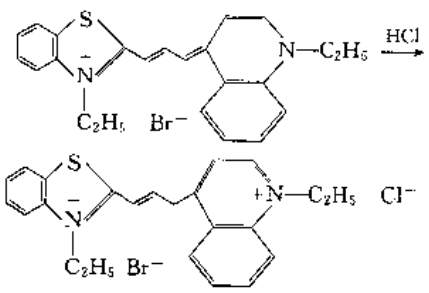
3.1. 理化性质

增感染料具有鲜艳美丽的色泽，对光热的稳定性差。染料的稳定性与组成染料的杂环核的碱性和甲川链的长度有着密切的关系，例如：吡啶碳菁的醇溶液，即使在常温下也会很快分解，而由弱碱性的氮茚构成的染料醇溶液，即使长时间沸煮也不发生变化。随着多甲川链的增长，染料稳定性下降。

增感染料一般是有机碱的盐类。常温下它与苛性碱短时间作用，基本上不发生变化，但长时间加热，颜色消失，形成一种假碱，发生如下变化：



与有机酸或无机酸作用时，染料的颜色也消失，形成易溶于水的二酸性盐，例如：



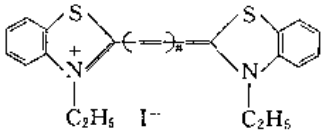
根据这一性质，可以测定各种增感染料的 pK_a 值。形成假碱或二酸性盐的能力与染料分子中杂环核的碱性有关。由弱碱性杂环核氮茚构成的染料遇碱很易褪色。由强碱性杂环核吡啶或苯并咪唑构成的染料遇醋酸即可褪色。

增感染料一般难溶于水，不溶于苯和其他非极性溶剂，能溶于脂肪族醇类，其溶解度与染料阴离子的种类和甲川链的长度有关。增感染料杂环核氮原子上引入不同烷基，其溶解度也有明显差异。为改善染料的溶解性，常在氮原子上引入羟烷基、羧烷基、砜烷基[48,49]。也提出了其他的连在氮上的增溶基团，其中包括 $H_2NSO_2(CH_2)_3^-$、$CH_3CONHSO_2(CH_2)_4^-$，以及 $CH_3SO_2NHCOCH_2^-$、$CH_3SO_2NHCO(CH_2)_2^-$ 等[50]。

3.2. 光吸收作用

增感染料的光吸收是它的一项最基本的性能。由于染料在甲醇（或乙醇）溶液中呈单分子状态存在，和在水溶液或吸附在卤化银颗粒表面上呈聚集状态不同，因此，它的吸收光谱一般是陡峭而狭窄的光带，其最大吸收波长和染料分子结构有密切关系。

当染料中次甲基链长度增加，其最大吸收峰明显地向长波方向移动。以噻唑染料（1）为例，$n=0$、1、2、3 时，甲醇中最大吸收峰（λ_{max}）分别为 423、557.5、650 和 758nm，n 每增加 1，最大吸收依次移动 134.5、92.5 和 108nm。这些对称菁的插烯同系物中，n 每增加 1，最大吸收的红移值大约为 100nm。



(1)

对称增感染料的光吸收和杂环核的碱性密切相关。作为电子给体的杂环的相对碱性已研究过很多，并排定了它们碱性强弱的次序[51]。如果是由不同的杂环核衍生的，且具有相同共轭链长度的两个菁染料加以比较的话，可以发现杂环的碱性越强，染料的吸收波长就越长[52]。

不对称增感染料的最大吸收峰与组成不对称染料的两个杂环核所构成的两个对称染料最大吸收峰的算术平均值间有一个差值。两个杂环核的碱性相差越大，最大吸收波长的差值也越大。这种差值称为不对称染料的“偏差”，最早由基普里阿诺夫（Киприанов）发现。

若将不对称染料一端保持为碱性较弱的吡喀核，另一端用不同的杂环核组成不对称染料，依偏差大小可将这些杂环按其碱性强弱的次序排列成图 3[51]。图 3 中偏差的产生是由于各杂环的碱性比吡喀核的碱性大的结果。自上而下偏差的递增，意味着自上而下杂环碱性逐渐增强。按“偏差”法认定的杂环碱性，可通过改变连接在氮原子上的基团或环上引入取代基的方法来加以改变，如氯特别是硝基可降低碱性，而甲基或甲氧基则增加碱性，这些取代基影响的方式与它们在有机化学其他方面的行为是一致的。染料系列的偏差与相应的哈密特（Hammett）常数 σ 成线性关系。

增感染料的发色是增感染料分子对入射光线选择吸收的结果。选择吸收是分子和原子特有的一种吸收能力，各原子和分子只能吸收其特定大小的能量，这份能量能使原子和分子内部的能贮量由原来的一个能级 E（如基态能级）跳跃式地转变到另一能级 E'（如第一激态能级），即从非激化态转变到激化态。入射光线中被分子所吸收的能量（$E'-E$）极大部分消耗于分子中电子的激化，这份能量称为激化能。吸收波长与激化能的关系可用

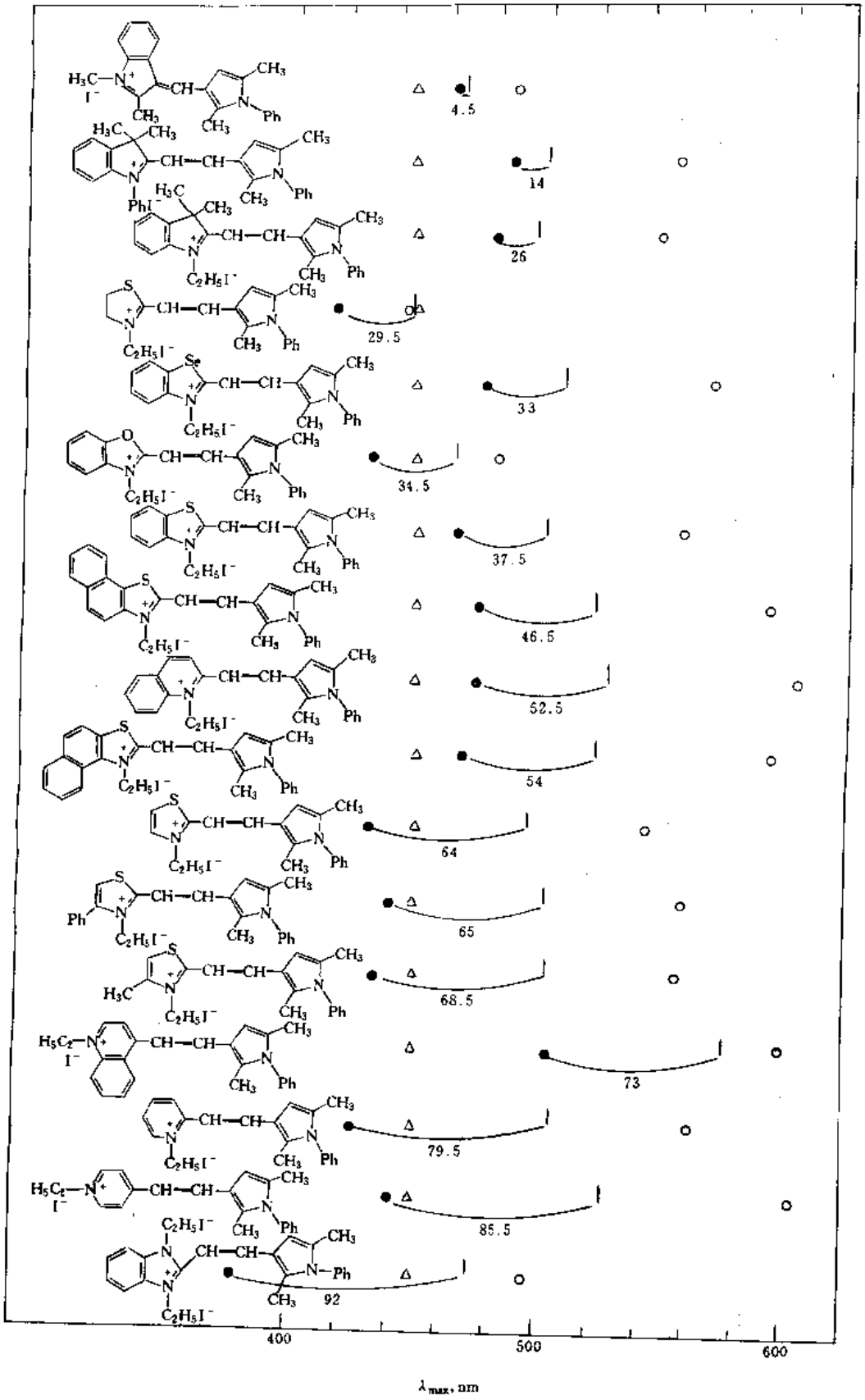


图3 采用“偏差”法按碱性次序排列的杂环及其在甲醇中的 λ_{max} 值

●—不对称菁；△—两边都是吡咯的对称菁；○—另一个对称菁；|—△和○的算术平均值；⌣—偏差，以nm表示

式（1）表示。

$$E'-E=h\frac{c}{\lambda} \quad (1)$$

式中　E，E' ——光能；

λ ——波长；

h ——普郎克常数（6.626×10^{-34}J·s）；

c　　光速（2.998×10^{10}cm/s）。

由方程可知，吸收波长与激化能成反比。每一染料有一定量的激化能，是由染料分子结构决定的。

关于增感染料的发色机理，有价键法理论[53,54]、自由电子模型学说[55,56]、分子轨道理论[57]和空间阻碍[58,59]等。

4. 合　成

关于增感染料的合成已有大量专著和综述[4~7]，按照形成染料的反应，大致可归纳为氧化型和非氧化型两类。非氧化型反应是常用的，用于亲核和亲电试剂的各种合成。通常是两种季铵盐中间体在适宜条件下反应，消去一些简单分子而缩合成染料。在这类方法中描述了许多亲核和亲电试剂缩合形成的各种类型增感染料。典型的合成反应如图 4、图 5 和图 6 所示。

通常用一种含有活性氢和一种含有活性负原子或基团的两个季铵盐中间体（2）和（3），在有机溶剂和碱性物质存在下制得次甲基菁染料（4），如 4-氰基喹啉烷基碘盐与 2-甲基苯并噻唑烷基碘盐，在氢氧化钾或碳酸钾存在的醇溶液中，消去 1 分子氢碘酸和 1 分子氢氰酸生成硫-4′-菁染料[8]。各种类型甲川菁染料（次甲基菁染料）也可由有活性甲基的杂环季铵盐与烷硫基或芳硫基的杂环季铵盐在三乙胺和醇的溶液中缩合制得[9~13]。

当 2-甲基杂环季铵盐与二苯甲脒或 β-苯氨基丙烯醛缩苯胺在醇-三乙胺或吡啶-六氢吡啶介质中、摩尔比为 2∶1 缩合时可制得碳菁[14]、二碳菁、三碳菁染料（5）[15~17]。等摩尔比在醋酐中反应，可生成中间体盐（6），然后再与另一个不同的季铵盐缩合，即可制得不对称的碳菁[18]和二碳菁染料（7）[13,19~21]。与环状羰基亚甲基化合物在醋酐-醋酸钠或三乙胺-醇溶液介质中缩合，

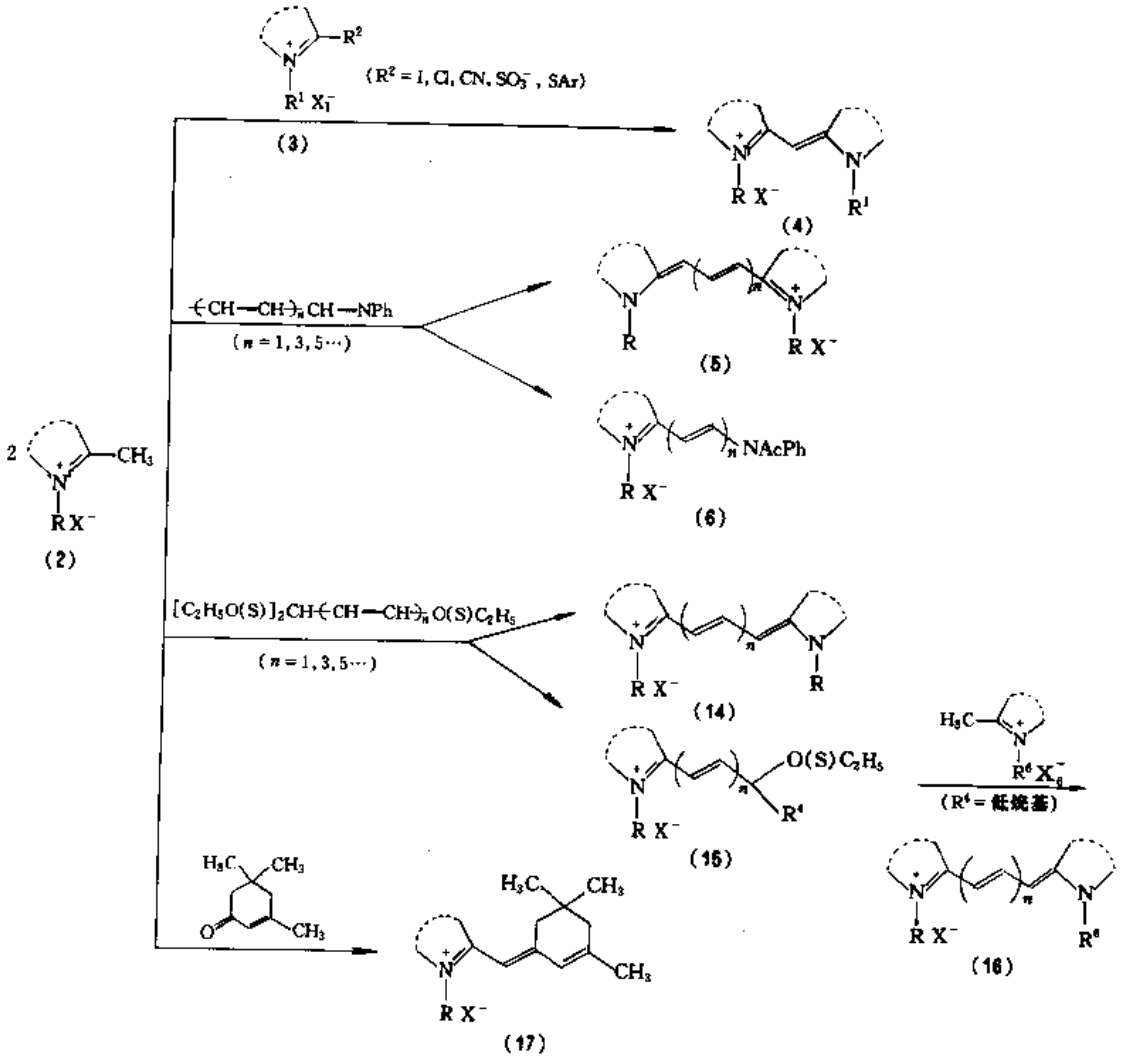


图 4　典型的合成反应

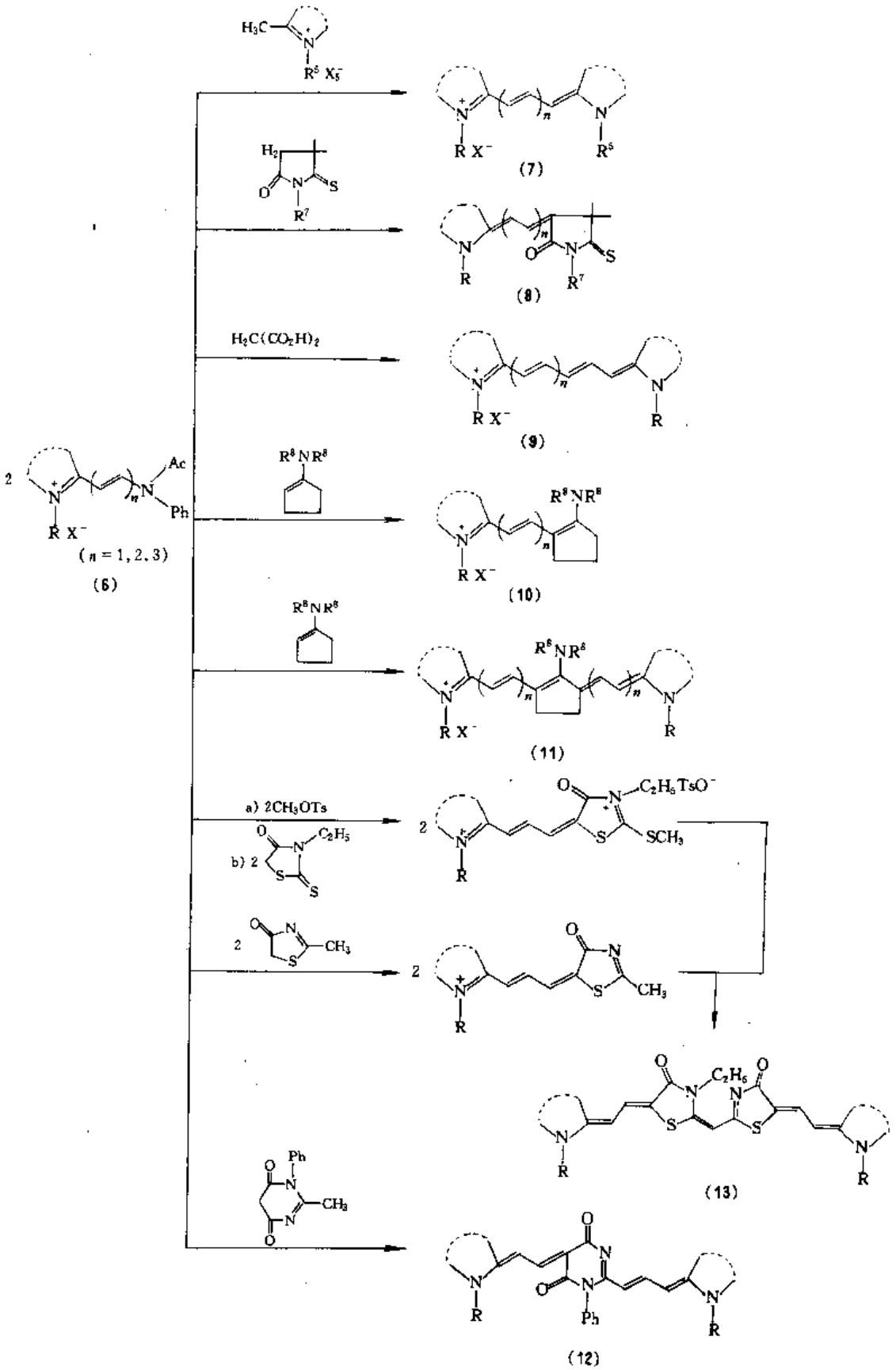


图5 典型的合成反应

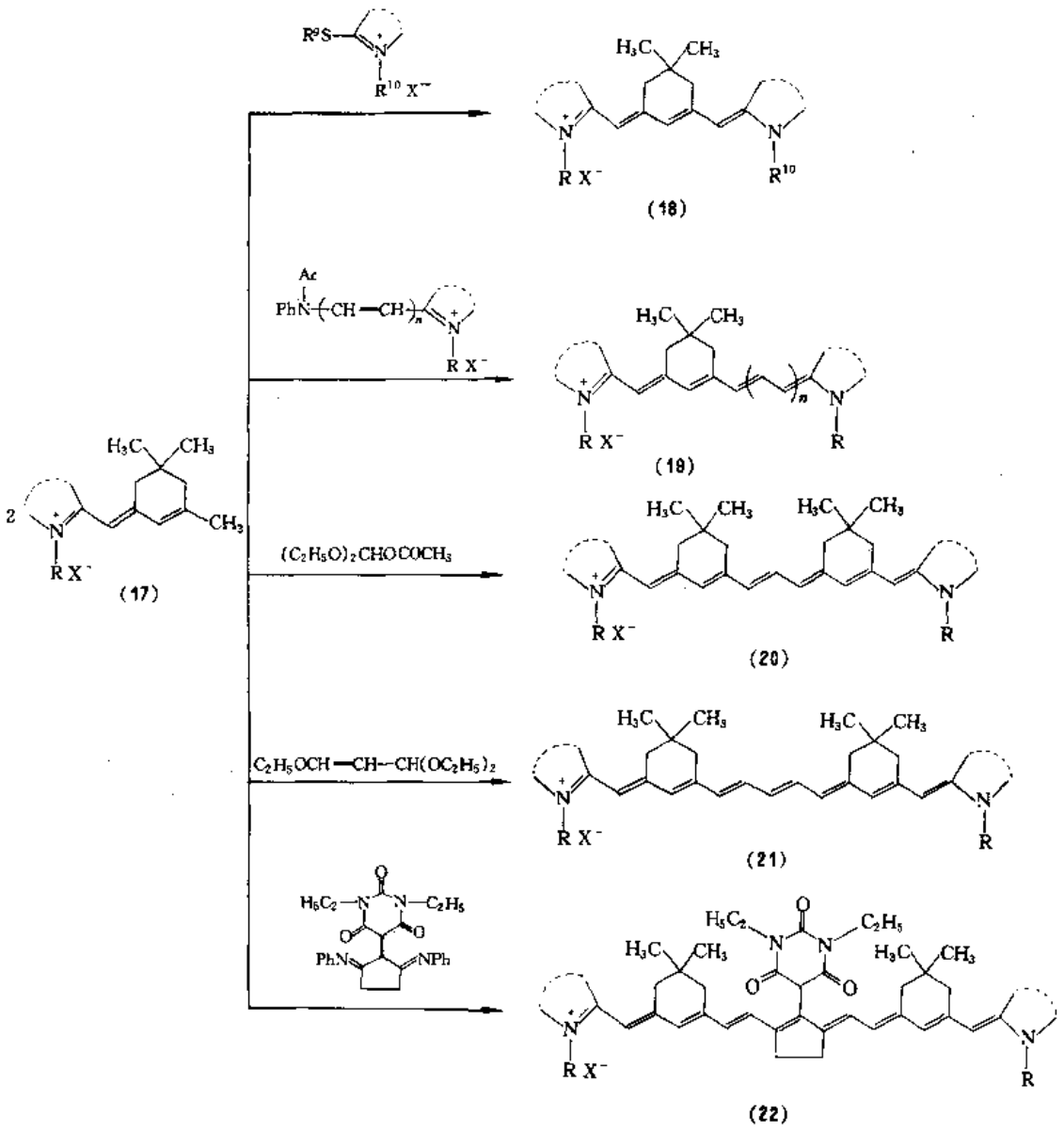


图 6　典型的合成反应

可生成二甲川[22~26]、四甲川[26,27]和六甲川[28~30]份菁染料（8）。中间体盐（6）与丙二酸作用，可生成二碳菁染料（9）[31]。若与 *N*,*N*-二烷氨基环戊烯等摩尔反应，则生成一种半菁染料（10），其中一端的氮是非杂环的。若与 *N*,*N*-二烷氨基环戊烯 2∶1（摩尔比）缩合，则生成烯胺式三碳菁染料（11），这是一种很有用的激光染料。更复杂的多核染料是由（6）分别与各种杂环作用，生成具有碱-酸-碱（B-A-B）型三核菁（12）和碱-酸-酸-碱（B-A-A-B）型四核菁染料（13）。

由活性甲基的季铵盐（2mol）与原酯（原硫酯）或 1,3,3-三烷氧（硫）基-1-丙烯（1mol）在乙醇-三乙胺或吡啶中缩合，制得对称碳菁[32~34]或二碳菁染料（14）[35,36]。由活性甲基的季铵盐与过量的上述酯或烯反应，则生成中间体盐（15），再与另一不同季铵盐反应，即可生成不对称碳菁[37,38]和二碳菁染料（16）[39,40]。用取代的原酯（原硫酯）或 1,3,3-三烷氧（硫）基-1-丙烯缩合，可制得链上取代的碳菁或二碳菁染料[41]。

有活性甲基的季铵盐与异佛尔酮反应，可生成中间体化合物（17）[42,43]，再与 2-烷硫基季铵盐缩合，则可制得具有异佛尔酮的二碳菁（18）[44,45]。由于共轭链上的甲基很活泼，也可分别与二甲川、四甲川、六甲川半菁在吡啶或乙醇介质中三乙胺存在下缩合制得具有异佛尔酮的三碳菁[17]、四碳菁[46]和五碳菁染料（19）。将化合物（17）和醋酸二乙氧基甲酯在吡啶-三乙胺介质中加热回流，可生成十一次甲基链上具有两个异佛尔酮核的五碳菁（20）[47]，其最大吸收峰为 985nm，最大增感峰在 1060nm。与 β-乙氧基丙烯醛缩醛在吡啶介质中、三乙胺存在下缩合，即生成六碳菁（21）。与具有巴比妥酸的五

元环中间体反应，可生成变极红外染料多核菁（22）。

5. 用 途

5.1. 用于卤化银体系感光材料的光谱增感

增感染料广泛地用于银盐成像体系的照相材料。除盲色片外，所有正色片、全色片、彩色片、红外片、X射线片等，无一不需增感染料对卤化银晶格进行光谱增感，特别是彩色多层胶片对增感染料的要求更高更苛刻。一般讲，用于照相材料的染料应具备下列基本要求。

（1）在要求的感色范围内有较大的摩尔消光系数。

（2）在感蓝、感绿、感红、感红外区的特定范围内有较强的形成J-聚集体的倾向和能力。

（3）在不增加或少增加原始乳剂灰雾的前提下，对色盲乳剂有良好的增感能力和增感倍率。

（4）对光、热和辐射的稳定性好。

（5）溶解性好。

（6）冲洗加工后，胶片上染料的残留密度（余色）没有或很小。

（7）与其他照相助剂如稳定剂、成色剂等相互不发生作用。

（8）具有良好的贮藏稳定性。

增感染料传统用法是将染料的醇溶液加到涂布前的乳剂中，增感1h左右再加入其他补加剂，静置一段时间就进行涂布。也有将染料醇溶液在乳剂一成熟或二成熟阶段时加入的[60a]。由于增感染料溶解度小，需使用大量甲醇（或乙醇）溶剂，这就给生产带来一系列问题，一是甲醇有毒、易燃、挥发性大，造成环境污染，对劳动保护和安全十分不利；二是大量溶剂存在可能引起部分乳剂凝聚，影响涂布质量，对彩色感光材料生产和高速涂布尤为不利；三是染料在AgX颗粒表面吸附不牢，易解吸，引起乳剂感光度衰退。为了克服这些缺点，70年代以来国外专利资料报道了不少新的应用方法，其中主要的是将染料或通过高速搅拌混合器或进行球磨分散或通过强化分散形成胶体稳定的分散体再使用。与醇溶液相比，在染料用量相同情况下，收到感光度高、灰雾低的效果；在板状颗粒乳剂中，可以大幅度增加染料分散体用量，以提高感光度，这是用染料醇溶液无法实现的[60a,60b]。

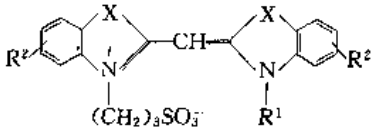
增感染料的应用技术在不断发展，对胶片质量的提高贡献甚大，特别是对彩色负片的彩色再现性尤为突出。最初的彩色负片只用感绿与感红两种染料，对感蓝乳剂不进行光谱增感而靠AgX晶体（原始乳剂）固有的感色性，这样3个增感峰之间出现了大面积的盲色区，导致影像彩色还原失真。为弥补这一缺陷，逐步采用了多种增感染料，出现了组合增感技术。一方面扩大了增感波域，达到了在彩色还原中不丢失颜色；另一方面，由于组合染料的超增感作用，使每一乳剂层的感光度都得到了提高。这技术从70年代开始迅速扩散，以柯达公司为例，具体情况见表2[60c]。多种染料的组合增感也带来越区增感的缺陷，从而形成各感光乳剂层增感波域严重交叉的局面，造成彩色还原的紊乱。为了解决这一问题，各大胶片公司相继采用了不同方法的切峰技术，大多采用带色染料的滤光方法。组合增感和切峰技术的结合使用，使彩色感光材料彩色再现性不断得到改进提高[60c]。

表2 柯达公司彩色负片采用增感染料的演变情况

品 种	感蓝层	感绿层	感红层	合计增感染料
最初的彩色负片	0	1	1	2
Ⅱ型彩卷(1975年)	1	2	3	6
VR-100彩卷(1983年)	1	2	3	6
金奖100彩卷(1985年)	1	3	3	7
VR-400彩卷(1986年)	1	3	3	7

由于各种彩色负片的感蓝乳剂层普遍使用了增感染料进行光谱增感，在450～480nm间出现了一个明显的增感极大峰，有利彩色再现性改进，此外，为了降低X射线片的涂布银量，为了使氯化银乳剂早日取代溴化银，成为黑白和彩色直拍材料的光敏晶体，开发新型感蓝增感染料，成了近几年来光谱增感领域中的一个新热点[61]。

作为感蓝增感染料，一般使用单次甲基硫（硒）菁染料（monomethine thia（selena）cyanine dye）（23）。



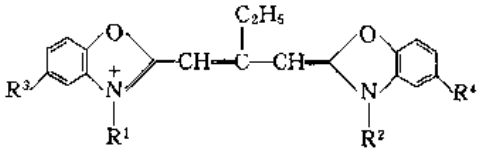
（23）

其中：X=S或Se；R^1=烷基，$-(CH_2)_3SO_3H$等；

R^2=H，$-CH_3$，$-OCH_3$，Cl，4,5-苯并基等

其极大增感值S_{max}=460～480nm。

当前，感绿增感染料在所有彩色胶片的感绿乳剂层中均采用两种或两种以上的增感染料组合应用，以提高胶片的感光度和改善胶片的感色性。主体染料是氧碳菁染料（oxocarbocyanine dye）（24）。



（24）

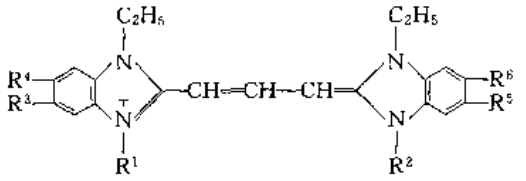
当其中R^1=$-C_2H_5\cdot SCN$、R^2=C_2H_5、R^3=R^4=苯基时，增感效果好，染料余色大，S_{max}=540nm。

R^1=$-(CH_2)_nOSO_3^-$或$-(CH_2)_nSO_3^-$、R^2=$-(CH_2)_nOSO_3H$或$-(CH_2)_nSO_3H$、R^3=R^4=苯基时，增感效果更好，但余色仍大，S_{max}=545nm。

$R^1=-(CH_2)_nSO_3^-$、$R^2=-(CH_2)_nSO_3H$、$R^3=R^4=Cl$ 时，增感效果比 5 位苯基取代的低，但染料余色小。

R^1、R^2 同上，$R^3=$苯基、$R^4=Cl$ 时，增感效果与对称的 5-苯基取代染料相同，但染料余色小，$S_{max}=545nm$，是一只较理想的感绿染料。

苯并咪唑碳菁染料（benzimidazolo carbocyanine dye）(**25**)作为超增感剂组合应用，增感极大值在 570～575nm。



(**25**)

其中，$R^1=-(CH_2)_nSO_3^-$，$-CH_2CH_2-\langle\rangle-SO_3^-$ 等；

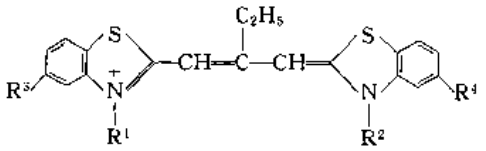
$R^2=$烷基，$-(CH_2)_nSO_3H$ 等；

$R^3=R^5=Cl,CN,Br,-(CH_3)_2N,-CF_3$ 等；

$R^4=R^6=H,Cl,Br$ 等

近 10 多年来，彩色负片感绿区内的感色性，出现由原来的 545nm 和 570nm 两个增感峰逐步向减弱 570nm 峰值而增强 545nm 峰值和整个感绿感色性向短波方向移动的趋向[60d]。

作为 $S_{max}=640$～650nm 的感红增感染料，主要是硫碳菁染料（thiacarbo cyanine dye）(**26**)。



(**26**)

其中：$R^1=-(CH_2)_3SO_3^-$，$-CH_2CH_2CH_2\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}HSO_3^-$ 等；

$R^2=-C_2H_5,-(CH_2)_3SO_3H,-CH_2CH_2OH$ 等；

$R^3=Cl,-CH_3,-OCH_3$，4,5 苯并基等；

$R^4=H,Cl,-CH_3,-OCH_3$ 等

近 10 多年来，彩色负片感红区内的感色性，向感红区的短波方向移动，并加宽了 600～640nm 增感区的感色性[60d]。

胶片光谱增感作用的效率与增感染料产生光电子流的电化学还原电位势和产生光空穴流的氧化电位势有关，它们的相关性如图 7 所示[62]。具有很负的还原电势的染料难于还原，可成为有效的光谱增感剂（潜影是靠光电子流形成）。具有高氧化电势的染料难于氧化，可成为有效的光谱增感剂（潜影靠光空穴流形成）。在图 7 中典型增感剂发色团（BN、GN、RP、BP 等）置于横坐标上，说明各类染料所展示的一般化学电势范围。这些电势的主要变量和光谱增感效率，是由染料杂环基团结构明显地改变引起的。染料结构上取代基的修改，可以改进增感效率、特定波长的光谱响应，可以增大吸附性，改进溶解性。例如 BN、GN、RN 增感剂芳环上的甲氧基、氯和苯基会改变溶液吸收作用，和对较长波段光谱的增感作用，有利染料形成有序的锐吸收的 J-聚集态。由苯并噻唑(GN)和苯并噻唑、苯并硒唑(RN)组成的碳菁中(见图 2)，R′为非平面的取代基如乙基或苯基，则会显著增加 J-聚集态。

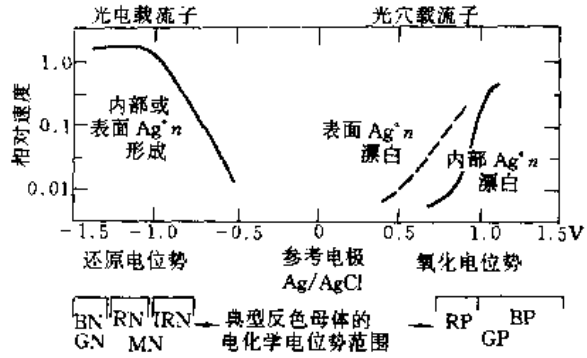


图 7　AgBr 光谱增感作用

光谱增感剂聚集成有序排列对卤化银胶片有极大的重要性[63]。染料聚集成有规划排列的趋向不仅与取代基团有关，而且也与发色母体的长度和载体的外表有关[64]。多数增感剂的 H-聚集态扩展了它的光谱响应(相对于它的单分子染料而言)。假如单体和 H-聚集体敏化良好的话，全色胶片仅需单一增感剂即可。J-聚集态与单分子相比，吸收带向长波偏移并较狭窄，且有高选择性的

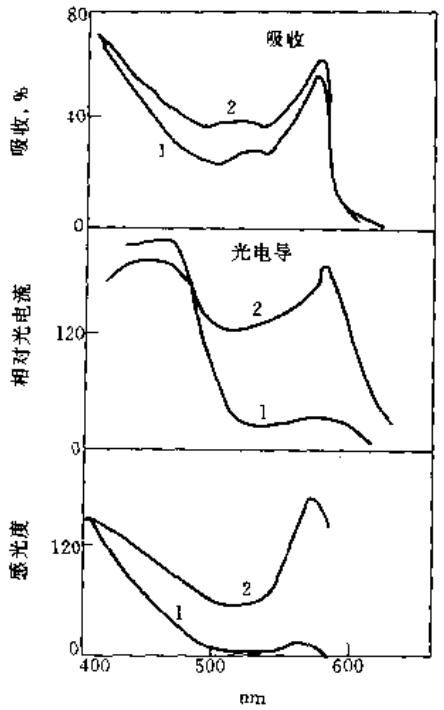


图 8　感光度和光导敏度的超增感

曲线 1 只有增感剂；曲线 2 增感剂加超增感剂

光谱增感作用。J-聚集体最早为 Jelly 所发现，已知菁染料的 J-聚集吸收需要分子间的几何排列。由于某些 J-聚集体是低效的光谱增感剂，用于光谱增感量子收率相对低，加入少量第二种化合物起超增感作用已被广泛研究[63,65,66]。超增感作用没有单一的起因或机理，可能是由于增加了增感剂的光谱吸收，或由于减少增感作用所致，但最重要的原因是提高了增感效率，如相对量子产率提高所表明的。图 8 说明超增感剂 2-(对二乙氨基苯乙烯)苯并噻唑对增感剂 1,1'-二乙基-2,2'-菁碘盐的超增感作用，几乎完全由于增感效率的增加所致[67]。增感剂的光谱吸收峰 575nm，在加入苯乙烯碱后几乎没有改变，但是在光谱增感区内感光效率增加了 10 倍以上，而卤化银的吸收区却没有增加。图 8 也反映出超增感剂增加了乳剂在增感吸收光谱区内的光电导性。单用增感剂 2,2'-菁增感峰处的相对量子产率大约是 0.06，而加入超增感剂，则提高到接近 1.0。

关于增感染料的增感机理[63,68]、电化学位势和染料效率[63,69]、染料的吸附和聚集作用[64]、J-聚集体或单体染料的超增感作用[65,66]等已有许多专著和综述。

5.2. 用于无机和有机半导体的光谱增感

除卤化银外，硒、锗、CdS、HgO、ZnO、PbO、SnO_2、Cu_2O、TiO_2 等均是具有光电导性的无机半导体。蒽、聚乙烯基咔唑(PVK)、聚乙炔、苯乙酰酮、酞菁染料等均是有机半导体。从表 1 所列专利数看到，除卤化银外，ZnO 无机半导体是研究的热点。

氧化锌能用多种增感剂如菁染料、曙红、若丹明 B、赤藓红等进行光谱增感。商业 ZnO 的电照相纸用溴酚蓝、碱性嫩黄、荧光黄钠盐、四碘二氯荧光色素和曙红增感[71]。卤素离子能明显地增强若丹明 B 的光谱增感作用。电负性的有机分子如醌对染色的氧化锌能起到协同增感作用[71]。

硫化镉可以用菁、苯乙烯染料、份菁和呫吨染料进行光谱增感[72~74]。

卟啉和酞菁类染料作为光能转换的敏化剂引起人们的兴趣[75]，将其涂于氧化锡等基片制成的电极，可组装成不同类型的光电池[76]。

聚(*N*-乙烯咪唑)用三芳甲烷、三硝基芴酮、嗯英鎓盐、菁染料、碳菁染料进行增感[77,78]。聚乙烯基咔唑和三硝基芴酮(PVK-TCNF)组成的电荷转移复合物对 633nm 波长敏感。聚乙烯基咔唑和四硝基芴酮(PVK-TCNF)组成的电荷转移复合物较 PVK-TNF 对长波更敏感，有望对红外区 780nm 波长敏感[79]。

5.3. 其 他

增感染料是一种功能性材料，除作为光谱增感剂外，还可用作有机感光体产生电荷的材料；可作为光盘的记录介质；某些增感染料具有抗菌性，可作为食品和化妆品中的添加剂，治疗多种疾病。此外，一些菁类染料在水产养殖业方面有促进动物成长的作用能收到优质高产效果[80]。

参考文献

[1] C. E. K. 米斯，T. H. 詹姆斯主编，陶宏等译，《照相过程理论》，第三版，250 页，科学出版社，北京，1979 年。

[2] 彭必先、林洛，感光科学与光化学，(3)，264(1995)。

[3] "Kirk-Othmer", 3rd ed., vol. 8, p. 396, 1979.

[4] Hamer, F. M., *Quart Rev(London)*, **4**, 327(1950).

[5] Ficken, G. E., in Venkataraman, K. (ed.), "The Chemistry of Synthetic Dyes", vol. 4, p. 211, Academic Press, New York, 1971.

[6] Sturmer, D. M., in Taylor, E. C., Weissberger, A. (eds), "The Chemistry of Heterocyclic Compounds", vol. 30, p. 441, Wiley-Interscience, New York, 1977.

[7] 同[3], vol. 7, p. 335, 1979.

[8] Mills, W. H., Pope, W. J., *Phot. J.*, **60**, 183(1920).

[9] US 3752670(1973).

[10] US 4250244(1981).

[11] 公開特許公報 昭 54—5973；昭 54—61519.

[12] 严景锡等，《中国感光研究会论文报告摘要集》，26 页，1986 年。

[13] 化学工业部感光材料技术开发中心，《感蓝增感染料研究报告》，1990 年(内部资料)。

[14] Ogata, T. et al., *Bull. Inst. Phys. Chem. Res. (Tokyo)*, **13**, 501, 528, 537(1934).

[15] GB 355693(1930), (ICI Ltd.).

[16] US 2218450(1940), Hamer, F. M..

[17] 化学工业部感光材料技术开发中心，《红外增感染料研究报告》，1994 年(内部资料)。

[18] GB 344409(1929); 354898(1930), (ICI Ltd.).

[19] Beilensen, B., Hammer, F. M., *J. Chem. Soc.*, 1225 (1936).

[20] GB 434234(1934), (I. G. Farbenind.).

[21] Hamer, F. M., *J. Chem. Soc.*, 32(1949).

[22] Jeffreys, R. A., *J. Chem. Soc.*, 2221(1954); US 2719152 (1955).

[23] Brunken, J., Bach, G., *Chem. Ber.*, **89**, 1363(1959).

[24] US 2892837(1959), (Sperry Rand Corp.).

[25] 化学工业部感光材料技术开发中心，《增感染料 SG-04 研究报告》，1989 年。

[26] Glauert, R. H. et al., *J. Chem. Soc.*, 5012(1952).

[27] Brooker, L. G. S. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 5332 (1951).

[28] US 2186624(1940), Brooker, L. G. S..

[29] US 2548571(1951), (Eastman Kodak Co.).

[30] GB 712651(1952), Glauert, R. H. et al..

[31] Ogata, T. et al., *J. Sci. Res Inst. (Tokyo)*, **45**, 154 (1951).

[32] Van Dormael, A., *Sci. Ind. Phot.*, **2**(20), 451(1949).
[33] Ushenko, I. K. et al. *J. Gen. Chem. USSR. Eng. transl.*, **28**, 1668, 1717(1958).
[34] 公開特許公報　平 6—11786.
[35] GB 410487(1922), Konig, W..
[36] GB 452408(1934), (I. G. Farbenind).
[37] 公開特許公報　昭 62—192465(1987), 池川昭彦.
[38] 化学工业部感光材料技术开发中心,《增感染料 SG-03 研究报告》,1989 年;《SR-40 研究报告》,1994 年。
[39] US 2269234(1942), Sprague, R. H..
[40] GB 562565; GB 562567(1943), Kendall, J. D. et al..
[41] GB 645968; 645967(1948), Dayle, F. P. et al..
[42] US 2756227(1956), Heseltine, D. W..
[43] 朱正华、王素瑛、王金娣,华东化工学院学报,1,33(1988)。
[44a] 公開特許公報　平 3—207693(1991), 宇佐美由久等.
[44b] 公開特許公報　平 4—146966(1992), 日置孝德等.
[45] 化学工业部感光材料技术开发中心,《感红增感染料 SR-03 研究报告》,1989 年。
[46] 朱正华等,《红外增感染料研究报告》,第 6 号,华东化工学院(内部资料)。
[47] US 2734900(1956), Heseltine, D. W..
[48] US 2503776(1950), Sprague, R. H..
[49] GB 929080(1955), Riester, O..
[50] GB 904332(1962), Nys, J. M., Depoorter, H..
[51] Brooker, L. G. S., Sklar, A. L. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **67**, 1875(1945).
[52a] Brooker, L. G. S., *Rev. Mod. phys.*, **14**, 275(1942).
[52b] Brooker, L. G. S., White, F. L. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 1087(1951).
[53] Brooker, L. G. S., "Resonance in Org. Chem.", in "Advance in Nudear Chemistry and Theoretical Organic Chemistry", p. 130 Interscience Publishers, Inc., New York, 1945.
[54] Brooker, L. G. S.,《第十四届国际理论及应用化学会论文集》,213 页,科学出版社,北京,1958 年。
[55] Bayliss, *J. Chem. Phys.*, **16**, 287(1948).
[56] Simkson, *J. Chem. Phys.*, **16**, 1124(1948).
[57] Wheatley, P. J., *J. Chem. Soc.*, 3245(1959).
[58] Brooker, L. G. S. et al., *Chem. Rev.*, **41**, 325(1947).
[59] Brooker, L. G. S. et al., *J. Phot. Sci.*, **1**, 173(1953).
[60a] 余沛侠,《中国感光研究会论文报告集》,221 页,1989 年。
[60b] 鱼际元等,《中国感光研究会论文报告集》,222 页,1989 年。
[60c] 张景禹,影像科学与实践,(2),48～50(1994)。
[60d] 张石平,《全国第二次照有机物研讨会论文集》,21 页,1991 年。
[61] 彭必先,闫文鹏,感光科学与光化学,(4),322(1994)。
[62] 同[3],p. 398.
[63a] West, W., Gilman, P. B., in James, T. H. (ed.), "The Theory of The Photographic Process", 4th ed., p. 251, Macmillan Co., New York, 1977.
[63b] Gilman, P. B., *Pure Appl. Chem.*, **49**, 357(1977).
[64] Herz, A. H., *Adv. Colloid Interface Sci.*, **8**, 237(1977).
[65] West, W., Gilman P. B., *Photogr. Sci. Eng.*, **13**, 221(1969).
[66] Jone, J. E., Gilman, P. B., *Photogr. Sci. Eng.*, **17**, 367(1973); **18**, 418(1974).
[67] West, W., Carroll, B. H., *J. Chem. Phys.*, **15**, 529(1947).
[68] Meier, H., "Spectral Sensitization", Focal Press, New York, 1968.
[69] Berriman, R. W., Gilman, P. B., *Photogr. Sci. Eng.*, **17**, 235(1973).
[70] Sturmer, D. M., Gaugh, W. S., Bruschi, B. J., *Photogr. Sci. Eng.*, **18**, 56(1974).
[71] Hauffe, K. H., *Photogr. Sci. Eng.*, **20**, 124(1976).
[72] Trusty, J. W., Nelson, R. C., *Photogr. Sci. Eng.*, **16**, 421(1972).
[73] Tani, T., *Photogr. Sci. Eng.*, **17**, 11(1973).
[74] Nakatsui, H., Hishiki, *Photogr. Sci. Eng.*, **22**, 18(1978); **23**, 76(1979).
[75] 朱延宁、肖绪瑞、许慧君等,感光科学与光化学,**10**(1),46(1992)。
[76] Harima, Y., Yamashita, K., *Appl. Phys. Lett.*, **45**, 1145(1984); *J. Electroanal. Chem.*, **186**, 313(1985).
[77] Kriz, K., *Photogr. Sci. Eng.*, **16**, 58(1972).
[78] Ikeda, M., *Photogr. Sci. Eng.*, **19**, 60(1975).
[79] 王艳乔、邱家白,感光科学与光化学,**11**(3),275～282(1993)。
[80] 小合康長,伴野 賢,化学と工业,**20**,(11),86～90(1967).

zengshi he jianshi

增湿和减湿 Humidification and Dehumidification

赵荣义 清华大学热能工程系

1. **概述** …… 387
1.1. 基本方法 …… 387
1.2. 空气含湿量变化的热力学基础 …… 387
2. **空气增（加）湿** …… 388
2.1. 空气与水直接接触加湿 …… 388
2.2. 蒸汽增湿 …… 390
2.2.1. 蒸汽喷管和干蒸汽加湿 …… 390
2.2.2. 电热加湿 …… 390
3. **空气减湿** …… 391
3.1. 利用低温表面减湿 …… 391
3.1.1. 喷冷水减湿 …… 391
3.1.2. 表面式冷却器减湿 …… 391
3.2. 固体吸湿剂减湿 …… 392
3.2.1. 固体吸湿剂的种类及其特性 …… 392
3.2.2. 固体吸湿装置的设计和典型设备 …… 393
3.2.3. 固体吸湿剂的再生 …… 393
3.3. 液体吸湿剂减湿 …… 393
3.3.1. 液体吸湿剂的种类及其特性 …… 393
3.3.2. 液体吸湿装置的构造和设计 …… 394
3.3.3. 流体吸湿剂的再生 …… 395
3.4. 氯化锂转轮除湿机 …… 396
基本参考文献 …… 396

1. 概 述

1.1. 基本方法

此处的增湿与减湿仅就空气的含湿量变化而言，并不涉及一般材料的含湿量变化。对于空气增湿即用人工方法增加空气的含湿量，反之亦然。

增加空气的水蒸气含量相对而言比减低其含量更易于实现。直接向空气中喷水（雾）、增大空气与水的接触表面可以增湿，利用不同的热源使水汽化，再将蒸汽喷入空气也是广泛采用的增湿方法。

减少空气中的水蒸气含量一般有两种主要方法：一是利用低于空气露点的水或其他物体表面使空气中的水蒸气部分凝结，以达到空气减湿的目的；二是利用固体或液体吸湿剂使部分水蒸气从空气中分离出来。实现空气减湿所花费的能量代价一般比增湿高，且设备也比较复杂。

对空气实行增湿或减湿一般是由生产工艺过程和人对环境的要求决定的。

1.2. 空气含湿量变化的热力学基础

表达空气“干”、“湿”程度的指标一般常用两种方式：一为空气的含湿量（d）；二为空气的相对湿度（φ）。

空气含湿量即伴随每1kg干空气所含有的水蒸气量的表达式为：

$$d=0.622\frac{p_q}{B-p_q} \tag{1}$$

式中 d ——含湿量，kg/kg干空气；

p_q ——水蒸气分压力，Pa；

B ——大气压力，Pa。

由式（1）可见，空气含湿量d在大气压力一定时，是空气中水蒸气分压力的函数，或者说是空气中水分子浓度的函数。

空气相对湿度的表达式为：

$$\varphi=\frac{p_q}{p_{q.b}}\times 100\% \tag{2}$$

式中 $p_{q.b}$——饱和水蒸气压力，Pa。

空气相对湿度表征空气中的水蒸气分压力与同温度下达到饱和水蒸气分压力之比，说明空气中水蒸气含量接近饱和含量的程度。

含湿量d与相对湿度φ之间存在下列的近似关系，即

$$\varphi\cong\frac{d}{d_b} \tag{3}$$

式中 d_b——饱和含湿量，kg/kg 干空气。

因此，在同温度下，d 值大则 φ 值亦大，同样都表征空气的干湿程度。但是，由于空气的含湿量不易直接测得，而相对湿度一般可测，所以常用空气干球温度和空气相对湿度两个参数来确定空气环境的温湿状态。

在空气含湿量不变的条件下，将空气冷却至饱和状态所对应的饱和温度，即为空气的露点温度（t_c）（如图1所示）。空气露点温度及其所对应的空气含湿量（或水蒸气分压力）是划分空气状态A增湿或减湿的分界，同时露点温度还是某些利用冷表面减湿方式是否能实现减湿的判据。

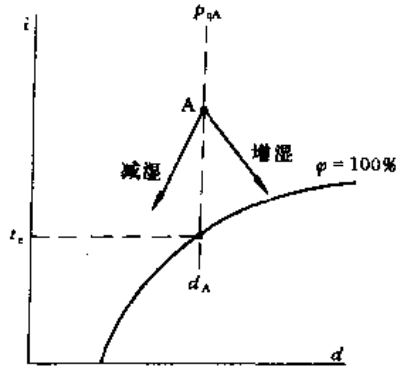


图1 空气的露点温度

此外，湿空气的焓值（i，kJ/kg）表达式为：

$$i=C_{p.g}t+(2500+C_{p.q}t)d \tag{4}$$

式中 $C_{p.g}$，$C_{p.q}$——分别为干空气和水蒸气的定压比热容，$C_{p.g}\approx1.01$kJ/（kg·℃），$C_{p.q}\approx1.84$kJ/（kg·℃）；

2500——0℃时水的汽化潜热，kJ/kg。

式（4）中右边括号内 $2500+C_{p.q}t$ 为1kg水蒸气的焓。如在温度为 t（℃）下蒸发1kg水所需的汽化潜热（r）则应按下式计算：

$$r=2500+C_{p.q}t-C_{p.w}t$$
$$=2500+1.84t-4.19t=2500-2.35t \tag{5}$$

式中 $C_{p.w}$——水的定压比热容，kJ/(kg·℃)。

在湿空气的焓湿图（$i-d$）上，以描述空气状态变化过程的热湿比（$\varepsilon=\Delta i/\Delta d$）通过某一空气状态A，可将 i-d 图分为四个区（见图2），其中A向Ⅰ、Ⅳ区内变化时为增湿，向Ⅱ、Ⅲ区内变化时为减湿。

典型的增湿过程有等焓增湿和等温增湿。等焓增湿时，$\Delta i=0$，$\varepsilon=0$；等温增湿时，空气温度保持不变，$\Delta i=(2500+1.84t)\Delta d$，故热湿比为：

$$\varepsilon=2500+1.84t \tag{6}$$

典型的减湿过程为等焓减湿，此时 $\varepsilon=0$。而冷却减湿的过程则是多变的，如图2中A～E处理过程。

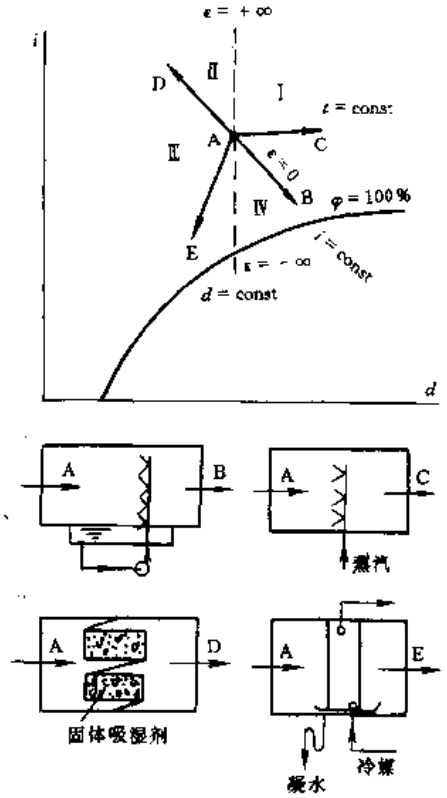


图2 典型的增湿和减湿过程

实际的空气处理过程一般均近似实现上述各典型过程，如可用喷循环水的方法近似实现A—B处理过程；用喷蒸汽的方法近似实现A—C过程；用固体吸湿剂实现A—D过程等。

2. 空气增（加）湿

空气增湿的方法有如下几种。

（1）自由水面加湿。

（2）用喷水室喷循环水或热水加湿。

（3）向空气中直接喷雾加湿。

（4）喷蒸汽加湿。

2.1. 空气与水直接接触加湿

上述增湿方法中的（1）、（2）、（3）均属于空气与水直接接触加湿。

水槽、水池或洒水表面向空气散湿的量可用下式计算：

$$W=\beta(P_{q.b}-P_q)F\frac{B}{B'} \tag{7}$$

式中 $P_{q.b}$，P_q——分别为水表面饱和水蒸气分压力和周围空气的水蒸气分压力，Pa；

B，B'——标准大气压和实际大气压，$B=101325$Pa；

β——蒸发系数，kg/(N·s)［可按下式确定：$\beta=(a+0.00363v)10^{-5}$，其中 v 为水面上周围空气流速，m/s；a 为扩散系数，可按表 1 取值］；

F——自由水表面积，m^2。

表 1　不同水温时扩散系数 a 值

水温(℃)	<30	40	50	60	70	80	100
a,kg/(N·s)	0.0046	0.0058	0.0069	0.0077	0.0088	0.0096	0.0125

表 1 适用于周围空气温度为 15～30℃。以水温低于 30℃ 为例，周围空气流速 $v=0.5$m/s 时，计算得 $\beta=6.4\times10^{-5}$，即每 $1m^2$ 自由水面的散湿量仅约 0.2g/s。可见依靠这种被动式的增湿方法对空气的加湿量有限。

为增大对空气的加湿量，采用喷水室或高压喷水是有效的（见空气调节）。空气与水直接接触的热湿交换过程近似于等焓过程，所以根据空气增湿的要求可以设计或选择喷水室或高压喷水装置。

图 3 所示为一空气加湿过程。空气初状态 1 在喷水加湿后要求达到状态 2，则其加湿量 W (kg/s) 为：

$$W=G(d_2-d_1) \tag{8}$$

式中　G——加湿的空气量，kg/s。

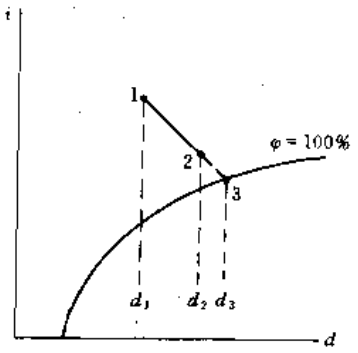


图 3　空气与水直接接触的加湿

此时，加湿过程所要求的湿交换效率系数 η_h 可表示为：

$$\eta_h=\frac{d_2-d_1}{d_3-d_1}=1-\frac{d_3-d_2}{d_3-d_1} \tag{9}$$

利用喷水室喷循环水增湿时，其实际能达到的湿交换效率系数经验式为：

$$\eta_h=A(v\rho)^m\mu^n \tag{10}$$

式中　$v\rho$——空气的质量流速，kg/(m²·s)；

v——空气流过喷水室断面的风速，m/s；

ρ——空气的密度，kg/m³；

μ——喷水系数，或称水气比（$\mu=\frac{W}{G}$，W 为喷水量，kg/s；G 为空气量，kg/s）；

A，m，n——为实验系数和指数。

根据对采用离心式喷嘴并以 13 个/m^2 布置的喷水室的实验结果，当 $v\rho=1.5\sim3.0$kg/(m²·s)，喷嘴前水压为 0.1～0.25MPa 时，A、m、n 的数值如表 2 所示。

表 2　A，m，n 取值表（等焓加湿）

喷嘴排数	喷嘴孔径 mm	喷水方向	A	m	n
1	5	与空气顺向	0.8	0.25	0.4
	5	与空气逆向	0.8	0.25	0.4
	3.5	与空气逆向	1.05	0.1	0.4
2	5	一顺一逆	0.75	0.15	0.29
	3.5	与空气逆向	0.873	0.1	0.3

设计增湿用喷水室即选择合宜的喷水室结构（喷嘴喷水方向和排数）、水气比及空气质量流速，使式(10)得出的 η_h 与空气增湿过程要求的 η_h 相等。在空气增湿量要求较小时，可用部分空气经过喷水室加湿，部分空气旁通喷水室，然后两部分空气混合的方法达到。

采用喷嘴孔径小于 1.6mm，喷嘴前水压（表压）大于 304kPa（3.5atm）喷雾时，所形成的水滴粒径在 10～200μm（平均 20μm）左右。空气在与这些小水滴接触时，接触表面很大，增湿效果也较好。根据经验，这种一般称为高压水喷雾的喷水量约有 30%可以蒸发到空气中，利用提高水温来增加蒸发量并不是很有效的方法，因为水的显热量有限。如 1kg 水升温 50℃，其显热增加量为 4.19×50=209.5kJ，这相当于蒸发 85g 水所需的热量。

在室内空气湿度要求较高（如纺织、印刷、卷烟等工艺过程）时，也可采用向空气直接喷雾加湿的方法。用压缩空气（约 30.4kPa，即0.3atm 左右）通过喷雾器引射喷出微细的水滴。喷雾器的构造可见图 4 所示。压缩空气喷雾器的单台喷雾量可见表 3 所示。表中所列"吸入高

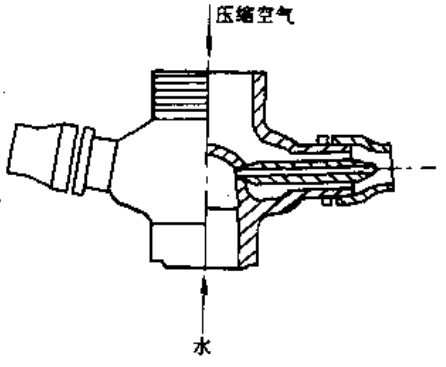


图 4　压缩空气喷雾器

度”是指喷雾器距供水管的垂直高度。

表3 孔口蒸汽喷出量，kg/h

孔径	蒸汽压力（表压），0.1MPa					
mm	0.05	0.10	0.20	0.30	0.50	1.00
0.5	0.032	0.046	0.064	0.08	0.10	0.13
1.0	0.12	0.17	0.24	0.29	0.37	0.50
2.0	0.52	0.73	1.02	1.24	1.59	2.12
3.0	1.16	1.64	2.30	2.80	3.57	4.77

此外，水在超声波作用下，在水表面可产生几微米左右的微细水滴，有利于空气增湿。超声波加湿器的容量较小，在使用120～320W的高频发生器时，加湿量可达1.3～4.0kg/h。由于水滴小，在低温下也可加湿，因此可用于温度较低的场合（如低温仓库，计算机房等）。

2.2. 蒸汽增湿

向空气中喷蒸汽是对空气增湿的重要手段。由于这种方法设备比较简单不带细菌，安装地点灵活，比较经济，因此，在具备蒸汽源时，应优先考虑利用蒸汽增湿。

如前所述，利用蒸汽增湿时空气状态的变化过程近似于等温过程。这样空气的增湿就不会引起空气干球温度的较大变化。

使水汽化的热源有燃煤、油或天然气的锅炉，也有用电专门做成的加湿器。

2.2.1. 蒸汽喷管和干蒸汽加湿

由供汽管接上一段开有小孔的蒸汽喷管，则可成为简单的加湿装置。表3给出每个开孔孔径在不同汽压下的蒸汽喷出量。由于蒸汽压力高会产生较高噪声，所以建议采用0.03MPa以下的蒸汽压力。

确定蒸汽喷管开孔的数目是依据空气状态变化所要求的加湿量除以每个孔口的喷出量得出。在单根喷管工作时，蒸汽中夹带的凝结水也会通过孔口喷出，这将影响对加湿量的有效控制并使喷蒸汽处理段积水。为避免上述缺点，常采用带有保温外套管的干蒸汽加湿器。

干蒸汽加湿器由干蒸汽喷管、套管、分离室、干燥室及电动或气动调节阀等组成（见图5）。蒸汽由进口1进入套管2内，起防止蒸汽冷凝的保温作用。套管内由于周围空气的冷却而产生的凝结水随蒸汽一道进入分离室4。由于分离室断面大使蒸汽减速，加上分离挡板3的阻挡，凝水被分离。蒸汽经由分离室顶部的调节阀孔5减压后进入干燥室6，使残存在蒸汽中的水滴再汽化，最后从带小孔的喷管8喷出。由分离室截留下来的凝结水则通过疏水器排出。

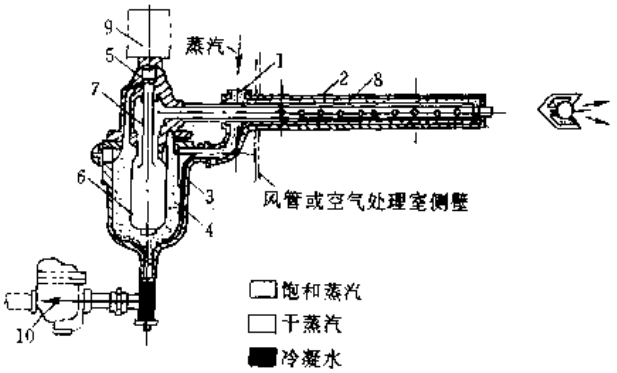


图5 干蒸汽加湿器

1—接管；2—外套；3—挡板；4 分离室；5—阀孔；6—干燥室；7—消声腔；8—喷管；9—电动或气动执行机构；10—疏水器

2.2.2. 电热加湿

利用电能加热水使水蒸发的方法有电热式加湿器及电极式加湿器。电热式加湿器可以是电热锅炉直接产生蒸汽，也可以是敞开水面直接蒸发的方式。敞开水面的电热式加湿器示于图6。电热元件通电后水被加热而蒸发。补水靠浮球阀自动控制，以免发生断水空烧现象。此种加湿器的加湿量取决于水温和水表面积大小，可按前述公

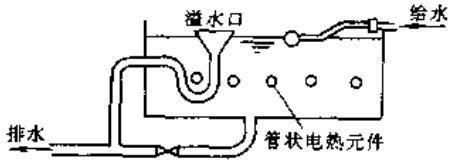


图6 电热式加湿器

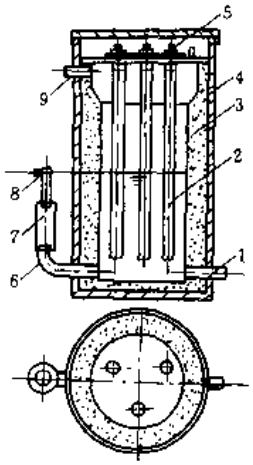


图7 电极式加湿器

1—进水管；2—电极；3—保温层；4—外壳；5—接线柱；6—溢水管；7—橡皮短管；8—溢水嘴；9—蒸汽出口

式（7）确定所需的水盘面积。

电极式加湿器的构造如图 7 所示。它是利用水体的导电性，将水作为电阻，通过插入水中的电极（三相或单相）产生加热效应使水汽化。由于插入电极的深度与导电面积成正比，因此，其产生蒸汽量的多少可以调节。电极式加湿器的电极常用铜或不锈钢棒做成。

电极式加湿器的消耗功率可根据所需的增湿量大小确定，其计算式为：

$$N=W(i_q-C_{p.w}t_w) \tag{11}$$

式中　N——消耗功率，kW；

W——所需的增湿量，kg/s；

i_c——水蒸气的焓，kJ/kg；

t_w——进水温度，℃。

电极式加湿器结构紧凑，加湿量可按改变极棒吃水深度和改变输入电压进行调节，且在不慎烧空时也不致出现短路事故，所以使用较多。但这种加湿器耗电量大，电极上易于积水垢并且有腐蚀作用，故宜在小容量空气增湿对象中使用。

3. 空气减湿

空气减湿对于要求湿度低的生产工艺过程（如制药、化纤、电子等）以及某些特定空气环境（如博物馆、地下建筑等）是非常必要的空气处理手段。

实现空气减湿的主要方法有利用低温表面减湿，利用固体和液体吸湿剂减湿。

3.1. 利用低温表面减湿

3.1.1. 喷冷水减湿

如在空气加湿中所述，利用喷水室喷淋低于空气露点温度的冷水，则空气中部分水蒸气将凝结析出。由于这种处理空气的方法受冷水温度不能过低的限制（一般不低于＋5℃），所以减湿量也是有限的。用于减湿的喷水室设计与增湿时类似，只不过在冷水与空气直接接触时，水温将发生变化，需要增加一个反映水温变化的热交换效率方程，其定义式为：

$$\eta=\frac{(t_{s1}-t_{w1})-(t_{s2}-t_{w2})}{t_{s1}-t_{w1}}=1-\frac{t_{s2}-t_{w2}}{t_{s1}-t_{w1}} \tag{12}$$

式中　t_{s1}，t_{s2}——空气的初、终湿球温度，℃；

t_{w1}，t_{w2}——水的初、终温度，℃。

在 i-d 图上（见图 8），示出反映 η 的各参数及只反映空气状态变化的热交换效率 η'（$\eta'=\frac{t_1-t_2}{t_1-t_3}=1-\frac{t_2-t_{s2}}{t_1-t_{s1}}$）的各参数。

用于冷却减湿的喷水室设计是要同时满足下列 3 个方程：

$$\begin{cases}\eta=1-\dfrac{t_{s2}-t_{w2}}{t_{s1}-t_{w1}}=0.745(v\rho)^{0.67}\mu^{0.265} & (13)\\ \eta'=1-\dfrac{t_2-t_{s2}}{t_1-t_{s1}}=0.755(v\rho)^{0.12}\mu^{0.27} & (14)\\ G(i_1-i_2)=WC_{p.w}(t_{w2}-t_{w1}) & (15)\end{cases}$$

其中式(15)可以改写成：

$$i_1-i_2=\mu C_{p.w}(t_{w2}-t_{w1})$$

上列方程组适用于双排对喷，离心式喷嘴且喷口直径为 5mm，喷嘴的排列密度为 13 个/（m²·排）。对于其他喷水室结构型式的计算可参阅有关手册。

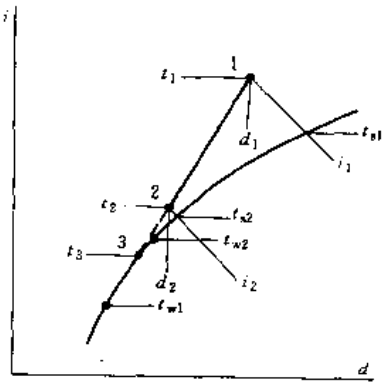


图 8　冷却减湿过程

3.1.2. 表面式冷却器减湿

一般肋管式或板式换热器一侧通入冷媒（冷冻水、乙二醇水溶液或直接用制冷循环的工质），一侧通过被减湿的空气，由于换热器的换热表面温度低于空气的露点温度，因而空气中的部分水蒸气在冷表面上凝结。

利用冷冻水及乙二醇水溶液作为冷媒的表面式冷却器，其设计计算方法与喷水室类似。

利用制冷循环的工质在换热器内直接蒸发可构成冷冻减湿机（如图 9 所示）。湿空气首先进入直接蒸发的换热器——蒸发器，经冷却减湿后再经过制冷系统的冷凝器被加热，所以经过冷冻减湿机后的空气是含湿量低而温度较高的空气。空气经过冷冻减湿机的状态变化过程见图 10 所示。由图 10 可见，1→2 为空气的冷却减湿过程，2→3 为空气加热过程。如果空气量为 G（kg/s），则冷冻减湿机的制冷量为：

$$Q_0=G(i_1-i_2) \tag{16}$$

其减湿量为：

$$W=G(d_1-d_2) \tag{17}$$

同时，冷凝器的排热量为：

$$Q_k=G(i_3-i_2) \tag{18}$$

所以

$$Q_k=Q_0+N_i \tag{19}$$

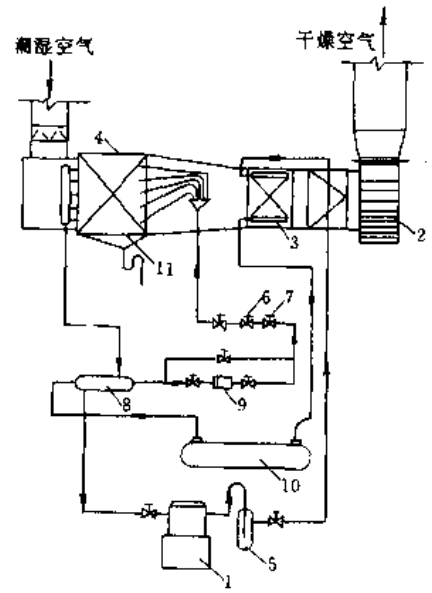


图9 冷冻减湿机原理图

1—压缩机；2—送风机；3—冷凝器；4—蒸发器；5—油分离器；6，7—节流装置；8—热交换器；9—过滤器；10—贮液器；11—集水器

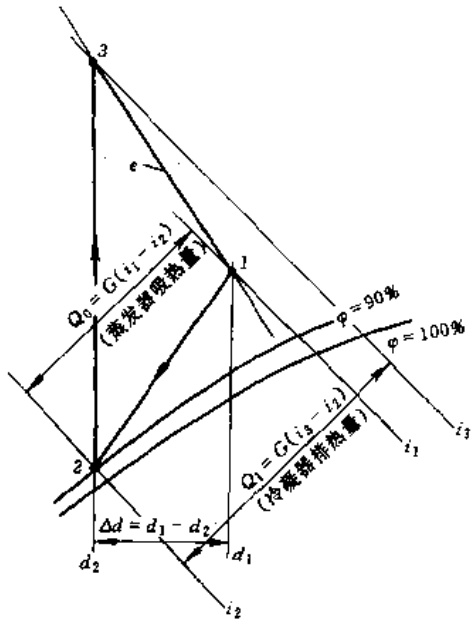


图10 冷冻减湿机中的空气状态变化

式中 N_i ——制冷压缩机的输入功率，kW。

应当指出，冷冻减湿适于既需减湿又需加热的场合，不然则需对冷凝器排热全部或部分地用其他冷却介质吸收排除。

3.2. 固体吸湿剂减湿

3.2.1. 固体吸湿剂的种类及其特性

某些固体内部具有大量孔隙。在孔隙表面上的水蒸气分压力通常低于周围空气的水蒸气分压力，同时，孔隙的内表面积很大，因此具有很强的吸湿能力。

固体吸湿剂可分为两类。一类称为吸附式固体吸湿剂，如硅胶、铝胶、分子筛及活性炭等。这种固体吸湿剂在吸湿时，其本身的物理、化学性质不发生变化。另一类称为吸收式固体吸湿剂，在吸湿时产生物理的或化学的性质变化，如氯化钙、硫酸铜和苛性钠等。

一般空气减湿常用的固体吸湿剂为硅胶、铝胶等。硅胶（$mSiO_2 \cdot nH_2O$）是一种无毒、无臭、无腐蚀性半透明结晶体，不溶于水，且有细孔、粗孔及原色和变色之分。硅胶的粒径通常用2～5mm，密度640～700kg/m^3。硅胶的孔隙容积约为其总体积的70%，吸湿能力可达其自身质量的30%。

原色硅胶在吸湿过程中不变色，而变色硅胶（如氯化钴硅胶）原为蓝色，吸湿后则变为红色并逐渐失去吸湿能力。变色硅胶价高，常用作原色硅胶吸湿程度的指示剂或少量直接使用。

硅胶若长时间放在参数不变的空气中，则硅胶本身的含湿量将达到某一平衡状态，在这一状态下，硅胶的含湿量不再改变，故称这一含湿量为平衡含湿量 d_b（g/kg）（干硅胶）。硅胶平衡含湿量与空气温度和空气含湿量的关系如图11所示。在某一温度曲线和横坐标 d 相交点的纵坐标值即为 d_b，它代表在此种空气中硅胶吸湿能力的极限值。同时由图可见，当空气温度高于35℃时，硅胶的平衡含湿量显著降低，这说明在空气温度高于35℃时应设法首先降低空气温度，否则硅胶的减湿能力将大为降低。

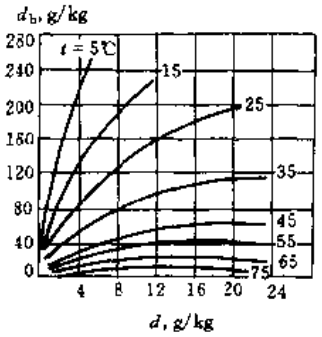


图11 硅胶的平衡含湿量 d_b

铝胶（Al_2O_3）具有与硅胶类似的吸湿特性，但其吸湿能力不及硅胶，且不宜用于干燥25℃以上的空气。

作为吸收式固体吸湿剂，氯化钙是一种具有较强吸湿能力的强电解盐类，吸湿后则与水结合成水化物，变成氯化钙水溶液，对金属有一定的腐蚀性。

氯化钙的吸湿量可达到或超过其本身质量。即使吸湿成为小溶液后仍有一定的吸湿能力。

3.2.2. 固体吸湿装置的设计和典型设备

固体吸湿剂在吸湿过程中将产生水蒸气的凝结热，同时对于吸附式固体尚有湿润热，对于吸收式固体则有水合热、稀释热及溶解热放出，因此，固体吸湿过程是空气升温减湿过程。在近似计算时，可看作为等焓升温减湿过程（如图 2 A→D 所示）。

固体减湿装置的计算可如下进行：

（1）确定需减湿的空气量 G（kg/h）

$$G=\frac{W}{\left(\frac{d_1-d_2}{1000}\right)} \tag{20}$$

式中　W——减湿总量，kg/h（可由空气环境的湿负荷计算得出）；

d_1，d_2——空气进、出减湿装置的含湿量，g/kg（如使用硅胶可取 $d_1-d_2=2\sim4$g/kg）。

（2）确定吸湿剂用量 M（kg）　由于吸湿剂的减湿能力在吸湿过程中是变化的，因此常用吸湿剂的平均吸湿量 a，kg/kg 及其有效工作时间 z，h 来确定固体吸湿剂的用量。即

$$M=\frac{W\cdot z}{a} \tag{21}$$

式中　a——对于硅胶可取 0.2～0.3kg/kg 吸湿剂；对于工业氯化钙可取 0.55。

（3）确定空气流通断面 F（m^2）

$$F=\frac{L}{v\cdot 3600} \tag{22}$$

式中　v——空气通过固体吸湿剂层的迎面风速。对于硅胶建议取 0.3～0.5m/s（硅胶粒径为 1～3mm）；对于氯化钙可取 0.6～0.8m/s（破碎后粒径为 4～6mm）。

（4）确定吸湿层厚度 δ　吸湿层厚度过薄，则吸湿过程不稳定，过厚则空气流通阻力加大。因此，对于硅胶建议采用厚度 $\delta=0.4\sim0.6$m。

（5）空气流通阻力计算 H（Pa）

$$H=a\delta v^2 \tag{23}$$

式中　a——系数，对于硅胶取 35～40；对于氯化钙亦可取 40，但必须是在吸湿后能及时排除氯化钙水溶液并补充新料的结构形式。

（6）抽屉式固体吸湿装置的设计与构成　抽屉式吸湿装置如图 12 所示。吸湿剂的装入量应满足前述计算量 M 的要求。同时，为了保证空气流通断面和吸湿层的厚度，每个单体吸湿剂抽屉的大小和数量也需确定。

如已知单个抽屉的长宽尺寸为 A、B，则

$$f=A\cdot B$$

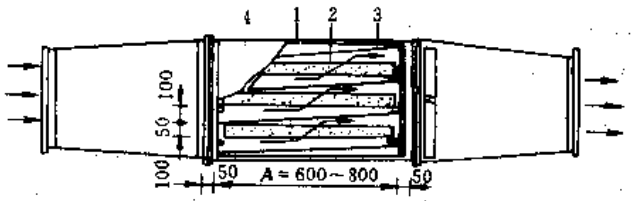


图 12　抽屉式硅胶吸湿装置

1—外壳；2—抽屉式除湿层；3—分风隔板；4—密封门

所以，抽屉的总个数 n（个）为：

$$n=F/f \tag{24}$$

显然，在已知抽屉个数和总填充量的条件下，根据单位时间的减湿量也可求出有效工作时间 z。

3.2.3. 固体吸湿剂的再生

固体吸湿剂吸湿后需再生，使水分通过加热蒸发，从而恢复吸湿剂的吸湿能力。通常使用 180～240℃的热空气加热吸湿剂并使吸湿剂本身的温度达到 100～110℃。据统计，再生硅胶还原 1kg 水分所需的耗热量约为 12000～16000kJ。对于氯化钙水溶液再生成氯化钙，则大多采用蒸煮法，其热源可为煤或煤气。经再生后的吸湿剂由于温度高需要冷却后才能再次使用。

由于固体吸湿剂在固定床（如抽屉式）放置时不能连续工作，所以必须至少有两套相同的吸湿装置交替吸湿-再生过程，这就为使用固体吸湿剂减湿增加了操作方面的复杂性。但是，固体吸湿剂能在正常空气温度而相对湿度很低时吸湿，这是冷冻减湿法做不到的。

3.3. 液体吸湿剂减湿

某些物质的水溶液（如氯化锂、三甘醇等）表面水分子的数目比同温度下的水表面水分子数目少（或分压力低），故周围空气中的水蒸气分子向溶液表面迁移，从而使空气减湿。但是采用液体吸湿剂时，不仅能实现空气减湿，在适当的溶液浓度和温度条件下，利用空气与溶液直接接触，可以实现各种处理过程。

3.3.1. 液体吸湿剂的种类及其特性

液体吸湿剂常用的有氯化锂（LiCl）、三甘醇（$C_6H_{14}O_4$）及氯化钙等的水溶液。表达溶液性质的重要参数之一为溶液的浓度（ξ），其定义式为：

$$\xi=\frac{M}{W+M}\times100\% \tag{25}$$

式中　M——溶液中盐类物质的质量，kg；

W——溶液中水的质量，kg。

溶液的特性可用 t-ξ（温度-浓度）图及 p-ξ（压力-浓度）图来表示。在 t-ξ 图上（见图 13），I 区为溶液区，I

区为结冰区，Ⅱ区为结盐区。若溶液起始状态为A，冷却至B点温度以下，则溶液中的部分水结冰，溶液的状态则由B沿B-C线变化，继续冷却，则达到C点，即溶液中的水全部结成冰，同时溶液中的盐全部变成晶体，因此C点称为共晶点。如果溶液初始浓度高（如图中D点），则随着溶液被冷却，溶液的状态将由D→E，然后沿E-C变化，在E-C段有溶液中的部分盐结晶出来，溶液浓度逐渐降低。

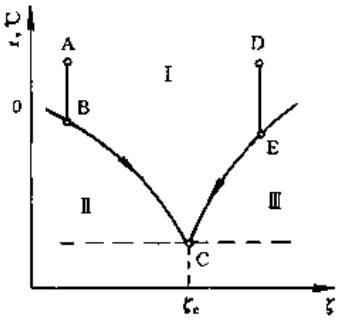


图13 溶液的 t-ξ 图

Ⅰ—液态区；Ⅱ—结冰区；Ⅲ—结晶区

溶液的 p-ξ 图表达了溶液浓度 ξ、温度 t 与溶液表面层水蒸气分压力之间的关系（见图14）。由图可见，在溶液的温度一定时，溶液表面的水蒸气分压力随浓度的增加而降低。同时，在浓度一定时（如 $\xi=25\%$），则可发现在不同温度下溶液表面的水蒸气分压力与同温度下纯水表面的水蒸气分压力之比为一常数（见图中点1，2，3的 p 值与等温线在 $\xi=0\%$ 时的值之比）。溶液的这一特性，使得溶液表面饱和空气层的各状态点均可在 i-d 图上反映出来。而 i-d 图中的等相对湿度线即是反映某一浓度下随空气温度变化的等浓度线。如 $\xi=0\%$ 的等浓度线即 $\varphi=100\%$ 的饱和曲线；$\xi=25\%$ 的等浓度线即 $\varphi=50\%$ 的等相对湿度线等等。这样，空气状态的变化和溶液状态的变化可同时在 i-d 图上表示，为溶液吸湿过程的计算提供了方便条件。

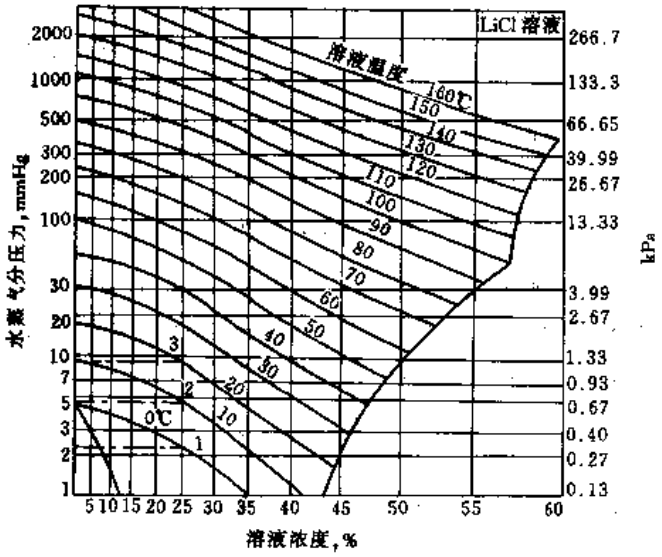


图14 氯化锂溶液的 p-ξ 图

1mmHg=133.322Pa

3.3.2. 液体吸湿装置的构造和设计

液体吸湿装置的典型构造与常用的喷水室相同（见图15所示）。被减湿空气经过空气过滤器1后进入喷液室2，在与溶液直接接触时空气中的部分水分被溶液吸收，再经空气冷却器3（或加热器）调节空气温度后，经风机4送入受控环境。

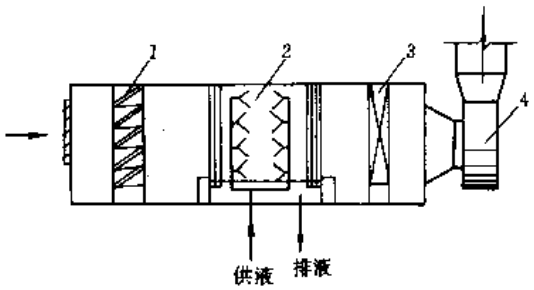


图15 液体减湿装置

溶液在吸湿过程中浓度将发生变化，为使溶液重复使用，需对其进行再生处理。

假设在 i-d 图上点1、2代表空气减湿前、后的状态（见图16所示），点3为溶液的平均状态，由于空气由1到2要析出水分并放出凝结热，所以溶液的温度将升高，浓度降低。表达空气处理过程的完善程度可用热交换和湿交换两个效率表示，即：

$$\text{热交换效率 } \eta=\frac{i_1-i_2}{i_1-i_3} \tag{26}$$

$$\text{湿交换效率 } \eta'=\frac{d_1-d_2}{d_1-d_3} \tag{27}$$

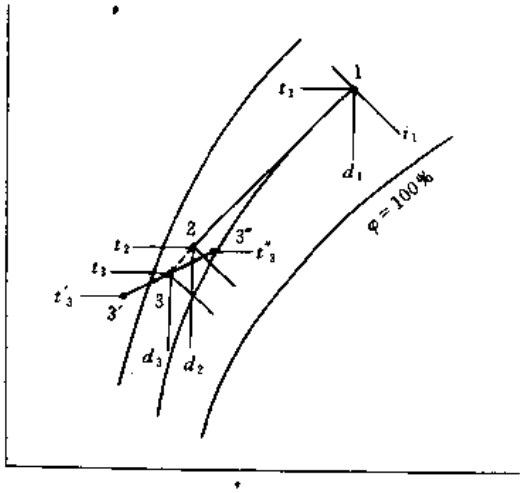


图16 液体吸湿过程计算

实验结果表明，η、η'与喷液室的结构特性（喷嘴类型、布置密度和排数、喷液方向等）、空气通过喷液室断面的质量流速$v\rho$、喷液量和空气量之比（液气比μ）及潜热比ψ有关。潜热比的计算式为：

$$\psi=\frac{i_1-i_2}{i_1-i_2-C_p(t_1-t_2)} \tag{28}$$

式中　i_1，i_2——吸湿前、后空气的焓值，kJ/kg；

t_1，t_2——吸湿前、后空气的温度，℃。

由式(28)可见，潜热比即空气传给溶液的总热量和潜热量之比。当$\psi<1$时为升温减湿过程；当$\psi>1$时为降温减湿过程；$\psi=1$则为等温减湿。

与喷水室设计计算类似，对于结构特性一定的喷液室，可以给出η、η'的经验式如下：

$$\left.\begin{aligned}\eta&=a(v\rho)^m\mu^n\psi^p\\ \eta'&=a'(v\rho)^{m'}\mu^{n'}\psi^{p'}\end{aligned}\right\} \tag{29}$$

式中　a，a'——系数；

m，m'，n，n'，p，p'——指数。

因此，在已知这些系数和指数时，则可先算出ψ值，确定适当的$v\rho$［一般取3kg/（m²·s）］和μ（一般取1～3kg/kg）值，计算η、η'，并根据式（26）、（27）求出溶液的平均状态点（i_3，d_3），查出溶液平均状态的浓度ξ_3和温度t_3。

为求得溶液的初、终浓度及温度，在不考虑溶液被稀释时产生少量的稀释热时，空气与溶液之间的热平衡可以表示为：

$$\Delta i=C\left(\mu+\frac{\Delta d}{2}\right)\Delta t \tag{30}$$

同时，根据质平衡可以写出：

$$\xi_{3'}\mu=\xi_3\left(\mu+\frac{\Delta d}{2}\right)=\xi_{3''}(\mu+\Delta d) \tag{31}$$

式(30)，(31)中　Δi——减湿前、后空气的焓差，$\Delta i=i_1-i_2$，kJ/kg；

Δd——减湿前、后空气的含湿量差，$\Delta d=d_1-d_2$，kg/kg；

C——溶液的比热容，kJ/(kg·℃)；

Δt——溶液的温升，$\Delta t=t_{3''}-t_{3'}$，℃；

ξ_3，$\xi_{3'}$，$\xi_{3''}$——溶液的平均、初始和终结浓度，kg/kg。

由式(30)可得溶液的温升为：

$$\Delta t=\frac{\Delta i}{C\left(\mu+\frac{\Delta d}{2}\right)} \tag{32}$$

所以，溶液的初、终温度分别为：

$$\left.\begin{aligned}t_{3'}&=t_3-\frac{\Delta t}{2}\\ t_{3''}&=t_3+\frac{\Delta t}{2}\end{aligned}\right\} \tag{33}$$

由式(31)可得溶液的初，终浓度为：

$$\left.\begin{aligned}\xi_{3'}&=\frac{\xi_3\left(\mu+\frac{\Delta d}{2}\right)}{\mu}\\ \xi_{3''}&=\frac{\xi_3\left(\mu+\frac{\Delta d}{2}\right)}{\mu+\Delta d}\end{aligned}\right\} \tag{34}$$

由上可见，采用液体吸湿剂减湿可以直接将空气处理到所需的状态，而不必再辅以冷却或加热的处理（调节级的加热或冷却处理有时是必要的）。

3.3.3.　液体吸湿剂的再生

由喷液室排出的溶液浓度由于吸湿后被稀释不能满足再使用的要求，因此必须采用不同的加热方法使溶液中水分蒸发，溶液得到浓缩。理论上，在连续使用条件下再生时所需的蒸发量应等于由空气中吸湿的水蒸气量。

溶液的再生有两种方法。一种是同时设置两套喷液室，其中一套用于减湿，一套用于再生。用于再生的喷液室所喷溶液是经加热升温后喷出，利用外气通过喷液室带走由溶液蒸发的水分得到浓缩。另一种方法是溶液加热后蒸发的水蒸气经冷凝后排出，称为蒸发冷凝再生。这种装置的系统图如图17所示。由喷液室返回的稀溶液流入溶液箱1，与来自换热器4的浓溶液混合后，大部由溶液泵3送入喷液室，小部分经换热器4预热进入蒸发器6，在6内溶液被蒸汽盘管加热、浓缩，由溶液蒸发出的水分进入冷凝器7凝结后与部分冷却水一起排除，浓缩后的溶液经再生泵5打入换热器4被冷却后进入溶液箱2，完成再生。

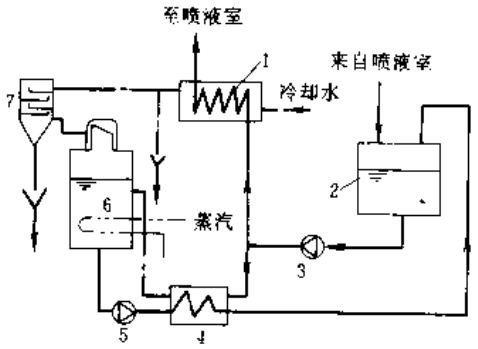


图17　溶液蒸发冷凝再生系统

1—溶液冷却器；2—溶液箱；3—溶液泵；4—换热器；5—再生溶液泵；6　蒸发器；7—冷凝器

由再生过程可见，液体减湿需要高温热源和冷却水

源，设备较多，但液体减湿可用于大减湿量的对象，且在低温时也能得到较好的减湿效果。值得注意的是采用液体吸湿剂(氯化锂、氯化钙)时对设备和管道具有一定的腐蚀性，需加缓蚀剂并防止氯离子损害受控环境内的设备。

3.4. 氯化锂转轮除湿机

利用氯化锂的亲水性吸收空气中的水分，而不使其变成水溶液，因而避免了氯化锂水溶液存在的腐蚀性缺点，这是氯化锂转轮除湿机的主要机理。

转轮是采用纤维性基材浸涂氯化锂和保护加强剂并做成蜂窝状，外形成轮形(见图 18)。吸湿时，转轮由电机拖动，低速旋转(约 8r/h)。在转轮的两侧，用隔板将轮面分割成吸湿区(约占 3/4 轮面)和再生区(约占 1/4 轮面)。转轮旋转时，隔板固定，由弹体材料在相对位移的界面处密封，以减少吸湿区和再生区的空气互相窜流。

转轮除湿机中国已有定型产品，其单台除湿量可达 100kg/h 以上。再生的热源可用电热或蒸汽加热，再生温度在 110～120℃之间。

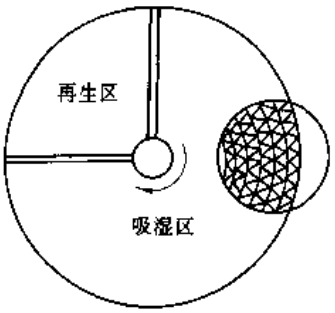


图 18 吸湿转轮

基本参考文献

1. 赵荣义等编著，《空气调节》，第二版，中国建筑工业出版社，北京，1994 年。
2. 电子工业部第十设计研究院主编，《空气调节设计手册》，中国建筑工业出版社，北京，1983 年。
3. 井上宇市著，范存养等译，《空气调节手册》，中国建筑工业出版社，北京，1986 年。

zengsuji

增塑剂 Plasticizers

石万聪 河北省轻工业厅

1. **概述** …… 399
1.1. 定义与概况 …… 399
1.1.1. 增塑剂的定义 …… 399
1.1.2. 增塑剂的沿革与发展 …… 399
1.2. 增塑剂的分类 …… 399
1.3. 增塑剂的选用 …… 399
1.3.1. 理想增塑剂 …… 399
1.3.2. 通用增塑剂与特殊增塑剂 …… 404
1.3.3. 主增塑剂与辅增塑剂 …… 404
1.3.4. 内增塑与外增塑 …… 404
1.3.5. 反增塑与反增塑剂 …… 404
2. **增塑作用机理** …… 404
2.1. 增塑理论 …… 404
2.1.1. 一般理论 …… 404
2.1.2. 增塑步骤 …… 405
2.2. 相容性理论 …… 406
2.2.1. 相容性概念 …… 406
2.2.2. 溶解度参数 δ …… 406
2.2.3. 介电常数 ε …… 407
2.2.4. 相互作用参数 χ …… 407
2.2.5. 相容性与温度的依赖关系 …… 408
2.3. 聚氯乙烯的增塑 …… 408
2.3.1. 热混炼 …… 409
2.3.2. 干混 …… 409
2.3.3. 熔融程度 …… 410
2.3.4. 增塑糊铸塑 …… 411
3. **常用增塑剂** …… 412
3.1. 邻苯二甲酸酯 …… 412
3.2. 间苯二甲酸酯和对苯二甲酸酯 …… 413
3.3. 脂肪族二元酸酯 …… 414
3.4. 磷酸酯 …… 414
3.5. 氯代烷烃 …… 415
3.6. 环氧增塑剂 …… 416
3.7. 多元醇酯 …… 418
3.8. 聚酯增塑剂 …… 420
3.9. 石油酯 …… 421
3.10. 苯多羧酸酯 …… 421
3.11. 柠檬酸酯 …… 421
3.12. 烃和石油衍生物 …… 423
3.13. 反应性增塑剂 …… 423
4. **增塑剂在聚氯乙烯中的增塑作用和增塑聚氯乙烯的性能** …… 423
4.1. 物理性质 …… 423
4.1.1. 力学性能 …… 423
4.1.2. 热稳定性 …… 425
4.1.3. 氧化稳定性 …… 425
4.1.4. 电性能 …… 426
4.1.5. 光稳定性 …… 426
4.1.6. 耐久性 …… 428
4.1.7. 难燃性 …… 432
4.1.8. 耐腐蚀 …… 432
4.1.9. 耐寒性 …… 433
4.1.10. 耐化学品性 …… 433
4.2. 生物学性质 …… 434
4.2.1. 霉菌和细菌侵蚀 …… 434
4.2.2. 昆虫、白蚁和啮齿动物的侵蚀 …… 434
4.2.3. 塑料被微生物降解的防止 …… 435
5. **增塑剂在其他聚合物加工中的应用** …… 436
5.1. 增塑剂在热塑性塑料加工中的应用 …… 436
5.1.1. 纤维素衍生物 …… 436
5.1.2. 聚酰胺 …… 438
5.1.3. 聚碳酸酯 …… 438
5.1.4. 聚酯 …… 439
5.1.5. 丙烯酸类 …… 439
5.1.6. 聚烯烃 …… 440
5.1.7. 聚苯乙烯 …… 440
5.1.8. 氟塑料 …… 440
5.1.9. 聚乙烯醇及其衍生物 …… 442
5.2. 增塑剂在橡胶制品加工中的应用 …… 442
5.2.1. 丁苯橡胶 …… 443
5.2.2. 乙丙橡胶 …… 443
5.2.3. 丁腈橡胶 …… 443

5.2.4. 氯丁橡胶 …… 443
5.3. 增塑剂在热固性塑料加工中的应用 …… 444
5.3.1. 酚醛树脂及其塑料 …… 444
5.3.2. 环氧树脂 …… 444
5.3.3. 聚氨酯 …… 444
5.3.4. 其他热固性树脂 …… 445
5.4. 增塑剂在涂料和合成胶粘剂中的应用 …… 445
5.4.1. 涂料 …… 445
5.4.2. 合成胶粘剂 …… 445
6. 生产与消费 …… 446
7. 规格、分析和贮运 …… 446
7.1. 增塑剂的质量检验 …… 446
7.1.1. 增塑剂标准及规格 …… 446
7.1.2. 增塑剂检验方法 …… 451
7.2. 增塑剂增塑性能的测定 …… 452
7.2.1. 相容性的测定 …… 452
7.2.2. 增塑剂增塑效率的测定 …… 452
7.2.3. 耐久性的测定 …… 452
7.3. 贮运 …… 453
8. 安全、卫生与毒性 …… 453
8.1. 环境污染 …… 453
8.2. 卫生危害 …… 453
8.3. 毒性 …… 454
参考文献 …… 455

常用聚合物材料缩写

ABS	Acrylonitrile-butadiene-styrene 丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物
ACS	Acrylonitrile-chlorinated ethylene-styrene 丙烯腈-氯化乙烯-苯乙烯共聚物
AS resin	Acrylonitrile-styrene resin 丙烯腈-苯乙烯树脂（AS树脂）
BD/AN	Butadiene-acrylonitrile rubber 丁腈橡胶
BR	Butadiene rubber 丁二烯橡胶
B/S	Butadiene-styrene 丁苯橡胶
CA	Cellulose acetate 乙酸纤维素
CAB	Cellulose acetate-butyrate 乙酸丁酸纤维素
CAP	Cellulose acetate-propionate 乙酸丙酸纤维素
CPE	Chlorinated polyethylene 氯化聚乙烯
CR	Chloroprene rubber (Polychloroprene) 氯丁橡胶
EC	Ethyl cellulose 乙基纤维素
EP	Epoxy resin 环氧树脂
EVA	Ethylene-vinyl-acetate copolymer 乙烯-乙酸乙烯共聚物
HDPE	High density polyethylene 高密度聚乙烯（低压聚乙烯）
HIPS	High impact polystyrene 高冲击强度聚苯乙烯
LDPE	Low density polyethylene 低密度聚乙烯（高压聚乙烯）
NC (CN)	Nitro cellulose (cellulose nitrate) 硝化纤维素（硝酸纤维素）
PA	Polyamide 聚酰胺
PB	Polybutadiene 聚丁二烯
PC	Polycarbonate 聚碳酸酯
PBTP	Polybutylene glycol terephthalate 聚对苯二甲酸丁二醇酯
PCTFE	Polychlorotrifluoroethylene 聚三氟氯乙烯
PE; P/E	Polyethylene 聚乙烯
PET; PETP	Polyethylene glycol terephthalate 聚对苯二甲酸乙二醇酯
PF	Phenolic formaldehyde 苯酚-甲醛酸脂
PMM;PMMA	Polymethyl methacrylate 聚甲基丙烯酸甲酯
POM	Polyformaldehyde (polyoxymethylene) 聚甲醛
PP	Polypropylene 聚丙烯
PPO	Polyphenylene oxide 聚苯醚
PI	Polyimide 聚酰亚胺
PI	Polyisoprene 聚异戊二烯
PTFE	Polytetrafloroethylene 聚四氟乙烯
PVA; PValc.	Polyvinyl alcohol 聚乙烯醇
PVA (PVAc)	Polyvinyl acetate 聚乙酸乙烯酯
PVB	Polyvinyl butyral 聚乙烯醇缩丁醛
PVC	Polyvinyl chloride 聚氯乙烯
PVDC	Polyvinylidiene chloride 聚偏二氯乙烯
PS	Polystyrene 聚苯乙烯
PU; PUR	Polyurethane 聚氨酯（聚氨基甲酸酯）
UF	ureaformaldehyde 脲醛树脂

1. 概 述

1.1. 定义与概况

1.1.1. 增塑剂的定义

增塑剂是一种加入到合成树脂和橡胶中能增加它们的可塑性、柔韧性或膨胀性的有机物质。加入增塑剂能降低合成树脂和橡胶的熔融粘度、二级转变温度和弹性模量[1,2]。

一些常用的热塑性聚合物具有高于室温的玻璃化温度（T_g）。低于此温度，聚合物处于玻璃样的脆性状态。高于此温度，聚合物呈现较大的回弹性、柔韧性和冲击强度。例如，聚氯乙烯（PVC）[9002-86-2] 颗粒，160℃时在塑料辊间，就像砂粒一样流连不息。温度再升高，聚氯乙烯颗粒才开始软化，并包在辊子上，形成一层韧性的薄片，但此时的聚氯乙烯已因过热而分解，释放出氯化氢腐蚀设备，而且薄片冷却后变脆没有实用价值。如在聚氯乙烯中加入少量邻苯二甲酸二辛酯 [117-84-0] 等增塑剂，在 160℃再将聚氯乙烯倒在辊上，聚氯乙烯便熔融成一均匀体系，同时在辊的周围形成韧性薄片，冷却后该薄片变软而能制成各种有实用价值的制品。此时，邻苯二甲酸二辛酯即起到了增塑作用。

增塑剂的作用主要是减弱树脂分子间的次价键（即范德华力），增加树脂分子键的移动性，降低树脂分子键的结晶性，增加树脂的可塑性。

增塑剂通常是一些对树脂有溶解作用的有机物质。它们绝大部分是高沸点的有机液体或低熔点的固体。最常用的是羧酸酯或磷酸酯，此外，也有烃类、卤代烃类、环氧化合物、磺酰胺等。

1.1.2. 增塑剂的沿革与发展

实际上，增塑技术是起源于原始人类的发明，古代粘土加水制作陶器，其中水便是增塑剂；油类溶于沥青中用于船的防水和填补船缝，油即起到增塑剂的作用；中国古代的漆器是用多层桐油经干燥镌刻而成，此时桐油则是一种聚合物型增塑剂。而现代增塑剂工业的最直接渊源则是表面涂层的开发。例如，用火棉胶加蓖麻油制成的涂敷气球的“特殊漆”[3]，用硝酸纤维素 [9664-70-6] 与亚麻子油 [8001-26-1] 和清漆混合制成有高度光泽的防水涂料，其中蓖麻油、亚麻子油即起到增加塑性和坚韧性的作用。

1838 年，硝酸纤维素的问世，给人类提供了一类新的树脂，不过这种树脂很脆，使用价值不大。而自从在硝酸纤维素中加入樟脑 [464-49-3]，从而能制成代替角质象牙和赛璐珞 [9004-70-0] 以后，才开始产生了现代关于增塑剂和增塑作用的概念。也由此促使人们探索硝酸纤维素 [9664 70-6] 用的其他增塑剂。

1902 年，磷酸三苯酯 [115 56-8] 成功的取代了樟脑[4]，1925 年，Reid 申请了邻苯二甲酸二丁酯 [84-74-2] 和邻苯二甲酸丁苄酯 [85-68-7] 的专利[5]。1933 年，邻苯二甲酸二辛酯获得专利[6]。后来，还相继出现了聚乙酸乙烯酯 [9003 20-7]、乙酸纤维素 [9004 35-7] 等其他热塑性树脂，所有这些树脂都需要使用增塑剂。但增塑剂工业的蓬勃迅速发展，还是和聚氯乙烯工业联系在一起的。1933 年，Waldo Semon[7] 发现把聚氯乙烯热熔于邻苯二甲酸二丁酯、邻硝基联苯醚 [2216-12-8]、氯代萘 [90-13-1、91-58-7] 或磷酸三甲苯酯 [78-32-0] 溶液中时，聚氯乙烯能形成“橡胶状结构”，冷却后凝胶，可制作布基涂层、活动帐篷、雨靴、电绝缘制品、地板砖、工业胶管等物品，从此开创了聚氯乙烯与增塑剂相互依存、相互促进发展的紧密联系，加快了探索性能更好、质量更高的新增塑剂的开发与应用。目前，文献上记载的增塑剂已有 20000 多种，其中 150 多种是工业上常用的，全世界增塑剂的总产量已接近 5Mt。

现在增塑剂消费量最大的是邻苯二甲酸酯类，约占增塑剂消费总量的 80%。而增塑剂总量的 80%～90%用于聚氯乙烯，其余 10%～20%用于涂料、胶粘剂、橡胶、聚氨酯等。因此，现在增塑剂工业的发展，实际上是以石油化工为基础、以邻苯二甲酸酯为主体的多品种、大生产的重要精细化工产品之一，其品种和产量在塑料助剂中都居首位。

1.2. 增塑剂的分类

增塑剂种类繁多，分类方法不一。常用按相容性大小分为主增塑剂、辅增塑剂和增量剂 3 类；按性能分为通用增塑剂和特殊增塑剂；按化学结构分为苯二甲酸酯、脂肪族二元酸酯、磷酸酯、环氧化合物、多元醇酯、含氯增塑剂、苯多羧酸酯、石油酯、柠檬酸酯、聚酯、磺酰胺等。

各类增塑剂的物理性质见表 1[7-9]。

1.3. 增塑剂的选用

正确选用增塑剂是验证被增塑的制品在弹性模量、玻璃化温度、脆化温度下降和伸长率、挠曲性、柔软性提高等各性能的体现。此外，成品的气味小，光、热稳定性好、塑化效率高，加工性能好，成本低廉等亦是合理选用增塑剂所要考虑的重要因素。

1.3.1. 理想增塑剂

理想增塑剂应具备的条件：(a) 与树脂有良好的相容性；(b) 增塑效率高、增塑速度快；(c) 耐久性好（挥发性低、迁移性小、耐抽出）；(d) 环境稳定性好（耐光、耐热、耐寒、耐霉菌侵蚀）；(e) 电绝缘性能优良；(f) 糊粘度稳定性好；(g) 无毒、无味；(h) 价格低廉。

表1 一些增塑剂的主要物理性质

增塑剂	英文名	有代表性的商品名	CAS登录号	分子量	沸程		熔点	闪点	密度		溶解度参数
					℃	kPa	℃	℃	g/cm³	℃	
己二酸酯											
己二酸二异丁酯	diisobutyl adipate	Adipol DIBA	[141-04 8]	258.4	135～147	0.53	−20	154	0.950	20	
己二酸二丁酯(DBA)	di-*n*-butyl adipate	Adimoll DB	[2998 04-1]	258.4	145	0.53	−37[m]	153	0.9652	20	8.88
己二酸二己酯	di-*n*-hexyl adipate		[110-33 8]	314.0				160	0.956	20	8.63
己二酸庚壬酯	heptyl nonyl adipate		[68515 75-3]	370.0	224	1.33	−13	204	0.920	25	8.5
己二酸二(2-乙基己)酯(DOA)	bis(2-ethylhexyl) adipate	Adipol DOA	[103-23-1]	370.0	214	0.66	−70[f]	191.5	0.927	25	8.46
己二酸二异癸酯	diisodecyl adipate		[27178-16-1]	426.7	349	101	−84[f]	218	0.920	20	8.25
己二酸二丁氧基乙酯	bis(2-butoxyethyl) adipate	Adipol BCA	[141-18-4]	346.0	208～215	0.53	−34	188	0.997	20	8.79
壬二酸酯											
壬二酸二(2-乙基己)酯(DOZ)	bis(2-ethylhexyl) azelate	Plastolein 9058	[103-24-2]	412.7	237	0.66	−76[f]	213	0.916	25	8.44
壬二酸二异丁酯	diisobutyl azelate	Hallco 3880 A		300.4			−30[f]	160	0.932	25	
壬二酸二己酯	di-*n*-hexyl azelate	plastolein 9051	[109-31-9]	356.0	216	0.67	−23[f]	204	0.927	20	8.62
苯甲酸酯											
二苯甲酸二乙二醇酯	diethylene glycol dibenzoate	Benzoflex2-45	[120-55 8]	313.4	230～242	0.66	16/28[e]	232	1.178	25	10.10
二苯甲酸二丙二醇酯	dipropylene glycol dibenzoate	Benzoflex 9-88	[94-49 5]	342.3	225～235	0.66	<−35	215	1.129	25	9.61
苯甲酸2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇一异丁酸酯	2,2,4-trimethyl -1,3-pentanediol isobutyrate benzoate	Nuoplaz 1046	[35164-39-7]	320.2	75	0.001	−41	163	1.023	20	8.82
柠檬酸酯											
柠檬酸三正丁酯	tri-*n*-butyl citrate	Citroflex 4	[77 94-1]	360.4	170	0.13	−85	185	1.049	20	9.04
乙酰基柠檬酸三正丁酯	tri-*n*-butyl acetylcitrate	Citroflex A-4	[70-90-7]	402.5	173	0.13	- 80	204	1.046	25	9.02
乙酰基柠檬酸三(2-乙基己)酯	tri-2-ethylhexyl acetyl citrate	Citroflex A-8	[144-15-0]	570.8	225	0.13	−55[p]	224	0.983	25	8.60
环氧化合物											
环氧大豆油(ESO)	epoxidized soybean oil	Flexol EPO	[8013-07-8]	1000	>150(分解)	0.66	−4[f]		0.996	20	
环氧亚麻子油(ELO)	epoxidized linseed oil		[8016-11-3]	1000			−5[f]		1.020	25	8.8
环氧妥尔油酸2-乙基己酯	2-ethylhexyl epoxy tallate	Drapex 4.4	[61788-72 5]	420	>215(分解)	0.66	−14.5	220	0.922	20	
双酚A二缩水甘油醚	bisphenol A diglycidyl ether	Epi-Rez 510	[1675-54 3]	380					1.16	25	8.78
环氧硬脂酸辛酯	octyl epoxy stearate	Drapex 3.2	[106 84-3]	400			−13.5[p]	265	0.900	25	
4,5-环氧四氢邻苯二甲酸二(2-乙基己)酯	bis(2-ethylhexyl) 4,5-epoxy tetrahydrophthalate	Flexol 107D		410			<−30	210	1.0018	20	8.78
甘醇酸酯											
甲基邻苯二甲酰基甘醇酸乙酯	methyl phthalyl ethyl glycolate	Santicizer M 7	[85-71 2]	266.2	189	0.66	−26[p]	193	1.220	25	10.47
丁基邻苯二甲酰基甘醇酸丁酯	butyl phthalyl butyl glycolate		[85 70-1]	336	219	0.66			1.097	25	9.64

续表

增塑剂	英文名	有代表性的商品名	CAS登录号	分子量	沸程		熔点	闪点	密度		溶解度参数
					℃	kPa	℃	℃	g/cm³	℃	
乙二醇酯											
二壬酸二乙二醇酯	diethylene glycol dipelargonate	Plastolein 9055	[106-01-4]	362	229	0.66	−15	210	0.966	20	9.37
二(2-乙基丁)酸三乙二醇酯	triethylene glycol di-2-ethylbutyrate	Flexol 3GH	[95-08-9]	346.4	196	0.66	−65[f]	196	0.995	25	8.63
二(2-乙基己)酸聚乙二醇(200)酯	polyethylene glycol (200) di-2-ethylhexanoate	Flexol 4-GO	[18268-70-7]	446.0	250	0.66	−80[f]	202	0.989	25	
二辛酸三乙二醇酯	triethylene glycol dicaprylate	Rucoflex TG-8		406	212～254	0.67	−3	210	0.976	20	8.58
二壬酸三乙二醇酯	triethylene glycol dipelargonate	Rucoflex TG-9	[106-06-9]	438	225～255	0.67	−2[f]	210	0.964	20	8.64
烃类衍生物											
氢化三联苯(HB-40)	hydrogenated terphenyl	HB-40	[61788-32-7]	245	340～396	101	−26[f]	174	1.004	25	9.02
多烷基萘	polyalkyl naphthalene	Panaflex BN-1	[3905-64-4]	240	290～379	101			0.94	25	
氯化石蜡(52% Cl)	chlorinated paraffin	Cereclor S-52	[63449-39-8]	405	<260(分解)	101			1.23	25	9.15
间苯二甲酸酯											
间苯二甲酸二(2-乙基己)酯	diethylhexyl *iso*-phthalate	Flexol 380	[137-89-3]	390.6	241	0.66	−46[f]	232	0.984	25	8.87
油酸酯											
油酸丁酯	butyl oleate	Hallco C-503	[142-77-8]	338	190～230	0.87	<−10	185	0.865	25	8.39
油酸甲氧基乙酯	methoxyethyl oleate	Kapsol	[111-10-4]	340	209	0.53	−35	197	0.902	20	
磷酸酯											
磷酸三丁酯(TBP)	tributyl phosphate	Phosflex 4	[126-73-8]	266.3	289	101	<−100	193	0.975	25	8.58
磷酸三(2-乙基己)酯(TOF)	tri-2-ethylhexyl phosphate	Flexol TOF	[78-42-2]	434	220	0.66	−90[f]	216	0.926	20	8.23
磷酸三丁氧基乙酯	tributoxyethyl phosphate	Kronitex kp-140	[78-51-3]	398	215～228	0.53	<−70[f]	224	1.020	25	8.57
磷酸三苯酯(TPPa)	triphenyl phosphate	Phosflex TPP	[115-86-6]	326.3	370	101	49[h]	225	1.268	60	10.10
磷酸甲酚二苯酯(CDP)	cresyl diphenyl phosphate	Santicizer140	[26444-49-5]	340.2	390 253	101 1.33	−40	232	1.208	25	10.09
磷酸三甲酚酯(TCP)	tricresyl phosphate		[1330-78-5]	368.2	265	0.66	<−35[e]	243	1.136	25	9.86
磷酸异癸二苯酯	isodecyl diphenyl phosphate	Santicizer 148	[29761-21-5]	390.4	249(分解)	1.33	<−50[f]	240	1.070	25	9.03
磷酸-2-乙基己酯二苯酯(2-EHDPP)	2-ethylhexyl diphenyl phosphate	Santicizer 141	[1241-94-7]	362.4	230	0.66	−54[f]	224	1.091	25	9.30
亚磷酸酯											
亚磷酸三苯酯(TPPi)	triphenyl phosphonate		[102-84-1]	310.3	215	1.33	25	200	1.179	30/15.5	8.94
邻苯二甲酸酯											
邻苯二甲酸二甲酯(DMP)	dimethyl phthalate		[131-11-3]	194.2	284	101	0.0	149	1.190	25	10.45
邻苯二甲酸丁辛酯(BOP)	butyl octyl phthalate	Flexol 426	[85-69-8]	334	340	98.6	−35	210	1.001	25	8.96

续表

增塑剂	英文名	有代表性的商品名	CAS登录号	分子量	沸程		熔点	闪点	密度		溶解度参数
					℃	kPa	℃	℃	g/cm³	℃	
邻苯二甲酸二异己酯(DHP或DIHP)	diisohexyl phthalate	PX 630	[3069-96-0]	334	210	0.66	−33	193	1.008	25	9.02
邻苯二甲酸庚壬酯	heptyl nonyl phthalate	Santicizer 790	[68515-45-7, 68515-44-6, 68515-41-3]	390	235	0.8	−37[p]	221	0.9778	25	
邻苯二甲酸二异辛酯(DIOP)	diisooctyl phthalate		[27554-26-3]	390.6	228～235	0.66	−50[f]	221	0.986	25	8.73
邻苯二甲酸二(2-乙基己)酯(DOP)	bis(2-ethylhexyl) phthalate		[117-81-7]	390.6	231	0.66	−46[f]	218	0.986	25	8.23
邻苯二甲酸正己正辛正癸酯(DNODP610)	(*n*-hexyl,*n*-octyl,*n* decyl) phthalate	Kronisol 610	[68515-51-5]	410	177～259	0.53	−48	224	0.987	25	8.92
邻苯二甲酸正辛正癸酯(DNODP 810)	(*n*-octyl,*n*-decyl)phthalate (DNODP 810)	Kronisol 810	[57971-52-5]	418	235～267	0.53	−30	228	0.969	25	8.92
邻苯二甲酸二异癸酯(DIDP)	diisodecyl phthalate	Jayflex DIDP	[26761-40-0]	446.7	255	0.66	−48	233	0.964	25	8.56
邻苯二甲酸二(十一)酯(DUP)	diundecyl phthalate		[3048-20-2]	475	262	1.33	2	254	0.954	25	8.77
邻苯二甲酸庚壬十一酯	heptyl nonyl undecyl phthalate	Santicizer 711	[68515-44-6 68515-41-3, 68515-42-4, 68515-45-7, 68515-43-5, 3648-20-2]	414	252	1.33	<−50[f]	227	0.969	25	8.92
邻苯二甲酸二(十三)酯)(DTDP)	ditridecyl phthalate		[119-06-2]	530.5	285	0.47	−37[f]	232	0.952	25	8.45
邻苯二甲酸丁酯环己酯	butyl cyclohexyl phthalate	Elastex 50B	[84-64-0]	304	370	101	−25[p]	194	1.076	25	9.53
邻苯二甲酸丁酯苄酯(BBP)	butyl benzyl phthalate	Santicizer 160	[85-68-7]	312.4	370	101	−45[f]	199	1.115	25	9.88
邻苯二甲酸烷基苄酯	alkylbenzyl phthalate	Santicizer 261	[68515-40-2]		252	1.33	−45[f]		1.070	25	
邻苯二甲酸二(2-丁氧基乙)酯(DBOEP)	bis(2-butoxyethyl) phthalate	Kronisol DBEP	[117-83-9]	366	210～233	0.53	−48[p]	208	1.063	25	9.21
邻苯二甲酸二环己酯(DCHP)	dicyclohexyl phthalate		[84-61-7]	330.4	212～218	0.66	58～65[h]	207	1.29	20	9.49
邻苯二甲酸二苯酯(DPP)	diphenyl phthalate		[84-62-8]	318.3	250～257	1.87	69[h]	224	1.28	25	10.31
邻苯二甲酸二仲辛酯(DCP)	dicapryl phthalate		[131-15-7]	390.6	不能蒸馏	0.53	−60[f]	200	0.969	25/15	8.7
邻苯二甲酸二正辛酯(DNOP)	di-*n*-octyl phthalate	Morpel X-926	[117-84-0]	390.6	234	0.53	−25[m]	219	0.978	25	8.9
对苯二甲酸酯											
对苯二甲酸二(2-乙基己)酯(DOTP)	bis(2-ethylhexyl) terephthalate	Codaflex DOTP	[6422-86-2]	390.6	383	101	−48	238	0.984	25	
蓖麻油酸酯											
蓖麻油酸甲酯	methyl ricinoleate	Flexicinp-1	[7705-99-9]	312	170	0.13	−30[f]	190	0.925	25	8.52
乙酰蓖麻油酸丁酯(BAR)	*n*-butyl acetylricinoleate	Flexicin P-4	[140-04-5]	355	195	0.13	−30	196	0.928	25	

续表

增塑剂	英文名	有代表性的商品名	CAS登录号	分子量	沸程		熔点	闪点	密度		溶解度参数
					℃	kPa	℃	℃	g/cm³	℃	
癸二酸酯											
癸二酸二(2乙基己)酯(DOS)	bis(2-ethylhexyl)sebacate	Monoflex DOS	[122-62-3]	426.7	256	0.66	−48	277	0.911	25	8.45
癸二酸二丁酯(DBS)	dibutyl sebacate	Kodaflex DBS	[109-43-3]	314.5	349	101	−11(f)	180	0.932	25	8.68
硬脂酸酯											
硬脂酸丁酯	*n*-butyl stearate	RC-B	[123-95-5]	340.6	220～225	3.3	16	188	0.859	25	8.21
甲氧基硬脂酸乙酯	ethyl methoxy stearate	Kessoflex MCS	[111-09-1]	342	186～205	0.53	21(f)	200	0.888	25/15	
丁氧基硬脂酸乙酯	ethyl butoxy stearate	KP-23	[109-38-6]	384	230	0.53	16(f)	210	0.882	20	
蔗糖衍生物											
乙酸异丁酸蔗糖酯(SAIB)	sucrose-acetate isobutyrate	SAIB	[126-13-6]	844	>288	101		260	1.146	25	
苯甲酸蔗糖酯	sucrose benzoate			1110			91(c)	260	1.25	25	
磺酸衍生物											
邻、对甲苯磺酰胺	(*o*,*p*)-toluene sulfonamide	Santicizer9	[88-19-7] [70-55-3]	171.2	214	1.33	105(h)	216			
N-乙基邻、对甲苯磺酰胺	*N*-ethyl-(*o*, *p*)-toluene sulfonamide	Santicizer 3	[1077-56-1] [80-37-7]	199.2	340	101	0.0	174	1.190	25	
烷基磺酸苯酯、石油酯或苯酚甲酚的烷基磺酸酯(T-50,M-50)	alkyl sulfonic acid ester of phenol and crysol phenyl alkyl sulfonate	Mesamoll	[8064-70-8]	368			−10	200～220	1.05	25	
酒石酸酯											
酒石酸二丁酯	dibutyl tartrate	Kessoflex DBT	[87-92-3]	202.3	292～312	101	20	167	1.090	25	9.24
偏苯三酸酯											
偏苯三酸三辛酯(TOTM)	tris(2-ethylhexyl) trimellitate	Kodaflex TOTM	[3319-31-1]	547	260	0.13	−46(f)	263	0.987	25	9.00
偏苯三酸庚壬酯	heptyl nonyl trimellitate	Santicizer 79IM	[68515-60-6]	548	263	1.33	−50(f)	263	0.984	25	8.75
偏苯三酸三己酯(THTM)	tri-*n*-hexyl trimellitate		[1528-49-0]	378.2	243	0.53	−56(f)	254	1.006	25	
偏苯三酸三异癸酯	tri-*iso*-decyl trimellitate	Morflex530	[36631-30-8]	630			−37(f)	271	0.987	25	
萜烯类											
樟脑	camphor		[464-49-3]	152.2	209	101	174	93	0.990	25	
氢化松香酸甲酯	hydrogenated methyl ester of resin	Hercolya D	[8050-13-3]	320.5	362	101		182	1.02	25	

注：(c)—结晶温度；(g)—玻璃化温度；(f)—倾点；(h)—结晶固体；(m)—熔点；(p)—倾点；(s)—软化点。(f)、(h)数据来源于参考文献[6]；(c)、(g)、(m)、(p)、(s)的数据来源于参考文献[7]。

实际上没有一种增塑剂能满足上述条件，使用时只能根据制品的不同要求，选用两种或多种增塑剂掺混使用。

1.3.2. 通用增塑剂与特殊增塑剂

目前，化学工业既善于创造新的有独特性能的增塑剂，尤善于利用某一增塑剂的特长。例如，为适应房屋建筑和运输设备的防火要求，要求增塑剂有良好的阻燃性能，因此阻燃增塑剂得到了急剧的发展。

为了满足制品在低温时保持优良的挠曲性，脂肪族羧酸酯、磷酸三烷基酯、环氧油酸酯以及邻苯二甲酸直链烷基酯等已越来越多的被采用。

汽车内部的装饰板、缓冲垫、门芯板等由于软聚氯乙烯内增塑剂的挥发而出现“发雾”，因此要求使用高标准不发雾的挥发度特别低的增塑剂。

聚氯乙烯地板被覆材料使用的增塑剂，既要使材料在安装时有适当的挠曲性，又要有抗污染性。工业上抗污染标准的邻苯二甲酸丁苄酯 [85-68-7] 和苯甲酸-2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇-异丁酸酯 [35164-39-7] 基本能满足这些要求。

1.3.3. 主增塑剂与辅增塑剂

凡与某一树脂高度相容、不渗出、不形成晶状表面硬壳的增塑剂称为主增塑剂。主增塑剂可以单独使用，而与某一树脂相容有限，静止时能渗出或“结霜”的增塑剂叫辅增塑剂。辅增塑剂通常是和主增塑剂掺和使用。主增塑剂和辅增塑剂之间没有严格的界限，须视使用的树脂、需用的浓度、成品应用的环境和条件而定。

1.3.4. 内增塑与外增塑

内增塑是通过化学方法改变聚合物的结构而达到增塑作用。其特点是链结构不规则、内聚力较弱。内增塑剂使用的温度比较窄，而且必须在聚合过程中加入，因此，通常仅用做略可挠曲的塑料制品中。氯乙烯与硬脂酸乙烯的共聚、纤维素的硝化或乙酰化属于内增塑。

外增塑是在聚合物链间插入增塑剂分子以达到增塑作用。外增塑剂通常是高沸点、较难挥发的有机液体，它们的性能比较全面，而且绝大部分与聚合物不起反应。外增塑剂的生产和使用方便，应用范围广泛，缺点是聚合物内的增塑剂易迁移或挥发而损失。一般地说，外增塑比内增塑能产生较好的性能，但不一定能产生较好的耐久性。

1.3.5. 反增塑与反增塑剂

当增塑剂加入到聚合物中时，正常情况下，它们能降低弹性模量、降低抗张强度和增加伸长率。但有时加入某些少量增塑剂却往往会出现树脂硬化的现象，即反增塑。这是因为少量增塑剂的加入，产生了较多的自由体积，增加了大分子移动的机会，无定形物质中的大量流体部分生成新的结晶，许多树脂变得很有序，而且排列得更紧密，结果树脂比原来树脂变得更硬、拉伸强度和模量都增大、耐冲击性能变坏、伸长率减少。只有加入大量增塑剂，结晶才能充分溶解，产生明显的增塑。

反增塑作用在不同种类的树脂如聚甲基丙烯酸甲酯 [9011-14-7]、聚碳酸酯、尼龙-66 [32131-17-2] 等都可能发生。

一般，反增塑剂是两个或多个芳环靠在一起、有极性、有较高刚性的物质，如氯化联苯 [2051-60-7，2051-61-8，2051-62-9]、氯化三联苯、聚（苯基乙二醇）等。聚碳酸酯 [24936-68-3] 中如含有20%的这种物质，便可得到透明、坚硬、刚韧、具有自熄性、电性能及抗应力开裂性都很好的制品[9,10]。低浓度的二甲基二氨基联苯 [23806-81-7，59594-56-8，20261-65-8]，对聚氯乙烯也能产生这种作用[11]。

2. 增塑作用机理

2.1. 增塑理论

2.1.1. 一般理论

增塑剂能使树脂产生可塑性、柔韧性或膨胀性。增塑剂对树脂的增塑机理通常用润滑性理论、凝胶理论和自由体积理论来说明。

(1) 润滑性理论　润滑性理论认为[12~15]，树脂分子间有摩擦作用，因此树脂有刚性，能耐形变。增塑剂在树脂中的作用，就像油在两个物体间能起到润滑作用一样，能促进树脂大分子间的相互移动。即增塑剂产生了内部润滑性，减弱了树脂与液体润滑剂间的界面能，减少内部的抗形变，克服两固体间因范德华力、伦敦力而产生的粘附力。

(2) 凝胶理论　凝胶理论认为[16]，没增塑树脂的硬度(抗变形能力)是由于树脂内部的三维蜂窝状结构或凝胶所致。凝胶则是沿聚合物链在一定间隔上的树脂大分子间有结合程度不一的连接点所形成。在硬而脆的树脂内，因为大分子间的连接点很近，晶粒的容积很小，弹性极性低，所以不能采取物质内部运动的方法使试样变形。增塑剂对沿聚合物链有许多连接点的树脂的作用，是在这些连接点处使聚合物溶剂化，使连接点隔开，同时把聚合物链聚拢在一起的作用力中心遮蔽起来，其结果就像在大分子的链上只有为数很少的连接点一样。

在增塑剂分子隔断聚合物的连接点、遮蔽力作用中心的同时，也有一些增塑剂分子没有与聚合物结合，这些分子能使凝胶溶胀，促使聚合物分子移动，增加它们的柔软性。

凝胶理论适用于大量使用增塑剂，从而使成品中的

树脂显著改性。例如，用增塑的聚氯乙烯制成柔软而富有肉感的洋娃娃即是典型的例子。

(3) 自由体积理论　理想晶体在绝对零度时，所有原子或分子全部排列成紧密的晶格状态。但事实上，由于分子间的非简谐振荡，晶体并不是如此紧密。

液体中分子与分子间空隙（空穴）的数目显著增多，因此自由体积分为连续相和非连续相两部分，连续相由等幅持续振荡产生。温度升高，振荡稍稍增大。而叫做空穴的非连续相，则随温度升高而显著增大[17]。

自由体积空穴的增加，也使聚合物分子运动增快。所以，研究增塑作用是研究自由体积的途径。自由体积主要受 3 个因素的影响：链端的移动；侧链的移动和主链的移动。所有这些移动可因下列因素而加快。

(a) 末端的功能基数目增多（降低分子量）。

(b) 侧链的数目增多，长度增大（内增塑）。

(c) 利用链段的空间障得较低和分子间的引力较小（极性及氢键连接小），增加了主链移动的机会（外增塑）。

(d) 掺入能够与之相容的低分子量化合物，使之仿佛起到上面的 (a) ～ (c) 的作用（外增塑）。

(e) 升高温度（增塑）。

图 1 是内增塑与外增塑的示意图。A、B、C 图中对自由体积的影响与 T_g 和内增塑树脂的分子结构有关。

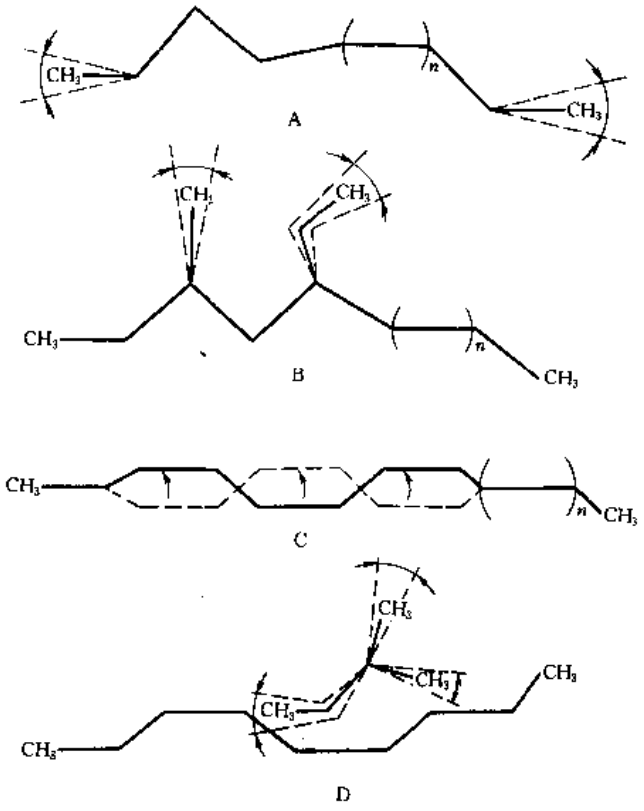


图 1　内增塑与外增塑示意图
在聚合物系统产生自由体积 A、B、C 为表示内增塑；D 为表示外增塑[18]

增加端基的量（端基增塑），即增大了自由体积 (A)。加入柔性的侧链 (B) 也增大了自由体积。某些聚合物主链轴的自由体积影响抗冲性 (C)。所有这些都可用内增塑解决。但若在聚合物中加入一种较小的分子，则在聚合物的各方位能产生较大的自由体积 (D)。所加入的该分子的形状和大小、以及该原子和原子团的性质（极性或无极性）、有无氢键等，均可确定该增塑所具有的功能。

对内增塑树脂如乙酸乙烯酯与马来酸二辛酯[2915-53-9]共聚物是通过侧链来增塑的。侧链周围有大量的自由体积，稍稍升高温度，容易形成过增塑，因此该树脂变得很软。

自由体积理论在外增塑中的最重要应用就是解释增塑剂降低玻璃化温度。增塑剂一般比聚合物的分子小，由于它增大了末端基的比例；它的 T_g 比聚合物稍低，因此每个分子都有较大的自由体积。

2.1.2.　增塑步骤

关于聚合物的增塑，S. Paul 等人[19]认为，增塑是由“渗入”、“溶解”和“再聚合”的 3～4 步组成。Sears 和 Darby[20]则认为聚氯乙烯的增塑至少有 6 个步骤，而有些系统还可能有其他的辅助步骤。这 6 个步骤如下。

(1) 湿润、表面吸附　增塑剂分子进入树脂孔隙，并粘附在那里。这个步骤是吸附，还没有发生吸收和溶胀。树脂吸附增塑剂是迅速的、不可逆的。

(2) 表面溶解　增塑剂先溶解或溶胀树脂的表面分子。

(3) 吸收作用　此时树脂与增塑剂的总体积减少，树脂颗粒由外部慢慢向内部溶胀，形成很强的内应力。树脂开始溶胀所需的活化能，因树脂不同差别很大 (20.9 ～292.9kJ)。从活化能的大小可以看出，聚合物的分子不断地被解缠和分开。较高的活化能值足以破坏碳-碳键。

(4) 极性基的游离　这一步骤比较慢，而且只有当第 3 步结束后才能观测到。

(5) 结构破坏　在吸收作用结束时，增塑剂大部或全部与树脂结合。一簇簇的增塑剂分子存在于成簇或成堆的聚合物链段或分子中间。此时，当给这个系统施以较高的能量（如加热到 160～180℃），或者将其辊炼，聚合物的结构即被破坏而成弹性状态，增塑剂便渗入到该聚合物的分子束中，增塑过程基本完成。

(6) 重新建立结构　当混合物加热到流动态而发生增塑时，再冷却，便会生成某种坚韧的结构。这种现象可能由于范德华力的作用或是聚合物的链段由于氢键连接所致。这种现象可以直接发生，也可通过增塑剂的作用而产生，也可能由于聚合物的链段缠结、聚合物链段的相互平行连接，或结晶所致。

但并不是在每种聚合物-增塑剂结合中都遵循上述这些步骤，有时这些步骤是交互发生。例如，用中等分子量的增塑剂增塑聚氯乙烯时，在室温下增塑过程只能通过前两步，再往下进行就要受到热力学上的限制，直到超过某种范围后，增塑过程才能继续进行[21~23]，这说明这些步骤在另一场合又有所不同。

2.2. 相容性理论

2.2.1. 相容性概念

对于塑料（如树脂、增塑剂），相容性是指两种或两种以上物质能相互混合形成一种均匀的、有实用性塑料组成的能力[24]。例如，聚氯乙烯树脂能与邻苯二甲酸二辛酯混合得到一种透明的、稳定的、柔软的材料，这两种物质便是相容的。

为什么有的溶剂能溶解某种物质，有的能使它溶胀，有的对树脂则毫无作用，按照热力学理论，当方程式（1）中的混合自由能 ΔG_s 为负值时，两种物质是可溶的。

$$\Delta G_s = \Delta H_s - T\Delta S_s \tag{1}$$

式中 ΔG_s——混合自由能；

ΔH_s——混合热；

ΔS_s——混合熵；

T——温度。

当这种理论应用于真溶液时，就得到了 Hildebrand 溶解度参数 δ、Flory-Huggins 相互作用参数 x。

Hildebrand 理论[25]适合于溶剂和溶质分子大小相同的溶液（因此，熵是理想的）。溶解度主要受 ΔH 控制，而且根据理论可得出：

$$\Delta H \cong n_1\phi_2 r_1 (\delta_1 - \delta_2)^2 \tag{2}$$

式中 n_1——溶剂的摩尔分数；

r_1——溶液的摩尔分数；

ϕ_2——溶质的体积分数；

δ_1，δ_2——分别为溶剂和溶质的溶解度参数。

由式（2）可见，由于 ΔH 和 $(\delta_1-\delta_2)^2$ 成比例，因此溶解度提供了求 ΔH 的近似方法。当 $(\delta_1-\delta_2)^2$ 趋近于零，ΔH 也趋于零，此时对低分子量的溶质，ΔG 就变为负值。

Flory-Huggins 相互作用参数 x 可用以校正非理想溶液的混合热和混合熵[26]，而 x 的确切数值则决定于测定 x 时的浓度。

2.2.2. 溶解度参数 δ

内聚能密度（cohesive energy density，CED）是测量纯液体或纯固体分子间相互作用强度的一种度量强度。溶剂-溶质键的强度和聚合物-聚合物键的强度也和内聚能密度有关，在数值上等于 $1cm^3$ 物质的分子使其彼此分解为无限远所释放的能。在这个平衡距离内，分子是被内聚能聚拢在一起的。内聚能密度 CED 及溶解度参数 δ 可以由蒸发热和摩尔体积来计算：

$$\delta^2 = \frac{\Delta E_V}{V} = \frac{\Delta H_V - RT}{V} = \text{CED} \tag{3}$$

式中 E_V——摩尔蒸发能，J/mol（cal/mol）；

H_V——蒸发热，J/mol（cal/mol）；

V——摩尔体积，cm^3/mol；

R——气体常数，8.3192J/K（1.987cal/K）；

T——温度，K。

这一理论认为，当聚合物和溶液的溶解度参数相同或相差不大于±1.5 $(cal/cm^3)^{1/2}$时，聚合物能溶于该溶剂中。因此，增塑剂的溶解度参数与树脂的溶解度参数越接近，两者的相容性越好。聚氯乙烯用增塑剂的溶解度参数一般为8.4～11.4（见表1）。一些聚合物的溶解度参数 δ 值见表2。

表2 一些聚合物的溶解度参数 δ 和介电常数 ε

名 称	CAS登录号	溶解度参数，δ	介电常数 ε，F/m
聚氯乙烯	[9002-86-2]	9.48～9.70	3.0～3.3
聚乙酸乙烯酯	[9003-20-7]	9.4	
乙基纤维素	[9004-57-3]	10.3	3.0～4.1
乙酸纤维素	[9004-35-7]	10.9	3.4～7.0
硝酸纤维素	[9004-70-6]	11.5	7.0
聚氯乙烯-聚乙酸乙烯酯	[9003-22-9]	10.4	4.0～8.0
聚四氟乙烯	[9002-84-0]	6.2	<2.1
聚乙烯	[9002-88-4]	7.9	2.22～2.35
聚苯乙烯	[9003-53-6]	9.1	
尼龙-66	[32131-17-2]	13.6	3.9～4.5

正如很多其他热力学量一样，对于有机化合物分子中较普通的一些原子团也能找到一系列可加和的常数，用来计算 $(E_V)^{1/2}$以及 δ。方程（4）中的可加和的常数称为摩尔吸引常数 F（现在普通叫 Small 常数[27]）。

$$E_V = (\sum F)^2 \text{；} \quad \text{CED} = \frac{(\sum F)^2}{V} \tag{4}$$

$$\delta = \frac{\sum F}{V} \tag{5}$$

Small[27]提供了大部分官能团的摩尔吸引常数（表3）。

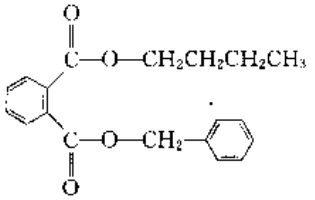
为了计算溶解度参数，只须把适当的摩尔吸引常数相加再除以摩尔体积即可。例如，邻苯二甲酸丁苄酯

表 3　测定溶解度参数常用的官能团的摩尔吸引常数 F[①]

官　能　团	F，Hildebrand
CH_3—	214
—CH_2—	133
—CH—	28
—C—	−93
CH_2=	190
—CN	410
Cl（平均值）	260
—Cl　（单个）	270
—Cl　（两个联在一个碳上）	260
—Cl　（三个联在一个碳上）	250
—CH=	111
CH≡C—	285
—C≡C—	222
苯基	735
亚苯基（邻、间、对）	658
萘基	1146
五元环	105～115
六元环	95～105
共轭双键	20～30
H—	80～100
环氧环	255
—O—　（醚）	70
C=O　（酮）	275
—C(=O)—O—　（酯）	310
—Br　（单个）	340
—I　（单个）	425
CF_2（在正构氟代烷中）	150
CF_3（在正构氟代烷中）	275
—S　（硫醚）	225
—SH　（硫醇）	315
ONO_2（硝酸酯）	约 440
—NO_2　（脂肪族硝基）	约 440
—NO_2　（芳香族硝基）	280
PO_4（有机磷酸酯）	约 500
—N=　（磺酰胺中）	约 600
—SO_2　（磺酰胺中）	约 500
—C(=O)—NH_2	约 740

① F 用 Hildebrand 表示，1 Hildebrand = 1 $(cal/cm^3)^{1/2}$，即 2.046 $(J/cm^3)^{1/2}$。

(BBP) 的溶解度参数，根据 small 方法计算的 δ 值是 9.88，这与实测值很近似：



分子量　312.4

密　度　1.12g/cm³

F

1 个 CH_3	1×214=214
4 个 CH_2	4×133=532
1 个苯基	1×735=735
1 个亚苯基	1×658=658
2 个 COO	2×310=620
	$\sum F = 2759$

$$\delta = \frac{2759}{312.4/1.12} = 9.88$$

2.2.3.　介电常数 ε

介电常数 ε 是分子间的相互作用力及其相互影响的一种量度，也是分子间作用力如何影响分子适应其周围作用力的一种能力。因此溶解度参数和介电常数结合，更能比单用溶解度参数较准确的预测增塑剂的性能，其中包括相容性[24]。典型 PVC 增塑剂的 δ 值在 8.4～11.4 之间，而增塑剂的介电常数 ε 在 4～8 之间时则与树脂的相容性好（图 2）。

由图 2 可以看出，在 ε 等于 4～8、δ 等于 8.4～11.4 之间所形成的虚线方框内聚集了 PVC 的各种典型的增塑剂。在这一范围内，各种增塑剂的 ε、δ 值与根据 ε 和 δ 值作的预测值是一致的。而 PVC 的 δ 值为 9.5 也在此范围内，因此凡在此范围内的增塑剂，都与 PVC 有较好的相容性。

2.2.4.　相互作用参数 x

Flory 和 Huggins 的理论是根据聚合物溶液晶格模型的统计力学方法处理的。根据热力学方程，聚合物溶液的混合自由能可用下列方程求得：

$$\Delta G = RT\ (n_1 \ln V_1 + n_2 \ln V_2 + x n_1 V_2) \qquad (6)$$

式中　ΔG——混合自由能；

R——气体常数；

T——热力学温度；

n_1，n_2——分别为溶剂和溶质的物质的量；

V_1，V_2——分别为溶剂和溶质的体积分数；

x——相互作用参数。

如果 ΔG 为负，聚合物与溶剂能形成溶液，或聚合物与增塑剂能够相容。实际上，x 并不是真正的参数，因为它明显受浓度与分子量的影响[25,28,29]。尽管如此，这种原理对

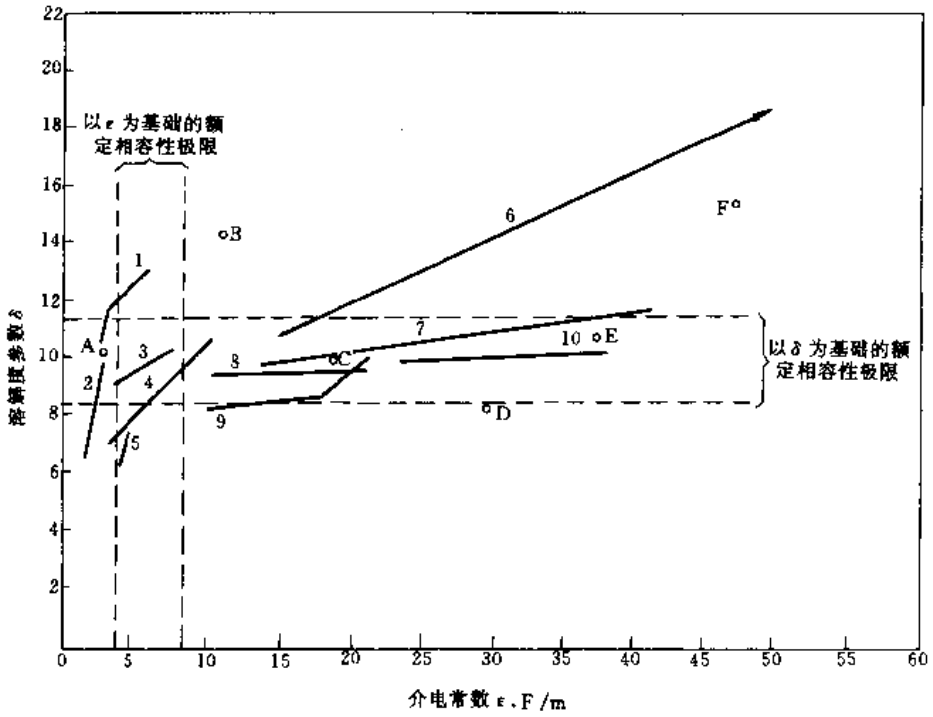


图2 溶解度参数为8.4～11.4、介电常数为4和8～10的聚氯乙烯典型增塑剂曲线

1—羧酸；2—烃；3—氯代烃；4—酯；5—醚；6—醇；7—烷基腈；8—醛；9—酮；10—硝基化合物

A—二噁烷；B—苯酚 [108-95-2]；C—环己酮 [108-94-1]；D—苯甲腈 [100-47-0]；

E—*N*-乙基邻、对甲苯磺酰胺 [1077-56-1]，[80-39-7]；F—丙二腈 [109-77-3]

许多含有 x 的方程以及与聚合物-溶剂（或增塑剂）相容性有关的各种类型的测定还是很有用的。

Sheeban 和 Bisio[30]根据溶胀聚合物的应力-形变、平衡溶胀、渗透压、蒸气压、粘度、熔点和冰点降低等计算 x 的方程，给出了一些 x 值，这对研究某种树脂的溶胀和溶解，都可取得良好的结果。

2.2.5. 相容性与温度的依赖关系

一般情况下，温度升高，混合物的溶解度增大。但个别情况下又不是如此。例如，许多橡胶在一些溶剂中，温度高时比温度低时更易溶胀，但在另一些溶剂中又呈现负的温度效应，即温度升高时溶胀减少。

Doolittle 研究证明[31]，温度效应与溶剂的分子结构有关。分子结构堆积的越紧密，越呈现正的温度效应。分子结构越疏松，越呈现负的温度效应。还证明，在许多同系物中，低分子量的溶剂呈现正的温度依赖关系，即热时比冷时有较好的溶解力。而分子量较高的溶剂则呈现相反的温度依赖关系。如给后者的溶液加热，即发生凝胶。此外，当活性基团位于分子的端部时，呈现正的温度效应。而活性基团被包埋在分子中部时，则呈现负的温度效应。许多增塑剂的分子量都比较高，它们的活性基团都被包埋在分子中部，因此有些增塑剂要呈负的温度效应，即冷时比热时的溶解力更好。它们在常温下相容性很好，而在50～100℃时就渗出，温度降低时又渗出。如夏天日照时，汽车驾驶盘PVC中的己二酸二辛酸 [103-23-1] 渗出，驾驶盘发粘，但到晚上，渗出的增塑剂又被吸收回到内部，驾驶盘又变干。此过程在第二天中午炎热时和晚上凉爽时又重复出现。关于这种在室温时相容性好、温度升高时发生渗出的情况，Delams 和 Patterson[32]已详细报道了溶剂-树脂不相容的温度范围。

2.3. 聚氯乙烯的增塑

聚氯乙烯能容纳大量增塑剂，这是它最独特的性质。增塑剂加入后，物理性能随即逐渐发生变化，从坚硬的固体变成柔软的凝胶或粘稠的液体。经计算[33]，PVC是一种重复单元为 $C_{28}H_{42}Cl_{14}$ 的螺旋形结构，根据聚合物链上每一个极性基必由一个增塑剂分子封闭的原则，用于PVC的螺旋形结构时，每100份树脂用45份DOP，便能使聚合物链中的极性基很好的屏蔽，完成塑化。

图3表示增塑剂酯基中的氧原子或苯环上的电子云向PVC链段上的氢原子接近倾向的示意图。由图3可见，在PVC和增塑剂间有许多连接点。这种结构是理解苯二甲酸酯类在PVC中占有很重要地位的主要原因。也能理解为什么邻苯二甲酸丁苄酯熔融得特别快。

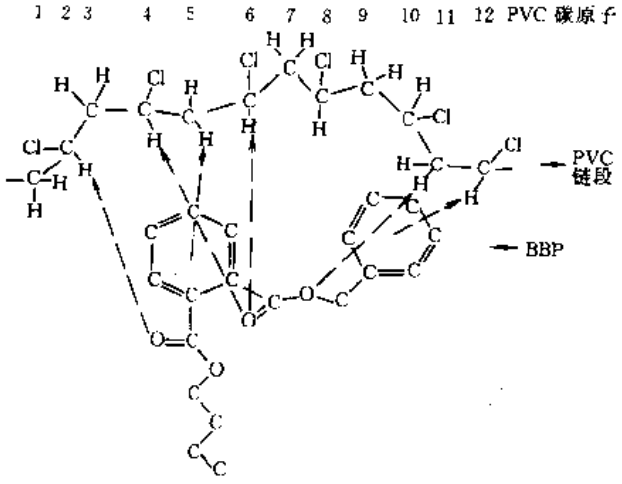


图 3　PVC 链段与邻苯二甲酸丁苄酯（BBP）连接的结构图

增塑剂与树脂（如 PVC）结合有 4 种方法：热混炼、干混合、增塑糊浇注和溶剂浇注。前 3 种方法需要加热以供给一定的能量，并快速搅拌以使树脂和增塑剂混合。第 4 种方法由于溶剂-树脂的自由能低，而且溶剂的分子较小，不用加热便可使增塑剂和树脂充分混合。

2.3.1.　热混炼

热混炼是把增塑剂和粉状树脂，各种助剂混合，在密炼机或双辊塑炼机上于 150～170℃下使其熔融。热塑后的 PVC 从密炼机或双辊塑炼机送入研光机、挤出机或压机制成薄膜、板材或大型制件，或制成颗粒，以备进一步加工成成品[34]。熔融的确切温度和熔融的容易程度，取决于树脂的分子量。若树脂是共聚物时，则取决于共聚单体与单体的比例。但更多的情况则取决于增塑剂的种类和浓度[35]。

2.3.2.　干　混

某些粉状 PVC 树脂，在 50～110℃下，通过搅拌，能吸收大部增塑剂而产生一种干的、从外观上与原来树脂稍有区别的、容易倾倒、没有过多结块的混合物，这个过程叫干混。熔融有一定的温度范围，而干混则好像没有准确的温度范围。制备干混料需要的时间完全取决于温度和增塑剂[36]（表 4）。分子体积较大的增塑剂（邻苯二甲酸二异癸酯）干混需要较长的时间或较高的温度，或二者都需要。邻苯二甲酸二甲酯、二乙酯和二丁酯，因为分子太小，在树脂的 T_g 以下就能很好地进行干混。

表 4　PVC 与各种增塑剂熔融与干混的容易程度

增　塑　剂	CAS 登录号	干混时间① s	初始熔融温度② ℃	最低熔融温度③ ℃	透明点④ ℃
己二酸二(2-乙基己)酯	[103-23-1]		111	120	144
癸二酸正辛酯正癸酯	[110-29-2]	174	117		
己二酸二异癸酯	[27178-16-1]		133	148	156
壬二酸二(2-乙基己)酯	[103-24-2]		118	145	149
二苯甲酸二甘醇酯	[120-55-8]			72	
二苯甲酸二丙二醇酯	[94-49-5]			78	108
乙酰基柠檬酸三丁酯	[70-90-7]			102	
乙酰基柠檬酸三(2-乙基己)酯	[144-15-0]			165	
环氧硬脂酸丁酯	[106-83-2]			98	
环氧硬脂酸二(2-乙基己)酯				125	
间苯二甲酸二(2-乙基己)酯	[137-89-3]			123	129
磷酸三甲酚酯	[78-30-8]	138	79	78	92
磷酸 2-乙基己酯二苯酯	[1241-94-7]	126	69	71	105
磷酸三(2-乙基己)酯	[78-42-2]		77	110	142
邻苯二甲酸二乙酯	[84-66-2]		58	54	
邻苯二甲酸二丁酯		69	62	68	97
邻苯二甲酸二(2-乙基己)酯		186	84	105	127
邻苯二甲酸二异癸酯	[19269-67-1]	390	94	124	138
邻苯二甲酸二(十三烷)酯	[119-06-2]		130	155	155
聚酯(Santicizer® 409)	[9088-08-8]	472		142	153
癸二酸二(2-乙基己)酯	[122-62-3]		129	152	155
对苯二甲酸二(2-乙基己)酯	[6422-86-2]			135	140

① 在塑度仪中进行混合，混合器转速 63r/min 达到干混所需的时间。
② 在塑度仪中熔融刚开始，转矩开始迅速增加时的温度。
③ 增塑糊得到充足的物理整体性，能从熔融板上揭起时的最低温度。
④ 增塑糊变透明时的温度。
⑤ Monsanto 公司商品名。

只用干混法制成的物质，还不是已充分增塑好的。它在物理性质上基本不发生变化，可原样长期贮存，也可辊炼、模塑、砑光、挤塑、或根据需要作流化床法涂层，因为只在熔融温度（均聚物约160℃）以上短时间加热，才能产生增塑作用。

干混料最方便的制法是在较低的温度下（一般是在稍高于树脂的T_g），将干的、粉状的树脂在搅拌下逐滴喷洒入增塑剂，直到树脂全部被湿润后又干燥为止。一般，这个过程只需几分钟，而且需用的功也较少。

2.3.3. 熔融程度

增塑剂对树脂-增塑剂混合物熔融程度的影响，不仅在确定最佳加工条件方面有技术上的重要性，而且也有重大的经济意义。因为选择适当的增塑剂后，即可确定最佳熔融时间和电力的需要量，进而换算成加工费用。由表5[37]可看出，用各种增塑剂制备的增塑糊的塑化温度，可帮助各种工业用途选择所需要的增塑剂。

表5 在密炼机中PVC-增塑剂组成对熔融的影响

增塑剂	CAS登录号	浓度 phr	熔融时间 s	最大功率 HP①	熔融后1～60s内的平均功率 HP	熔融温度 ℃	达到均一温度的时间 s	均一温度（平均值） ℃
邻苯二甲酸二(2-乙基己)酯		40	44	6.4	5.4	116	210	158
(DOP)		50	71	5.2	4.9	118	265	155
		60	92	4.4	4.1	121	281	146
己二酸二(2-乙基己)酯	[103-23-1]	50	106	4.4	4.3	127	375	152
(DOA)								
邻苯二甲酸丁酯苄酯(BBP)		40	18	8.4	6.4	104	150	159
(Santicizer① 160)		50	47	6.8	5.4	116	190	154
		60	56	5.6	4.6	121	200	150
磷酸三甲酚酯(TCP)	[78-30-8]	40	32	8.2	6.5	110	180	159
		50	56	6.6	5.6	116	220	156
		60	67	5.6	4.8	121	207	157
磷酸甲苯酯二苯酯	[26444-49-5]	40	24	7.6	5.8	113	165	160
(Santicizer 140)		50	39	6.8	5.6	113	169	155
		60	50	5.9	4.7	118	180	152
磷酸2-乙基己酯二苯酯	[1241-94-7]	40	25	8.0	4.0	99	169	159
(Santicizer 141)		50	49	6.6	5.5	116	195	153
		60	55	5.7	4.6	113	188	149
聚酯(分子量2200)		50	283	4.2	4.2	137	520	154
(Paraplex② G-50)		60	274	3.4	3.4	127	430	149
Dop/Santicizer 141		20/20	37.5	7.2	5.8	110	180	158
		25/25	60	6.2	5.3	116	240	152
		30/30	62	5.4	4.6	118	210	150
DOP/2-乙基己酸聚乙二醇酯(Flexol③ 4 GO)		35/15	65	4.8	4.4	118	295	158
Santicizer 160/Flexol 4GO		35/15	44	6.0	5.2	110	195	154
DOP/油酸四氢糠醇酯		35/15	65	4.8	4.2	221	295	157
(THFO)								
Santicizer 160/THFO		35/15	43	6.4	5.3	110	195	155
DOP/HB-40④(氢化三联苯)		25/25	69	5.0	4.6	116	235	155
Santicizer 141/HB-40		25/25	43	6.0	5.1	107	210	154

① HP为马力，1马力为735.49875W。
② Rohm and Hass Company 商品名。
③ Carbide & Carbon Chemical Co. 商品名。
④ Monsanto Chemical Co. 商品名。

2.3.4. 增塑糊铸塑

增塑糊是高分散性 PVC 与增塑剂、各种助剂在室温时调制成稳定的、可倾倒的糊状物。此种糊状物的分散体系中连续相是增塑剂，分散相是微细的 PVC 固体粒子。这种增塑糊极少为牛顿流体，它们常常发生剪切增稠或剪切稀释。增塑糊对于涂敷织物、金属和制造玩具特别有用。因此这些制品是“增塑糊铸塑品”或“搪塑模制品”，见表 6。

增塑糊的一个可贵之处，是整个组分直至使用以前能以液体状态贮存。如果增塑糊溶解树脂太快，贮存寿命可能很短。当增塑糊必须在热仓库中贮存时，应选用像邻苯二甲酸二异癸酯 (DIDP) [26761-40-0] 溶解力慢的增塑剂。表 7 是采用不同增塑剂的增塑糊的粘度随贮存时间变化的情况[36]。

表 6　增塑糊的加工方法和应用

加工方法	应　用　实　例
刮刀或逆辊涂布	服装、手套和家具等用的人造革，墙纸和地板等化学建材
搪塑和回转成型浸渍工艺	玩具和汽车座垫、手靠等工具手柄、防护手套、浸渍织物等
化学发泡或机械发泡	发泡人造革，发泡板材、地板和墙纸，绝热隔音用的发泡体和汽车附件等
其他	擦铅笔字的橡皮、瓶塞和盖子的垫片等

表 7　贮存温度和时间对增塑糊的粘度的影响

增塑剂(80phr)①	CAS 登录号	粘度②，0.1Pa·s													
		25℃					40℃					50℃				
		开始③	1d	7d	14d	28d	开始③	1d	7d	14d	28d	开始③	1d	7d	14d	28d
邻苯二甲酸二辛酯(DOP)	[117-84-0]	36	65	97	116	132	37	84	215	305	426	66	凝胶			
邻苯二甲酸二异癸酯(DIDP)	[26761-40-0]	45	75	98	86	80	31	50	80	110	120	50	104	186	230	300
邻苯二甲酸正辛酯正癸酯	[68515-51-5]	22	32	38	42	46	25	44	70	89	112	105	458	凝胶		
邻苯二甲酸二异辛酯(DIOP)	[27554-26-3]	38	90	147	146	158	32	86	204	223	316	122	凝胶			
Santicizer④ 160		35	50	120	118	164	37	163	凝胶			凝胶				
Flexol CC⑤-55		32	48	80	110	120	37	70	152	228	250	86	260	700	凝胶	
Santicizer⑥ 140		31	45	52	42	56	32	65	80	123	220	285	凝胶			
Santicizer⑦ 141	[1241-94-7]	36	66	184	256	450	166	凝胶				凝胶				
磷酸三甲酚酯(TCP)	[78-30-8]	45	58	89	68	91	60	108	190	266	412	296	凝胶			
Flexol⑧ TOF	[78-42-2]	16	24	30	38	38	16	45	85	100	150	61	226	凝胶		
己二酸二辛酯(DOA)	[103-23-1]	14	36	46	52	65	19	70	107	118	90	41	192	凝胶		
己二酸二异癸酯(DIDA)	[27178-16-1]	12	12	22	24	23	12	18	23	26	18	16	28	36	38	31
Santicizer⑨ B-16		55	75	172	182	162	64	315	凝胶			凝胶				
DIDP/S-160(3∶1)		38	52	133	122	204	32	62	178	272	322	46	150	凝胶		
DIDP/S-160 (1∶3)		45	65	164	268	250	52	180	980	凝胶		162	凝胶			
DOP/Aroclor 1254 (3∶1)		49	63	78	75	148	48	98	108	110	209	94	560	980	凝胶	

① 100 份树脂中的增塑剂用量为 80 份，下同。
② 用布鲁克菲尔德 LVF 粘度计测得。
③ 制成后 4h 测得的粘度。
④ Monsanto 公司商品名(邻苯二甲酸丁苄酯)。
⑤ Union Carbid Co. 商品名(六氢邻苯二甲酸二辛酯)。
⑥ Monsanto 公司商品名(磷酸甲酚二苯酯)。
⑦ Monsanto 公司商品名(磷酸二苯一辛酯)。
⑧ Carbide & Carbon Chemicals 公司商品名(磷酯三辛酯)。
⑨ Monsanto 公司商品名(丁基邻苯二甲酰基甘醇酸丁酯)。

3. 常用增塑剂

3.1. 邻苯二甲酸酯

邻苯二甲酸酯，尤其是二烷基酯，从1933年以来在增塑剂工业中便占据统治地位，是增塑工业中最重要的品种。邻苯二甲酸酯既有最理想的工作特性，又原料易得、成本也低，具有各种增塑剂的综合性能。因此在聚氯乙烯树脂中应用的最广泛。邻苯二甲酸酯约占增塑剂市场的80%。而邻苯二甲酸二辛酯，由于与树脂的相容性好、柔软性能优良、耐挥发、耐抽出等综合性能优良，所以邻苯二甲酸二辛酯一直是PVC用的工业标准通用增塑剂，并且所有其他增塑剂都与它作比较。它们的消耗量约占全部增塑剂的70%～80%。

邻苯二甲酸二甲酯（DMP）、二乙酯（DEP）[84-66-2]、二丁酯（DBP），呈强极性，适用于增塑纤维素、聚乙酸乙烯酯和聚乙烯醇缩丁醛。邻苯二丁酯有3种异构体：二正丁酯、二异丁酯、二仲丁酯。其中使用最普遍的二正丁酯，它们与PVC的相容性最好，能使塑料制品产生很高的柔软性，是最有效的增塑剂之一，但其缺点挥发性较高，对水的溶解度较大。二异丁酯和二仲丁酯是近年来随石油化学工业而发展起来的，可部分代替二正丁酯使用，但增塑效率稍差。表8是各种邻苯二甲酸二丁酯性能的比较[39]。

表8 各种邻苯二甲酸二丁酯的性质

增塑剂	模数，kg/cm²		抗张强度	延伸	脆化温度
	50%	100%	kgf/cm²	%	℃
二正丁酯	62	93	189	318	−23
二异丁酯	78	124	227	308	−6
二仲丁酯	70	109	210	306	−7

注：1kgf/cm²=98.0665kPa。

邻苯二甲酸二辛酯有4种异构体：二（2-乙基己）酯（DOP）[117-81-7]、二异辛酯（DIOP）[27554-26-3]、二仲辛酯（DCP）[131-15-7]、二正辛酯（DNOP）[117-84-0]。它们除综合性能较好外，二异辛酯和二仲辛酯毒性较小，可以用于水分较多的食品包装。二正辛酯是近年来合成正醇的成功产品，它的性能比DOP更好[40]（表9）。二异辛酯是混合酯，因为制DIOP的异辛醇是C_8醇的多种异构体。其组成大致为：3,4-二甲基己醇［19138-79-5］30%，4,5-二甲基己醇［60564-76-3］30%，2,4-二甲基己醇［42328-76-7］20%，3或5甲基庚醇［1070-32-2，57803-73-3］15%，其他伯醇5%。

邻苯二甲酸二壬酯（DNP）[86-74-4]具有较低的挥发性，在高温下有较好的耐老化性能。邻苯二甲酸二异癸酯（DIDP）、二（十三）酯（DTDP）是邻苯二甲酸酯类中醇基的烷基链较长的一种，挥发性较低，耐热性好，特别适用于耐高温的电线电缆。

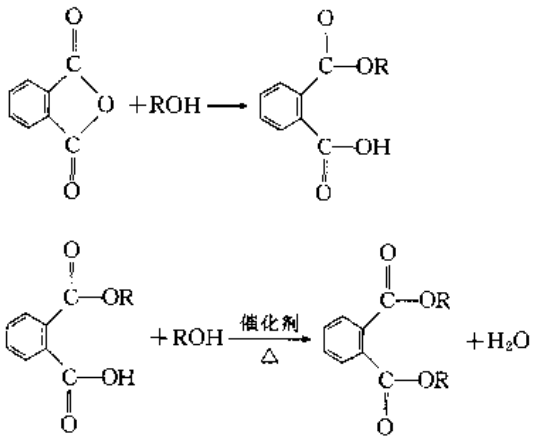
混合直链醇的开发成功，开创了大规模工业生产邻苯二甲酸直链醇酯的历史[41]。这一类醇都具有偶数碳骨架。直链率为90%以上的称直链醇，直链率在50%以上的称准直链醇。直链醇和准直链醇的邻苯二甲酸的酯性能比较全面，不仅挥发性能低，而且低温性能好，特别适用于汽车挡风玻璃防雾、汽车仪表板和耐高温电缆。一般地说，增塑剂分子中带有侧链结构的酯，对增塑效率、低温柔曲性和耐挥发等都有不利影响。表10是几种苯二甲酸直链醇酯与侧链醇酯性能的比较[42]。

其他高度侧链的邻苯二甲酸酯，也随羰基合成醇的发展而得到了相应的发展。其中增长较快的是挥发度较低的邻苯二甲酸二异癸酯和邻苯二甲酸二（十三）酯[119-06-2]。

邻苯二甲酸的混合醇酯的性能一般比单一醇的酯性能好，邻苯二甲酸丁苄酯（BBP）[85-68-7]、邻苯二甲酸丁辛酯（BOP）[84-78-6]、邻苯二甲酸正己正辛正癸酯（DNODP-610）[68515-51-5]、邻苯二甲酸正辛正癸酯（DNODP-810）[119-07-3]即属于此。它们一般都能满足绝缘级和食品级指标的要求。

邻苯二甲酸苄酯热熔的快，容易加工。其中最常用的是邻苯二甲酸丁苄酯[85-68-7]，它的最大特点是使增塑的PVC耐污染和耐水抽出。动物油对它的抽出量仅为DOP的$^1/_5$～$^1/_{10}$，因此多与其他增塑剂配合，用来生产地板砖、铺面装饰材料、瓦楞板等高填充塑料制品。与DOP掺混生产的薄膜和人造革，可赋于制品以优良的透明性和表面光滑性。用于乙基纤维素时，可制得透明的板材、薄膜、模塑制品和热熔粘合剂。

邻苯二甲酸酯的一般制法是使1mol苯酐[85-44-9]与2mol稍多的一元醇在低温下，先生成单酯，然后在少量硫酸或其他催化剂存在下加热生成二元酯[43]。



若不用硫酸而用其他的特殊催化剂（如钛酸酯）时，能制成色泽极浅的邻苯二甲酸二烷基酯[44]。其中，不同的非酸性催化剂的活性、酯化速率、成品质量，在催化剂用量

表 9　苯二甲酸二辛酯的性质

性　　质	增　塑　剂											
	DOP		DIOP	DCP		DNOP	DOIP①		DOTP②			
典型物理性质												
折射率 n_D^{23}	1.4839		1.4860	1.4848		1.4800	1.4858		1.4874			
密度(23℃),g/cm³	0.986		0.980	0.980		0.976	0.976		0.976			
粘度(23℃),10^{-2}Pa·s	6.0		6.0	6.0		4.0	6.3		6.4			
倾点,℃	−46		−46			−41(过冷)	−46					
凝固点,℃	−55		−45	−60		−25						
蒸气压(200℃),Pa	173.3		133.3			93.3	93.3					
沸点(666.6Pa),℃	231		236				241					
闪点,℃	218		218	201		219	232					
标准色泽(钴-钯比色)	20		30	30			40					
典型工作特性												
最低塑化温度,℃	106		104	106		116	123		135			
增塑剂浓度,份	50	48	50	50	52	50	50	52	50	52		
邵氏硬度 A(15s)(D-2240)	79	80	80	81	80	78	81	80	87	80		
拉伸强度(D-882),10^4kPa	2.16	2.21	2.16			1.92	2.19	2.15				
伸长率(D-882),%	325	320	325			280	289	295				
刚度(23℃ D-747),10^3N/m	2.33	2.61	2.41	3.04	2.55		2.31	2.21	3.28	1.64		
T_f(D-1043),℃	−21	−20	−23			−35	−26	−28	−21	−31		
SPI 挥发度③(D-1203),%(重量)	1.0	1.0	0.9	0.7	0.7	0.9	0.6	0.6	0.9	1.0		
脆化温度(D-746),℃	−24	−23	−24	−22	−23	−34	−28	−29	−28	−36		
水抽出③,%(重量)	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1		

① DOIP—间苯二甲酸二(2-乙基己)酯[139-89-3]。

② DOTP—对苯二甲酸二(2-乙基己)酯[4654-26-6]。

③ 厚 0.05cm,24h,70℃。

表 10　邻苯二甲酸直链醇酯与侧链醇酯比较

增　塑　剂	CAS 登录号	相对密度 (20/20℃)	增塑效率 份	低温柔曲性 ℃	挥发损失 (100℃, 24h),%
侧链醇酯					
二(2-乙基己)酯		0.988	50	−23	5.9
二异辛酯		0.986	52.5	−21	4.7
二壬酯	[86-74-6]	0.971	56.9	−17	
二异癸酯	[19269-67-1]	0.969	56.9	−27	2.1
直链醇酯					
二-79 酯	[19296-81-9]	0.995	49	−18	
610 酯	[68515-51-5]	0.974	51	−33	3.8
810 酯	[119-07-3]	0.965	52.9	−38	2.2

相同的情况下(0.1%/苯酐),其顺序为氧化亚锡>钛酸四丁酯>铝酸盐。但成本情况则相反,而且氧化亚锡为固体,在酯化系统内不易分配均匀,因此不宜在连续生产工艺中使用。

目前由于邻苯二甲酸酯增塑剂的消耗量很大,因而出现了以邻苯二甲酸二辛酯单线生产能力为 20～50 kt/a的连续化大生产。它们的特点是经济效益好、产品质量稳定。

此外,为了适应其他增塑剂多品种少批量生产的需要,还有采用通用设备进行间歇生产的所谓万能生产装置,它们既能生产邻苯二甲酸酯类,也能生产各种脂肪族二元酸酯、偏苯三酸酯、环氧化合物、聚酯等增塑剂。

3.2.　间苯二甲酸酯和对苯二甲酸酯

间苯二甲酸酯(也称异苯二甲酸酯,*iso*-phthalic esters)和对苯二甲酸酯(terephthalic esters)可由相应的

酸与醇采用与邻苯二甲酸酯相似的生产工艺而得。但由于这两种酸在醇中的溶解度较小，熔点又高(间苯二甲酸[121-91-5]为347℃，对苯二甲酸[100-21-0]为425℃，因此酯化温度较高，酯化的时间较长。表11是间苯二甲酸与对苯二甲酸的酯化温度与生成量的关系[45]。

表11 间苯二甲酸酯与对苯二甲酸酯的酯化温度

名称	CAS登录号	酯化反应生成率①，%		
		175℃	220℃	225℃
间苯二甲酸二丁酯	[3126-90-7]	58.1	88.1	90.8
对苯二甲酸二丁酯	[1962-75-0]	0	15.8	50.4
间苯二甲酸二己酯	[4623-71-6]	57.2	85.2	90.2
对苯二甲酸二己酯	[1818-96-8]	0	9.8	50.0
间苯二甲酸二辛酯	[137-89-3]	47.6	83.7	88.5
对苯二甲酸二辛酯	[4654-26-6]	0	8.0	49.5
间苯二甲酸二壬酯	[86-76-4]	45.1	82.3	88.1
对苯二甲酸二壬酯	[4654-27-7]	0	7.5	37.8

① 反应时间为5h；酸：醇=1：2(摩尔比)。

3.3. 脂肪族二元酸酯

脂肪族二元酸酯是由脂肪族二元羧酸与一元醇经酯化反应而得的产品，包括丁二酸酯、戊二酸酯、己二酸酯、辛二酸酯、癸二酸酯、十二烷二酸酯、十三烷二酸酯。通式：

$$R^1O-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-(CH_2)_n-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-OR^2$$

脂肪族二元酸酯能改善PVC的低温柔曲性和耐冲击性，一般都作为耐寒增塑剂使用。它们的消耗量约占增塑剂市场的5%(中国约占1%)。许多脂肪族二元酸酯的相容性不好，通常都与邻苯二甲酸酯类增塑剂掺混使用。另外，它们的耐霉菌侵蚀性能较差，也是本类增塑剂的弱项。这一类增塑剂中代表性的产品有己二酸二辛酯[103-23-1]、壬二酸二辛酯[103-24-2]和癸二酸二辛酯[122-62-3]，而己二酸二辛酯[103-23-1]因原料己二酸[124-64-9]价廉易得，更为常用。表12是一些脂肪族二元酸酯的性能[46]。

由于脂肪族二元酸的价格较高，所以脂肪族二元酸酯也较昂贵，因而限制了它们的应用。目前从制取己二酸的副产物中获取的尼龙酸(含丁二酸[110-15-6]、戊二酸[110-94-1]、己二酸[124-04-9])作为增塑剂的原料，制取尼龙酸酯，已逐步得到人们的重视。它们的耐寒性能也较好，价格也比较便宜，一般可代替己二酸酯使用。

3.4. 磷酸酯

随着软质PVC在交通运输、家庭装饰等领域中应用的增加和安全意识的增强，对耐燃增塑剂的要求也日益增长[47]。其中磷酸酯类发展较快，其消费量约占全部增塑剂市场的1%(中国约占0.6%)。

磷酸酯通式：

$$O=P(OR^1)(OR^2)(OR^3)$$

其中R^1、R^2、R^3可以是烷基、芳基或卤代烷基。是由三氯氧磷或三氯化磷与醇或酚反应而得：

$$POCl_3+3ROH \longrightarrow O=P(OR)_3+3HCl$$

脂肪醇与三氯氧磷的反应要比甲酚[1319-77-3]与三氯氧磷的反应更容易。因此，磷酸三烷基酯通常是在较低的温度下(90℃)制备，而磷酸三苯酯[115-86-6]和磷酸三甲苯酯[78-30-8]则需升高温度(246℃)才能合成。磷酸混合烷基芳基酯是先使三氯氧磷与一定比例的芳基反应，然后在低温下滴加烷基醇而成[48]。

表12 脂肪族二元酸酯的性能

名称	CAS登录号	T_g，℃	凝固点 ℃	沸点 ℃/kPa	挥发损失 %	水抽出 %	煤油抽出 %	抗霉菌①
己二酸二丁酯	[2998-04-1]		−37(熔点)	145/0.533				2.6
己二酸二异丁酯	[141-04-08]	−55	−20	145/0.533	63	3.54	36	
己二酸二(2-乙基己)酯	[103-23-1]	−67.8	<−70	213/0.533	13.5	0.01	75	1.8
己二酸二仲辛酯		−67	−32		16.9	0.00	82	4.6
己二酸610酯		−66		240/0.666	8.1	0.08	>70	
己二酸810酯		−64.8	−5	260/0.666	7.5	0.18	79	
己二酸二异癸酯	[27178-16-1]	−63	−71	242/0.533	3.4	0.07	>70	
己二酸异辛异癸酯		−65	−70	231/0.666	12.7	0.08	82	
壬二酸二(2-乙基己)酯	[108-24-2]	−67.2	<−50	376/101.3	5.7	0.06	73	2.6
癸二酸二丁酯	[109-43-2]		−11	349/101.3				4.4
癸二酸二(2-乙基己)酯	[122-62-3]	−69.1	−49	249/0.533	4.2	0.02	70.5	2.6
DOP		−39			4.5	0.01	44	0.2

① 平均菌落生长直径，cm。

磷酸酯与聚氯乙烯、纤维素、聚乙烯、聚苯乙烯等多种树脂和合成橡胶有良好的相容性。它们作为纤维素增塑剂已有 100 多年的历史，但它的真正发展还是和 PVC 的兴起而联系在一起的。

磷酸酯除具有增塑作用外，尚有阻燃作用，是一种具有多功能的主增塑剂。

磷酸酯类增塑剂有 4 种类型：磷酸三烷基酯、磷酸三芳基酯、磷酸烷基芳基酯和含氯磷酸酯。主要磷酸酯的性质和在 PVC 中的性能[49,50]见表 13 和表 14。

磷酸酯类增塑剂在 PVC 中的增塑作用，因结构不同而有很大的差异。一般是增塑效率随芳香性增加而降低。而溶解力的顺序则相反。如磷酸二芳基酯的阻燃性能比磷酸三烷基酯的好，但相容性则不好。而磷酸烷基二芳基酯的阻燃性和增塑效率都好。磷酸三烷基酯的低温性能特别好，但挥发度则较高。磷酸三甲苯酯的低温性能不好，但挥发损失则较小。

磷酸三芳基酯的代表是磷酸三甲苯酯（TCP），它们是由邻、间甲酚衍生而来。最常用的磷酸烷基二芳基酯是磷酸 2-乙基已酯二苯酯（2-EHDPP）（或磷酸一辛二苯酯）[1241-94-7]。

磷酸酯一般毒性都较强，除磷酸一辛二苯酯外不能用于食品包装的场合。

另外，当磷酸酯增塑剂用作增塑系统的主要成分时，有减弱热稳定性的性质，这是磷酸酯增塑剂不能用作主增塑剂的原因之一。

3.5. 氯代烷烃

氯代烷烃，简称氯烃，俗名氯化石蜡 [8029-39-8]，系指 $C_{10\sim30}$ 的正构烷烃的氯代产物，通式为 $C_nH_{(2n-2)-x}Cl_x$。含氯量低的为液体，含氯量高的为固

表 13　磷酸酯类增塑剂在聚氯乙烯中的性质

性　质	增塑剂名称与 CAS 登录号							
	TOP 磷酸三(2-乙基己)酯		ODP 磷酸辛酯二苯酯		CDP 磷酸甲苯酯二苯酯		TCP 磷酸三甲苯酯	
	[78-42-2]		[1241-94-7]		[26444-49-5]		[78-30-8]	
典型物理性质								
分子量	435		362		340		368	
皂化值	386		464		493		457	
折射率 n_D^{23}	1.442		1.510		1.563		1.551	
密度(23℃)，g/cm³	0.924		1.090		1.195		1.131	
粘度(23℃)，10^{-3}Pa·s	11		18		48		215	
倾点，℃	−74		−54		−38		−33	
凝固点，℃	<−100				<−38		<−35	
蒸气压(200℃)，mmHg①	1.9		1.3		1.0		0.5	
沸点，℃/mmHg①	220/5		375/760		255/5		265/5	
闪点，F②	405		435		450		470	
标准色泽(铂-钴比色)	100		50		30		70	
典型工作特性(ASTM)								
最低塑化温度，℃	100		67		63		71	
增塑剂浓度，份	50	48	50	41	50	57	50	63
硬度 A(D-2240)(15s)	78	80	74	80	85	80	90	80
拉伸强度(D-882)，lbf/in²③	2475	2620	2640	2950	3030	2940	3700	3300
伸长率(D-882)，%	265	263	360	315	320	335	230	268
刚度(D-747)(23℃)，lbf/in²③	1750	2110	1500	2200	1900	1520	3520	2170
T_4(D-1043)，℃	−8	−4	+1	+9	+15	+7	+20	+13
T_f(D-1043)，℃	−53	−49	−20	−15	−3	−6	+8	−1
挥发度④(SPI D-1203)，%(重量)	1.7	1.6	1.4	1.2	1.5	1.6	0.6	0.7
脆化温度(D-746)，℃	−58	−55	−26	−13	+2	−4	+10	+4
水抽出④，%(重量)	<1	<1	<1	<1	1.8	2.0	<1	<1

① 1mmHg 为 133.322Pa。

② $1F=\frac{5}{9}K$。

③ $1lbf/in^2=6894.76Pa$。

④ 厚 0.02in(1in=0.0254m)，24h，70℃。

表14 磷酸酯类增塑剂在PVC中的性能

增塑剂	CAS登录号	挥发损失 %	低温柔曲性 T_g,℃	水抽出损失 %	煤油抽出损失 %	邵氏硬度 A
DOP(对比)		4.5	−39	0.01	44.3	68
TOP		11.0	−70.0	0.21	74	75
磷酸三(丁氧基乙)酯	[78-51-3]	6.2	−55.8	2.39	17.2	70
磷酸甲苯二苯酯	[26444-49-5]	3.6	−15	0.04	2.1	76
TCP	[78-30-8]	1.0	−10	0.03	2.4	79
磷酸三丁酯	[126-73-8]	58	−56	2.0		71
磷酸二苯酯辛酯	[1241-94-7]	7.4	−39	0.06	7.3	65
磷酸二苯酯异癸酯	[29761-21-5]	2.8	−34	0.06	6.4	69
磷酸异丙苯酯二苯酯		2.8	−13.1	0.08	1.9	80
磷酸丁基苯酯二苯酯		7.4	−39	0.06	7.3	65

态。用于增塑剂的氯化石蜡，是链状的碳原子数约为 $C_{12\sim17}$、氯化不规则的、含氯为42%～45%（重量），也有为70%（重量）的产品。由于原料石蜡是一个混合物，因此氯化石蜡的化学结构也是非均质的。每一种氯化石蜡产品都含有多种不同分子量的混合物，其性质是这个产品所包含各种物质的组合性能，而没有固定的分子式和物化性质。所以同是40%的氯代烷烃，各生产厂家的产品并不尽同，只能以各自工厂的牌号来代表。如 Diamond Atkali Co. 商品名 Chlorowax-40、Farbwerke Höchst 商品名 Chloroparaffin-40、ICI 商品名 Cereclor-42。

氯代烷烃最早用作润滑油的添加剂、织物的防火、防水处理剂。后来伴随PVC工业的发展，开始用作塑料制品的阻燃性辅助增塑剂。

氯代烷烃与PVC的相容性有限，因此只能与其他主增塑剂掺混使用。但随着分子中氯含量的增加，与PVC的相容性也稍有增大。高分子量的氯代烷烃常用作橡胶和其他聚合物的阻燃剂。

氯代烷烃对热、光和氧的稳定性不好，长时间在热和光的作用下会脱HCl变黑。铝、锌、铁尤会加快这种过程。因此，常在产品中加一些环氧化合物或酚类稳定剂，使其对光和热的稳定性有所改善。

氯代烷烃具有耐低温的特性。当用作润滑剂的添加剂时，可以在低温下使润滑油保持适用的粘度。

氯代烷烃价廉，因此常在PVC加工中代替一部分主增塑剂，以降低制品的成本，广泛用作电缆料、地板料、管材、阻燃防火织物与涂料、布、纸张的阻燃层以及润滑油的耐极压添加剂。氯代烷烃在PVC中的加工特性[51]见表15。

表15 氯代烷烃在PVC中的加工特性

性质	1	2	3	4	5
配方					
PVC	100	100	100	100	100
DOP	50	30	20	40	30
50%氯代烷烃		20	30		
40%氯代烷烃				10	20
电性能及力学性能①					
电阻率,Ω·cm	8.20×10^{12}	2.28×10^{14}	5.50×10^{14}	1.42×10^{14}	2.43×10^{14}
100%模量,MPa	8.7	10.9	12.4	10.3	10.3
拉伸强度,MPa	19.9	22.7	25.4	21.2	24.8
伸长率,%	358	338	320	367	342
柔软温度 T_R,℃	−23	−15	−19	−21	−17
脆化温度 T_b,℃	−34	−25	−20	−31	−20
热老化性②					
挥发减量,%	10.6	8.3	7.4	7.6	4.1
耐油性③					
溶解损失,%	0.49	0.68	0.70	0.50	0.57
耐水性④					
溶解损失,%	0.62	0.60	0.46	0.75	0.59
吸水量,%	0.44	0.46	0.47	0.40	0.39
拉伸强度(残存率),%	(91)	(94)	(99)	(105)	(97)
伸长率,%	372	383	368	388	370

① 测定温度为30℃。
② 于100℃,120h后测定。
③ 2#绝缘油,70℃浸渍4h后测定。
④ 于100℃浸渍4h后测定。

3.6. 环氧增塑剂

环氧增塑剂是含有三元氧环  的化合物，主要有环氧化油、环氧化脂肪酸单酯和环氧化四氢邻苯二甲酸酯。环氧增塑剂约占全部增塑剂的7%，其消费量仅次于邻苯二甲酸酯和脂肪族二元酸酯。

环氧增塑剂中的环氧基团能捕捉从PVC降解时分离出的HCl，以抑制PVC的继续分解，因此环氧增塑剂

表 16　大豆油的脂肪酸组成

脂肪酸名称	CAS 登录号	结构式	含量,%
十六酸	[142-62-1]	$CH_3(CH_2)_{14}COOH$	2.3～10.6
十八酸	[57-11-4]	$CH_3(CH_2)_{16}COOH$	2.4～6
9-十八烯酸(油酸)	[5340-63-6]	$CH_3(CH_2)_7CH{=}CH(CH_2)_7COOH$	23.5～30.8
9,12-十八碳二烯酸(亚油酸)	[2197-31-7]	$CH_3(CH_2)_3(CH_2CH{=}CH)_2(CH_2)_7COOH$	49～51.5
9,12,15-十八碳三烯酸(亚麻油酸)	[1955-33-5]	$CH_3(CH_2CH{=}CH)_3(CH_2)_7COOH$	2～10.5

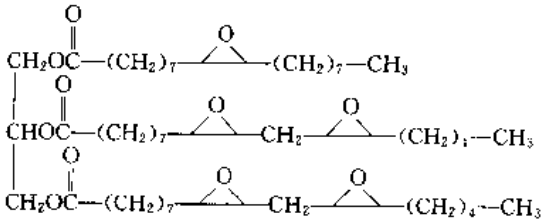
表 17　环氧增塑剂在聚氯乙烯中的特性

性质	环氧大豆油	环氧妥尔油酸 2-乙基己酯 [61788-72-5]	4,5-环氧四氢邻苯二甲酸二异癸酯
典型物理性质			
分子量	约 1000	约 410	467
环氧乙烷氧含量,%	6.3～7.2	4.8～5.2	3.4
折射率 n_D^{23}	约 1.471	约 1.456	1.467
密度(23℃),g/cm³	约 0.993	约 0.916	0.975
粘度(23℃),10^{-3}Pa·s	350～700	25～30	180
倾点,℃	约－5		－38
凝固点(冰点),℃	20～25	－9	－40
蒸气压(200℃),mmHg		0.3	0.3
沸点(0.133kPa),℃	沸点时分解	213	220
闪点,℃	157	111	111
色泽(铂-钴比色)	35～80	50～80	20～25
典型工作特性			
最低塑化温度(ASTM),℃	135	128	120
增塑剂浓度,份	50	50	50
邵氏硬度 A(15s)(D-2240)	80	80	81
拉伸强度①(D-882) lbf/in²	3410	3010	3000
伸长率(D-882),%	324	378	300
刚度(23℃,D-747) lbf/in²②	2500	1500	3600
T_f(D-1043),℃	－7	－37	－27
脆化温度(D-746),℃	－2	－42	－21
挥发度②(D-1203 SPI)%(重量)	0.2	0.6	0.4
水抽出②,%(重量)	<1	<1	<1

① 1lbf/in²＝6894.76Pa。
② 厚 0.02in(1in＝0.0254m),24h,70℃。

既有增塑性，又兼有稳定性。一般，在软制品中加入 2～3 份，可明显改善对光和热的稳定性。在农膜中加入 5 份，可显著改善农膜的耐候性。

环氧化大豆油 (ESO) [8013-07-8] 和环氧亚麻子油 (ELO) [8016-11-3] 是天然油脂中不饱和酸的双键经环氧化反应而成。大豆油的脂肪酸组成见表 16。因此环氧化大豆油中约含有 4～5 个环氧基，其结构大致是：

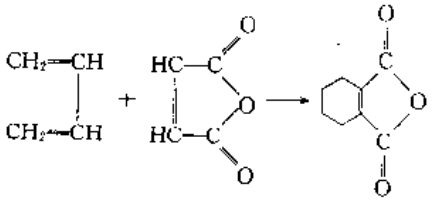


环氧大豆油与 PVC 的相容性好，挥发性及迁移性均小，没有毒性，几乎可以用于所有的 PVC 制品，是国际上普遍采用的优良无毒增塑剂。

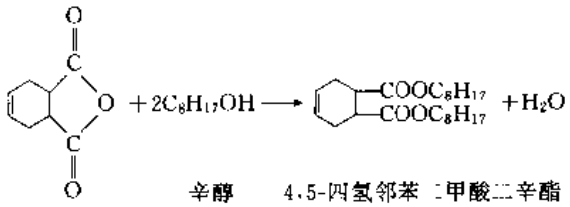
其他含有大量不饱和键的天然油和天然产物如亚麻子油、蓖麻油、菜籽油、蛹油、造纸工业副产物妥尔油等，均可生产性能优良的环氧增塑剂。表 17 是几种环氧增塑剂的主要物理性质与典型的加工特性[52]。

环氧增塑剂的环氧化工业生产，主要有双氧水作为氧给予体、乙酸 [64-19-7] 作为氧载体的过乙酸法（乙酸过氧化氢法）和由乙醛 [75-07-0] 自动氧化制备过乙酸法的连续环氧化法两种。前者又分为（环氧化反应前）先制备过乙酸法和环氧化过程中制备过乙酸法两种。两者的生产示意图见图 4。

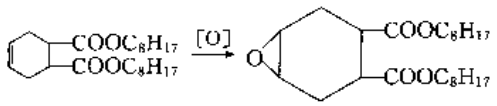
环氧四氢邻苯二甲酸酯是一类不用天然植物油为原料的环氧增塑剂，是由丁二烯 [106-99-0] 和顺丁烯二酸酐 [108-21-6] 进行双烯加成反应制成的 4,5-四氢邻苯二甲酸酐，再和醇酯化得相应的酯，然后进行环氧化而得：



丁二烯　顺丁烯二酸酐　4,5-四氢邻苯二甲酸酐



辛醇 4,5-四氢邻苯二甲酸二辛酯



环氧四氢邻苯二甲酸二辛酯

它的结构和邻苯二甲酸二辛酯相似，因此，这类增塑剂既有邻苯二甲酸酯的性能，又有环氧增塑剂的性能。但与环氧油类易受霉菌侵蚀不同，它不能供养霉菌生长，是一种多功能的较为理想的增塑剂，其增塑效率和DOP相似，可作主增塑剂使用。目前用量最多的是其二辛酯和二异癸酯。

环氧树脂（参见环氧树脂）如双酚A二缩水甘油醚[1675-54-3]，具有稳定剂相同的功能，但却没有更多的增塑作用。

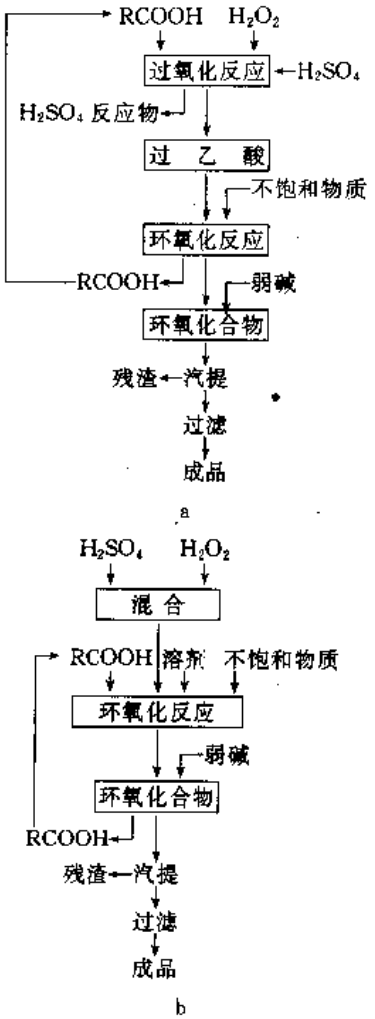


图4 环氧化生产工艺示意图

a. 反应前先制备过乙酸；b. 反应过程中制备过乙酸

3.7. 多元醇酯

多元醇酯系由有机酸与多元醇合成的酯。主要包括乙二醇[107-21-1]、丙二醇[504-63-2]、二缩二乙二醇[111-46-6]、甘油[56-8-5]、季戊四醇[115-77-5]的低级脂肪酸酯和苯甲酸酯。这类增塑剂一般具有优良的耐寒性。常用作极性与非极性橡胶的主增塑剂，能得到与癸二酸二丁酯相同的效果。

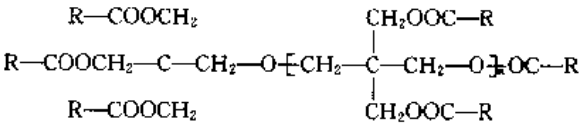
多元醇酯增塑剂与聚氯乙烯树脂的相容性较差，只能作辅助增塑剂使用。分子中多元醇的链越长，醚键重复的越多，则越能降低与聚氯乙烯树脂的相容性，同时对水的敏感性也相应提高。例如二苯甲酸酯对聚氯乙烯树脂有很好的溶解力，低温性能一般。而二烷酸酯与聚氯乙烯的相容性下降，但低温性能则有所改善。几种多元醇酯增塑剂的性能[53]如表18所示。

甘油三乙酸酯[102-76-1]具有优良的溶解能力，可以以任何比例与乙酸纤维素、硝酸纤维素、乙基纤维素等相容，因此甘油三乙酸酯主要作纤维素的增塑剂，用来生产香烟过滤嘴。甘油三乙酸酯还是一种无毒增塑剂，许多国家均允许用于食品包装。

季戊四醇酯和双季戊四醇酯的耐热、耐老化、耐抽出性能都好，挥发性极低，电性能优良，可作PVC的耐热增塑剂用于105℃级的高温电绝缘材料的配方中和耐热农膜中。

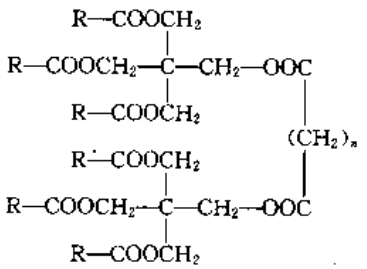
季戊四醇酯有酯型和醚型两大类。醚型双季戊四醇酯由双季戊四醇与低级脂肪酸酯化而得，酯型双季戊四醇酯由双季戊四醇与二元酸、一元酸以适当比例酯化而成。

醚型双季戊四醇酯：



$n=1, 2$；$R=C_{4\sim9}$烷基

酯型双季戊四酯：



$n=2\sim8$；$R=C_{4\sim9}$烷基

表 18　多元醇酯增塑剂的物理性质及增塑 PVC 的工作性能[①]

增塑剂	CAS 登录号	相对密度(20℃)	折射率 n_D	凝固点 ℃	沸点(0.666kPa) ℃	粘度 10^{-3}Pa·s	闪点(开杯) ℃	T_f[②] ℃	挥发损失[③] %	水抽出损失[④] %	煤油抽出损失[⑤] %	溶解度参数
一缩二乙二醇二壬酸酯	[106-01-4]	0.966	1.444 (25℃)	−15	229	9.5 (37.8℃)	210	−65.2	10.4	0.46	60.1	
二缩三乙二醇二(2-乙基丁酸)酯		0.994	1.440 (20℃)	−55	202	9.43 (20℃)	196.1	−61.9	36.9	1.22	25.5	8.63
二缩三乙二醇二(2-乙基己酸)酯		0.968		-55	215	16.1 (20℃)	207	−57.3	7.5	1.35	44.8	8.51
二缩三乙二醇二辛酸酯		0.973	1.446 (23℃)	−3	243	15 (23℃)	210	−62.8	8.7	1.48	40	8.58
二缩三乙二醇二壬酸酯	[106-06-9]	0.964	1.447 (23℃)	1～4	251	17 (23℃)	210	−65.2	10.1	0.46	60.1	8.64
二缩三乙二醇辛癸酸酯	[68130-48-3]	0.967	1.447 (23℃)	−7～−9	247	16 (23℃)	213	−61	11.0	1.64	49	8.64
三缩四乙二醇二(2-乙基己酸)酯		0.989	1.447 (23℃)		215～290	25.1 (20℃)		−54.9	14.9	2.13	26.5	8.58
1,4-丁二醇二辛酸酯	[31442-13-4]	0.929	1.442 (23℃)	10.5	220	19 (23℃)	199					
1,4-丁二醇二壬酸酯		0.926	1.444 (23℃)	12	227	19 (23℃)	199					
DOA		0.927 (25℃)	1.446 (25℃)	<−70	213 (0.553kPa)	13.5 (20℃)	194	−67.8	13.5	0.10	75	8.46
DOS		0.912 (25℃)	1.449 (25℃)	<−49	251	27 (20℃)	227	−69.1	4.2	0.02	70.5	8.45
DOP		0.986 (23/23℃)	1.4839 (23℃)	<−55	231	6.0 (23℃)	218	−39	4.5	0.01	44	8.83
一缩二乙二醇二苯甲酸酯	[120-55-8]	1.177	1545 (20℃)	15.9	230	111.6 (20℃)	232	−20	5.5	0.76	3.4	
二缩三乙二醇二苯甲酸酯				47	223～237 (0.133kPa)		237	−25.6	1.2	0.03	5.5	
一缩二(1,2 丙二醇)二苯甲酸酯	[27138-31-4]	1.129 (25/4℃)	1.528 (25℃)	−40	232	215 (20℃)	212	−12	7.9	0.45	2.9	
2,2,4-三甲基 1,3-戊二醇异丁酸苯甲酸酯		1.023 (23/23℃)	1.483 (28℃)	−41	75 (1.333kPa)	28 (23℃)		−23.6	24.8	0.48	4.0	

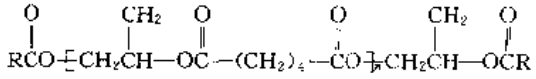
① 样片配料：PVC 100 份，增塑剂 67 份。
② 按 ASTM D-1043—61 测定。
③ 87℃，24h。
④ 样片厚 0.1mm，50℃，24h。
⑤ 样片厚 1mm，23℃，24h。

3.8. 聚酯增塑剂

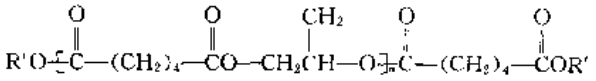
聚酯增塑剂(见聚酯)是由二元醇和二元羧酸生成的高分子量的化合物。最常用的是饱和二元羧酸(如己二酸[124-04-9]、癸二酸[110-20-4]、邻苯二甲酸[88-99-3]等)与$C_{2\sim4}$的二元醇生成的物质:

$$H\text{-}[O\text{—}R\text{—}O\text{—}O\text{—}CR'\text{—}CO]_n\text{-}OH$$

式中R,R'分别代表二元醇和二元酸的烃基。但商品聚酯增塑剂均用一元酸或一元醇封闭端基。如用脂肪酸封端基的己二酸聚酯:



用醇封端基的己二酸聚酯:



在实际生产中,一元羧酸或一元醇的用量是控制聚酯平均分子量的主要因素,因此选用封端基很重要。

聚酯增塑剂的分子量大约在800~6000之间一般为2000左右。

聚酯增塑剂最大特点是挥发性低,耐水、耐油抽出、耐候性与耐久性特别好,因此还称为永久性增塑剂。但它们的粘度大,塑化效率差,加工性能和低温性能不好。聚酯增塑剂主要用作电冰箱、电线电缆、机动车辆等耐久性高的制品。在丁腈橡胶(NBR)[9003-18-3]中用作管道的发泡绝缘体。另外,在饮料软管、包装瓶、乳制品机械以及瓶盖垫片等方面也有应用。

聚酯增塑剂由于所用原料的种类很多,更由于分子量的变化范围很宽,以及因性能需要而进行化学结构上的改性,因此聚酯增塑剂的种类很多。但每一生产厂商并不公布每一化合物详细组成,而只用各自的商品牌号表示。表19是PVC用聚酯增塑剂的性质和工作特性[54]。

表19 聚氯乙烯用聚酯增塑剂的性质

性质	聚酯增塑剂					
	Plastolein① 9720	Admex② 515	Santicizer③ 409 [9088-08-8]	Flexol④ R2H	Paraplex⑤ G-54 [9016-45-9]	Plastolein 9765 [27941-08-8]
典型物理性质						
分子量(近似值)	850		2000	2300	3300	3500
折射率 n_D^{23}	1.462	1.463	1.467	1.467	1.462	1.476
密度(23℃),g/cm³	1.040	1.054	1.083	1.056	1.086	1.089
粘度(23℃),10^{-3}Pa·s	430	661	8000	11500	7500	13950
倾点,℃		+2	+4	+5		+4
凝固点,℃				<−10	+4	
闪点,F	564	475	530	—	299	530
标准色泽(Gardnex法)	7	3	<1	5	5	6
典型工作特性(ASTM)						
最低塑化温度,℃		140	140	147		
增塑剂浓度,份	50	50	50	50	50	50
硬度 A(15s,D-2240)	80	81	84	93	90	77
拉伸强度(D-882),lbf/in²⑦		2600		3290		
伸长率,%		340		215		
刚度(D-747)(23℃),lbf/in²⑦		3300	2600	9000	2800	2200
T_f(D-1043),℃		−31	−8	+18	−5	−6
脆化温度(D-746),℃	−18	−12	−12	+4	−4	−12
挥发度⑥(D-746 SPI),%(重量)	0.5	0.8	0.2	0.1	0.8	0.3
水抽出⑥,%(重量)	0.8	<1	0.6	<1	1.7	<1

① Plastolein Emerg Industries Inc. 商品名。
② Admex Rohm & Hass Co. 商品名。
③ Santicizer Monsanto Chemical Co. 商品名。
④ Flexol Union Carbid & Carbon Chemical Co. 商品名。
⑤ Paraplex Rohm & Hass Co. 商品名。
⑥ 样片厚0.02in (1in=0.0254m),24h,70℃。
⑦ 1lbf/in²=6894.76Pa。

表 20　石油酯在 PVC 中的性能

性　质	DBP		DOP		T-50	
	A①	B②	A②	B②	A①	B②
拉伸强度，kgf/cm²③	158.98	192	170.29	217	246.59	230
伸长率，%	279	323	198.1	331	287.2	322
加热损耗，%	14.29	10.18	4.85	2.39	1.585	0.89
电阻率(70℃)，Ω/cm	1.2×10^{11}	1.88×10^{12}	5.1×10^{11}	8.59×10^{12}	7×10^{11}	1.14×10^{12}
吸水率，%	0.981	0.053	0.069	0.105	0.065	0.091
水抽出失重，%						
24h		1.6		0.181		0.397
48h		2.93		0.393		0.737
耐寒温度，℃	−40		−42		−30	

① 增塑剂加入量为 43 份，数据由上海塑料二厂测定。

② 增塑剂加入量为 40 份，数据由上海化工厂测定。

③ $1kgf/cm^2=98.0665kPa$。

3.9.　石油酯

石油酯学名为烷基磺酸苯酯（phenyl alkyl sulfonate）[8064-70-8]，系由 $C_{10\sim18}$ 重液体石蜡（220～320℃石油馏分）在光催化下，与发烟硫酸和氯经氯磺酰化，再与苯酚酯化而成的产品：

$$C_nH_{2n+2}+SO_2+Cl\xrightarrow{h\nu}C_nH_{2n+1}SO_2Cl+HCl$$

$$C_nH_{2n+1}SO_2Cl+\bigcirc\!\!-OH\xrightarrow{OH^-}$$

$$C_nH_{2n+1}SO_2-O-\bigcirc\!\!+NaCl+H_2O$$

由于在生产工艺中控制氯磺化的深度为 50%左右，因此该产品又简称为 M-50(取自石油酯产品原始生产厂德国拜耳公司的商品名“Mesamoll”)。后来中国规定，以天然石油为原料生产的石油酯叫 T-50，以水煤气合成油为原料生产的石油酯叫 H-50。

石油酯对 PVC 树脂有良好的相容性和增塑效率，电性能和机械性能优良，挥发性低，耐抽出及耐候性较好，加热损耗小，可作为 PVC 的主增塑剂使用，如表 20 所示[55]。

由表 20 可见，石油酯的加热损耗比 DOP 低约 2～3 倍，比 DBP 低约 9～10 倍。

石油酯适用于制造薄膜、人造革、电线电缆、鞋底等制品，还可作为天然橡胶和合成橡胶的增塑剂，改善橡胶制品的低温挠曲性和回弹性。

3.10.　苯多羧酸酯

苯多羧酸酯包括偏苯三酸酯和均苯四酸酯，分别由偏苯二酸 [528-44-9] 和均苯四酸 [89-05-4] 与相应的醇采用与邻苯二甲酸酯相似的生产方法而制得。偏苯三酸和均苯四酸（1,2,4,5-苯四羧酸）则是以石油芳构化（铂重整）所制得的偏三甲苯 [95-63-6] 和 1,2,4,5-四甲苯 [95-93-2] 氧化而来。

偏苯三酸酯类比其他类增塑剂更具有类似于邻苯二甲酸酯类的优良的综合全面性能，其相容性、耐氧化、耐挥发、耐迁移、耐抽出、耐低温、耐高温性能及电性能均很好，耐迁移性能比 DOP 小 10 倍，特别适用于 95℃和 105℃级电线电缆的绝缘和护套、冰箱垫圈、机动车和卡车的面板、室内外装饰物。

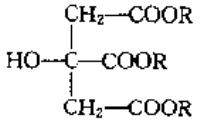
均苯四酸酯是分子量较高的单体型增塑剂，性质和偏苯三酸酯相似，但沸点更高，挥发性更小，因此耐久性更好。但因原料价格太贵，所以该产品只适用于尖端科学和军工产品，一般民用制品则很少使用。

近来试验证明，用 DOP 增塑的 PVC 血液袋能降低红细胞的脆性，而用迁移低的偏苯三酸三辛酯 (TOTM)[3319-31-1]增塑的血液袋则无此作用。用 DOP 增塑的血液袋贮存血小板的时间仅为 3 天，而用偏苯三酸三辛酯增塑的血液袋贮存时间可增至 5～7 天[56]。

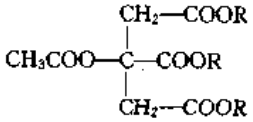
用偏苯三酸己二辛酯与季戊四醇辛酯制得的农膜，在经受 136℃，7 日后，拉伸强度和伸长率的保留率还分别为 98%和 97%[57]。偏苯三酸酯和均苯四酸酯的性质[58,59]见表 21 和表 22。

3.11.　柠檬酸酯

柠檬酸三烷基酯（1）中因含有一个羟基，能减少与 PVC 的相容性，因此通常在 PVC 中多使用乙酰柠檬酸酯（2）。



(1)



(2)

表21 偏苯三酸酯的性能

性 质	三正己酯[1528-49-0]	三(2-乙基己)酯[3319-31-1]	三癸酯	三异辛酯[27251-78-8]	三$C_{6\sim10}$醇酯	三$C_{7\sim10}$醇酯	三$C_{8\sim10}$醇酯	DOP
物理性质①								
密度(25℃),g/cm³	1.0060	0.987	0.977(20℃)	0.990(20℃)	0.9789	0.9831	0.9699	0.986(23℃)
折射率 n_D^{25}	1.4859	1.4848	1.4780	1.484	1.4817	1.4825	1.4810	1.484
沸点,℃/mmHg②	243/4	283/3		283/2.5		263/10	281/1.5	231/5
倾点,℃	−56	−45	−40	−45	−54	−54	−52	−46
粘度,mPa·s(cP)/℃	190/20	300/20	242/25	260/23	210/20	118/25	285/20	
闪点(开杯),℃	254	260	246	260	265	263	282	218
工作性能								
拉伸模量,lbf/in²③	1610	1900	2140	2080	1920	1860	1910	1500
拉伸强度,lbf/in²③	3010	3170	3360	2986	2985	2960	2900	2540
伸长率,%	385	340	330	320	340	335	345	350
脆性温度(90℃,24h),%	−26	−26	−26	−24	−40	−31	−44	−27
矿物油抽出(70℃,24h),%	5.2	2.5	2.8	2.3	4.4	3.3	6.0	3.2
肥皂水抽出,%								
90℃,24h	1.4	0.5	0.5	0.5	0.7	0.6	0.8	
90℃,48h	2.4	0.8	0.6	0.8	0.9	0.7	0.9	3.2
己烷抽出(23℃,1h),%	1.5	8.2	8.4	7.3	11.4	11.0	13.6	11
湿度相容性,%								
70℃,7d	0.3	0.2	0.2	0.4	0.4	0.2	0.2	0.3
90℃,7d	1.0	0.8	0.7	0.8	1.0	0.7	0.7	0.8

① 样品厚40密耳,通用配方。
② 1mmHg=133.322Pa。
③ 1lbf/in²=6894.76Pa。

表22 均苯四酸酯的性能

性 质	DOP	四(2-甲基戊)酯	四(2-乙基己)酯[3126-80-5]	四(2,2-二甲基戊)酯
挥发损失,%				
90℃,24h	8~9	0.5	0.6	0.6
96℃,96h	15.3	0.8	0.9	0.8
肥皂水抽出				
(90℃),%	8~11	0	0	0
己烷抽出,%	32	27	33	30
电阻率,Ω·cm				
90℃干	1.5×10^{12}	2.4×10^{12}	5×10^{12}	3.7×10^{12}
60℃湿	2.1×10^{12}	7.3×10^{12}	16×10^{12}	12×10^{12}
75℃,24h水浸后	2.6×10^{12}		4.5×10^{12}	
低温柔曲性 T_f,℃	−31 (−34)	−13	−21	−18

柠檬酸酯是乙烯基树脂和纤维素的增塑剂，毒性很低。乙酰基柠檬酸三丁酯[77-90-7]是被FDA认为最安全的无毒增塑剂，可用于与食品接触的塑料制品和医疗器械及儿童玩具中。但由于柠檬酸原料很贵，因此，它们目前的使用还受到一定的限制。表23是柠檬酸酯的性能[60]。

表23 柠檬酸酯的性能

性 质	乙酰基柠檬酸三己酯	正丁酰基柠檬酸三己酯	乙酰基柠檬酸正辛/癸酯	乙酰基柠檬酸正己/辛酯
物理性质				
色泽(铂-钴比色)	35	35	70	70
密度(25℃),g/cm³	1.0046	0.9910	0.9942	0.9966
折射率(25℃)	1.447	1.447	1.450	1.450
粘度(25℃),Pa·s	0.036	0.028	0.047	0.050
倾点,℃	−57	−55	−51	−51
闪点(开口杯),℃	240	204	238	252
工作性能				
硬度A	81	81	87	87
拉伸强度,MPa	20.5	20.1	18.9	19.2
伸长率,%	390	427	364	374
100%模数,MPa	10.8	9.4	11.4	11.8
脆化点,℃	−26	−34	−37	−38
挥发损失,%				
空气	2.6	1.7	0.3	0.1
活性炭	1.7	1.4	2.8	4.5
水抽出,%	1.9	1.7	1.5	3.3
肥皂水抽出,%	5.4	2.2[2]	3.4	2.4
油脂抽出,%	13.8	15.7	15.2	19.3
硅胶迁移,%	4.4	3.6	4.8	7.4

3.12. 烃和石油衍生物

可作为增塑剂使用的脂肪烃、烷基芳烃，通常为$C_{10\sim16}$的石油工业副产物、蒸馏釜底残油或回收油，由于价廉，与 PVC 的相容性不好，所以它们常与主增塑剂掺混使用，以降低成本。但对光和热的稳定性不好，耐久性差。

烷基芳烃因为极性低，所以相容性和电绝缘性能都好，可作为辅助增塑剂使用。典型的有氢化三联苯[61788-32-7]、烷基萘等。一般来说，烷基芳烃给 PVC 制品带来不好的味和色，对光和热的稳定性也差。

许多其他石油产品，因含有高分子量芳烃，同时还含氧、硫、硝基、氮极性基，因此多用作橡胶的填充油和其他聚合物的辅助增塑剂[61]。

脂肪烃、环状烃、烷基化环状烃、氯代烃以及其他各类回收油等，通常还称增量剂。

3.13. 反应性增塑剂

通常使用的增塑剂是增塑剂和树脂间不起化学反应，只起溶胀作用，而且能被溶剂抽出的物质。反应性增塑剂则是指分子中含有反应性的活性基团（如双键），可与树脂以化学键形式接在聚合物上，或和聚合物分子相互交联形成网状结构，或本身在一定条件下聚合并和树脂缠结在一起，形成一个统一体的物质。该类增塑剂与树脂间的主要作用是交联作用，因此也叫作交联剂。而当用于橡胶或涂料时，则称作反应性助剂。

理想的反应性增塑剂，应是在常温下不聚合，在 150℃以上的熟化温度时能迅速聚合，且无挥发物逸出，并在熟化前后与树脂及其他增塑剂有良好的相容性。

目前应用普遍的反应性增塑剂主要有甲基丙烯酸（或丙烯酸）多元醇酯、烯丙基酯、不饱和聚酯等。它们分别由甲基丙烯酸甲酯（或丙烯酸甲酯[96-33-3]），与多元醇（乙二醇、丙二醇、丁二醇、多缩二元醇），或丙烯醇[29456-64-0]与多元酸（邻苯二甲酸、顺丁烯二酸）经催化酯交换或缩聚反应而得。其中聚乙二醇二甲基丙烯酸酯[25852-47-5]、1,3-丁二醇二甲基丙烯酸酯[1189 08-8]、三羟甲基丙烷二甲基丙烯酸酯[19727-16-3]、三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯[3290-92-4]以及 Santoset（Monsanto 公司）应用得较广。而最近新出现的含芳杂环双炔类（如 9,9-双[4-(4,2-炔基苯氧基）苯]芴酮）和双烯类[如 4,4-双（3-乙烯基苯氧基）二苯砜]反应性增塑剂更有了进一步的发展[62]。

反应性增塑剂一般都有改善塑料制品机械强度、电性能、耐化学品性能、成型后不变形的特点。利用反应性增塑剂，按照通用的增塑糊技术可制成半硬质制品。如利用离心浇注可制成服装模特儿，利用模压成型可制成仪表把手和驾驶盘，利用搪塑成型和蘸涂法可以制得大型广告品、冰箱托盘、食品漏水管。利用反应性增塑剂制成的涂料，涂敷于钢材、布匹、木材、纸张、建材等方面，可产生较好的耐污染与耐磨损性能。

但反应性增塑剂与聚氯乙烯的配方与加工需要有特殊的技术，才能获得最理想的性质。不合理的加工不但会产生严重的变色、不好的气味，而且会产生气泡，降低制品的硬度和冲击强度。

4. 增塑剂在聚氯乙烯中的增塑作用和增塑聚氯乙烯的性能

4.1. 物理性质

增塑剂与 PVC 配合主要目的是为了提高所需要的物理性质。而增塑剂的种类及其浓度则是影响这些性质的两个主要因素。

模量、拉伸强度、蠕变、回弹性等力学性能，决定增塑的 PVC 能否在缠绕状的电话线中使用。硬度、抗折断、低温柔软性和摩擦系数等性能，可以帮助选择什么样的塑料适合于制做鞋。疲劳强度、透明度、紫外线透射率等，可以帮助确定增塑的 PVC 能否在温室薄膜中使用。而介电常数又是电绝缘性能的主要因素。所有这些，增塑剂在其中都有重要的作用。

增塑剂因挥发和抽出能使增塑的制品变脆、变硬，日晒能使制品变坏，霉菌能使制品变质，带色的物质与之接触可使它污染，气味也可被制品吸收，增塑制品能否用于与食品接触和医疗器械，这些，通过选择适当的增塑剂，便可得到有良好物理性质的配方，也能保证制品有良好的使用寿命。

4.1.1 力学性能

力学性能包括弹性模量、拉伸强度、伸长率和硬度等。而增塑剂的种类、结构或浓度，对这些性质都将有很大的影响。例如，在常用的浓度范围（20 份以上）加入增塑剂，可使树脂柔软和有韧性、降低弹性模量和拉伸强度，并获得较大的伸长率。图 5 和图 6 说明增塑剂浓度和种类对力学性能的影响[63]。

一般地说，加入少量极性大的、分子结构紧密（球形）的增塑剂对该体系的影响，要比加入线型的、极性小的增塑剂明显得多。如极性大的 TCP 影响最为显著，它使 PVC 的冲击强度显著降低（图 7）。

在一定范围内，增塑剂的浓度过低时，增塑会产生相反的效果：增塑制品变硬，伸长率减小。冲击强度降低，即发生了反增塑作用。因此，只有加入足够量的增塑剂，才能使树脂变得柔软。一般，极性强的分子，特别是高度芳香性的分子[9~11]，它们的反增塑范围比链状的、脂肪基的和极性小的增塑剂较宽。

PVC 中增塑剂使玻璃化温度的降低大于流动温度

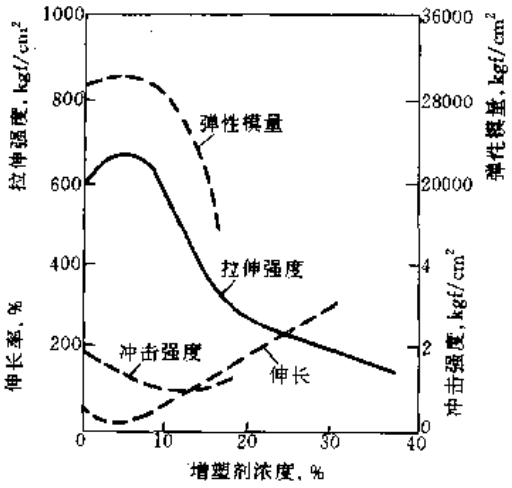


图5 用不同浓度DOP增塑的PVC的力学性能

1kgf/cm²=98.0665kPa

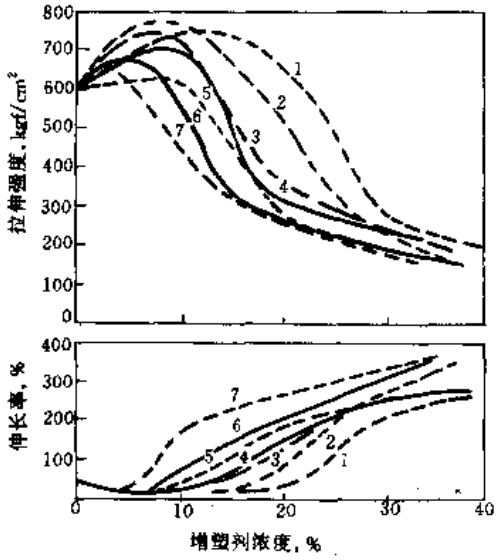


图6 不对增塑剂的浓度对PVC抗张强度和伸长率的影响

1—DCHP；2—邻苯二甲酸聚酯；3—己二酸聚酯；4—TCP；5—液态丁二烯-丙烯腈共聚物；6—DOP；7—DOA

1kgf/cm²=98.0665kPa

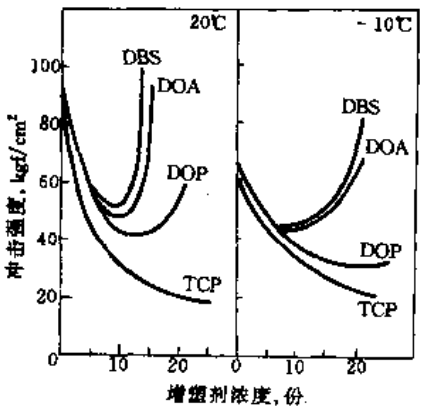


图7 增塑剂浓度与PVC冲击强度的关系

1kgf/cm²=98.0665kPa

的降低，从而扩大了玻璃化温度与流动温度之间的温度范围。玻璃化温度的降低值几乎与增塑剂浓度呈直线关系，不同增塑剂降低能力不同[63]（图8）。极性较小、线性较强、同时又是高度相容的增塑剂，在这方面效率更高。相反，当它们接近非相容性边缘时，由于极性低，效率就差。磷酸三辛酯、己二酸二辛酯、癸二酸二辛酯常被用来赋予PVC良好的低温性能，因为它们显著扩大了玻璃化温度与流动温度之间的范围。

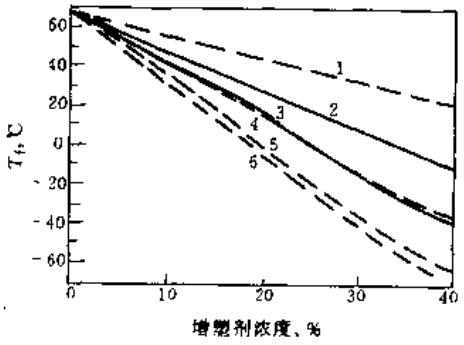


图8 增塑剂含量对增塑PVC低温柔曲性的影响

T_g为弹性模量达到930MPa时的温度

1—DCHP；2 TCP；3—DOP；4—2EHDPP；5—DOA；6—DOS

因为轻度增塑、半刚性的PVC日益重要，所以更加重视高温下物理性能的测定。图9说明少量增塑剂在120℃范围内对提高伸长率、降低抗张强度的影响[64]。

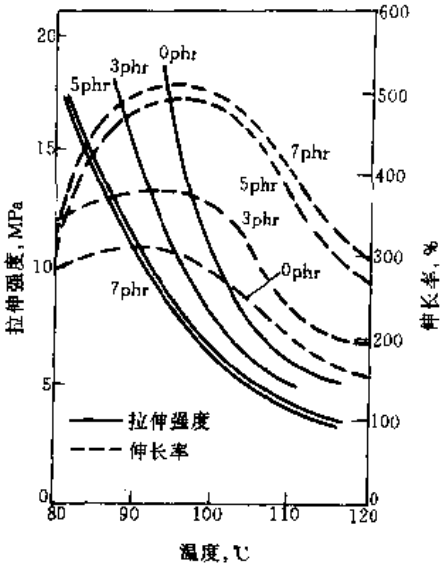


图9 温度对PVC含少量苯二甲酸二（$C_{7\sim9}$混合醇）酯的抗张强度和伸长率的影响

增塑剂效率是指增塑剂完成增塑效果的能力。为了获得预期的效果，使用的增塑剂越多说明该增塑剂的效率越低。比较增塑剂效率常用的方法是采用“效率因数”

法，即把 DOP 的效率因数规定为 1.00 作为比较标准。通常是利用降低玻璃化温度或测量接近玻璃化温度的模量曲线斜率，来观察增塑剂的效率。例如，要达到 T_g 为 −39 ℃，需用 40% 的 DOP，52% 以上的 TCP 或 30% 以下的 TOF。尽管在实际中还不可能得到一个绝对的效率因数，但它对于比较增塑剂的使用价值，综合权衡各种性质，从而获得有生命力的产品是很有价值的。

经验证明，粘度大的增塑剂比粘度小的增塑剂效率低。一般，增塑剂的分子链越呈线型，PVC 制品在低温时也越柔软。分子结构特别紧密的，效率也低。分子内极性基团多的或环状结构多的增塑剂，增塑效率也差。有支链烷基的增塑剂（如 DIOP，DIBP）的塑化效率，比相应的有直链烷基的 DNOP 和 DBP 差。即分子内极性的增加、支链烷基的增加和环状结构的增加，都可能是造成其塑化效率降低的原因。

4.1.2. 热稳定性

增塑 PVC 制品的使用寿命，主要取决于使用的增塑剂和制品在使用环境中所发生的物理变化、化学变化和生物变化。这些变化可以发生于增塑剂本身，也可以发生在 PVC 或 PVC 的添加剂，或与之接触的物质。这些都能招致整个制品的失败。恰当的使用增塑剂，能延长制品的使用期限。

增塑剂的热稳定性包括贮存热稳定性、加工热稳定性和塑料制品使用时的热稳定性 3 方面。一些热稳定性差的增塑剂，经长期贮存后，色泽会变深，酸值会增加，甚至粘度也会增加。出现这种情况的原因，主要是增塑剂中含有杂质或贮存温度过高，以及氧的影响。加工热稳定性与氧化稳定性有关。而制品使用时的热稳定性则与增塑剂的挥发性、热稳定性氧化稳定性有关。

试验证明，PVC 在加工过程和增塑制品使用时，树脂脱 HCl 是 PVC 树脂变黑和增塑制品变质的主要原因。Hendrinks 和 White[65]证明，增塑 PVC 受热后，制品变黑的速度是磷酸酯（最坏）＜氯代物＜不饱和羧酸酯＜芳香族酯和聚酯＜脂肪酸酯（最好）。利用这样的顺序，可以帮助在生产时选用合适的增塑剂。

另外，在增塑 PVC 的配混料中，增塑剂中的少量酸能加速增塑 PVC 成型加工时的热解，而 PVC 产生的少量酸也能加速增塑剂的分解。事实证明，增塑剂的酸值越低，在成型加工过程中就越稳定。表 24 是增塑剂本身的酸值对热稳定性的影响。

不同增塑剂的热稳定性不同。环氧化合物是最早列入专利用于 PVC 和有关树脂中的稳定剂[66]。因环氧基能捕捉从 PVC 脱出的 HCl，从而起到了阻滞催化的作用和起到热稳定剂的作用。不过环氧化合物的稳定作用通常是在有机镉、锌等稳定剂共同存在时才有实用价值[67,68]。

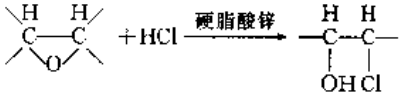
表 24　增塑剂酸值对热稳定性的影响

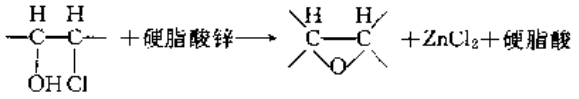
增塑剂		酸值变化① mgKOH/g		增塑 PVC 释放 HCl②	
种　类	酸　值 mgKOH/g	未加 PVC	加 2% PVC	开始释放 HCl 时间 min	释放 HCl 量 (3h) mg/g
DOS	0.05	0.13	0.17	9	12.7
DOS	0.15	0.33	0.42	3	15.7
DOP	0.07			12	7.3
DOP	0.34			7	11.0

① 180℃，加热 7h。

② PVC 100 份，增塑剂 50 份，在 175℃ N_2 气中加热。

PVC 被环氧化合物稳定，可用下列方程式表示：





现在，最常用的环氧增塑剂是环氧植物油。一般，在软质 PVC 中加入 2～10 份（约为 4%～25%），在硬质 PVC 塑料中加入 2～3 份增塑剂，对物理性质没有明显的影响。环氧大豆油和环氧亚麻仁油挥发度低，耐迁移性好。环氧硬脂酸辛酯 [106-84-3]、环氧妥尔油酸辛酯 [61788-72-5] 则特别适合于低温性质时使用。环氧树脂（如双酚 A 二缩水甘油醚 [1675-54-3]）除热稳定性能好外，还具有防霉菌的功能。

如果环氧增塑剂中环氧基的氧被硫取代，则生成环硫化合物（epithio compounds），据报道[69]，环硫化大豆油有与环氧大豆油稳定性相等的性质。环硫酰胺是比环氧化合物性能还好的稳定-增塑剂。

有机亚磷酸酯即使在低浓度下，也有明显的增塑作用。它可以改进 PVC 的热稳定性和提高薄膜的透明度[70]。丁腈橡胶 [9003-18-3] 在用量适当时也可起到热稳定剂的作用[71]。

4.1.3. 氧化稳定性

在加工过程中，有些加工条件可促进增塑剂自动氧化，遂而引起增塑剂的酸值升高，制品的物理性质下降，同时产生不好的色泽和嗅味。此时，若在增塑剂中加入双酚 A [2,2-双（对羟苯基）丙烷] [80-05-7]，则可防止上述现象发生[72,73]。

增塑剂的种类和结构对氧化速度差别很大。许多烃类增塑剂，一开始加工，色泽便发生变化。天然脂肪酸酯和合成脂肪酸酯中的不饱和度增加时，氧化速度随之增加。如蓖麻油酸酯对氧化便很敏感，自动氧化后生成过氧化物、自身酯化、降解生成各种醛和酸，同时色和味也变

坏[74]。不饱和增塑剂最明显的作用就是在日光下，几小时或几天后便发生粘性渗出（即相容性的不稳定性）。

二元羧酸酯中，因结构不同，氧化稳定性也有很大的差异。癸二酸酯和己二酸酯中烷基侧链的位置，对是否容易氧化影响很大。在1,10-癸二醇二（2-乙基己酸）酯中的羰基与叔碳相邻，因此使它很不活泼。而癸二酸二（2-乙基己）酯中的羰基离叔碳的位置较远，因此比较活泼。所以叔碳原子离羰基的位置越远，影响得较小，氧化也较快。而两个叔碳相邻的越近，氧化的也越快。如戊二酸[110-94-1]和己二酸的酯，在100～125℃的氧化比壬二酸酯和癸二酸酯慢得多。因为在后两种酯中，酸部分的碳链较长，仲碳的位置不被羰基保护。苯环对苯二甲酸二烷基酯中醇的部分有很强的稳定作用，因此苯二甲酸酯在增塑剂工业中有很重要的位置。

有些增塑剂，在加工过程中，因被氧化而生成的过氧化物是无色无味的，所以直到它们开始分解和继续氧化以前，观察不到产品的损害，而当制品放置以后，特别是在热的仓库内贮存一般时间以后，便发生明显的氧化降解，生成的表面可能有褐色斑点，也可能因增塑剂的渗出而发粘。由于这种破坏作用在成型加工过程中就已经潜在，所以这种延迟作用叫潜在降解[75]。图10是潜在降解与增塑剂氧化的关系[76]。

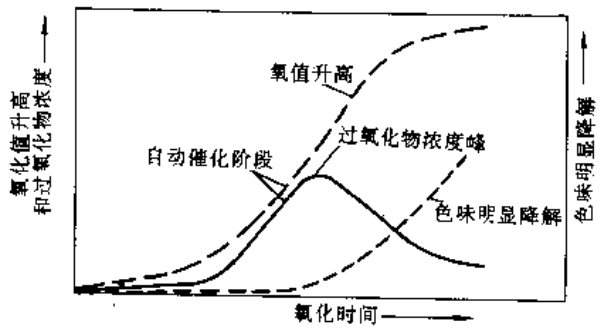


图10 潜在降解图

过氧化物浓度增大，同时变色，出现异味

因为增塑剂分子的许多氧化裂解产物为低分子量物质，而且是不相容的，它们能通过迁移或挥发，把降解作用扩散到同一包装中的相同但未氧化的PVC制品中去，使它们开始降解，这种降解的转移称为接触劣化或表面变质（enviromation或leprousation）[75]。采取适当的稳定作用和采用抗氧剂可排出这种现象。不过使用某些稳定剂，可能加剧这种氧化现象，因为一种树脂稳定剂可能是另一种增塑剂的氧化促进剂[76]。

4.1.4. 电性能

聚氯乙烯树脂有很好的电性能，但加入增塑剂，则使电绝缘性能下降。增塑PVC的电绝缘性能因增塑剂的种类和用量而有明显的差异。

极性低的耐寒增塑剂（如DOS），显著降低增塑PVC的体积电阻。相反，极性强的增塑剂（如磷酸酯）和分子内支链多的、塑化效率差的增塑剂（如DNP [86-76-4]、DTDP [119-06-2]、DIOP、DIDP [26761-40-0]）则有较好的电性能[74]（图11，图12）。

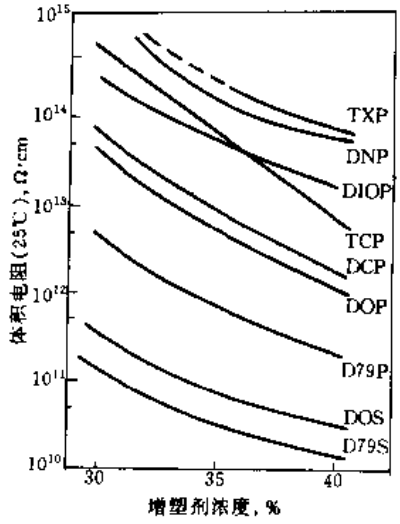


图11 增塑剂、浓度和增塑PVC体积电阻的关系

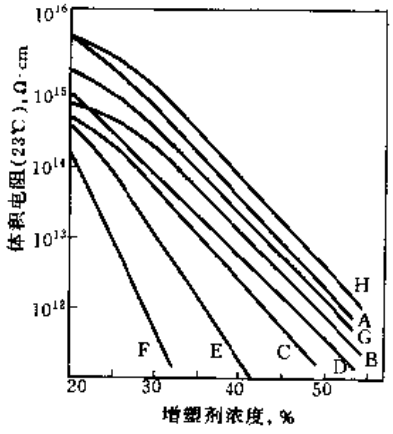


图12 增塑剂浓度和增塑PVC体积电阻关系

A—双季戊四醇酯；B—邻苯二甲酸二（C_7～C_9）酯；C—PPS；D—环氧大豆油；E—PPA；F—PPA（端基为醇基）；G—DIDP；H—DTDP

当需要配制高温下使用的电绝缘件（如配电盘和仪表板）时，须使用分子量高、耐高温、挥发度小、不易被氧化的增塑剂。

4.1.5. 光稳定性

增塑的PVC制品，一般要经受暴风雨、冰雹、风霜、严寒、酷暑、阳光照射的侵蚀。有时还要经受霉菌、海水、蛀虫或高空大气、强辐射线的侵袭以及荧光、α射线、γ射线、电子衍射等的破坏。

塑料和其他高分子材料，在使用和贮存过程中，随着时间的推移和遭受上述不同因素的侵蚀，将出现物理-力学性能的变化：聚合物开始裂解、材料发粘、变脆或变色、物理力学性质变坏等，这些现象统称为老化。而制品或材料暴露在日光下或强烈荧光下，由于吸收了光能，引发了自动氧化而导致制品的外观和物理性能变坏的过程，称为光氧化或光老化。增塑 PVC 老化时发生的各种变化，主要取决于所使用的增塑剂和稳定剂。因为增塑剂的分子结构既可促进氧化，也可抑制氧化，而且也影响吸收紫外线的速度和散失所吸收的能量。

测定老化的工作很困难。因为有时它们不是整个物体老化，而只局限于表面。

塑料材料在老化时所发生的变化很复杂，现在还没有一个破坏的标准和破坏时间进行评定，而且也常常难以预言。但现在已有许多方法能监测老化和预测使用寿命。其中最精确的方法就是根据人工老化。而在暴晒试验场对各种高分子材料进行的大气老化试验称为天候老化。佛罗里达州天候老化试验证明，增塑剂的结构和浓度不同，老化情况差别很大。通用的邻苯二甲酸酯中，分子量较高、完全是直链的酯如邻苯二甲酸正辛正癸酯 [57991-52-5]，老化性能显著不好[77]，因为它们与 PVC 的相容性有限。有高度侧链的 OXO-醇结构或带有醚官能团的（如 DIDP）比没有侧链（如 DNODP）或少侧链（如 DOP）的酯更容易出现斑点[78]。

有些特殊的增塑剂对增塑 PVC 的防老化有特殊的作用。因此可根据这种性质配制成不同场合使用的配方。

环氧增塑剂不仅可以防止制品加工时的着色，而且还能使制品得到良好的耐候性和热稳定性。当与金属稳定剂并用时，能长期发挥其热稳定性和光稳定性的协同效果。表 25 说明环氧增塑剂的协同效果。

少量的亚磷酸酯有很好的光稳定性，并且对热稳定性也有增效作用，所以它广泛的应用于 PVC 和许多其他树脂中。0.5 份的亚磷酸三苯酯 [102-84-1] 或其他的亚磷酸烷基酯和芳基。烷基酯能使增塑 PVC 的户外耐久性提高一倍以上[79]。磷酸 2-乙基已酯二苯酯 [1241-94-7] 能显著增进室外耐久性，而对带色膜或透明膜效果更好[76]。少量磷酸酯与苯二甲酸酯的协同效应如图 13 所示[80]。

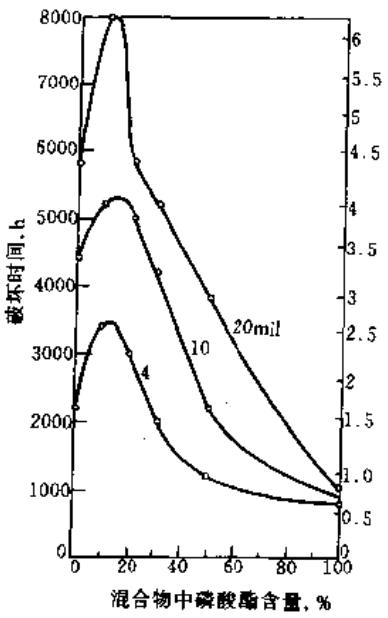


图 13　磷酸酯在 DOP 和磷酸 2-乙基已酯二苯酯增塑的透明 PVC 中对天候老化的协同作用

配方：PVC 100 份；环氧大豆油 3 份；磷酸 2-乙基已酯二苯酯 5～50 份；亚磷酸锌 0.25 份；紫外线吸收剂 0.1 份；硬脂酸 0.5 份

$1mil=25.4\times10^{-6}m=10^{-3}in$

某些芳香酸的芳基酯对增塑的 PVC 能长期耐老化，是最有前途的光稳定剂，因为它们能变成 2-羟基二苯甲酮 [117-99-7] 紫外线吸收剂[81～84]。芳香酸的芳基酯配合到涂料中时，可以防止线外线作防护涂料使用[85]。

表 25　含环氧增塑剂的 PVC 试片①暴露试验

增塑剂配比，份	6 个月后试片透光率(650μm)，%	6 个月后物理性能保持率，%			柔软温度，℃	
		拉伸强度	伸长率	100%定伸强度	暴露前	6 个月后
DOP 50	0	66.7	59.2	122.8	−15	−14
DOP 40+DOA 10	15.0	61.2	44.8	133.8	−23	−18
DOP 40+环氧大豆油 10	40.8	106.5	99.4	162.0	−15	−13
DOP 40+环氧油酸丁酯 10	13.0	96.7	86.5	158.9	−22	−16.5
DOP 40+环氧油酸辛酯 10 [106-84-3]	13.3	89.0	94.5	145.5	−21	−20
DOP 40+环氧油酸癸酯 10	17.6	87.3	101.2	136.5	−20	−16

① 配方为 PVC 100 份，增塑剂 50 份，稳定剂 2 份。

4.1.6. 耐久性

增塑剂的耐久性包括耐挥发性、耐抽出性和耐迁移性。影响耐久性的因素有物理、化学和生物3方面。增塑剂的光氧化，树脂因日光的作用脱去HCl，增塑PVC制品中的增塑剂被霉菌代谢，增塑剂由增塑的PVC向相邻的油漆中迁移，向被包装的食品中迁移，所有这些都缩短了制品的使用寿命，影响了它们的使用价值。

(1) 挥发性 增塑PVC制品在加工过程中或使用时，增塑剂会从增塑PVC制品表面挥发到空气中，而且温度越高，挥发损失也越大。增塑剂在塑料制品加工时的挥发损失，会污染操作环境。在制品使用条件下的损失，会缩短制品的使用寿命。增塑剂的挥发损失与其蒸气压有关，分子量小的挥发性大。邻苯二甲酸二丁酯由于分子量较小，蒸气压和挥发度较高，所以持久性不好。而分子内具有较大基团的增塑剂，挥发性则较小(表26)。邻苯二甲酸酯类中的DTDP、DOP、DIDP，聚合型增塑剂，偏苯三酸酯，季戊四醇酯，环氧大豆油等，都是挥发性较低的增塑剂，直链醇酯的挥发性较相应的支链醇酯的挥发性低。环状脂肪醇或酚的酯较相应的直链醇酯挥发性低。因此高分子量的苯二甲酸酯和聚酯等常被用作汽车内部的装饰品、仪表盘、座垫和防震条中[86,87]。

(2) 耐抽出 增塑剂不能永久地保留在增塑制品中，它可以部分地被石油、肥皂水、水、煤油或环己烷等溶剂抽出[88]。不同增塑剂对抗外部试剂抽出的差别很大(图14[89]和表26[90,91])。增塑PVC制品中的增塑剂被抽出后，制品的性质便发生了变化。

例如，PVC地板砖遇水后，地板砖会发生翘曲。软质PVC吸水能引起发红或变白。增塑剂被水抽出后，能引起收缩或变硬。汗、皮脂腺也能抽出增塑剂。家具罩、电话线等经常被人们的手臂接触，因此增塑剂就要被皮脂腺分泌出来的盐-水液体混合物抽出。血液也能抽出增塑剂，而且DOP被血液抽出的速度比聚酯增塑剂的大，比水也大(如5℃时被血液抽出的速度比在纯水中50℃

表26 增塑剂在PVC中的性能

增塑剂	CAS登录号	67份(40%)增塑剂在PVC中的性能①				
		增塑剂的挥发损失，%	低温柔曲性 T_f，℃	水抽出损失 %	煤油抽出损失 %	邵氏硬度A
己二酸衍生物						
己二酸二异丁酯	[141-04-8]	63	−55	3.34	35	60
己二酸二(2-乙基己)酯(DOA)		13.9	−66	0.10	>70	65
己二酸正辛-正癸酯(DNODA)	[110-29-2]	8.1	−66	0.08	72	68
己二酸异辛异癸酯	[31474-57-4]	12.7	−65	0.08	82	75
己二酸二异癸酯(DIDA)		3.4	−63	0.07	>70	74
己二酸二(丁氧基乙)酯	[141-18-4]	27.3	−67	1.30	32	71
己二酸二(甲基环己)酯	[41544-41-6，41562-47-4，41544-42-7]	15.8	−27.0	0.07	4.5	64
己二酸双(2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇-1-异丁酸)酯		3.8②	−11②	6.95②	10.7②	87②
壬二酸衍生物						
壬二酸二(2-乙基丁)酯	[109-31-9]	25.8	−65	0.05		72
壬二酸二(2-乙基己)酯	[103-24-2]	5.7	−67.2	0.06	73	70
壬二酸二正己酯	[110-33-8]	11.0	−71.9	0.08	74	64
苯甲酸衍生物						
乙二醇二苯甲酸酯		11.5	−21.9	0.06	5.0	75
二乙二醇二苯甲酸酯	[120-55-8]	5.5	−17.3	0.28	3.9	72
三乙二醇二苯甲酸酯		1.2	−25.6	0.03	5.5	80
聚乙二醇(200)二苯甲酸酯		−23.8	−12.9	0.04	8.6	80
聚乙二醇(600)二苯甲酸酯			立刻渗出			
二丙二醇二苯甲酸酯	[27138-31-4]	9.4	−12	0.45	2.7	71
2,2,4-三甲基-1,3戊二醇异丁酸苯甲酸酯	[35164-39-7]	24.8	−23.6	0.48	4.0	71
联苯衍生物						
氯代联苯(21% Cl)		41④	−31④	0.17④	24④	73④
氯代联苯(48% Cl)		18.9	4.3	0.26	5.8	94

续表

增　塑　剂	CAS 登录号	67 份(40%)增塑剂在 PVC 中的性能①				
		增塑剂的挥发损失,%	低温柔曲性 T_f,℃	水抽出损失 %	煤油抽出损失 %	邵氏硬度 A
氯代联苯(54% Cl)		28.7④	−22.2④	0.14④	12.8④	86④
		9.1	18.4	0.08	2.6	100
		18.4④	−18.3④	0.04④	12.2④	87④
柠檬酸衍生物						
柠檬酸三正丁酯		16.5	−38.8	0.43	8	66
乙酰柠檬酸三正丁酯		17.8	−36	0.09		73
环氧衍生物						
环氧妥尔油酸 2-乙基己酯		1.5	−58	0.13	81	64
环氧大豆油		0.4	−27	0.03	2.6	72
乙二醇衍生物						
二乙二醇二辛酸酯		12.6	−61	0.04		76
三乙二醇二辛酸酯		7～10	−64	1.1	40～70	62～74
三乙二醇二(2-乙基丁酸)酯		36.9	−61.0	1.22	25.5	65
三乙二醇二(2-乙基己酸)酯		7.5	−57.3	1.35	44.8	71
聚乙二醇二(2-乙基己酸)酯		14.9	−54.9	2.13	26.5	74
三乙二醇植物油脂肪酸酯		7.2	−65	0.07	55	75
甘醇酸酯类						
甲基邻苯二甲酰基甘醇酸乙酯	[85-71-2]	30.2	−18.8		4.6	766
乙基邻苯二甲酰基甘醇酸乙酯	[7487-65-2]	32	−23		4.7	73
丁基邻苯二甲酰基甘醇酸丁酯	[85-70-1]	12.0	−35	0.12	3.8	68
石油衍生物						
氢化三联苯		27.6④	−30.4④	0.35④	57④	73④
多烷基萘	[3905-64-4]	22.9④	−27.7④	0.46④	71④	73④
芳香烃(分子量 220)		33.6④	−24.6④	0.46④	10④	66④
异丁酸衍生物						
2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇二异丁酸酯	[6846-50-0]	23.7	−33.1	2.83	5.2	76
间苯二甲酸酯衍生物						
间苯二甲酸二(2-乙基己)酯	[137-89-3]	6.5	−41.7		6.6	74
油酸衍生物						
油酸四氢呋喃酯	[5420-17-7]	6.5	−68	0.18		74
石蜡衍生物						
氯化石蜡(42% Cl)		2.8④	−28.8④	0.03	22④	82④
氯化石蜡(52% Cl)		6.1	−14.2	0.01	1.7	79
季戊四醇衍生物						
脂肪酸季戊四醇酯		1.8	−33.7	0.10	28	74
磷酸衍生物						
磷酸三丁酯	[126-73-8]	58	−56	2.0		71
磷酸三(2-乙基己)酯		11.0	−70.0	0.21	74	75
磷酸三(丁氧基乙)酯	[78-51-3]	7.3④	−38.8④			77④
磷酸甲苯酯二苯酯		3.6	−15	0.04	2.1	76
磷酸三甲酚酯(TCP)		1.0	−10	0.03	2.4	79
磷酸三(二甲苯)酯	[1330-78-5]	1.13	−10	0.02		74
磷酸 2-乙基己酯二苯酯	[1241-94-7]	7.4	−39	0.06	7.3	65
磷酸癸酯二苯酯	[29761-21-5]					
邻苯二甲酸衍生物						
邻苯二甲酸二丁酯	[84-74-2]	44.0	−41.0	0.25	8.3	62

续表

增塑剂	CAS登录号	67份(40%)增塑剂在PVC中的性能①				
		增塑剂的挥发损失,%	低温柔曲性 T_f,℃	水抽出损失 %	煤油抽出损失 %	邵氏硬度A
邻苯二甲酸二己酯		14.8	−39.8	0.01	6.9	67
邻苯二甲酸丁辛酯	[85-69-8, 84-78-6]	9.5	−41	0.04	27	68
邻苯二甲酸丁酯异癸酯		11.5	−40	0.08	45	69
邻苯二甲酸二正辛酯	[117-84-0]	2.2	−48.2	0.01	51.5	70
邻苯二甲酸二异辛酯	[27554-26-3]	4.3	−37	0.03	28	71
邻苯二甲酸二仲辛酯	[131-15-7]	4.6	−14	0.04	19	73
邻苯二甲酸二(7,9,11碳直链醇)酯		1.9	−47.6	0.04	70.6	71
邻苯二甲酸二(2-乙基己)酯(DOP)		4.5	−39	0.01	44.3	70
邻苯二甲酸正辛正癸酯(DNODP)	[57991-52-5]	1.6	−48.4	0.03	75.7	69
邻苯二甲酸异辛异癸酯(DIODP)	[42343-35-1]	3.5	−36	0.03	63	73
邻苯二甲酸二异癸酯(DIDP)	[26761-40-0]	1.8	−37	0.02	74	71
邻苯二甲酸双(十三烷)酯(DTDP)	[119-06-2]	0.8	−37.4	0.07	88	83
邻苯二甲酸2-乙基己酯异癸酯		3.0	−35	0.04	63.2	78
邻苯二甲酸丁酯环己酯	[84-64-0]	18.8	−17.1	0.09	2.9	64
邻苯二甲酸丁酯苄酯	[85-68-7]	7.7	−24	0.09	3.5	62
邻苯二甲酸二环己酯	[84-61-7]	3.3	+16.7	0.03	0.3	99
邻苯二甲酸辛酯苄酯	[1248-43-7]	2.6	−21.8	0.05	2.0	67
邻苯二甲酸异癸酯苄酯		1.3	−23.8	0.00	2.1	67
聚酯类						
己二酸聚酯(M_w 6000)		1.6 (6d)	−9.6	5.1③ (4d)		85
己二酸聚酯(M_w 2200)		3.1 (6d)	−19.4	13.1④ (4d)		74
壬二酸聚酯(M_w 1500)		3.2 (6d)	−18.7	4.7 (4d)		78
癸二酸聚酯②(M_w 8000)		2.5② (6d)	−5.2②	0.4② (4d)	0.5② (4d)	90②
蓖麻油酸衍生物						
蓖麻油酸甲酯	[7705-99-9]	12.1	−54	0.45		73
乙酰蓖麻油酸丁酯	[140-04-5]	5.4	−52	0.55	80	79
癸二酸衍生物						
癸二酸二(2-乙基己)酯	[122-62-3]	4.2	−69.1	0.015	70	73
硬脂酸衍生物						
乙酰硬脂酸丁酯		5.4	−52.0	0.55	80	79
五氯硬脂酸甲酯		1.83	−14.8	0.01		83
磺酸衍生物						
N-乙基邻,对甲苯磺酸胺	[1077-56-1, 80-39-7]	33.2	−14.4	0.14	5.8	86
偏苯三酸酯						
偏苯三酸三(2-乙基己)酯	[3319-31-1]	0.5	−32.7		75	72
偏苯三酸正辛正癸酯		0.8	−45.6	0.05	85	82
偏苯三酸三异癸酯	[36631-30-8]	0.7	−37.4	0.02	87	87

① 挥发度用活性炭测定,87℃,24h;低温柔曲性按Clash-Berg法测定;水抽出50℃,24h;煤油抽出23℃,24h。

② 增塑剂浓度为50份。

③ 用1%象牙皂水溶液代替纯水做试验。

④ 33.5份+33.5份DOP。

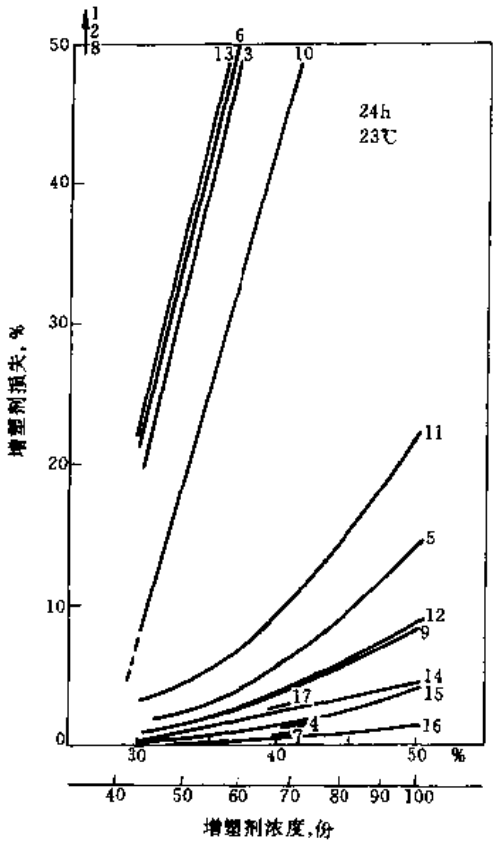


图 14　增塑 PVC 的煤油抽出与增塑剂的种类和浓度的关系

1—DNODA；2—DIDA；3—DOA；4—低、中分子量聚酯；5—磷酸异癸酯二苯酯[29761-21-5]；6—邻苯二甲酸庚壬十一酯；7—中等分子量聚酯；8—邻苯二甲酸二(十一烷)酯[3048-20-2]；9—BBP；10—DOP；11—DBP；12—邻苯二甲酸较高级的烷基酯；13—偏苯三酸三-庚壬酯[68515-60-6]；14—TCP；15—磷酸三芳基酯；16—邻苯二甲酸苄基酯；17—低分子量聚酯

时被抽出的速度快 2 倍)。因此，为了保证安全，现在已有国家规定，血浆袋内的血液在血库内贮存的时间不得超过 20 天。

(3) 耐迁移　当软质 PVC 与其他聚合物（橡胶、聚苯乙烯 [9003-53-6]、漆膜等）接触放置时，增塑剂就要由 PVC 中移向另一种聚合物，因而引起与之接触的材料变软、发粘。若迁移到 ABS 树脂 [9003-56-9] 或聚苯乙烯中时，这些物质便失去光泽。迁移能减少橡胶或聚乙烯 [9002-88-4] 绝缘体的介电常数或增加介电损耗。增塑剂往硬质聚合物中迁移会使它们变脆，引起应力断裂。因此电冰箱中聚苯乙烯门衬垫如用软 PVC 垫圈便会发生断裂。增塑剂的迁移也能使某些硬质聚合物发生龟裂。增塑剂向胶粘剂中迁移，会破坏胶粘剂的结合能力。DOP 很容易由地板砖内往沥青中迁移，使漆的胶粘力减弱，因而地板砖会翘曲。增塑剂往橡胶中迁移，会使之溶胀。食品在加工或贮存时，若与增塑 PVC 接触，食品是固体的，增塑剂能迁入该食品内，若该食品是液体的、增塑剂能被该食品抽出，使该食品产生不好的气味和臭味而变质，同时迁入食品中的物质还会损害人体的健康。因此 FDA 法规规定，凡与食品接触的增塑 PVC 制品，应使用符合卫生要求的增塑剂。

各种增塑剂迁移到未增塑 PVC 中的速度不同。直链的和侧链少的增塑剂迁移的快。图 15 是各种增塑剂迁移到未增塑 PVC 中随时间变化的关系。

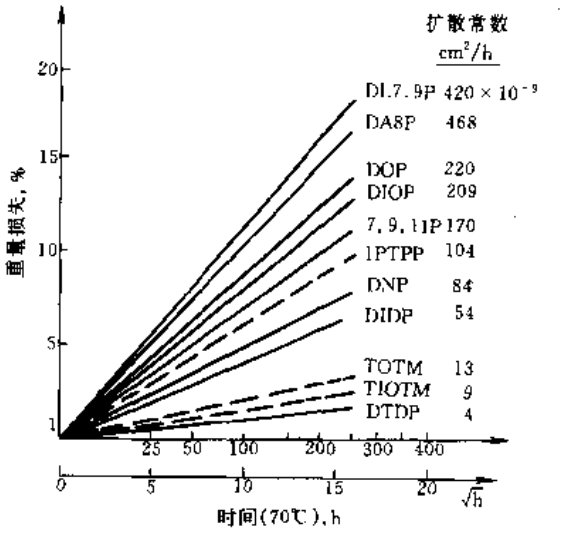


图 15　各种增塑剂迁移到未增塑 PVC 中随时间变化的关系

DL7，9P 为接近直链的邻苯二甲酸庚壬酯；
DA8P，DOP 为全部直链的邻苯二甲酸二辛酯；
DNP 为高度侧链的邻苯二甲酸二壬酯；
DIDP 为高度侧链的邻苯二甲酸二异癸酯；
TOTM 为偏苯三酸三 (2-乙基己) 酯；
TIOTM [27251-75-8] 为高度侧链的偏苯三酸三异辛酯；
DTDP[92]为高度侧链的邻苯二甲酸二 (十三烷) 酯；
7，9，11P 为邻苯二甲酸 7，9，11 醇酯；
D10P 为邻苯二甲酸二异辛酯

各种增塑剂在相同条件下迁移损失不同。直链的和效率高的迁移得就快。其损失速度与起始浓度呈直线关系。分子支链越多，或体积越大，则迁移得较少。

增塑的 PVC 与外界物质接触时，外界的一些物质也会迁入到增塑 PVC 组成中，而使外观和气味发生变化，甚至促进增塑 PVC 的热分解和光降解。例如，增塑的 PVC 与皮革联合使用时，皮革中的单宁会迁移到 PVC 中而引起变色。吸烟时的烟雾会使 PVC 壁纸变黄，乙烯基地板会被从街道上行走带来的沥青、皮革中的单宁 [1401-55-4] 污染，甚至灰尘、汽车轮胎的橡胶粉尘、颜料也能使地板表层变色。气味也可迁移到软 PVC 中而滞留不去。湿度高时，常常使增塑 PVC 溶胀，进一步降低树脂与增塑剂间的吸引力，提高增塑剂的活动性，从而更易被污染。上述污染程度通常是随增塑剂浓度增加而加

剧。一般是增塑剂的效率越高，PVC组成也越容易被污染[93]（图16）。

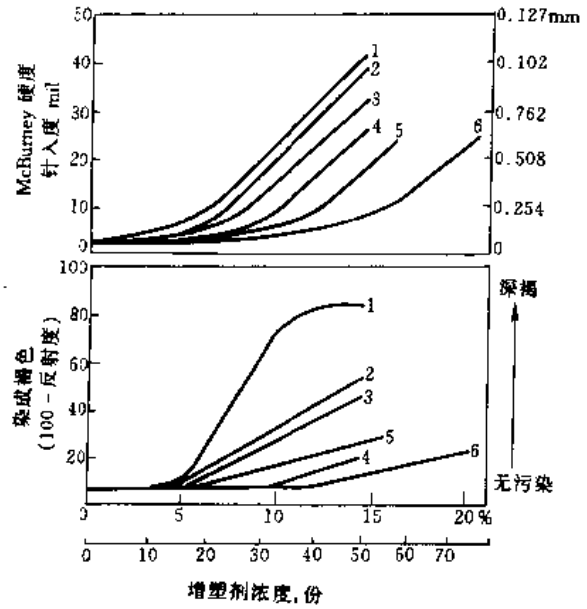


图16 增塑剂种类和浓度对填料的乙烯基地板硬度和污染的影响

1—DOP；2—BBP；3—邻苯二甲酸甲氧基乙氧基苄酯；4—邻苯二甲酸四氢呋喃酯；5—双(邻苯二甲酸苄酯)三乙二醇酯；6—双(邻苯二甲酸苄酯)1,3-丁二醇酯

由图16可见，DOP的效率最好，但被污染得最严重，双(邻苯二甲酸苄酯)1,3-丁二醇酯的效率最小，但被污染也少。但当增塑剂与PVC的溶解度参数非常接近时，则污染较轻[94]。

现在还没有一种可抗御各种污染剂污染的增塑剂。邻苯二甲酸丁酯苄酯目前被认为是一种标准的耐污染增塑剂。2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇异丁酸苯甲酸酯[22527-63-5][95,96]和含有四氢吡喃结构的各种苯二甲酸酯[97]也能产生很好的效果。

4.1.7. 难燃性

聚氯乙烯树脂本身因含氯量高达56.8%，所以不能燃烧。但当加入通用增塑剂使其产生柔软持久性时，由于该增塑剂具有可燃性，使增塑的PVC也容易燃烧。增塑PVC的可燃性主要取决于所用增塑剂的种类和数量。用邻苯二甲酸酯、己二酸酯和聚酯增塑剂增塑的PVC膜可以燃烧。而磷酸酯，尤其是磷酸三甲酚酯、磷酸二苯一甲苯酯、磷酸2-乙基己酯二苯酯则常用于PVC以起阻燃作用[98]（表27）。

磷酸酯能用于透明薄膜的生产。而作为火焰抑制剂的氧化锑［1314-60-9］只能用于半透明乃至不透明的膜[99]。

表27 用不同增塑剂增塑的PVC试片的燃烧性

增塑剂	延烧时间 s	增塑剂	延烧时间 s
邻苯二甲酸二辛酯	100	磷酸甲苯酯-二苯酯［26444-49-5］	0
邻苯二甲酸丁酯苄酯	45	磷酸二苯一辛酯［1241-94-7］	38
磷酸三甲酚酯	0	己二酸二辛酯	100

磷酸酯的阻燃作用是因为液态磷酸酯类化合物高温氧化时，首先变成磷酸，然后变为偏磷酸，最后变为稳定的多聚磷酸。磷酸是很强的脱水剂，能使含氧的聚合物形成磷质焦炭，阻止与氧的接触和热的扩散，达到阻燃的目的。聚偏磷酸燃烧时，生成玻璃状焦炭层，能在很高的温度下保持稳定的绝缘保护层[100]。

磷酸三甲酚酯所用的原料甲酚中［1319-77-3］因含有有毒的邻甲酚［95-48-7］，所以该产品近来已有逐渐被取代的趋势。

磷酸三（异丙苯）酯（TPPP）是近年来新开发的品种，无嗅、低毒，其增塑性能和难燃性能均优于TCP。

磷酸二苯一异癸酯(IDDP)[29761-78-5]燃烧时发烟性较低，特别适用于需要低烟和难燃的场合。

磷酸三(β-氯乙)酯(ICEP)[115-96-8]的分子中同时含有P(10.8%)和Cl(37%)，由于它们的协同作用，所以阻燃效果较好，是一种优良的阻燃剂。但挥发度较高，持久性较差，需与其他增塑剂协调使用。

氯代多膦酸酯(phosgard C-22-R)[4351-70-6]含P 15%，含Cl 27%，阻燃性能很好，有反应型阻燃剂的永久性。

氯化石蜡的持久性好，挥发度低，耐抽出和耐化学药品性能都很好，当用于PVC配方时，既可降低成本，也能产生高效的阻燃作用。如用含氯量为60%～70%的氯化石蜡代替50%的DOP时，即能产生自熄性。

4.1.8. 耐腐蚀

硬质PVC有极好的耐腐蚀性能，用低浓度的TCP和氯代二联苯增塑的PVC制成的防护涂料，可经受海水、大气、化学烟雾20年不受侵蚀，漆膜不会降解，同时漆膜也不腐蚀钢材和混凝土基质[101]。

防护涂料的低渗水性，使其具有良好的耐腐蚀性能。但涂料中的增塑剂含量增加时，渗水性也随之增加。不同的增塑剂渗水量差别很大。而当增塑剂的浓度相同时，增塑剂的效率越高，透水性也越高。邻苯二甲酸二辛酯和磷酸三甲酚酯因为分子中具有较大的芳香结构，所以比脂肪族有较低的渗水性[102]（表28）。因此用不同增塑剂增塑的PVC膜在经受各种不同腐蚀介质（水，各种酸、碱、

表 28　增塑剂的种类和浓度对增塑 PVC 膜渗水性的影响

增塑剂	效率 %(摩尔)	增塑 PVC 膜的渗水率，kg/(cm·h·Pa) 增塑剂，%(摩尔)(相当于 DOP 份)					
		0(0)①	4(26)	6(40)	8(54)	10(69)	12(86)
磷酸三甲酚酯	9.4	3.75	4.13	4.88	6.90	13.05	22.20
邻苯二甲酸二乙酯	10.6	3.75	4.35	6.45	8.85	15.00	25.35
邻苯二甲酸二丁酯	9.8	3.75	4.5	7.05	9.98	18.46	30.15
邻苯二甲酸二辛酯	11.9	3.75	4.8	8.70	14.85	22.88	37.28
己二酸二丁酯	12.4	3.75	7.2	12.90	20.03	30.60	44.18
己二酸二辛酯	13.1	3.75	10.88	22.50	34.65	51.08	82.13
癸二酸二丁酯	13.8	3.75	8.18	15.98	24.75	37.50	64.80
癸二酸二辛酯	15.1	3.75	12.3	24.00	39.90	60.23	90.38

① 括号中的数字为将增塑剂的浓度换算成 DOP 的份数。

盐，$FeCl_3$）作用后，邻苯二甲酸酯受腐蚀最少，其次为磷酸酯、己二酸酯和聚合型增塑剂。另外，温度升高，增大了增塑 PVC 的自由体积，因而加快了渗水性[102]（表 29）。

表 29　温度对 DOP 增塑的 PVC 膜渗水性的影响

DOP 浓度 份	渗透系数 P，kg/(cm·h·Pa) 20℃	30℃	50℃	活化能 kJ/mol
0	3.75	4.13	42.75	6.03
25	7.50	8.48	9.60	9.21
50	14.78	21.00	30.53	26.80
75	26.63	36.75	55.65	31.82
100	39.75	54.75	86.25	29.30

各种气体的渗入也与增塑剂浓度有关。CO_2 比空气中的氧更容易渗入。如在 22.8℃、5%相对湿度时，对苯二甲酸酯的渗氧率为 130，酒石酸酯为 300，己二酸酯为 800，利用这种原理，选择适当的增塑剂，可以改进食品包装，使鲜肉的红色保持 2～3 周。

4.1.9.　耐寒性

一般，具有低粘度和低粘度系数的增塑剂，其玻璃化温度 T_g 也低。这类增塑剂能够降低聚合物的 T_g。通常把这类增塑剂叫耐寒增塑剂。

目前，可作为耐寒增塑剂使用的有脂肪族二元酸酯、直链醇的邻苯二甲酸酯、二元醇的脂肪酸酯、环氧脂肪酸单酯和脂肪族磷酸酯五大类（表 26）。由表 26 可见，具有线型分子结构的耐寒性好。当增塑剂分子中含有环状结构时，耐寒性显著降低。脂肪族二元酸酯、脂肪族一元酸酯（油酸丁酯 [124-77-8]）和环氧脂肪族一元酸酯具有线型分子，耐寒性好。而含有苯环的邻苯二甲酸丁酯苄酯（BBP）、邻苯二甲酸二环己酯（DCHP）和磷酸三芳基酯（如 TCP、TXP、TPP）等耐寒性最差。

在同一类增塑剂中，具有直链烷基的耐寒性好。随着烷基支链度的增加，耐寒性也相应变坏。一般，烷基链越长，耐寒性也越好。

4.1.10.　耐化学品性

聚氯乙烯的耐化学品性很好。但增塑的聚氯乙烯则容易被许多化学品侵蚀。制品中增塑剂浓度增加，能明显降低 PVC 制品的耐化学品性。表 30 是增塑 PVC 中不同增塑剂的耐化学品性的比较[103]。

由表 30 可见，在保持某种硬度的条件下，增塑剂的改变只产生微小的差别。但环氧妥尔油烷基酯对浓 H_2SO_4 和浓 HNO_3 则非常敏感。

表 30　不同增塑剂的耐化学品性①

增塑剂	浓度 份	重量变化，% 10% NH_4OH	10% NaOH	30% H_2SO_4 (6.7mol/L)	10% HNO_3 (1.6mol/L)	10% HCl (3mol/L)	5% HAc	3% H_2O_2
邻苯二甲酸二(2-乙基己)酯	48	+0.7	0	0	+0.3	+1.1	+1.5	+0.1
邻苯二甲酸丁酯 2-乙基己酯	45	+0.6	0	+0.1	+0.3	+0.1	+1.3	+0.1
邻苯二甲酸 2-乙基己酯异癸酯	49	+0.6	0	0	+0.3	+0.4	+1.6	+0.1
邻苯二甲酸二异癸酯	55	+0.6	0	+0.1	+0.4	+0.1	+1.8	+0.1
环氧大豆油	60	+1.7	−1.3	−0.1	+0.5	0	+2.7	+0.4
环氧妥尔油酸辛酯	50	+1.0	−0.2	−10.9	−11.7	+0.1	+2.8	+0.1

续表

增塑剂	浓度份	重量变化,%						
		10% NH_4OH	10% NaOH	30% H_2SO_4 (6.7mol/L)	10% HNO_3 (1.6mol/L)	10% HCl (3mol/L)	5% HAc	3% H_2O_2
己二酸二(2-乙基己)酯	40	+0.8	−0.1	+0.1	+0.9	+0.1	+2.5	+0.2
己二酸二异癸酯	52	+0.6	−0.1	0	+1.4	+0.1	+2.2	+0.2
磷酸三(2-乙基己)酯	47	+0.8	+0.1	+0.2	+3.4	+0.2	+3.6	+0.3
间苯二甲酸二(2-乙基己)酯	51	+0.5	−0.1	0	+2.1	+0.1	+1.8	+0.1
二丙二醇二苯甲酸酯[27138-31-4]	49	+0.6	−0.1	−0.1	0	+1.1	+0.6	0
聚乙二醇二(2-乙基己)酯[18268-70-7]	48	+1.4	−1.2	−0.8	−0.2	−1.1	+1.8	−0.9

① 重量百分数变化是在23℃经7天的试验结果，试验方法按ASTM D-543-527；配方：PVC 100份，增塑剂如表所示。邵氏硬度A为80。

4.2. 生物学性质

4.2.1. 霉菌和细菌侵蚀

纯树脂一般都耐霉菌侵蚀，因为它们不能作霉菌的滋长碳源。而商品塑料因是由多种成分如增塑剂、稳定剂、颜料、润滑剂、抗氧剂等多种添加剂构成，它们提供了霉菌和细菌的营养源，因此，提高了塑料对霉菌和细菌的敏感性。此外，由于静电作用吸附于塑料制品表面的某些杂质、食品包装中残存的食物碎屑都会成为滋生霉菌的营养源。

塑料制品如人造革、薄膜、电线电缆、鞋靴、输水管等对微生物的破坏要敏感得多。这些制品被微生物破坏以后，要变软、变硬、皱缩、变脆、发粘、渗出、变色、拉伸强度下降、伸长率降低和电绝缘性能下降等，缩短了使用寿命，给环境卫生造成危害。

在塑料配方的所有成分中，增塑剂对微生物的敏感性最高。但因为不同的有机物质对霉菌提供的碳源成分不同，因此各种增塑剂耐微生物的程度也不一样。表31是各种增塑剂被霉菌侵蚀的情况[104,105]。

试验证明，邻苯二甲酸酯和磷酸酯大多是抑霉剂——对霉菌无害，但也不支持霉菌生长。脂肪族二元酸酯，及其聚酯，环氧油、环氧妥尔油酸酯，一般都是霉菌食物——可使霉菌生长。多元醇衍生物和其他特殊增塑剂也是霉菌食物。但某一类增塑剂中，醇结构改变时，能明显改变抗霉菌的侵蚀。例如，正醇的酯比侧链醇的酯更容易受侵蚀，因此，己二酸正辛正癸酯是最易受霉菌侵蚀的己二酸酯。而己二酸二异癸酯则最耐霉菌侵蚀，因此它被列入抑霉剂而不当作霉菌食物。

通常，碳原子数等于或大于12的脂肪族饱和二元酸酯能被霉菌利用，二元酸中被霉菌侵蚀最少的是草酸和己二酸。

甘油、季戊四醇和山梨醇[50-70-4]的衍生物，使霉菌呈中度到高度的繁殖，乙二醇衍生物特别耐霉菌。短链的二元酸不能给霉菌繁殖提供碳源。增加酯中的碳原子含量，即增加了霉菌的碳源。二元醇中两个羟基在相邻的碳上或在碳链两端时，有利于霉菌的利用。在分子链中引入醚键的多元醇，要比没有醚键的二元醇显著减少霉菌的繁殖。

恰当地选择增塑剂以及必要时在配方中加入防霉剂，可以控制霉菌的侵蚀[106~110]。内增塑树脂对霉菌的敏感性小于外增塑树脂[111]。

细菌的侵蚀类似霉菌的侵蚀，但因有些细菌在厌氧环境中、土壤深处、或去氧的水中也能生存，所以它们的地理分布更广。它们侵蚀增塑PVC后，除明显的使之收缩、变硬和变色外，也可使埋入地下的PVC绝缘材料丧失电绝缘性能。PVC管材或PVC罐体的内衬中，几小时内，能培养大量细菌粘滞物而堵塞水流，造成设备的机械故障。选择适当的增塑剂或加入防霉剂可以把这种作用减少到最低限度。如用DOS增塑的PVC薄膜，28℃时受绿浓杆菌侵蚀14天，重量损失23%，收缩率13%，而用邻苯二甲酸酯和TCP增塑的PVC薄膜，在相同条件下，耐侵蚀性很强，重量损失极少，收缩率可以略而不计[112]。

4.2.2. 昆虫、白蚁和啮齿动物的侵蚀

昆虫、白蚁和啮齿动物很少侵蚀硬质聚氯乙烯，除非这些物质挡住了它们的生活来源。

增塑提高了被侵蚀的可能性，特别容易被白蚁和啮齿动物的侵蚀。随着增塑剂用量的增加，被侵蚀性也增加。用TCP作增塑剂时，被侵蚀的程度则有所减轻[113]。有人[104,114]曾对PVC食品薄膜的防啮齿动物的侵蚀进行过试验：当采用PVC 66%，DOP 33%，硬脂酸1%制成的0.099mm厚的膜时，12天可被鼠咬透，若在配方中加入三硝基苯[99-35-0] 0.0025mg/cm² 时，同样的膜，210天才被轻微破坏。磷酸2,2-二氯代乙烯基二甲酯作增塑剂制成的PVC膜，也能经几周不被昆虫侵蚀[115]。同

表 31　增塑剂及其相应的有机化合物被霉菌用作碳源的情况

化　合　物	菌落平均滋长直径 mm	化　合　物	菌落平均滋长直径 mm
己二酸(pH=2.5)	0.9	邻苯二甲酸二丁酯	0.4
己二酸+碱	2.1	邻苯二甲酸二辛酯	0.1
己二酸二乙酯	0	邻苯二甲酸二异辛酯	0
己二酸二(1-甲基乙)酯[109-44-4]	0.8	邻苯二甲酸二壬酯	0
己二酸正丁酯[7529-33-1]	2.6	邻苯二甲酸二癸酯	0
己二酸正戊酯	3.2	邻苯二甲酸正辛正癸酯	0.4
己二酸二(1-甲基丁)酯	3.6	邻苯二甲酸异辛/正辛正癸酯	0.3
己二酸二(3-甲基丁)酯[6624-70-0]	3.1	庚二酸(pH=3.2)[111-16-0]	0.9
己二酸正己酯[17961-14-7]	2.8	庚二酸正己酯	0.1
己二酸二(2,2-二甲基戊)酯[40736-03-6]	2.5	蓖麻油酸甲酯[141-24-2]	6.0
己二酸二(2-乙基丁)酯	2.3	乙酰蓖麻油酸甲酯	6.4
己二酸二(1,3-二甲基丁)酯	2.1	癸二酸(pH=4.0)[111-20-6]	4.8
己二酸二仲辛酯	4.6	癸二酸+碱	4.6
己二酸二辛酯	1.0	癸二酸二甲酯[106-79-0]	1.0
己二酸二异辛酯	1.1	癸二酸二乙酯[110-40-7]	2.9
己二酸二壬酯[151-32-6]	0.4	癸二酸二丁酯	4.4
己二酸二癸酯	0.1	癸二酸二辛酯	1.7
己二酸正辛正癸酯	5.5	癸二酸二异辛酯	1.6
壬二酸(pH=3.3)[123-99-9]	0.5	癸二酸二苄酯	5.5
壬二酸+碱	6.3	癸二酸聚酯	6.8
壬二酸二乙酯	2.2	硬脂酸丁酯	6.2
壬二酸二(2-乙基丙)酯	3.4	硬脂酸丁氧基乙酯	2.2
柠檬酸(pH=3.5)[77-92-9]	0.2	油酸四氢糠酯	6.2
柠檬酸+碱	0.4	磷酸正丁酯	0
戊二酸(pH=2.8)[110-94-1]	1.8	磷酸三(丁氧基乙)酯[78-51-3]	0
戊二酸+碱	3.2	磷酸三辛酯	0
顺丁烯二酸(pH=1.6)[110-16-7]	0	磷酸烷基芳酯	0
顺丁烯二酸二乙酯	0	丁二酸(pH=2.4)[110-15-0]	3.7
顺丁烯二酸二辛酯[2915-53-9]	0.4	乙二醇[107-21-1]	2.9
三乙二醇二乙酸酯	4.3	1,3-丁二醇[107-88-0]	3.9
三乙二醇二(2-乙基己酸)酯	0.3	葡萄糖[50-99-7]	6.3
辛二醇[629-41-4]	0	丁基邻苯二甲酰基甘醇酸丁酯	0.3
聚乙二醇[25322-68-3]	0.4	邻、对甲苯磺酰胺[88-19-7,70-55-3]	0
甘油[56-8-5]	6.0	*N*-乙酰基邻、对甲苯磺酰胺[1888-33-1]	0.1

样也可在配方中加入除草剂，但当应用于与农产物接触的物质时，必须符合安全与卫生规定[116]。

4.2.3.　塑料被微生物降解的防止

在塑料生产中，在配料内加入少量杀菌剂，可以使塑料制品有耐霉菌侵蚀的作用。如加入 2% *N*-水杨酰苯胺[87-17-2]可以明显地防止霉菌生长。Preventol A_3[58392-35-1]，Preventol K_1[58392-36-2]、环烷酸铜[1338-02-9]、环烷酸季胺盐等杀菌剂加入磷酸三甲酚酯和乙酰蓖麻油酸甲酯增塑的氯乙烯-乙酸乙烯共聚物中，有防止霉菌的作用。Milbon(二甲基二硫代氨基甲酸锌)[137-30-4]是很好的杀菌剂，用它处理过的聚合物虽在热的房屋内悬挂 100 天，霉菌生长的也很少。但有时在配方中加入杀菌的方法也有缺点，例如，加入杀菌剂会给制品增加色泽、带来不好的味道和毒性。有时它们还会与塑料中的其他组分起反应，或制品在多次与水接触时被洗

掉而不能维持持久。

内增塑树脂因不使用增塑剂，不能给微生物提供营养源，所以一般不含增塑剂的热塑性树脂，有抵抗微生物的作用[117]。

5. 增塑剂在其他聚合物加工中的应用

聚合物的成型加工，包括塑料、橡胶的成型加工和合成纤维的纺丝成型及后加工。单纯的聚合物通常很少直接用来加工成制品，而是在聚合物中加入各种添加剂，增塑剂便是聚合物中最重要的添加剂之一。

一般情况，增塑剂加入到线型、支链型和轻度交链的聚合物中，其目的是为了降低聚合物常温下的刚性，增加聚合物室温下的断裂伸长率，提高聚合物的可塑性，改善高分子材料的加工性和某些使用性能。但增塑剂的正确选用，及其对最终产品性能的影响，则与聚合物的结构和性能有关。不同的聚合物及不同类型的高分子材料制品，对增塑剂的应用情况不同。

5.1. 增塑剂在热塑性塑料加工中的应用

热塑性树脂是线型高聚物。根据其化学结构，可以分为结晶型与非结晶型两大类。结晶型聚合物的增塑很困难，除非增塑剂与聚合物具有极为相似的结构，能使它们共结晶。如果结晶型树脂有相当大的无定形区，则增塑作用可在这些范围内有效地发生，而且极少量的增塑剂便能在无定形区产生显著的变化，继而整个树脂也发生了变化，玻璃化转变区也发生较大的位移。

非晶型聚合物，特别是有强极性基团的聚合物，分子间相互作用力强，必须增塑以改善其加工性能及制品的柔韧性。

增塑是在无定形区或结晶不规则区发生。完全非结晶的树脂，如普通的聚苯乙烯，可以容纳大量增塑剂。但如果它们没有韧性结构，加入增塑剂则迅速生成胶质，并且液体粘度随增塑剂含量增加而增加。高度结晶的树脂，如等规聚苯乙烯或尼龙，如果仍维持其结晶结构时，只容纳少量增塑剂。聚碳酸酯如果在骤冷时抑制了结晶度，则掺混增塑剂的量能够增多。在许多情况下，树脂一旦结晶，增塑剂便要渗出。高度结晶的树脂加入少量增塑剂便能在无定形区产生显著的变化，而这种变化又能在整个树脂内产生变化。

5.1.1. 纤维素衍生物

纤维素是天然高分子化合物。由于其大分子主链上具有很多强极性的羟基，相互形成氢键，分子间的作用力很强，是不可塑性材料。若将纤维素通过酯化或醚化反应，由于氢键被破坏，产品便有可塑性。

硝酸纤维素[9004-70-0]是极性高聚物，虽然有高熔点和高结晶度，但由于它们的熔点很容易降低，所以也能容纳大量的增塑剂[118]，纤维素的有机酯，如乙酸酯、丙酸酯、乙酸-丁酸酯和纤维素的有机醚如乙基纤维素[9004-57-3]，能与大量增塑剂相容。如DOP能以100份与乙酸纤维素[9004-35-7]和乙基纤维素相容；以50份与乙酸-丁酸纤维素[9004-35-7]相容；以20份与乙酸-丙酸纤维素[9004-39-1]相容，但却不能与乙酸纤维素相容。己二酸二(2-乙基己)酯以100份与乙基纤维素相容；以35份与硝酸纤维素相容；以25份与乙酸-丁酸纤维素[9004-36-8]相容，但却不能与乙酸纤维素和乙酸-丙酸纤维素[9004-39-1]相容[7,119](见表32)。

纤维素类广泛用于塑料、涂料、胶粘剂、薄膜、板材和纤维。增塑剂则用来降低加工温度、改进抗冲性，增强柔软性和抗撕裂以及改进光和热的稳定性。Gearhart等人[112]详细介绍了有关纤维素用增塑剂的情况。

(1) 硝酸纤维素　硝酸纤维素主要用来制造涂料和赛璐珞塑料。硝酸纤维素因是极性高聚物，熔融粘度较高，因此使用硝酸纤维素制造赛璐珞塑料时，必须加入足够量的增塑剂和溶剂，以降低其加工温度。常用樟脑作增塑剂，而某些酮类化合物则更为有效。DBP是一种广泛使用的增塑剂，但它们的挥发度太高。BBP则很耐久。它们两种都能用石脑油稀释而不会引起性质变化。

(2) 乙酸纤维素及其复合酸纤维素　乙酸纤维素除用作人造纤维外，加入增塑剂还可用来制造薄膜、片材、涂料、热塑性塑料等制品。乙酸纤维素常用溶剂型增塑剂，如邻苯二甲酸二甲酯、邻苯二甲酸二乙酯、磷酸三芳基酯、甲基邻苯二甲酰基甘醇酸乙酯。有时也用邻苯二甲酸二甲酯和邻苯二甲酸丁酯苄酯的混合物，此时可产生较小的挥发损失。增塑的乙酸纤维素，因有良好的抗冲性[120](图17)，所以尤适宜于在螺丝刀柄和凿子手柄中使用。

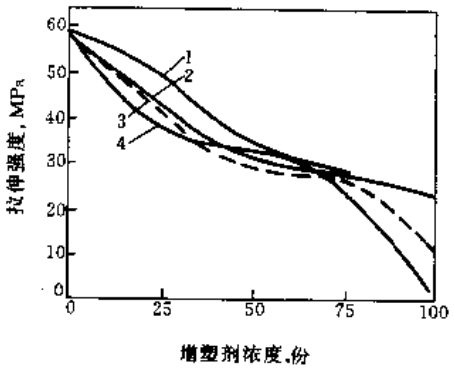


图17　乙酸纤维素薄膜的抗张强度随增塑剂含量的变化情况
1—邻苯二甲酸二乙酯；2—邻苯二甲酸二甲酯；
3—*N*-乙基邻、对甲苯磺酰胺；4—三乙酸甘油酯

乙酸-丙酸纤维素和乙酸-丁酸纤维素是在分子中引入较高级的脂肪酸基团的内增塑物质。但从中间体的性质来看，它们又呈外增塑的性质。由于它们的—CH_2—基团增长，所以也增加了在非极性溶剂中的溶解度。与乙酸

表 32 增塑剂与各种树脂的最大近似相容性，份

树脂	邻苯二甲酸酯					己二酸酯		磷酸酯					邻苯二甲酰甘醇酸酯		聚酯		环氧化合物	磺酰胺		其他	
	二甲酯	二丁酯	二(2-乙基己)酯	二(十三)酯	二环己酯	二(2-乙基己)酯	二异癸酯	三苯酯	三甲酚酯	2-乙基己酯二苯酯	三(2-乙基己)酯	三(丁氧基乙)酯	甲基邻苯二甲酰基甘醇酸乙酯	丁基邻苯二甲酰基甘醇酸丁酯	Santicizer 405	Santicizer 409	环氧大豆油	*N*-乙基邻、对甲苯磺酰胺	邻、对甲苯磺酰胺	氯化石蜡	氯化三联苯
聚氯乙烯	100	100	100	100	30	75	50	20	100	100	100	60	20	100	100	100	100	40	3	100	40
聚乙酸乙烯酯	100	100	5	i①	50	i	i	80	40	50	i	40	100	100	75	100	15	100	50	c	i
聚偏二氯乙烯[9002-85-1]	50	75	25	10	20	15	10	20	75	75	25	50	75	75	10	25	15	50	20		20
聚苯乙烯	100	100	100	100	20	100	25	20	50	50	100	100	45	30	50	50	20	20	10	c	100
乙基纤维素	100	100	100	100	50	100	100	30	100	100	100	50	75	75	10	33	100	60	75	35	100
硝酸纤维素	60	100	100	100	50	35	35	75	100	100	8	100	100	100	100	100	100	80	50	15	10
乙酸纤维素	80	25	i	i	i	i	i	35	15	20	25	10	100	50	i	i	5	90	30	100	i
乙酸-丁酸纤维素	100	100	50	50	20	25	50	50	100	80	100	25	100	100	100	100	25	50	25	100	30
氯化橡胶和氯丁橡胶	50	100	33	100	20	100	100	50	100	100		100	100	80	50	50	100	50	25	100	100
高苯乙烯-丁二烯[9003-55-8]	20	50	50	50	20	20	20	20	50	50		50	50	50	15	25		25	25	50	50
蛋白质	20	20	i	i	i	i	i	10	30	25		10	20	40	i	i		70	40	i	i
紫胶	5	i	i	i	i	i	i	i	i	i		i	10	30	i	i		40	60	i	i
丙烯酸类树脂	100	50	100	25	25	15	i	25	100	100	100	25	60	100	i	i	20	100	25	100	20
聚酰胺	i	25	25	20	10	25	25	10	25	25	25	15	20	20	i	i		50	25		i
聚酯	5	20	20	15	20	i	i	10	20	20		20	5	20	5	10		10	5	100	i
环氧树脂	i	25	i	i	10	i	i	10	25	25		25	25	25	i	i	25	50	50	100	i
酚醛树脂	25	50	25	25	25	25	25	50	50	50		50	50	50	15	25	25	50	50	100	25
醇酸树脂	25	70	25	25	25	50	25	50	70	70		30	70	70	20	25	25	25	25	100	15
三聚氰胺	i	i	i	i	i	i	i	i	i	i		i	i	i	i	i	15	50	80	100	i
聚亚胺酯(氨基甲酸乙酯)	15	25	25	25	10	15	15	10	25	25		25	25	25	10	15		20	10	25	15
丁腈橡胶	100	100	50	33	50	40	33	50	55	40	30-	50	30	50	25	50	33	50	50	100	50

① i=不相容。

纤维素相比，乙酸-丁酸纤维素能被许多增塑剂增塑，而且都有较好的相容性。常用的增塑剂有 DOP、DOA、DBS 和 BBP。增塑后的乙酸-丁酸纤维素由于耐久性好，可以取代乙酸纤维素用于注塑制品和涂层。乙酸-丁酸纤维素被通用增塑剂增塑后的物理性质见表 33[7,118]。

表 33 增塑的乙酸-丁酸纤维素的物理性质

项目	浓度 份	拉伸强度 MPa	伸长率 %
邻苯二甲酸二(2-乙基己)酯 (DOP)	11	43.4	16
	33	20.0	19
	50	20.0	19
己二酸二(2-乙基己)酯(DOA)	50	14.5	12
	11	31.0	10
	33	12.4	7
邻苯二甲酸丁酯苄酯(BBP)	50	18.6	9

乙酸-丙酸纤维素使用增塑剂的情况介于乙酸纤维素和乙酸-丁酸纤维素之间，常用的有 DBP 和 DOP。乙酸-丙酸纤维素常用于挤出和注塑成型。

乙基纤维素与纤维素类相比，乙基纤维素的结晶度较低，因此比纤维素类较为柔软。没有增塑的乙基纤维素塑料制品，便有很好的机械强度和较大的延伸率。但是由于缺乏柔软性，且成型温度太高，对于模塑工艺及其他需要较好热塑性的工艺过程，操作就很困难。当乙基纤维素与纤维素酯类用于相同的目的时，乙基纤维素所用的增塑剂量较少，而且与各类增塑剂都有较好的相容性。例如，除最常用的 DMP 外，精制的矿物油和蓖麻油，也是乙基纤维素常用的增塑剂。精制矿物油可使乙基纤维素的挤出或注塑制品有良好的耐水性，尺寸稳定性和低温韧性。蓖麻油则可以作为乙基纤维素增韧性增塑剂。

5.1.2. 聚酰胺

聚酰胺(尼龙)[32131-17-2](见聚酰胺)分子中由于有酰胺基，分子间的氢键作用力很强，是高度结晶的聚合物，很难用通用的塑料和橡胶的增塑剂增塑。理论上应采用化学结构与聚酰胺相似的物质，即含有羟基或酰胺基的化合物。如尼龙-6[25038-54-4]、尼龙-66[32131-17-2]和相应的聚酰胺做纤维时，应加入强极性、带氢键的增塑剂作助剂以延缓树脂的降解和加快加工速度。最常用的是 *N*-乙基邻、对甲苯磺酰胺和未取代的邻、对甲苯磺酰胺。而柔软的纤维板、管材、尤其是聚酰胺涂层和胶粘剂，需要加入更多的增塑剂。表 34 是尼龙被 5 种 25 份磺酰胺增塑后柔软性的改进情况[121]。

聚酰胺具有耐磨性好、吸湿性大的特点。分子中 $-CH_2-$ 数目增加，性能则趋向烷烃，疏水性增强。分子中—CONH—基团增加，则机械性能更好，但亲水性提高。随着聚酰胺结构中碳链的增加，则机械性能逐渐下降，柔软性增加，加工性能也逐渐改善。

尼龙也能被微量水、无水氨和其他极性溶剂增塑。尼龙-6 在室温和 1MPa(145psi)能吸收 18%(重量)无水氨。在 95℃氨蒸发后，能挤出生成很硬的定取向的透明膜。工业上利用它们的高湿性，加入足够大量水制造尼龙丝，以改变其力学性能。工业中通常将尼龙制件在 60～90℃的水中进行处理，以达到大气湿度的平衡吸水量，和利用其高吸水性制造尼龙纤维。包装用尼龙薄膜中的水蒸发后，薄膜变得模糊、硬而脆。表 35 是尼龙-66 和尼龙-610[9008-66-6]被水增塑后的性质。由表 35 可见抗张强度和模数减少，而抗冲性和伸长率显著增加[122]。

加入磺酰胺增塑剂有类似于水的作用，但它容易控制，并有持久性。采用磺酰胺增塑的尼龙-6、尼龙-11[25035-04-5]、尼龙-12[24937-16-4]制作的渔网性能好，容易打结和扭折，使用寿命长。

5.1.3. 聚碳酸酯

聚碳酸酯(PC)[24936-68-3]是由双酚 A 和二环氧甘油醚合成的结晶形聚合物，玻璃化温度较高，没有明显

表 34 尼龙被磺酰胺增塑剂增塑的性质

增塑剂(25phr)	刚性 (25℃) MPa	硬度 (邵氏 A)	拉伸强度 MPa	伸长率 %	耐水性	
					吸收 %(重量)	溶解损失 %(重量)
空白(对照)	247.6	67	39	320	2.00	0
N-环己基对甲苯磺酰胺[80-30-8]	79.7	27	21.2	100	1.61	0
N-乙基对甲苯磺酰胺[80-39-7]	74.8	34	34.0	480	0.94	0.16
N-乙基邻、对甲苯磺酰胺[1077-56-1]	87.6	40	12.6	250	1.98	1.89
邻、对甲苯磺酰胺[88-19-7,70-55-3]	67.6	58①	21	350	1.67①	1.30①
磺酰胺-甲醛树脂[25035-71-6]	39.9	28	27.3	360	1.24	1.10

① 15 份。

表35　尼龙-66、尼龙-610被水［%（重量）］增塑后的性质

性质	尼龙-66，10V级				尼龙-610，50V级			
	无核		有核		无核		有核	
	0.25 H_2O	2.5 H_2O	0.25 H_2O	2.5 H_2O	0.25 H_2O	1.5 H_2O	0.25 H_2O	1.5 H_2O
断裂拉伸强度，MPa	82.1	75.9	94.5	77.2	59.3	55.2	67.6	57.2
屈服伸长率，%	9.9	25	9.6	25	10.8	30	9.5	30
断裂伸长率，%	80	300	30	275	140	300	45	275
起始模量，MPa	2760	1140	3090	1170	1725	1034	2070	1100
挠曲模量，MPa	2860	1230	3380	1275	2000	1100	2310	1170
悬臂冲击强度①，J/m（凹口）	59.8	112	40	107	53	96	45	91
拉伸冲击强度，kJ/m^2	168	368	88	357	125	270	75	265

① 样品尺寸：3.17mm×12.7 mm。

的熔点，熔融温度为220～240℃，具有高熔融粘度。成型时粘度随温度上升而迅速下降，因此成型工艺要求比较苛刻。若加入0.2%～5%（重量）的增塑剂，如脂肪族碳酸酯，则有助于降低其熔融粘度，而不致使材料的使用性能发生明显的改变[123]。同时还有利于填料和颜料等助剂在树脂中的分散。

聚碳酸酯与多种增塑剂如烷基芳香烃类、已二酸酯类、邻苯二甲酸酯、甘醇酸酯、苯甲酸酯、磷酸酯、均苯四酸酯、癸二酸酯、磺酰胺和氨腈等都有较好的相容性。其中许多增塑剂可加到100份或更多都能相容。但聚碳酸酯不能加入增塑剂太多，因为温度升高时，树脂的分子活动性提高，可导致结晶而使所含增塑剂析出。此时，可采取急冷工艺，避免结晶的发生[117]。另外，聚碳酸酯可因某些增塑剂如BBP、*N*-乙基邻和对甲苯磺酸胺混合物而发生反增塑作用[124]。聚碳酸酯中加入甲基邻苯二甲酰基甘醇酸乙酯，可提供理想的弹性范围，防止结晶，增强光稳定性。

5.1.4.　聚　酯

聚酯是由饱和二元酸与二元醇经缩聚反应而制得的线型热塑性饱和树脂。目前主要有聚对苯二甲酸乙二醇酯（PET）［25038-59-9］和聚对苯二甲酸丁二醇酯（PBT）［24968-12-5］。因为它们是结晶性聚合物，所以很难增塑。PET涤纶树脂广泛用来制造合成纤维和薄膜，也常用来制造工程塑料。涤纶树脂当用作纤维和薄膜时，通常少用或不用增塑剂。由于聚酯分子中有强氢键，因此很难染色。PET同尼龙一样，也可以被水增塑，只是增塑程度较弱。加入少量可使染料乳化的低分子量增塑剂，能使染料速度加快和牢固。常用的增塑剂有苯甲酸丁酯［136-60-7］、邻苯基苯酚［90-43-7］、对苯基苯酚［92-69-3］和联苯［92-52-4］。

涤纶树脂加入少量增塑剂，可制作注塑制品[125,126]。此时，由于结晶度的提高，因而增加了制品的强度。例如，采用涤纶树脂88.8份、成核剂5.4份、增塑剂5.8份混合物，可注塑成型。此时，若加入35%玻璃纤维增强，所得的制品其性能更好。增塑剂的作用是使PET的自由体积在快速模制停留时间和尽可能低的模制温度下全部结晶。常用的增塑剂有新戊基乙二醇二苯甲酸酯［26903-61-7］、*N*-乙基邻和对甲苯磺酰胺、偏苯三酸三辛酯［89-04-3］、二苯砜［127-63-9］和十二烷基腈［2437-25-4］[127]。

5.1.5.　丙烯酸类

丙烯酸类树脂是丙烯酸［79-10-7］及其衍生物的均聚物、共聚物以及共混物的总称。工业上比较重要的是丙烯酸酯类与甲基丙烯酸酯类的均聚物与共聚物，以及上述两个单体为主的，与丙烯酸、丙烯酰胺［79-06-1］、丙烯腈［107-13-1］、甲基丙烯酸［79-41-4］和甲基丙烯腈［126-98-7］的共聚物。

甲基丙烯酸酯类的均聚物，由于甲基的存在，限制了链段的自由转动，因而其玻璃化温度比对应的丙烯酸酯类聚合物高80～100℃（表36）。

通常，甲基丙烯酸酯类树脂主要用作透明塑料制品，

表36　丙烯酸酯类均聚物的玻璃化温度

聚合物	玻璃化温度 ℃	聚合物	玻璃化温度 ℃
聚丙烯酸甲酯［9003-21-8］	8	聚甲基丙烯酸甲酯［9011-14-7］	105
聚丙烯酸乙酯［9003-32-1］	−22	聚甲基丙烯酸乙酯［9003-42-3］	66
聚丙烯酸丁酯［9003-49-0］	−52	聚甲基丙烯酸丁酯［9003-63-8］	19

而丙烯酸类树脂则主要用作涂料、压敏胶和地板蜡等。

丙烯酸树脂加入增塑剂的目的，主要是为了生产坚韧而柔软的涂料。BBP 由于其良好的相容性、粘着力和耐候性，适当的但又不过分的柔软，因此被广泛用于丙烯酸酯类。己二酸庚壬酯 [78515-75-3] 对木制品能产生优良的低温性能和抑止收缩与膨胀。高分子量的蔗糖乙酸异丁酸酯 [34482-63-8] 能抑止基质迁移和受损。DBP 由于粘度低，因此在浓度极低时便有利于喷涂，而且对许多塑料基质又不过分柔软。ESO 能形成很硬的外涂层，并能防止增塑剂向 PVC 基质中迁移，和防止由 PVC 基质中向外涂层中迁移。

对于早期在丙烯酸酯类中使用的增塑剂已有人做过评论[128]。己二酸酯、壬二酸酯、癸二酸酯、磺酰胺、某些聚酯、苯甲酸酯、酒石酸酯、甘醇酸酯、磷酸酯、邻苯二甲酸酯以及一些其他物质，能与注塑用聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 最低以 10%相容。同 PVC 一样，粉状的 PMMA 或某些共聚物与 30～1000 份增塑剂也能制成增塑溶胶。汽车中金属-金属间的缝隙用的密封胶，是由 100 份 PMMA、150 份 BBP、225 份白垩和 25 份间苯二酚树脂，在 180℃经 15min 熔融而成。

对于需要高 T_g、硬度好的丙烯酸类则很少用增塑剂。有些商品是在单体内加 3～5 份 DBP，然后聚合。此时的 DBP 在制品的薄层内便是内增塑剂。

以同样方法往 PMMA 内加入增塑剂时，树脂的应力-光学系数随增塑剂浓度（至少 20%以上）增加而呈直线性增大。这种影响，高度极性的芳香族酯类如 TCP 最显著，低芳香性的 DBP 居中，而脂肪族酯如 DOS 最小[129]。如果甲基丙烯酸甲酯的聚合因过早冷却而停止时，残留的单体便似内增塑剂[130]。

5.1.6. 聚烯烃

聚乙烯 [9002-88-4] 是目前世界上产量最大的塑料品种。由于其原料来源丰富、制品性能优越，所以得到了广泛的发展和应用。聚乙烯是非极性具有较高结晶度的聚合物，熔体流动性好，容易成型，因此通常不用增塑，而且增塑剂的加入，反而会导致制品的物理性能普遍下降。但对于某些制品如薄膜，有时则须加入少量的油酸酰胺起加工助剂作用和使制品变得滑爽，改善表观性能。需要防燃的制品，可加入氯化石蜡和 SbO。加入约 0.25% (重量) 的磷酸 2-乙基己酯二苯酯能改进氧化稳定性[131] (见聚烯烃)。

聚丙烯 [9003-07-7] 在低于室温时是脆性树脂，但是它能与增塑剂相容。许多沸点高于 200℃，溶解度参数为 7.0～9.5 的增塑剂，能以 50 份以上与高度有规立构的聚丙烯相容[123]。加入 10～15 份的壬酸酯，可明显降低聚丙烯的脆折温度、提高断裂伸长率[132]。用矿脂 [8009-03-8] 或与聚乙烯的混合物增塑聚丙烯，也能改善其低温性能[133,134]。壬二酸二己酯 [109-30-9] 和己二酸二辛酯因有优良的低温性能和符合卫生标准，FDA 已批准可将其用于聚丙烯的食品包装材料。

在聚丙烯中加入聚丙烯结晶成核剂，可以控制聚丙烯的形态，降低球晶尺寸，改善油的分散，防止油类增塑剂从聚丙烯中析出，充分发挥油类增塑剂的作用。

5.1.7. 聚苯乙烯

聚苯乙烯 [9003-53-6] 分子中有体积较大的苯环侧基，增大了主链段沿碳-碳键自由转动的空间位阻，因此，呈现良好的刚性、较低的拉伸强度，是硬性聚合物。尽管许多增塑剂与聚苯乙烯都有良好的相容性，但只有当增塑剂加到一定临界浓度，以致大分子链能自由转动时，才能起到明显的增塑作用，使聚苯乙烯变软，流动性增加。有时在苯乙烯单体中加入少量增塑剂，可以防止本体聚合的聚苯乙烯制品出现裂缝。例如，加入氢化三联苯，有利于大型的聚苯乙烯浇注件的制造。工业上增塑聚苯乙烯的主要用途是涂层和抛光剂。例如，常用 DBP 改善其成膜性和柔软性。表 37 是不同增塑剂增塑的聚苯乙烯的性质和用途[135,136]。

5.1.8. 氟塑料

氟塑料中最重要的品种有聚四氟乙烯 (PTFE) [9002-84-0]、聚三氟氯乙烯 (PCTFE) (Kel-F) [9002-83-9]、聚偏氟氯乙烯 [24937-79-9] 和含氟共聚物等。聚四氟乙烯有“塑料王”之称，它的使用温度可在－200～260℃之间，化学稳定性超过玻璃和陶瓷等非金属材料，摩擦系数低，吸水性小，介电性能好。但它的成型加工性能很差，不能采用通常的挤出或注塑等熔体成型加工工艺，而只能使用类似于粉末冶金的冷压-烧结成型工艺。采用挥发性溶剂或某些润滑剂，甚至水作为成型过程的短效增塑剂，可以改善聚四氟乙烯的加工性能，有助于聚四氟乙烯的模制或制造表面涂层。如在高分散性的聚四氟乙烯粉末 (粒径为 0.2μm) 中，加入适量的石脑油类增塑剂，把树脂粉末调成糊状，在室温或稍高于室温下挤压成为具有一定形状的坯料，然后烧结成制品，而石脑油则在烧结过程中脱除。石脑油在加工过程中不影响制品性能，只起助剂的作用。

聚三氟氯乙烯的机械强度和硬度较聚四氟乙烯高。加入增塑剂可明显提高聚三氟氯乙烯的流动性、改善工艺条件，同时还能改善制品的延伸率，降低弹性模量，增加制品的柔软性。通常所使用的增塑剂为低分子量、油状含氟氯乙烯聚合物。

聚偏氟乙烯的机械强度比聚四氟乙烯高，但化学稳定性和热稳定性则较差。在偏氟乙烯中加入少量酯类增塑剂如邻苯二甲酸二甲酯、聚己二酸新戊二醇酯或 *N*-乙基邻和对甲苯磺酰胺做成的涂料，有较好的流动性。

表 37　聚苯乙烯被不同增塑剂增塑的性质和用途

增　塑　剂	增 塑 特 性	用　途
酯类		
含氧乙酸酯基的羧酸酯	制品有理想的可塑性、柔软性和耐断裂	薄膜，涂料，可模压的制品
二甘醇酸酯和多元醇醚		漆和粘合剂
烷氧基、芳氧基、氢化芳氧基的丁二酸酯		薄膜
羟基苯甲酸的碳酸酯		人造革、漆、薄膜，模塑塑料
邻苯二甲酸二丁酯	含邻苯二甲酸二丁酯的苯乙烯低温时可聚合	电缆护套，接头的绝缘
磷酸三苯酯	1 份聚苯乙烯，可加该增塑剂 1.5～6 份	压敏胶，电绝缘漆，织物浸渗剂，透明板
芳香族氯代多羧酸的脂肪酸酯		塑料模塑料和漆
含 5%～10%的苯甲酸丁酯或苯甲酸芳/苄酯	该增塑剂对聚合物可溶解	涂料，可机械加工的树脂
多羟基脂肪醇一元芳基醚的酯	增塑制品有优良的低温性能	安全玻璃中间夹层，胶粘剂，电缆料，油布
半干性油或不干性油，大豆油	改进流动性	模塑料成分
烷基、氯代邻苯二甲酸低碳脂肪醇酯		热塑性塑料成分
烃类		
混合三联苯		软化口香糖
平均分子量为 200～850 可溶性非挥发性矿物油	有优良的电性质和耐水性	压延板、涂层组成，高冲压料、挤出法电线涂层
液体二氢化萘二聚体	优良的持久性	电绝缘材料
含 1 个或多个碳环而且在每一碳环上至少有 3 个脂肪链的烃		电绝缘材料
氯代烃		
氯代萘和氯代联苯	优良的电性能，改进热稳定性和较小的塑料流动	电缆浸渍织物外套的防火绝缘，模塑材料
含 1%～50%的氯代烷烃		电绝缘材料
氯代芳基化合物	1mol 顺酐和 1～8mol 苯乙烯聚合物作为改性树脂	模塑绝缘材料
氯代烃	组成中含 35%～70%该增塑剂能产生可逆弹性	韧性涂料
氯代间二苯基苯	组成能增强热变形、减弱塑料流动	配电盘
氯代混合三联苯和氢化三联苯	增塑的混合物可溶于有机溶剂	液状，树脂状胶粘剂
醚类		
沸点高于 250℃的醚	该增塑剂可使苯乙烯聚合	可机械加工的制品
芳族醚、二芳基醚衍生物、羟基二苯基衍生物的醚		弹性，可伸长料的组成

表38 不同增塑剂增塑的聚乙酸乙烯酯的性质

增塑剂	挥发性（24h%，85℃活性炭上），%	柔韧性（改进的Clash & Berg），℃	抽出损失（室温，24h），%		
			煤油	花生油	棉籽油
邻苯二甲酸二乙酯	4.8	−5.0	0.85	0.63	0.82
邻苯二甲酸二甲酯	5.6	−1.6	0.42	0.75	0.93
邻苯二甲酸二丁酯	4.4	−6.1	0.59	0.51	0.59
多氯代多联苯	1.3	+4.0	0.63		
邻苯二甲酸丁酯苄酯	2.1	+1.9	0.20	0.39	0.34
丁基邻苯二甲酰基甘醇酸丁酯	2.2	−3.9	0.08	0.46	0.36
甲基邻苯二甲酰基甘醇酸乙酯	3.6	+1.5	0.19	0.50	0.48

聚偏氯乙烯常用来制造具有优良耐候性、能透过可见光、紫外光和吸收红外光的透明膜，是良好的野外温室的透明材料。若在挤出法生产薄膜时，加入5～10份的增塑剂如邻苯二甲酸二丁酯或磷酸三甲酚酯，可改善其挤出性能。

5.1.9. 聚乙烯醇及其衍生物

聚乙烯醇[9002-89-5]是由聚乙酸乙烯酯水解而得。工业上根据聚乙烯醇的用途和性能要求，有不同的水解度和不同聚合度的商品。

聚乙烯醇主要用作胶粘剂、乳化剂、织物或纸张的涂层以及塑料薄膜等。作为塑料用的聚乙烯醇必须经过增塑。工业上常用的增塑剂有山梨醇[50-70-4]、丁二醇、丙三醇和其他多元醇。也可使用磷酸烷基芳基酯。聚乙烯醇制品的物理机械性质，在很大程度上取决于增塑剂的加入量。量较多时，可制得弹性材料，量少时可制成似革塑料。

聚乙酸乙烯酯由于耐热性较差，耐化学品稳定性和耐水性都不好，所以不能直接用来制造塑料制品。通常用作涂料、粘合剂、纤维和纸张的加工助剂。

聚乙酸乙烯酯与酯类增塑剂具有较好的相容性。用磷酸三甲酚酯和邻苯二甲酸二丁酯增塑的聚乙酸乙烯酯可制成人造革。表38是聚乙酸乙烯酯被不同增塑剂增塑后的性质[137]。

聚乙烯醇缩丁醛[9003-52-7]的玻璃化温度为50℃，室温下较硬。增塑的聚乙烯醇缩丁醛制成的薄膜，具有高度的柔韧性和耐寒性（−60℃以下）工业上常用来制造无色透明薄膜、硅玻璃或安全有机玻璃的中间夹层。

聚乙烯醇缩丁醛与许多增塑剂都有较好的相容性。其中较常用的有癸二酸二丁酯、癸二酸二辛酯、邻苯二甲酸二丁酯、邻苯二甲酸二辛酯、磷酸三丁酯、磷酸三甲酚酯、甘油三乙酸酯[102-76-1]等。而三甘醇双（2-乙基丁酸）酯不仅相容性好，还有很好的粘着性、耐水脱层性、耐老化性和优良的低温柔曲性。聚乙烯醇缩丁醛与增塑剂的相容性随缩醛化程度的提高而增加。

聚乙烯醇缩乙醛常用来制做清漆。增塑后可制做压制塑料如唱片、鞋跟、砂轮等，它们都有坚韧耐磨的特点。常用的增塑剂有邻苯二酸二丁酯和磷酸三甲酚酯。

水溶性的聚乙烯吡咯烷酮[9003-39-8]用磷酸酯、多元醇、酒石酸二丁酯[87-92-3]或低分子量邻苯二甲酸酯增塑后，可制做喷发胶、胶粘剂和油漆。若加入10%（重量）的Santolite MHP（磺酰胺-甲醛树脂），可得到柔韧不沾手的涂料[138]。

5.2. 增塑剂在橡胶制品加工中的应用

不论是天然橡胶或合成橡胶，未经硫化前称为橡胶弹性体或生胶。生胶的机械强度及耐磨性能都很差，因此在加工过程中，必须通过硫化，使之成为硫化胶，才能成为有使用价值的制品。硫化是使生胶的线型大分子成为交联网状结构的高分子的过程。形成交联结构的橡胶大分子间，除了次价力之外，彼此间还有主价力的作用。因此硫化胶的弹性、拉伸强度和定伸强度都显著提高，而断裂伸长和永久变形等性能则减小，并且失去了可溶性，而只表现为有限的溶胀。

为了改善橡胶的加工工艺性能，制得符合实用要求的产品，在橡胶的加工过程中，必须在生胶的基础上加入各种配合剂（补强填充制、填料、增量剂、防老剂、抗臭氧剂、硫化剂、促进剂、助催化剂），但所有这些，只有加入增塑剂，才能使加工变得容易（见橡胶 3.天然橡胶）。

橡胶加工中所用的增塑剂，按其功能分为塑解剂（化学增塑剂）和软化剂（物理增塑剂）。

通过机械的、物理的、化学的等不同手段，将弹性强韧的大分子链断裂，降低分子量，减小大分子的分子间力，变为柔软，提高可塑性生胶的过程叫塑炼。塑炼时加入少量增塑剂，即塑解剂，可缩短塑炼时间，提高塑炼效

果。塑解剂在受热时本身分解为自由基，促进橡胶大分子解聚的某些有机过氧化合物，或偶氮化合物的引发型塑解剂；有本身分解后，能封闭生胶在机械作用下，断裂后的大分子的端基，使其失去活性，不再重新结聚，从而提高生胶可塑性的物质。

在橡胶制品配方中，能够增加胶料的可塑性，有利于橡胶的大分子活动，有利于配合剂（炭黑、陶土、碳酸钙、硫化剂、促进剂、防老剂等）在橡胶中混合分散，从而降低塑料粘度，使胶料易于成型，改善橡胶制品的性能，制成柔软、断裂伸长率增大、低温性能好的橡胶制品的物质叫软化剂。

软化剂的种类很多，按其来源和化学成分，可分为石油系软化剂（烷烃、芳烃、环烷烃）、煤焦油系软化剂、脂肪酸系软化剂、植物油系软化剂、酯类软化剂和树脂类软化剂。

5.2.1. 丁苯橡胶

丁苯橡胶(SBR)[9003-55-8]是由丁二烯[106-99-0]和苯乙烯[100-42-5]共聚而得的弹性体。丁苯橡胶塑炼时，加入直链烷烃含量较高、粘度很低的挥发性油类，可以使丁苯橡胶的玻璃化温度下降30℃甚至更多。己二酸二辛酯、癸二酸二辛酯、邻苯二甲酸二辛酯也能降低丁苯橡胶的玻璃化温度25～40℃。在丁苯橡胶中加入少量油膏类软化剂，对改进硫化胶的物理性能有较好的效果。尤其在天然橡胶与丁苯橡胶并用的体系中，油膏类软化剂的加入，有硫化度调节剂的作用。

为了增加丁苯橡胶的粘着性、改善混炼操作及压延、压出等半成品成型工艺性能，通常加入烷基苯酚树脂、古马隆树脂及改性松香等软化剂。

5.2.2. 乙丙橡胶

乙丙橡胶(EPM)[9010-79-1]是由乙烯与丙烯经配位共聚合而得的弹性体，有乙烯和丙烯的二元共聚物和乙烯、丙烯、二烯的三元共聚物。乙丙橡胶具有高度的耐候性和耐臭氧性。其他耐热、耐寒、耐化学介质腐蚀和电绝缘性能也很好，常用做电器绝缘和室外用制品。

二元乙丙橡胶能够添加大量的填充油和填充剂，即使充油100份，橡胶的性能也没有明显的下降。一般，直链烷烃类油能使制品的低温性能较好，而环烷烃油则可使胶料有较好的加工性能。

为提高三元乙丙橡胶的硫化胶性能，磷酸三辛酯、癸二酸二辛酯等酯类增塑剂可改善其物理性能和低温性能。加入5～10份烷基酚醛树脂、松香和古马隆树脂，则可使胶料的粘着力提高。

5.2.3. 丁腈橡胶

丁腈橡胶(NBR)[9003-18-3]是由丁二烯与丙烯腈经乳液共聚而得的弹性体，有较好的耐油和耐化学品腐蚀的性能，缺点是柔软性和耐寒性能较差。

丁腈橡胶由于大分子中含有腈基，是极性橡胶，分子内聚能较非极性橡胶的大，因此粘度高，加工性能较差。在混炼加工时，加入软化剂，可降低其熔融粘度，提高胶料的可塑性和硫化胶的低温柔韧性。一般，聚氯乙烯用的增塑剂也大多适用于丁腈橡胶。其中酯类增塑剂（如DBP、DOP、TCP）除对胶料有增塑作用之外，对丁腈硫化胶的弹性和耐寒性也有明显的改善。芳香族的油类、氯化石蜡、脂肪酸、油膏、古马隆树脂、煤焦油树脂、醇酸树脂等因与丁腈橡胶有较好的相容性，所以也经常使用。

丁腈橡胶的耐寒性除与分子中丙烯腈的含量有关外，与所用增塑剂的关系更大。有环状结构的增塑剂（如邻苯二甲酸二环己酯、磷酸三甲酚酯），因能阻碍橡胶大分子运动，影响硫化胶的柔软性能，因此耐寒性能降低，但化学结构为次甲基直链结构的脂肪酸酯（如癸二酸二辛酯和己二酸二辛酯），则有优越的耐寒效果。

为了降低硫化胶中增塑剂的挥发性，及对水、油的溶解性和迁移性，可采用分子量为2000～8000的聚合度较低的己二酸或癸二酸聚酯，它们具有良好的耐热性、耐油性和非迁移性。

不同种类增塑剂对硫化胶的拉伸强度、定伸强度和硬度都有不同的影响。磷酸酯类和脂肪族二元酸酯类能使丁腈橡胶有较好的拉伸强度和定伸强度，但后者会降低硬度。聚酯类增塑剂对硫化胶能产生较好的物理机械性能和较小的压缩变形，但回弹性较差。

5.2.4. 氯丁橡胶

氯丁橡胶(CR)[9010-98-4]是由2-氯-1,3-丁二烯经乳液聚合而得的弹性体。是极性、结晶性橡胶。有良好的耐日光老化、耐氧化、耐热老化、耐油、耐燃烧、耐有机溶剂、低透过氧和氮等的综合性能，目前已作为通用橡胶得到广泛的应用。但由于氯丁橡胶具有结晶性，所以在低温下放置时，会因结晶化而失去弹性，变得很硬，因此氯丁橡胶的低温性能较差。加入某些增塑剂，使其具有抗结晶性，或延迟结晶速度，可有利于耐寒性的提高。酯类增塑剂有加速结晶的作用，但能降低氯丁橡胶的玻璃化温度，使氯丁橡胶低温下放置时，也不容易产生刚化或脆化现象。例如石油系和煤焦油系软化剂会延迟结晶速度，有利于改善耐寒性。邻苯二甲酸二辛酯和油酸丁酯能大大改善低温性能。

低温增塑剂虽可改善氯丁橡胶的耐寒性，但却降低了氯丁橡胶的耐臭氧性能。邻苯二甲酸二丁酯、邻苯二甲酸二辛酯、磷酸三甲酚酯都会使氯丁橡胶耐臭氧性能降低，癸二酸二辛酯降低得尤为明显，只有油酸丁酯不会降低氯丁橡胶的耐臭氧性。亚麻仁油可增强氯丁橡胶的耐臭氧性能，并能作为耐寒增塑剂使用。

氯丁胶乳是氯丁二烯聚合物在水中进行乳化分散而成，广泛用于海绵制品、浸渍制品、纸张处理剂、涂料和粘合剂。加入酯类增塑剂可降低胶乳的低温脆化温度。

5.3. 增塑剂在热固性塑料加工中的应用

热固性塑料中的热固性树脂，是高度交联的不溶不熔的体型高聚物，是刚性材料。分子内含有反应活性的官能团，为线型或支链型结构。在成型过程中，热固性树脂与粘接剂、填料等配合剂成型，同时发生固化反应，树脂转变成高度交联的体型高聚物。

热固性树脂除用来制造热固性塑料制品外，还广泛用来制作涂料和粘合剂。工业上重要的品种有酚醛树脂、环氧树脂、氨基树脂、不饱和树脂和有机硅树脂等。

热固性树脂在加工过程中加入增塑剂，可增加物料的可塑性、改善工艺和制品的某些性能。

5.3.1. 酚醛树脂及其塑料

酚醛树脂 [9003-35-4] 是以酚类化合物与醛类化合物经缩聚反应而得的树脂。其中以苯酚 [108-95-2] 与甲醛 [75-07-0] 经缩聚而得的酚醛树脂最为重要。主要用于清漆、胶粘剂、模塑料、层压塑料和泡沫塑料等。酚醛树脂中加入固化剂、填料、润滑剂、着色剂等配合剂经成型固化便成为酚醛塑料制品。

酚醛塑料由于原料价格便宜、生产工艺简单、制品的尺寸稳定性好、耐热、耐燃、耐酸、电绝缘及化学稳定性好等特性而得到广泛应用。但缺点是耐电弧性差，不耐碱，性脆。

为了改善酚醛塑料的脆性，使制品具有弹性，需要增塑。

酚醛树脂在成为体型高聚物之前，其线型分子上有酚基存在，即有未反应的活性基团，有未反应的活性点。因此增塑时，既可采用反应活性增塑剂，也可采用没有反应活性的增塑剂。

采用反应性增塑剂如邻、对甲苯磺酰胺或取代的磺酰胺类化合物，加入到酚醛模塑料中（刹车衬片、离合器、砂轮等）时，可以减少模塑料的粘度，增加流动性，改善加工性能，提高制品的耐磨性。非反应性增塑剂也能改善酚醛塑料加工过程的流动性、磷酸三芳基酯可增进制品的阻燃性；烷基芳基烃类化合物可增加酚醛塑料中粘结剂的适用期；邻苯二甲酸烷基芳基酯对酚醛层压板的二次加工时的冲压有柔软性，也有利于浇注成型时制品的尺寸精确性。此外，磺酰胺类增塑剂还可改善酚醛表面涂层材料和印刷油墨的流动性。加入乙二醇可增加酚醛塑料的弹性。

5.3.2. 环氧树脂

环氧树脂是由环氧氯丙烷[106-89-8]与双酚A或多元醇经缩聚反应而成的线型高分子化合物。分子结构中的活泼环氧基经与固化剂反应后，可交联成网状结构，因此属热固性树脂。

环氧树脂主要用作涂料、粘合剂、浇铸塑料和层压制品等。

环氧树脂由于成本较低，产品类型多、固化方便、制品的尺寸稳定性好、耐酸碱、耐溶剂、耐热、耐霉菌侵蚀和电绝缘性好等优点，所以是一类应用很广的化合物。但产品较脆，在制品成型过程中，可根据不同用途，加入各种增韧剂、稀释剂和增塑剂。

无反应性的增塑剂即非活性增韧剂，如邻苯二甲酸二辛酯、邻苯二甲酸二丁酯、磷酸酯等，能明显降低树脂的粘度，增加流动性，提高环氧树脂的冲击韧性。但加入量以5%～20%为限，过多则影响强度。无反应活性增塑剂还能降低环氧树脂的耐溶剂抽出和耐化学品的稳定性。

具有反应活性的增塑剂即稀释剂。通常是低分子量，带有一个环氧基团的化合物，如苯基环氧丙基醚 [122-60-1]、丁基环氧丙基醚 [2426-08-6]、烯丙基环氧丙基醚 [106-92-3]、环氧苯乙烯 [96-09-3] 和3-氯-1,2-环氧丙烷 [106-89-8] 等。这些化合物的官能度较环氧树脂的低，能降低树脂固化时的交联密度，增加交联点间聚合物链段的长度，使制品软化，改善制品的抗冲击强度。

有些不含环氧基团，但有反应活性的增塑剂，如亚磷酸三芳基酯[139,140]，不但能减少粘度，还可使环氧涂料有较高的固体含量和有较好的润湿性和流出性，并且也能在较低的温度下有助于加速固化。属于这类反应活性增塑剂的还有*N*-乙基邻、对甲苯磺酰胺和聚硫化物等。

5.3.3. 聚氨酯

聚氨酯 [26778-67-6] 是由多元异氰酸酯与聚酯型或聚醚型多元醇聚合而得，主链上含有—NHCOO—基团，通称为聚氨基甲酸酯，简称聚氨酯。是嵌段共聚物。根据多元羟基化合物中所含官能团的数目不同，可以制得线型热塑性树脂和网状热固性树脂。前者用来生产软质聚氨酯泡沫塑料，后者则用以生产硬质泡沫塑料。工业上除用以生产泡沫塑料外，还用来生产合成橡胶、涂料、粘合剂、氨纶纤维和浇铸件等。

增塑剂如邻苯二甲酸酯可以增强软质泡沫塑料的弹性、压缩性和回复性，增加伸长率。

硬质泡沫塑料很少使用增塑剂。但若加入少量（例如2～5phr）邻苯二甲酸丁酯苄酯，能使制品在相同的密度下，具有较高的压缩强度、微小的泡孔结构和坚韧的孔壁，并能耐环境老化，是理想的绝缘隔热材料[141]。

另外，在聚氨酯弹性体加工过程中，加入适量的邻苯二甲酸酯、脂肪酸衍生物或硫代二乙酸 [123-93-3] 等增塑剂，可改进制品的某些性能和降低成本。

5.3.4.　其他热固性树脂

其他热固性树脂如不饱和聚酯树脂、三聚氰胺[108-78-1]等，也常用某些典型的增塑剂。如不饱聚酯中加入10份邻苯二甲酸丁酯苄酯，便有明显的增塑作用。磷酸酯类增塑剂除有增塑作用外，还有阻燃作用。在三聚氰胺-甲醛树脂[9003-08-1]中加入邻、对甲苯磺酰胺，可减少模塑制品的收缩性和增强层压制品的柔顺性。

5.4.　增塑剂在涂料和合成胶粘剂中的应用

5.4.1.　涂　料

通常称为漆，是以天然树脂或合成树脂为成膜剂，配以辅助成膜剂，应用于物体表面，能结成坚韧、保护膜的物质。它们能使被涂物体表面与大气隔开，保护表面不被各种因素侵蚀，增加物体表面的美观。

涂料大体可分为溶剂性涂料和水性乳胶涂料两大类。树脂涂料中加入增塑剂，可以增加涂膜的柔韧性，提高附着力，克服涂膜脆硬易裂的缺点，同时还可改善涂料的配制工艺性能。

树脂涂料用的增塑剂应与树脂有良好的相容性，耐热、耐光、耐寒、耐候，挥发性低、比较稳定的性能。目前应用最多的是邻苯二甲酸酯、磷酸酯、己二酸酯、癸二酸酯和含氯化合物等。

(1) 溶剂型涂料

a. 硝基涂料　又称硝酸纤维漆，是以硝酸纤维素或其醚类、酯类，加入溶剂和增塑剂而成。其中增塑剂可增加涂膜的柔顺性和光亮度。

邻苯二甲酸二丁酯、邻苯二甲酸二辛酯、磷酸三甲酚酯、磷酸三苯酯、磷酸三丁酯、樟脑等与硝酸纤维素有良好的相容性，增塑效率高，它们在涂料中属溶剂型增塑剂。而蓖麻油、亚麻仁油、氢化大豆油和其他非干性油等，因为与硝酸纤维素相容性有限，在涂料中只起润滑作用，因此，属于非溶剂型增塑剂。通常是溶剂型增塑剂与非溶剂型增塑剂并用，以使硝酸纤维素漆在较大的温度变化范围内，有良好的膨胀性和柔韧性和更好的粘着、阻燃、耐水、无毒、耐酸碱、色泽稳定等综合性能。

其他乙基纤维素、乙酸丁酸纤维素涂料则常使用酯类增塑剂。

b. 丙烯酸树脂涂料　是以热塑性丙烯酸树脂为成膜物质，加入增塑剂而成的涂料。丙烯酸树脂涂料分为热塑性涂料和热固性涂料两种类型。它们各以热塑性丙烯酸树脂和热固性丙烯酸树脂为成膜物质，配以增塑剂而成。它们都有良好的耐候性、保光性和保色性。多用于汽车和冰箱的涂敷。

选用不同的增塑剂，对增塑后的涂层功能有很大影响。邻苯二甲酸丁酯苄酯与丙烯酸树脂有良好的相容性、适宜的柔软度、优良的粘着性和耐候性，广泛用于丙烯酸树脂表面涂层材料的增塑。邻苯二甲酸二丁酯粘度较低，适宜于喷涂工艺，癸二酸二丁酯、癸二酸二辛酯具有优良的低温挠曲性。磷酸酯和氯化石蜡能赋予涂层阻燃功能，同时氯化石蜡还能使涂层有优良的耐化学品稳定性，环氧大豆油则适宜增塑坚韧的表面涂层。

c. 过氯乙烯及乙烯基类树脂涂料　过氯乙烯树脂涂料是以过氯乙烯树脂为主要成膜物质，再配以其他树脂如醇酸树脂、溶剂和增塑剂而成。其中醇酸树脂是用来改进涂膜的光泽和附着力，增塑剂则可改进涂膜的柔韧性以及特殊的需要，如阻燃，耐化学品等功能。常用的增塑剂有邻苯二甲酸二丁酯、磷酸三甲酚酯、氯化石蜡、五氯联苯等。溶剂一般用丙酮[67-64-1]、乙酸丁酯[123-80-0]和二甲苯[1330-20-7]。

过氯乙烯树脂涂料具有优良的耐化学品性能。另因涂膜不易燃烧，也可用作防火涂料。

氯乙烯-乙酸乙烯共聚树脂涂料，具有优良的耐水性和耐化学品腐蚀。聚乙烯醇缩醛类可剥性涂料，都需用增塑剂改善其柔韧性。其中邻苯二甲酸酯最为常用。

d. 氯化橡胶漆　氯化橡胶漆是由氯化橡胶加入溶剂与增塑剂制成。具有优异的耐水、耐碱和耐化学品腐蚀的性能，主要用于化工设备防腐和船舶的防锈蚀，是近20年来新发展的优良涂料。所用的增塑剂有氯化联苯、氯代萘、氯化石蜡、邻苯二甲酸二丁酯、邻苯二甲酸二辛酯、磷酸三甲酚酯、磷酸三苯酯、亚麻仁油、桐油、大豆油和环氧大豆油等。

(2) 水性乳胶涂料　又称水稀释漆，可用水稀释的人造漆。系以水溶性树脂，例如水溶性聚丙烯酸树脂，聚酯树脂为主要成膜物质制成的工业涂料。有乳胶涂料和水溶性涂料两大类。这类涂料配制时，因为不用有机溶剂，使用时可以减少环境污染，施工方便，成本较低，因此应用广泛。

水溶性树脂涂料通常不加增塑剂。但构成乳胶涂料的乳液粒子比较硬，即乳液聚合物的玻璃化温度较高，常温下不能形成连续的膜，因此须通过加入增塑剂来降低聚合物的玻璃化温度（即最低成膜温度）。

乳胶涂料中的增塑剂是属于挥发性的。乳液成膜后，增塑剂便逐渐挥发，因此乳胶涂料中的增塑剂只起加工助剂作用。

常用的乳胶涂料有丁二烯-苯乙烯共聚物乳胶涂料、聚乙酸乙烯酯乳胶涂料和聚丙烯酸酯乳胶涂料3种。它们都有不用有机溶剂、干燥快、涂膜耐久性好、耐水、耐碱、耐擦洗的特点，广泛用于涂刷泥灰、砖石、混凝土等建筑工程的内外墙涂装和木器表面。

5.4.2.　合成胶粘剂

合成胶粘剂是以合成高聚物为粘接料，通过粘附作

用，使被粘物质结合在一起的物质。某些胶粘剂中加入增塑剂，既可改善胶粘剂的操作工艺，也可提高粘接层的性能。

能作为粘接料的高分子化合物种类繁多，而且不同的化学组成决定粘接料的不同性能和用途。

(1) 热熔胶粘剂 是一种不含溶剂或水的、以热熔性高分子聚合物为基材，添加增粘树脂和其他助剂而成的固体胶粘剂。这种胶粘剂常温下是固体，受热时熔融。粘接是在胶粘剂熔融时进行。粘合后，在接触压力下自然冷却固化而产生一定的粘合强度。

为了改善粘接料的流动性，加快熔融，使被粘物表面浸润、及改善胶层耐冲击、耐剥离等性能，可用聚异丁烯润滑剂、磺酰胺树脂、石油树脂等增塑。

多种热塑性树脂可用作热熔胶粘剂，它们既可单独使用，也可根据不同用途混合使用。增塑剂则一般低温下是固态，温度升高熔融后，才能起增塑作用的物质。如邻和对甲苯磺酰胺、磷酸三苯酯、邻苯二甲酸二环己酯、多元醇苯甲酸酯和高分子量的氯化石蜡。松香酯、芳烃、萜烯-苯酚树脂则多与乙烯-乙酸乙烯酯和乙烯-丙烯酸乙酯共聚物共用，以改善胶粘剂的润湿性和撕裂强度[142]。

热熔胶粘剂粘接速度快，能粘接多种金属与非金属材料、织物粘接、无线装订书本、制鞋等工业。特别对难粘接的聚乙烯、聚丙烯材料，可不经表面特殊处理，即有良好的粘接作用。

(2) 厌氧胶粘剂 又称嫌气性胶粘剂，由甲基丙烯酸酯、丙烯酸双脂等为主剂，再配以其他助剂而成。需在隔绝空气（氧）下进行固化。常用于螺钉、螺栓、传动轴承等密封，也用于陶瓷、玻璃、木材，聚烯烃塑料等的粘接。具有防震、防松的特性。常用的增塑剂有邻苯二甲酸二丁酯、多缩乙二醇二辛酯等。

(3) 溶液胶粘剂 几乎凡可溶性树脂都能用作溶液型胶粘剂。通常是由树脂、橡胶、蜡或虫胶与适当的增塑剂、普通的溶剂，或多种溶剂混合溶解而成。溶剂能增进胶粘剂对被粘物体的咬紧力或粘着力，增塑剂能增强粘着力、柔软性和抗张强度。

(4) 乳液胶粘剂 乳液胶粘剂是树脂胶乳分散于水中的胶粘剂。所用的树脂，内增塑外增塑均可。溶解度参数和介电常数较高的酯类增塑剂如邻苯二甲酸二丁酯、邻苯二甲酸丁酯苄酯、二苯甲酸一缩二丙二醇酯能使树脂有良好的柔软性和高乳液粘度的润滑性。

(5) 延缓粘性胶粘剂 这种胶粘剂常温下涂敷在物体表面后，没有粘性，只有加热后才产生粘合力。室温时，它们的粘性持续时间很长，这种缓慢的硬化，在粘接凝固前，需要机械处理。延缓胶粘剂特别适用固体增塑剂。

(6) 压敏胶粘剂 压敏胶粘剂是由橡胶状弹性体与液体或固体增粘剂或增塑剂构成。增塑剂可以是低极性的矿物油到高极性的磺酰胺。松香酯与苯乙烯-丁二烯橡胶和各种乙烯基共聚物用来降低粘度。

压敏胶粘剂是一种在常温下稍加一些压力即能起到粘附作用的胶粘剂，可直接涂布后用来粘接，但通常是涂布在各种基材（如塑料薄膜、纸张、织物、金属箔等）上制成胶粘带使用。它们能在较长时间内不变干，并保持一定的粘附力，能反复使用多次。常用于导线的绝缘包扎、铭牌的粘贴、包装箱的封口、塑料薄膜的粘接等。

6. 生产与消费

随着聚氯乙烯工业和石油化学工业的发展，增塑剂已经发展成为以石油化工为基础的大型塑料助剂行业，是石油化工的一个重要分支。目前，全世界的生产量约达5Mt，其中80%以上用于聚氯乙烯软制品，其余则用于橡胶、纤维素树脂、胶粘剂、涂料、润滑剂等。表39～表42为近年中国和世界几个主要国家增塑剂生产、消费与各品种结构比例的情况[143~146]。

表39 中国历年增塑剂产量，10^4t

年份	1958	1960	1965	1970	1975	1979	1980	1982	1983
产量	0.08	0.23	2.83	6.1	10.77	12.0	15.12	24.3	21.5

表40 中国近年增塑剂生产与消费量，10^4t

年 份	产 量	比上年增长%	消费量	比上年增长%
1985	22.19	21.04	22.26	25.26
1986	26.30	18.55	27.42	23.20
1987	27.71	5.35	26.50	−3.35
1988	30.06	8.47	29.32	10.63
1989	24.35	−18.99	23.71	−19.13
1990	28.77	18.55	27.57	16.30
1991	35.38	23.00	34.37	24.65
1992	33.69	−4.78		
1993	30.89	−8.31		

7. 规格、分析和贮运

7.1. 增塑剂的质量检验

7.1.1. 增塑剂标准及规格

现在，常用的增塑剂品种约100多种，但除少数重要品种已正式颁布国家标准外，其余大多数产品是公司或企业标准。表43～表47为目前几个国家或企业所采用的邻苯二甲酸二丁酯、邻苯二甲酸二辛酯、磷酸酯、氯代烷烃、石油酯的标准或规格。

表 41　中国近年增塑剂产量与品种结构比例，t

名　称	1988 年		1989 年		1990 年		1991 年		1992 年		1993 年		1994 年	
	产　量	比　例 %	产　量	比　例 %	产　量	比　例 %	产　量	比　例 %	产　量	比　例 %	产　量	比　例 %	产　量	比　例 %
邻苯二甲酸酯	204048	67.9	161831	65.8	191483	66.6	260867	73.7	229464	68.1	225252	72.9	211673	59.7
其中：二丁酯	75990	25.3	55212	22.4	83158	43.4	88173	33.8	73989	32.2	85151	37.8	87216	41.2
二辛酯	124232	41.3	102664	41.7	105045	54.9	169875	65.1	153171	66.5	139162	61.8	124247	58.7
二异壬酯	82	0.03	11	0.004		1.4		0.8		0.3				
二异癸酯	1406	0.47	477	0.19	643	0.3	701	0.3	1570	0.7	220	0.06		
对苯二甲酸酯	5481	1.8	6629	2.7	6103	2.1	8741	2.5	12269	3.7	6305	2.1	4497	1.3
脂肪族二元酸酯	3733	1.2	3340	1.4	1901	0.7	2386	0.7	2813	0.8	922	0.3	1411	0.4
其中：己二酸二辛酯	582	0.19	1115	0.45	488	0.0017	916	0.003	735	0.002	136	0.04		
癸二酸二辛酯	2805	0.93	2615	0.88	946	0.003	1419	0.004	1966	0.006	621	0.2		
环氧酯	3375	1.1	1837	0.75	2419	0.8	1377	0.4	2150	0.6	1446	0.5	1997	0.6
烷基磺酸苯酯	16161	5.4	10023	4.1	8473	3.0	16850	4.8	14624	4.3	5793	1.9	17623	5.0
氯化石蜡	29108	9.7	30068	12.2	30063	10.5	40493	11.4	43787	13.0	40189	13.0	49508	13.9
磷酸酯	1700	0.6	1622	0.65	1655	0.6	1781	0.5	1984	0.6	1194	0.4	2192	0.6
其他	36965	12.3	30624	12.5	45301	15.7	21331	6.0	29841	8.9	27567	8.9	65868	18.5
合计	300571	100.0	245974	100.0	287669	100.0	353826	100.0	336932	100.0	308868	100.0	354769	100

表 42　近年日本、美国、联邦德国、西欧增塑剂产量及品种结构比例，t

名　称	日　本						美　国				西　欧		联邦德国	
	1990 年		1991 年	1992 年	1993 年		1986 年		1990 年		1989 年		1989 年	
	产　量	比　例 %	产　量	产　量	产　量	销售量	产　量	消　耗	产　量	比　例 %	产　量	比　例 %	产　量	比　例 %
邻苯二甲酸酯	458700	83.7	465314	444101	430176	422447	515500	484000	907200	80.0	1020000	90.0	346000	92.02
其中：二辛酯	298300	54.4	304895	297261	279323	270165			159000	14.02	510300	45.0	208000	55.3
二丁酯			13911	14644	12888	16716							23000	6.1
脂肪酸酯	1100	0.2	1034	910	658	1036	64000	61000	90700	8.0	29500	2.6	其他苯二酯：	
己二酸二辛酯			30071	33888	32449	33384							115000	30.6
磷酸酯	22200	4.1	23984	24603	24285	24767	24000	22000	22700	2.0	27200	2.4		
环氧酯	20200	3.7	18559	19769	19860	26762	50000	46000	59000	5.2				
聚酯	14900	2.7	14176	12715	12009	14454	21000	21000	13600	1.2				
其他	30900	5.6					32000	30000	40800	3.6	56700	5.0	30000	8.0
合计	548000	100.0	553147	535986	519437	522850	731000	687000	1134000	100.0	1134000	100.0	376000	100.0

表 43 邻苯二甲酸二丁酯质量标准(规格)

指标名称	指标												
	中国 GB 11405—89			联邦德国 BASF 公司 1982.8		日本		西班牙 EPSA 公司 1982.5	意大利 SISAS 公司		美国 ASTM D 608—80	荷兰 1982	英国 BS 573—1973
						JIS K 6752—77	积水工业 1979						
	优级	一级	合格品	甲级	乙级				甲级	乙级			
色泽(铂-钴),号 ≤	20	25	60	20	<30	40	20	30	30	<30	20	40	50
酯含量,% ≥	99.5	99.0	99.0	>99	>99		>99	99	99.5	99.73	99.0	99.5	
皂化值,mgKOH/g						403+4	399～406	403+2					399～405
密度(20℃),g/cm³	1.044～1.048	1.044～1.048	1.044～1.048	1.048±0.003	1.047 (20/4℃)	1.048±0.003	1.047～1.051	1.044～1.050	1.048～1.052	1.048	1.046～1.050	1.047～1.048	1.044～1.048
酸度(以苯二甲酸计),% ≤	0.010	0.015	0.030	0.7 (mgKOH/g)	0.04 (mgKOH/g)	0.07 (mgKOH/g)	0.045 (mgKOH/g)	0.08 (mgKOH/g)	0.01	0.008	0.067 (mgKOH/g)		
折射率(20℃)						1.491±0.003(25℃)	1.488～1.494	1.4900～1.4940	1.489～1.494(25℃)	1.491 (25℃)	1.491～1.494		1.492～1.495
闪点(开口杯法),℃ ≥	160	160	160										
加热减重(125℃,3h) % ≤	0.3	0.5	0.7			0.1			0.3 (100℃ 6h)				
加热后色泽(铂-钴) (180℃,6h),号 ≤	100								<40	<40			100
粘度,mPa·s								18～25					
水分,% ≤									0.1		0.2		0.1
灰分,% ≤													0.01
外观						清晰微有气味							

表 44 邻苯二甲酸二辛酯质量标准（规格）

指标名称	指标														
	中国 GB 11406—89			联邦德国			日本			美国	英国	意大利		瑞典	英国
				BASF 1981-7		Hoechs j	JIS K 6753—1977		积水化学	ASTM D1249—81—8型	壳牌化学公司	Alusuisse 公司		Beroxo	BS 1995
	优级	一级	合格	甲	乙	1983	1号 一般用	2号 电材用	1977		1981	甲	乙	A·B	-1975
色泽(铂-钴),号 ≤	30	40	120	25	25	30	50	50	25	35	40	30	<30	30	50
酯含量,% ≥	99.5	99.0	99.0	>99	99.3	99.5			>99	99.0		99.2	99.2	99.5	99～103.0
皂化值,mgKOH/g							287±3	287±3	285～290						
密度(20℃),g/cm³	0.982～0.988	0.982～0.988	0.982～0.988	0.984	0.984	0.983～0.985 (20/4℃)	0.986±0.003	0.986±0.003	0.985～0.987	0.983～0.988	0.983～0.988	0.985～0.986	0.9859		0.982～0.986
酸度(以苯二甲酸计),% ≤	0.010	0.015	0.030						0.01	0.007(以HAc计)	0.1	0.002～0.010	0.01		0.025
mgKOH/g ≤							0.07	0.07	0.02	0.067				0.1	
折射率(20℃)				1.486		1.486～1.487	1.485±0.003 (25℃)	1.485±0.003 (25℃)			1.486～1.487	1.486			1.484～1.490
闪点(开口杯),℃	195	192	190	190											
加热减重(125℃,3h),% ≤	0.2	0.3	0.5				0.2	0.2				0.1 (100℃,6h)	0.05 (100℃,6h)	0.07 (游离醇)	
加热后酸值,mgKOH/g							0.5	0.5							
加热后色泽(铂-钴),号 ≤	75									合格					
体积电阻率,Ω·cm ≥	1×10^{11}							1×10^{11}							
粘度,mPa·s				80～85	82	78～80									
水分,% ≤						0.05				0.1	0.05			0.06	0.1
灰分,% ≤											0.01				0.01
外观							清晰无味或微有味的液体				无色液体	清晰	清晰		

表 45　氯代烷烃质量标准（规格）

指标名称	40%～42%				50%～52%				70%
	中国 HG 2-1381—80		日本 K-40	英国 ICI Cereclor S-42	中国 HG 2-1382—80		日本 K-50	英国 ICI Cereclor S52	美国大洋公司
	一级	二级			一级	二级			
色泽(碘),号 ≤	25	35							
(APHA),号 ≤			120				100	100	
(Gardner,40%甲苯溶液)									2
密度,g/cm³ ≥									
20℃		1.16							固体 1.16
25℃	1.16		1.15～1.17	1.16			1.23～1.26	1.23～1.26	
酸值,mgKOH/g ≤	0.1	0.1	0.05		0.1	0.1	0.05		
热分解温度,℃ ≥	120	115			120	115			
含氯量,%	40～44	40～44	40～40.5	40～44	50～54	50～54		50～52	70
加热减量,% ≤					1.0	1.0			
粘度,Pa·s			1.9～2.5	2.5 (25℃)			0.7～1.5	0.9～1.9 (25℃)	
熔点,℃									102
体积重量,kg/L									0.608
颗粒大小,通过20目,%									100
热稳定性(HCl,175℃,4h),%									0.12

表 46　中国磷酸酯质量标准

指标名称	磷酸三苯酯(HG 2-528—67)			磷酸二甲苯酯(HG 2-529—67)	
	电影胶片用	工业一级品	工业二级品	一级品	二级品
外观	白色针状结晶	白色或微带颜色的结晶		透明油状液体,无可见的水珠或机械杂质	
色值(Pt-Co),号 ≤	80	100	180	100	250
密度(20℃),g/cm³ ≤				1.185	1.187
热稳定性					
加热后色值(Pt-Co),号 ≤	150	200	250	450	
加热后酸值,mgKOH/g ≤	0.25	0.35	0.40	0.25	0.40
加热后减重(125℃,3h),% ≤				0.1	0.2
闪点(开口杯),℃ ≥				225	220
凝固点,℃	47～49	≥46.5	≥44		
游离酚含量,% ≤	0.1	0.15	0.30	0.15	0.20
酸值,mgKOH/g ≤	0.1	0.2	0.20	0.15	0.25
水分含量	1g试样溶于20mL用水饱和过的苯中,在10～20℃时不发生混浊				

表 47　石油酯质量标准（规格）

指标名称	中国		美国	联邦德国
	HG 2-873—76	行业	Mobay 公司	Bayer 公司
色泽,mgI₂/100mL(10% KI)	≤8	≤5		
Hazen			<450	≤400
闪点(开口杯),℃	200～220	206～220	200～230	210～240
酸值,mgKOH/g	≤0.1	≤0.07	<0.1	≤0.1

续表

指标名称	中国		美国	联邦德国
	HG 2-873—76	行业	Mobay 公司	Bayer 公司
密度(20℃),g/cm³	1.03～1.06	1.03～1.06	1.030～1.070	1.040～1.070
加热减量				
(125℃/h),%	≤0.2	≤0.5		
(95℃/0～72h),%			<0.2	≤0.5
(90℃/48～72h),%			约0.5	≤0.2
折射率 n_D^{20}			1.497～1.499	1.498～1.502
倾点,℃			<−10	≤−30

7.1.2. 增塑剂检验方法

增塑剂产品检验基本都采用国家规定的增塑剂统一检验方法。表48和表49是中国、日本、美国、联邦德国、英国和国际标准化组织所规定的增塑剂统一检验方法。

表48　中国增塑剂检验方法

标准号	标准名称	标准号	标准名称
GB 1657—81	增塑剂折射率的测定	GB 1672—81	增塑剂电阻系数的测定
GB 1662—81	增塑剂结晶点的测定	GB 1673—81	增塑剂外观色泽的测定(碘比色法)
GB 1664—81	增塑剂外观色泽的测定	GB 1674—81	增塑剂酸值的测定(二)
GB 1665—81	增塑剂皂化值及酯含量的测定	GB 1675—81	增塑剂酸值的测定(三)
GB 1666—81	增塑剂密度的测定(韦氏天平法)	GB 1676—81	增塑剂碘值的测定
GB 1667—81	增塑剂密度的测定(比重瓶法)	GB 1677—81	增塑剂环氧值的测定(盐酸-丙酮法)
GB 1668—81	增塑剂酸值的测定(一)	GB 1678—81	增塑剂环氧值的测定(盐酸-吡啶法)
GB 1669—81	增塑剂加热减量的测定	GB 1679—81	增塑剂氯含量的测定
GB 1670—81	增塑剂加热稳定性试验	GB 1680—81	增塑剂热分解温度的测定
GB 1671—81	增塑剂闪点的测定(开口杯法)		

表49　国外增塑剂统一检验方法

标准号	标准名称	标准号	标准名称
国际标准		ISO 2520—1974	工业用磷酸三甲苯酯——试验方法目录
ISO 1385/1—1977	工业用邻苯二甲酸酯——实验方法第1部分总则	ISO 2521—1974	工业用磷酸三甲苯酯——以酚红为指示剂的酸度测定——容量法
ISO 1385/2—1977	工业用邻苯二甲酸酯——实验方法第2部分热处理后颜色测定	ISO 2522—1974	工业用磷酸三甲苯酯——表观游离酚含量的测定——容量法
ISO 1385/3—1977	工业用邻苯二甲酸酯——实验方法第3部分灰分测定	美国	
ISO 1385/4—1977	工业用邻苯二甲酸酯——实验方法第4部分以酚酞作指示剂的酸度测定——滴定法	ASTM D 1045—80	塑料用增塑剂取样和试验方法(液体增塑剂的取样及酸值、酯含量、密度、色泽、折射率及水含量的测定)
ISO 1385/5—1977	工业用邻苯二甲酸酯——实验方法第5部分酯含量测定——皂化后滴定法	ASTM D 2288—69(1980)	增塑剂受热时重量损失的试验方法
ISO 2523—1974	工业用己二酸酯——试验方法目录	ASTM D 3405—75	用气相色谱法测定单体增塑剂的标准试验方法
ISO 2524—1974	工业用己二酸酯——加热后颜色的测定	英国	
ISO 2525—1974	工业用己二酸酯——酸度滴定(以酚酞为指示剂——容量法)	BS 4835—1973	酯类增塑剂的试验方法[包括色泽、加热后色泽、水含量、灰分、酸度、酯含量、皂化值、酯值、粘度、重铬酸钾氧化物、密度(20℃)、结晶点、折射率、闪点]
ISO 2526—1974	工业用己二酸酯——灰分测定		
ISO 2527—1974	工业用己二酸酯——酯含量测定——容量法		

续表

标准号	标准名称	标准号	标准名称
日本		DIN 53401—68	增塑剂检验——皂化值的测定
JIS K 6751—77	邻苯二甲酸酯的试验方法	DIN 53403—51	增塑剂检验——用碘颜色标号作透过率的测定
联邦德国			
DIN 53400—79	增塑剂检验——密度的测定	DIN 53404—52	增塑剂检验——皂化速度的测定

7.2. 增塑剂增塑性能的测定

由于不能简单地根据增塑剂的物理性质预知或判断增塑剂的性能，因此通常都是根据增塑剂增塑性能的测定来评价增塑剂。一般是将树脂与增塑剂的掺混料制成样品或薄膜后，测定其相容性、增塑效率和耐久性。

7.2.1. 相容性的测定

将按规定配方制成的样品，在一定条件（如受压、温度、湿度等）作用下，观察增塑剂的渗出情况[147]。

7.2.2. 增塑剂增塑效率的测定

测定按规定配方制成样品的玻璃化温度（T_g）、伸长率、模量及硬度等数值，与同一条件下，达到同一数值时，所测该增塑剂添加量与邻苯二甲酸二辛酯添加量的比值。

7.2.3. 耐久性的测定

耐久性包括耐挥发、耐迁移及耐抽出。其详细方法见表50。

表50 几种主要的塑料检验方法

标准	检验内容	标准	检验内容
中国国家标准		ISO 868—1978	塑料——用硬度计测定压痕硬度（肖氏硬度）
GB 2406—80	塑料燃烧性能试验方法（氧指数法）		
GB 2407—80	塑料燃烧性能试验方法（炽热棒法）	ISO 899—1981	塑料——拉伸蠕变的测定
GB 2408—80	塑料燃烧性能试验方法（水平燃烧法）	ISO 974—1980	塑料——用冲击法测定脆化温度
GB 2409—80	塑料黄色指数试验方法	ISO 1210—1982	塑料——用小试样接触小火焰的方法测定塑料的燃烧性能
GB 2411—80	塑料邵氏硬度试验方法		
GB 1033—70	塑料密度试验方法	ISO 1325—1973	塑料——薄片和薄膜电性能的测定
GB 1034—70	塑料吸水性试验方法	ISO 1326—1970	塑料——薄膜状塑料的可燃性和燃烧速率的测定
GB 1035—70	塑料耐热性试验方法		
GB 1036—70	塑料线膨胀系数试验方法	ISO 4607—1978	塑料——天然气候老化性
GB 1037—70	塑料透湿性试验方法	ISO 4603—1977	塑料——通用PVC——在室温下增塑剂吸收性的测定
GB 1038—70	塑料薄膜透气性试验方法		
GB 1039—70	塑料力学性能试验方法总则	美国ASTM标准	
GB 1040—79	塑料拉伸试验方法	D 2383—69 (1981)	在潮湿条件下检验PVC掺混物中，增塑剂相容性的试验方法
GB 1041—79	塑料压缩试验方法		
GB 1042—79	塑料弯曲试验方法	D 3291—74 (1980)	在受压条件下检验PVC塑料中，增塑剂相容性的试验方法
GB 1043—79	塑料冲击试验方法		
GB 1044—79	塑料体积电阻系数和表面电阻系数试验方法	D 2863—77	用氧指数法测定塑料燃烧的试验方法
		D 1043—84	用扭曲试验方法，测量温度对塑料刚度影响的试验方法
GB 1045—70	塑料介质损耗角正切值和介电系数试验方法		
		G 22—76(1980)	塑料抗细菌破坏性测定的推荐实验方法
国际标准		G 21—70(1980)	合成高分子材料抗菌性能测定的推荐实施方法
ISO 175—1981	塑料——液态化学药品（包括水）影响的测定		
		D 2199—82	增塑剂从织物迁移到漆中的试验方法
ISO 176—1976	塑料——增塑剂损失的测定	D 1203—67 (1981)	塑料中增塑剂挥发损失的试验方法（活性炭法）
ISO 177—1976	塑料——增塑剂迁移的测定		
ISO 846—1978	塑料——在真菌和细菌作用下性能变化的测定——用目视检验或测定重量，或物理性质变化的方法进行评价	D 543—84	塑料耐化学试剂的试验方法
		D 746—79	用冲击法测定塑料和弹性体脆化温度的试验方法

续表

标　准	检　验　内　容	标　准	检　验　内　容
D 747—83	用悬臂梁法测定塑料刚度的试验方法	日本标准	
D 882—83	塑料薄膜抗拉性能测定的试验方法	JIS K 7216—80	塑料脆化温度试验方法
D 2236—81	用扭锤法测定塑料动态力学性能的试验方法	JIS K 7215—79	用硬度计测定塑料硬度的试验方法
		JIS K 7112—80	塑料密度的试验方法
D 1435—75 (1979)	塑料的室外天候老化的试验方法	JIS K 7113—73	塑料拉伸强度的试验方法
		JIS K 7114—80	塑料耐药性能的试验方法
D 1926—70 (1977)	塑料黄色指数的试验方法	JIS K 7115—76	塑料抗张蠕变的试验方法
		JIS K 7201—76	用氧指数法测定高分子材料可燃性的试验方法
		JIS K 7202—77	塑料洛氏硬度的试验方法

7.3. 贮　运

邻苯二甲酸酯及其他各类增塑剂，一般稳定性都好，在通风干燥处可长期存放。用内涂涂料或镀锌的白铁桶包装，容积为200L。螺丝口用聚乙烯或无色橡皮圈密封。在运输过程中应避免猛烈撞击。贮存场所要远离火源。

8. 安全、卫生与毒性

8.1. 环境污染

现在，增塑剂的生产与消费量很大，用途很广，这些返回到大自然的物质，也给环境造成不同程度的污染和危害。其中，邻苯二甲酸酯和一些其他的增塑剂，已在全球许多国家和地区的大气、水体、土壤、食物、动植物体内达到了普遍检出的程度，甚至在宇宙飞船空气内也有检出[148~154]。日本有关部门对其本上内的雨水、河水、海水检测，发现其中邻苯二甲酸酯的浓度比多氯联苯高10倍到1000倍，而雨水中的浓度有时还要大。鲁尔河支流的水[155]，尼日利亚拉哥斯附近的饮用水和河水[156]，中国无锡市饮用水[157]，北京燕山的东沙河、周口店河等3条主要河流[158]，北京市化工区、玉泉山、廊坊、武清、天津、塘沽等地区[159]的水内都检出了0.12～5.2μg/L多种邻苯二甲酸酯。美国苏必利湖湾的一个工业区的水样中有0.3mg/kg的邻苯二甲酸二辛酯，在密西西比河三角洲有0.6～1mg/kg的苯二甲酸酯[160]。

目前，全球地面水中的邻苯二甲酸酯含量一般为μg/mg级，而在工业城市区的水域中和空气中的含量则高得多。如在增塑剂生产厂的污水中邻苯二甲酸二丁酯高达5715μg/L，邻苯二甲酸二辛酯为4239μg/L[161]。

由于邻苯二甲酸酯在水中的溶解度高于有机氯代烃，因此，工业区的水体中的邻苯二甲酸酯比多氯联苯(PCB)高10～100倍[160]。

水中的腐植酸是动植物、微生物及其废料的衰变产物，是由蛋白质、脂肪、碳水化合物、色素等组成的高聚物，与邻苯二甲酸酯有较大的缔合常数，这也是邻苯二甲酸酯在水环境中存在的主要原因。此外，邻苯二甲酸酯也难被水中的微生物降解。各种“水再生”试验证明，邻苯二甲酸酯的除出率只有2%[162]。

塑料制品中增塑剂的挥发损失、喷涂涂料、焚烧塑料垃圾、塑料制品厂和增塑剂生产厂，生产过程中增塑剂的加热散发，是邻苯二甲酸酯进入空气，造成空气中含量高的主要原因。夏季时，汽车挡风玻璃上的雾，即是增塑剂由制品中挥发，蒸气凝结所致[163]。

生物、食品被污染的情况也比较普遍。美国商售鱼饲料中的谷类、淀粉和酪蛋白中含有0.14～0.4mg/kg的邻苯二甲酸二辛酯。在兔、狗、猫、鼠的心肌中，检出0.36～135mg/kg的邻苯二甲酸二辛酯，在牛的松果腺体中的检出量则高达700mg/kg。美国、加拿大从玉米粉、面粉、河鱼、鳗以及罐头鲔鱼、鲑鱼中也检出有微量增塑剂。日本从食盐、砂糖、人造奶油、醋、咸菜、蜂蜜、豆酱、青花鱼、金枪鱼中也检出了0.01～2～3mg/kg的增塑剂。甚至长期工作于邻苯二甲酸酯环境中的人尿内也检出0.3～1.29mg/g[153]。这表明，增塑剂已进入生物系统，并有积聚。许多事实证明，这些增塑剂在大气、水体、土壤等环境中的存在，对生物的生长、繁殖有一定的影响，而高剂量则会使哺乳动物发生突变、畸变、癌变[164]，因此被人们称为第二个全球性的多氯联苯（polychlorinated biphenyls，PCB）污染物。

8.2. 卫生危害

环境中的微量增塑剂是一种足以扰乱生态平衡和损害人体健康的污染物。据估计，目前来自生产、运输、使用、仓贮、遗弃等而造成的增塑剂环境污染量约为生产总量的1%～2%[165]。

有试验证明，用剂量为0.3～10mL/kg体重的邻苯二甲酸酯喂养鼠，结果死胎增加，或产下无尾、无眼、或后脚弯曲、或头骨畸形的后代。把虾养在含邻苯二甲酸二辛酯0.1μg/kg的水中，两周后，虾体内的增塑剂含量最

高可达1.34mg/kg，即富集了13400倍，富集的结果往往对生态系统造成不良影响。例如用含100mg/kg邻苯二甲酸二辛酯的食物喂斑马鱼，其鱼的成活率从51.1%降至11.5%。但欧洲化学工业生态学和毒物中心（ECETOC）经过详细的研究认为，微生物和鱼虽能吸收邻苯二甲酸酯，但它们又能很快排出体外，因此没有毒性反应。蔡玉琪等试验证明，用不同浓度的邻苯二甲酸二丁酯、邻苯二甲酸二辛酯处理的种籽，结果发芽无力、根上浮。其中对小麦、黄瓜最为明显，而以邻苯二甲酸二丁酯的影响最为严重[166]；长期接触邻苯二甲酸酯的操作人员，对外周神经系统有损伤作用，可引起多发性神经炎和感觉迟钝、麻木等症状，对中枢神经系统也有抑制和麻醉作用[160]。FDA报道[167]，哺乳动物吸入高剂量的邻苯二甲酸二辛酯，有使肝脏致癌的迹象。Thomas等人[168]较详细地评述了邻苯二甲酸二辛酯的生物效应。

增塑剂的环境污染如此广泛，潜在危害如此严重，各国环保机构，都在加强其环保治理。由世界卫生组织和联合国粮农组织组成的专门委员会规定的邻苯二甲酸酯的人体一日允许摄取量为0.1mg/kg。日本近年鉴于公害病出现的教训，特别在PCB事件之后，专门制订了“化学品审查和制造”的规定，其中对400种左右的化学品环境毒性进行评价，而邻苯二甲酸酯便是其中最首要的一种[153]。美国环境保护总署（Envisonmental Protection Agency，EPA）也将邻苯二甲酸酯列为优先监测物。

8.3. 毒 性

由于增塑剂可以通过吸入、静脉注射、皮肤吸收和环境污染等多种途径进入人体[169,170]，因此凡用作与食品接触的器具、薄膜及医用器械必须无毒，也不能对皮肤产生刺激反应。

美国食品和药物管理局（FDA）发布的物质管理条例中，批准邻苯二甲酸二辛酯、邻苯二甲酸二乙酯、邻苯二甲酸丁苄酯、邻苯二甲酸二环己酯、己二酸二辛酯、壬二酸二己酯、丁基邻苯二甲酰基甘醇酸丁酯、酒石酸三丁酯[77-94-1]、乙酰柠檬酸三丁酯、甘油三乙酸酯[102-76-1]、环氧大豆油、*N*-乙基邻和对甲苯磺酰胺、乙酰蓖麻油酸甲酯、氢化三联苯、某些聚酯等增塑剂，可用于食品包装和接触食品的操作中[171]。

但自从在人体组织内和尸检时检出有邻苯二甲酸二辛酯存在[172]和美国国家癌症研究所（NCI）发现大剂量的邻苯二甲酸二辛酯会导致老鼠致癌以后，在全球范围开始对邻苯二甲酸二辛酯的毒性及致癌问题开展日益激烈的争论。许多国家的研究机构进行了大量的研究工作[169]都决心弄清围绕生物医学和食品工业的潜在危害。邻苯二甲酸二辛酯因为产量大、用途广，所以其毒性和致癌问题是人们最关心的焦点。

某些氯化和硝化的增塑剂（如氯代萘、氯化联苯）、磷酸三甲酚酯，由于它们可引起多发性神经炎和毒性反应已被淘汰。邻苯二甲酸二丁酯对某些人能产生过敏反应。一些较高烷基链的苯二甲酸酯和邻苯二甲酸丁酯苄酯基本上不对皮肤产生发炎和过敏反应[173]。低分子量的邻苯二甲酸酯易水解和产生邻苯二甲酸单酯，进一步产生邻苯二甲酸，有毒性反应[174]。一般，邻苯二甲酸酯在肠道内被酯酶水解后排出体外。而邻苯二甲酸丁酯苄酯、丁基邻苯二甲酰基甘醇酸丁酯被降解的更快。但邻苯二甲酸二辛酯则降解得较慢，这是它易于在生物体内蓄积的原因。不过邻苯二甲酸二丁酯可引起中毒性肾炎，长期接触对外周神经系统有损伤作用[164]。

最近有试验证明，邻苯二甲酸酯增塑剂，在选择性抑止肿瘤细胞的生长，不管在体内或在试管内，都有新的药理功能[175]。

Estep等人[176]证明，邻苯二甲酸二辛酯能从聚氯乙烯血浆袋迁入到贮存的血液内。但血液贮存于聚氯乙烯袋内较之贮存于其他塑料容器或玻璃容器内能明显减少红细胞壁的破坏，因此邻苯二甲酸二辛酯是唯一被欧洲药典允许用于聚氯乙烯血浆袋的增塑剂。

许多环氧化合物已被FDA批准用作食品添加剂。环氧大豆油已被证明对动物的心脏、肺、肝、肾、脾脏、甲状腺及肌肉、骨髓无害[177]。

偏苯三酸三辛酯加热分解为偏苯三酸酐[552-30-7]，后者被美国职业安全卫生研究所推荐为强毒性物质，因此偏苯三酸三辛酯不宜用作加热场合下的食品添加剂。

最近有报道[178]，增塑剂的急毒性（LD_{50}）很低（>2000mg/kg），而邻苯二甲酸二辛酯的经口服LD_{50}>30000mg/kg。也证明，经多年的动物试验，增塑剂不刺激皮肤和粘膜。

国际毒理规划署/国际癌症研究所（NTP/NCI）通过多年大剂量给鼠喂养邻苯二甲酸二辛酯（12000mg/kg）和己二酸二辛酯（25000mg/kg，此量已相当于每日给人口服0.5L）的试验证明，邻苯二甲酸二辛酯能使大鼠和小鼠明显发生肝肿瘤，而己二酸二辛酯只能使小鼠发生，大鼠不能发生[179,180]。

Reddy等人[181~184]也证明，鼠经口增塑剂后，由于发生肝肿瘤，而使肝脏的过氧化物酶体微粒显著增多。但喂食非鼠类（如小猴、荷兰猪等），在相同条件下不导致过氧化物酶体微粒增殖和肝损伤。由于这些非鼠类的代谢功能与人的代谢功能相似，因此他们认为增塑剂不对人体构成明显的危害。

为了避免增塑剂由各种途径进入人体而产生的潜在危害，许多国家和政府都对增塑剂的安全使用制订了严格的规定。比利时规定，食品包装膜中邻苯二甲酸二辛酯对食品的最高渗出量为40mg/kg，荷兰规定为6mg/kg。联邦德国规定用于肉类包装塑料中邻苯二甲酸二辛酯的

最高含量为22%。意大利规定在包装含脂肪食品的塑料中邻苯二甲酸二辛酯不得超过5%。美国规定凡软聚氯乙烯制品，用于食品和药品的包装或用作医疗器械，必须符合联邦管理章程条例[185]。FDA 规定，邻苯二甲酸二辛酯只允许用于含水量高的食品，而不能用于油性脂肪含量高的食品包装。中国卫生部颁布了食品用塑料制品及原材料管理办法。日本聚氯乙烯食品卫生协会制订了各种增塑剂用于聚氯乙烯食品包装物的使用范围和每种增塑剂的质量规格[186]。

世界卫生组织（WHO）的 IARC[187]根据对啮齿动物试验，虽把邻苯二甲酸二辛酯列入对人有可能致癌的物质，但又不以法规形式将其列入致癌物。欧洲经济共同体的危险物品分类与标注工作组根据大量的毒性试验数据认为，也不应把邻苯二甲酸列为对人类有害的致癌物[188]。德国一个环境顾问团（BOA）的报告认为，邻苯二甲酸二辛酯对啮齿动物试验不适用于人，因为两者的代谢功能不同。他们在相同的试验条件下，给与人有相同代谢功能的灵长目动物进行试验，未发现有异常现象，因此他们认为邻苯二甲酸二辛酯不属于慢性危险物的有效成分[189]。同时，德国卫生管理局（BGA）也认为邻苯二甲酸二辛酯对大鼠和小鼠的致癌作用不适用于人。

英国化学食品、消费品和环境毒性管理委员会（COT）经实际测定和分析有关的毒理数据后，得出结论，有些增塑剂确有毒性作用，但毒物的投入量与人的实际摄入量之间的安全系数相差很大。因此，他们认为邻苯二甲酸二辛酯和己二酸二辛酯绝不同于目前或已往在食品包装材料中所使用的其他增塑剂所造成的安全危害[190]。

法国化学工业联合委员会欧洲中心(CEFIC)的 Loftus 等人[191,192]，最近在给人喂食含有示踪氢原子的己二酸二辛酯后证明，人摄入的己二酸二辛酯主要经由尿液分解排出。他们同时对英国一定范围内的居民24h 尿样测量，平均每人摄入3mg 己二酸二辛酯。而这个数值远远低于欧共体食品科学委员会所推荐的每人每日可摄取18mg 的数据，何况所摄入的3mg 己二酸二辛酯又大部从尿液分解排出。因此他们进一步证明，用己二酸二辛酯增塑的聚氯乙烯薄膜，可以用于所有的食品包装。

现在，各国对操作环境中允许存在的增塑剂量不尽相同。一般推荐为2～10mg/m³（8h 时间-重量平均值）。而英国和德国的卫生安全管理局经重新审定后确定为5～10mg/m³。另外，对增塑剂在食品包装中的管理使用也不一样，但一般都规定所使用的增塑剂不应对所接触的食品产生不良的色泽和嗅味。

由于大量的试验数据证明，邻苯二甲酸酯和己二酸酯不对人产生健康危害，因此许多国家管理机构都允许它们用于瓶盖、管子、垫圈和包装膜[193]。

现在，邻苯二甲酸二辛酯的安全危害性是生产与使用者最关心的问题。今后不管邻苯二甲酸酯的试验情况如何，都将促使人们研究和使用代用品。

柠檬酸三丁酯（TBC）、乙酰柠檬酸三丁酯（ATBC），已被 FDA 批准，可用于食品包装和医疗用具，为无毒增塑剂。此外，丁酰柠檬酸三正己酯、乙酰柠檬酸三正己/辛/癸酯、乙酰柠檬酸三正辛/癸酯的所有性能都适合于医用要求，属低毒性增塑剂[170]，只是它们比邻苯二甲酸二辛约贵3倍，需与较便宜的环氧大豆油混用来降低成本。

直链的苯二甲酸酯类综合性能比邻苯二甲酸二辛酯好，可用于医疗用品，是最有前途的产品。

聚酯增塑剂一般都列入低毒性范围内。又由于它们的抽出性低，很适合作食品包装和周转箱用。

脂肪族二元酸酯中己二酸二壬酯、己二酸双 C_{7-9}醇酯、己二酸二正烷酯已得到 FDA 批准，可作为食品包装用。

到目前为止，对其他增塑剂的毒性还报道的很少，数据也不完善。对邻苯二甲酸酯的毒性问题虽报道的很多，但基本上还没得出肯定结论，试验正在深入。邻苯二甲酸二辛酯因综合性能较好，现在还没有一种物质能与之媲美，所以在短时间内仍将继续使用。但它们能通过多种途径侵入人体和造成环境污染已确而无疑。目前急需注意的是应该尽量减少这种污染的可能性，严格注意安全使用规范。

参考文献

[1] Alfrey, Fr. T., Wiederhorm, N., Stein, R., Tobolsky, A., *Ind. Eng. Chem.*, **41**, 701(1949).

[2] "ASTM D883 1980 Book of ASTM Standards", part 35.

[3] GB 2256(1949), Pellen, M..

[4] US 700885(1902), Zühl, E..

[5] US 1554032(1925), Reid, Ebenezer Emmet(du Pont).

[6] US 1929453(Oct. 10, 1933), Semon, W. L. (Continuation of an application November 16, 1928).

[7] "Kirk-Othmer", 3rd ed., vol. 18, pp. 113～115, 1982.

[8] Sears, J. Kern, Joseph, R. Darby, "The Technology of Plasticizers", pp. 893～915, pp. 983～1053, John Wiley & Sons, Inc. New York, 1982.

[9] Jackson, W. J., Caldwell, J. R., in Goold, R. F. (ed.), "Plasticization and Plasticizers Processes", Advances in Chemistry Series, 48, chapt. 17, American Chemical Society, Washington, D. C., 1965.

[10] Jackson, W. J., Caldwell, J. R., *J. Appl. Polym. Sci.*, **11**, 211, 227(1967).

[11] Voskresenskii, V. A., Shakirayanova, S. S., *Zh. Priki. Khim.* **35**, 1145(1962).

[12] Barron, H., *Plastics(London)*, **7**, 449(1943).

[13] Clark, F. W., *Chem. & Ind.*, **60**, 225(1941).

[14] Debell, J. M., *Mod. Plastics*, **20**, 89(1942).
[15] Doolittle, A. K., "Mechanism of Plasticization", in Bruins, P. F. (ed.), "Plasticizers Technology", vol. 1, Chapt. 1, Reinhold Publishing Corp., New York, 1965.
[16] Doolittle, A. K., "The Technology of Solvents and Plasticizers", p. 870, John Wiley & Sons Inc., New York, 1954.
[17] Kanig, Gerhard, Kolloid Z., 190(1), 1～16(1563).
[18] 同[7], p117.
[19] Paul, B., flauser, E. A., *Rubber Age*, **23**, 685～688 (1928).
[20] 同[8], p. 59.
[21] Hoy, K. L., *J. Appl. Polym. Sci.*, **10**, 1871(1956).
[22] Anagnostopoulos, C. E., Coran, A. Y., Gamrath, H. R., *J. Appl. Polym. Sci.*, **4**, 181(1960).
[23] Stublen, F., Holzmann, J., *Kuniststoffe*, **64** (2), 73 (1974).
[24] Simonds, H. R., Ellis, C., "Handbook of Plastics", p. 959, D. Van Nostrand Co., New York, 1943.
[25] Hildebrand, J. H., Scott, R. L., "The Solubility of non-Electrolytes", 3d. ed., Reinhold Publishing Corp., New York, 1950.
[26] Flory, P. J., "Principles of Polymer Chemistry", Cornell University Press, Ithaca, N. Y., 1953.
[27] Small, P. A., *J. Appl. Chem.*, **3**, 71, 76～80(1953).
[28] Heil, J. F., Prausnitz, J. M., *AIChE J.*, **12**, 678～685 (1966).
[29] Gardon, J. L., *J. Paint Technol.* **36**, 43(1966).
[30] Sheehan, C. J., Bisio, A. L., *Rubber Chem. Technol.* **39**, 149(1966).
[31] 同[16], p. 370.
[32] Delmas, G., Patterson, D. D., *Offic. Dig. Federation Soc. Paint Technol.* **34**, 677(1962).
[33] Barshtein, R. S., Kollyarevoskii, G. A., *Sov. Plast.* (*Eng. trans*), **7**, 18(1966).
[34] Perlberg, S. E., *Plast. Eng.*, **30**, 29(Feb. 1974).
[35] 石万聪、盛承祥主编，《增塑剂》，376页，化学工业出版社，北京，1989年。
[36] L. I. 纳斯主编，王伯英等译，《聚氯乙烯大全》，第一卷，439～443页，化学工业出版社，北京，1983年。
[37] Bergen, H. S., Darby, J. R., *Ind. Eng. Chem.*, **43**, 2404 (1951).
[38] Darby. J. R., Graham, P. R., *Mod. Plast.*, **32**, 148(June, 1955).
[39] 村井孝一、赤染義一，"プラスチックス年鑑"，pp. 227～237, 1962.
[40] 同[36], 522页。
[41] Loho, P. A., et al., *Chem. Eng. Progr.* **58**(5), 85(1962).
[42] Puph, D. M., *Plastics*, **29**(320), 63(1964).
[43] 同[35], 70～137页。
[44] Coenen, A., in Goold, R. F. (ed.), "Plasticization and Plasticizers Processes" (Advances in Chemistry Series 48), pp. 76～86, American Chemical Society, 1965.
[45] 村井孝一，"可塑剤"，p. 441，幸書房，1973.
[46] 同[35], 148～156页。
[47] 石万聪，增塑剂，(2)，1～17(1991)。
[48] Van Wazer, J. R., "Encyclopedia of Chemical Technology", vol. 10, p. 506, Interscience Encydopedia, New York, 1953.
[49] 同[36], 530页。
[50] 同[7], p. 140.
[51] 同[35], 259页。
[52] 同[36], 526页。
[53] 同[35], 230页。
[54] 同[36], 533页。
[55] 任治，增塑剂，(4)，1～7(1984)。
[56] 中国化工信息中心，现代化工，**15**(1)，54(1965)；*Eur. Plast. News*, **21**(3), 27(1994).
[57] JP 05125239 (1993), JP 05125240 (1993), Kondo Tomizo.
[58] 阿莫科化学品公司，"偏苯三酸酯增塑剂技术交流"，增塑剂，(1)52～56(199-)。
[59] 同[35], 214页。
[60] 同[35], 252～253页。
[61] Mair, B. T., *Rubber World*, **153**1(Jan. 1966).
[62] 朱诚身，增塑剂(1)，1～6(1986)。
[63] Ghersa, P., *Mod. Plast.*, **36**(2), 135(Oct. 1958).
[64] Pinner, S. H., *Plastics*, **30**, 82(May, 1965).
[65] Hendricks, J. G., White, E. L., *Ind. Eng. Chem.*, **43**, 2335～2338(1951).
[66] GB 418230(Oct. 22, 1934), Meyer, G. (I. G. Farbenindustrie).
[67] Darby, J. R., *SPE J.*, **20**, 2(1964).
[68] US 2590059(March 18, 1952), Winkler, De L. E. (Shell Development Co.).
[69] Magne, F. C., Mod, R. R., Sumrell, G., "Epithioamides as Plasticizers-Slabitizers", P. B, 230663, National Technical Information Service, U. S. Department of Commerce, September 24, 1973.
[70] US 2564646 (1951), Leistner, W. F., Becker, A. C., Knoopke, O. H., (Argus Chemical Laboratory).
[71] US 2580460(1952), Patton, T. C., Tubaunowsky, L. J., (Baker Castor Oil Co.).
[72] US 2625521(January 13, 1953), Fischer, W. F., David, W. Y..
[73] Fischer, W., Vanderbilt, B. N., *Mod. Plast.*, **33**(9), 164 (1956).
[74] Gulbekian, E. V., Skellon, J. H., *J. Appl. Chem.*, **9**, 224～231(1959).
[75] Sears, K., *Am. Chem. Soc. Div. Paint Plastics Printing Ink Chem. Preprints*, **18**(1), 256(1958).

[76] Sears, J. K., Darby, J. R., *SPE. J.*, **18**, 671～677 (1962).
[77] Decoste, J. B., Howards, J. B., Walder, V. T., *Chem. Eng. Data Ser.*, **3**(1), 131～140(April 1958).
[78] Darby, J. R., Muschick, E., "Santicizer 711 in The American PVC Industry", in "Paper Presented at a Special Sgmosium", Derby, England, October 1971.
[79] Darby, J. R., Graham, P. R., *Mod. Plast.* **39**(5), 148 (1962).
[80] Darby, J. R., Sears, J. K., Touchette, N. W., *SPE. J.*, **27**(2)32～36, **27**(4)74～79(Fabrauary. April 1971).
[81] US 2126179(Aug. 9, 1938), Duggan, F. W., (Union Carbide and Carbon Corp.).
[82] US 2157068(May, 2, 1939), Carruthers, T. F., Blair, C. M. (Carbide and Carbon Chemical Corp.).
[83] Kobsa, H., *J. Org. Chem.*, **27**, 2293(1962).
[84] Darby, J. R., Sears, J. K., in Craver, J. K., Tres, R. W. (eds), "Applied Polymer Science", Chapt. 42, pp. 610～631, Organic Coatings and Plastics Chemisty Division of the American Chemical Socitey, Washington, D. C., 1975.
[85] Baitey, D., Tirrell, D., Pinazzi, C., Vogl, O., *Macromolecules*, **11**(2), 312～320(1978).
[86] Ishihashi, T., *Plastics Age Encyclopedia*, 146(1993).
[87] 杉田春雄, プラスチックス(進歩編), **43**(11), 36～48 (1992).
[88] Reed, M. C., Klemm, H. F., Schulz, E. F., *Ind. Eng. Chem.*, **46**, 1344(1954).
[89] 同[8], p. 533.
[90] 同[36], 487～493页。
[91] 同[7], pp. 140～142.
[92] Chamberlain, R., Harrison, A. C., *Polym. Age*, 331～334(Sept. 1972).
[93] 同[7], p. 565.
[94] Pinner, S. H., Massy, B. H., *Brit. Plast.*, 574(1963).
[95] US 3160599(December 8, 1964), Scullin, J. P.
[96] Von Bramer, P. T., Marvin, R. W., *Brit. Plast.*, 646～649(November 1966).
[97] US 3158585 (November 24, 1964), Kelso, R. G., George, H. P..
[98] 工業材料, **16**(9), 42(1969).
[99] Darby, J. R., Sears, J. K., Touchette, N. W., *SPE J.*, **27**(2), 32(1971); **27**(4), 74(1971).
[100] Hamilton, J. P., *Mod. Plast.*, **49**, 86(Oct. 1972).
[101] Doolittle, A. K., *Mater. Protection Mag.* **2**(11), 32 (Nov. 1963).
[102] Lelchuk, S. L., Sedlis, V. I., *J. Appl. Chem. USSR*, **30**, 1106～1113(1957).
[103] 同[36], 573页。
[104] Wessel, C. J., *SPE Trans.*, **4**, 193～207(July 1964).
[105] Sigmund, B., Helen, E., Leonard, T., *Ind. Eng. Chem.*, **49**, 1115～1124(July 1957).
[106] Merz, A., Dolezel, B., *Kunstoffe*, **57**(9), 726(1967).
[107] Scullin, J. P. et al., *Rubber Plastics Age*, **46**, 267(1965).
[108] 是国平, 增塑剂, (3), 52～64(1992)。
[109] Beiter, C. E., Engelhart, J. E., "Modern Plastics Encyclopedia", 1977～1978, vol. 54, No. 10—A, pp. 218～221, Mc Graw-Hill, New York, Oct. 1977.
[110] Bessems, E., *J. Coat. Fabr.* **9**(26)(July 1979).
[111] Stahl, W. H., Pessen, H., *Mod. Plast.* **31** 111, (July 1954).
[112] Burgess, R., Darby, A. E., *Brit. Plast.*, **37**, 32(1964).
[113] Wessel, C. J., *SPE Trans.*, **4**, 193(July 1964).
[114] Welch, J. F., Duggan, F. W., *Modern Packaging*, 25 (6), 130～131, 182～183(Feb. 1952).
[115] *Mod. Plast.*, **42**, 168(Jan 1965).
[116] "Code of Federal Regulations, Title 40, Protection of Environment", Office of The Federal Register, U. S. Government Printing Office, Washington, D. C. revised annually, July 1.
[117] William, H. S., Heltmut, P., *Modern Plastics*, **31** 111～112(July 1954).
[118] Brooks, R. I., Lawrence, A. R., *J. Appl. Polym. Sci.*, **9**, 707(1965).
[119] Gearhart, W. M., Ball, F. M., in Bruins, P. F. (ed.), "Plasticizers Technology", vol. 1, chapter 3, Reinhold Publishing Corp., New York, 1965.
[120] Bergen, H. S., Craver, J. K., *Ind. Eng. Chem.*, **39**, 1082 (1947).
[121] 同[7], p. 159.
[122] Scheiner, L. L., *Plast. Technol.* **13**, 37(Apr. 1967).
[123] US 3269971(Aug. 30, 1966), Goldblum, K. B. (General Electric Co.).
[124] Sears, J. K., Darby, J. R., *SPE J.*, **19**, 623(1963).
[125] Fleming, R. A., "SPE National Tech. Conference on Automotive Plastics, Technical Papers", Detroit, Mich, Nov. 6～8, pp. 27～29, 1979.
[126] Avery, N. L., Hansen, K. E., Wori, W. J., "SPE National Tech. Conference on Automatic Plastics, Technical Papers", Detroit, Mich., Nov. 6～8, pp. 30～32, 1979.
[127] GB 2015013, GB 2015014(Feb. 28, 1979), Deyrup, E. J. (E. J. du Pont de Nemours & Co., Inc.).
[128] O'Brien, J. L., Van Hook, J. O., in [15], vol. 1. Chapt. 4.
[129] Vidernikova, N. F., Sokolov, S. I., Fel'dman, R. I., Shchegolevskaya, N. A., *Colloid J. (USSR)*, **27**, 270 (1965).
[130] Dudek, T. J., Lohr, J. J., *Polym. Sci.*, **9**, 3795(1965).
[131] US 3220971(Nov. 30(1965), Barillet, F., Genier, M. (Manufacture de Products Chimiques du Nord Etablissements Kuhlman).

[132] US 3201364(Aug. 17,1965),Salyer,I. O.,(Monsanto Co.).

[133] US 3281390(Oct. 25,1966),O'Leary,J. M.,(Container Corp. of American).

[134] US 3281501 (Oct. 25,1966),Coats,G. M.,Passaannante,G. K.,Kelly,J. M.,Heumann,W. E. (Esso Research & Engineering Co.).

[135] Mellan,I.,"Industrial Plasticizers",pp. 64～70,Pergaman Press Inc.,1963.

[136] Bound,R. H.,Boyer,R. F.,"A. C. S. Monograph No. 115,Styrene",p. 823. Reinhold Publishing Corp.,New York,N. Y. 1952.

[137] 同[135],p. 70.

[138] "PVP Polyvinyl Pyrrolid(in)one";"Physical,Chemical,Physiological and Functional Properties,Tech,Bull",7543—113,GAF Corp.,New York,1964.

[139] Barnstorff,H. D.,Cummings,H. D.,Cannon,J. A.,Coran,A. Y.,*SPE J.*,**15**,873(1959).

[140] Barnstorff,H. D.,Amer,D. P.,Chadwick,D. H.,"Chemistry of Triphenyl Phosphite-Modified Epoxy Resins",in "136th National American Chemical Society Meeting",Sept. 1959.

[141] Wang,D. S. T.,*J. Cellular Plast.*,**15**,144(May/June 1979).

[142] Young,R. H.,"Cavalcade. of Hot Melts:Their Future,There Problems",TAPPI,pp. 25～31,Atlanta,Ga.,1977.

[143] 宋冠秦,增塑剂,(2),7(1993)。

[144] 张志新,宋冠秦,增塑剂,(1),1～6(1991);(2),5～7(1993)。

[145] 曹慧珍、张志新、任琴、宋冠秦、黄云翔,中国增塑剂行业协作组,增塑剂,(4),1(1989);(4),12(1990);(1),1～6(1991);(4),1(1992);(2),6(1993);(1),1(1994);(3),11(1994);(2),1(1995),(3,4合刊),1(1995)。

[146] 任秦,黄云翔,樊云峰,中国增塑剂行业协作组,增塑剂,(1),8(1992);(3),11(1994);(2),21(1994);(3、4合刊),1～2(1995)。

[147] ASTM D 3291—74(1980).

[148] 赵振华,环境化学,**10**(3),64～68(1991)。

[149] Gautreels,W.,Van Cauwenberh,K.,*Atoms. Environ.*,**12**,1133～41(1978).

[150] Giam,C. S. et al.,*Atoms. Environ.*,**14**,65～69(1980).

[151] Peakall,D. B.,*Residue Rev.*,**54**,1～41(1975).

[152] Persson,P. E.,*Environ. Pollut.*,**16**,163～166(1978).

[153] 博载,国外科技动态,**3**,16～19(1976)。

[154] Weschler,Charles J.,et al.,"Air Pollution by Plasticizers,Indoor,in Office Building",in"Proc. APCA,Annu. Meet. 79th". (vol. 4),86/52. 2,pp. 12,1986;*CA*,**106**,143280(1981).

[155] Werner,L.,Elvira,L.,*Vom Wasser*,**81**,91～103(1993);*CA*,**120**,226054d(1993).

[156] Fatok,O. S.,*Environ. Int.*,**19**(6),619～23(1993);*CA*,**120**,199831w(1994).

[157] 焦玉英等,"无锡市水环境中有机污染物的研究",中国科学院环境化学研究所研究报告,北京,1985年。

[158] 李兴基,"北京燕山地区水环境影响分析研究",中国科学院环境化学研究所研究报告,北京,1985年。

[159] 魏爱雪,"水中邻苯二甲酸酯化合物的研究",环境化学丛刊,7(6),74～76(1986)。

[160] 许征帆,"增塑剂污染",载于《中国大百科全书·环境科学》,473～474页,中国大百科出版社,上海·北京,1983年。

[161] 赵振华,"我国环境中邻苯二甲酸酯污染的研究",环境化学丛刊,7(6),74～76(1986)。

[162] PB 82—252941,Bouwer,et al.,"Rapid Infiltration System for Waste-Water Renovalies and benefical Reuse",p. 117,National Technical Information Service,Springfield,VA.

[163] 石万聪,"防雾增塑剂",塑料工业,(2),39～40(1982)。

[164] Kluwe,W. M.,et al.,"Carcinogienility Testing of Phthalate Esters and Releated Compounds by NIP and NCI Environ. Health Presp". 45;129～133,1982.

[165] Hans Lpkke & Lennart Rasmussen (Denmark),*Environmental Pollution*(Series A). **32**,179～199(1983).

[166] 蔡玉琪等,农村生态环境(学报),**10**(1),29～32(1994)。

[167] FDA,U. S. Department of Health Education and Welfare Food and Drug Administration,Notice,*Food Chemical News*,**24**,32(1982).

[168] Thomas,J. A.,*Toxicol Appl. Pharmacol.* **45**,1～27(1978).

[169] 石万聪,"增塑剂的毒性",载于《中日高分子讨论会论文预印集》(二),273～285页,中国化学工业部化学助剂科技情报中心、日本国日中新技术协会,太原,1986年。

[170] 石万聪,"增塑剂的毒性(二)",增塑剂,(2),13～18(1988)。

[171] "*Code of Federal Regulation*, Title 21, Food and Drugs,Office of the Federal Register",U. S. Government Printing Office,Washington,D. C.,revised annually,April 1;*Fed. Regist.*,part 121 (Food Additives Section).

[172] Jaeyer,R. J.,Rubbin,R. J.,*New England Journal of Medicine*,**278**,1114～1118(1972).

[173] Baida,N. A.,Kachalai,D. P.,Yalkut,S. I.,*Allergiya*,**1**,42(1980).

[174] Kaneshima,H.,et al.,*Bull. Environ. Contain. Toxicol.*,**20**,725(1978).

[175] Wu Chu-Tse,Jiang You-Ming,Cao Jun-Rong,Xue Hui-Hua,*Leukemia Research*,**17**(11),1013～1016;**17**(7),557～560(1993).

[176] Estep,T. N. et al.,*Blood*,**64**,1270(1964).

[177] Larson,P. S.,et al.,*Toxicol. and Appl. Pharmcol.*,**2**,649～658(1960).

[178] "Ullmann",5th ed. vol. A20,p. 454,1992.
[179] National Toxicology Programme, publication no. 82, pp. 1773,1982.
[180] National Toxicology Programme,Publication no. NIH, pp. 1768,1980.
[181] Reddy,P. ,et al. ,*CRC Crit. Rev. Toxicol.* ,**13**(1983).
[182] Reddy,P. et al. ,*Nature*,**283**,397(1983).
[183] Schmezer,P. et al. ,*Carcinogenesis*,**9**,37(1988).
[184] "A. Critical Review of the Available Toxicological Information",CEFIC,Brussels,1985.
[185] PB 89 — 871214, "Toxicity: Polymeric Materials in Food-Contact Application", January 1977-September 1989 (Citration from Rubber and Plastic Research Association Database,National Technical Information Service,Spingfield VA.
[186] 日本关于 PVC 食品包装用增塑剂的规定,增塑剂,(2),31～36(1988)。
[187] *IARC Monogr.* ,**29**,281(1982).
[188] Official Journal of the European Communities I. ,222, 49(17/8/1990).
[189] "BUA substance report no. 4",1986.
[190] Ministry of Agriculture,Fisheries and Food(UK). Survey of Plasticizer Levels in Food Contact Materials in Food"Surveillance Paper no. 21,HMSO,London,1987.
[191] Loftus,N. J. ,Laird,W. J. ,Lesser,J. E. ,Stool,G. T. , Woollen,B. H. ,*Hum. Exp. Toxicol.* ,**9**,326(1990).
[192] Loftus,N. J. ,Laird,W. J. ,Wilks,M. F. ,Woollen,B. H. ,"British Toxicology Society Meeting",*Edinburgh*, September,1991.
[193] 同[178],p. 457.

zengsurongjiao

增塑溶胶　Plastisols

见乙烯基聚合物。

zhayao
炸　药　Explosive

欧育湘　北京理工大学化工与材料学院

1. **总论** …… 462
1.1. 概述 …… 462
1.2. 历史沿革及发展趋势 …… 463
1.3. 分类及基本要求 …… 463
1.3.1. 分类 …… 463
1.3.2. 基本要求 …… 463
1.4. 炸药化学变化的基本形式 …… 464
1.4.1. 缓慢化学分解 …… 464
1.4.2. 燃烧 …… 464
1.4.3. 爆轰 …… 464
1.4.4. 燃烧转爆轰 …… 464
1.4.5. 爆炸反应方程式 …… 465
1.5. 炸药特性 …… 465
1.5.1. 安定性和相容性 …… 465
1.5.2. 感度 …… 466
1.5.3. 爆炸特性 …… 467
1.5.4. 爆炸作工 …… 468
1.6. 生产工艺 …… 468
1.6.1. 单质猛炸药 …… 468
1.6.2. 混合猛炸药 …… 469
1.7. 生产状况 …… 469
1.8. 分析方法 …… 470
1.8.1. 定性分析 …… 470
1.8.2. 定量测定 …… 470
1.8.3. 产品规格及检验方法 …… 471
1.9. 安全、卫生、环保、贮存及运输 …… 471
1.9.1. 安全技术 …… 471
1.9.2. 毒性和工业卫生 …… 471
1.9.3. 环境保护 …… 472
1.9.4. 贮存及运输 …… 472
1.10. 应用 …… 473
2. **单质炸药** …… 473
2.1. 概述 …… 473
2.2. 硝基化合物炸药 …… 473
2.2.1. 甲苯的硝基衍生物（梯恩梯） …… 473
2.2.2. 苯和二甲苯的硝基衍生物 …… 474
2.2.3. 酚、酚盐和酚醚的硝基衍生物 …… 476
2.2.4. 卤代苯的硝基衍生物 …… 477
2.2.5. 芳胺及酰胺的硝基衍生物 …… 477
2.2.6. 萘的硝基衍生物 …… 478
2.2.7. 耐热硝基化合物 …… 479
2.2.8. 耐热低感硝基化合物 …… 179
2.2.9. 脂肪族硝基化合物 …… 481
2.2.10. 其他硝基化合物炸药 …… 481
2.3. 硝胺炸药 …… 484
2.3.1. 黑索今 …… 484
2.3.2. 奥克托今 …… 485
2.3.3. 特屈儿 …… 486
2.3.4. 硝基胍 …… 486
2.3.5. 乙二硝胺 …… 486
2.3.6. 其他硝胺炸药 …… 487
2.4. 硝酸酯炸药 …… 488
2.4.1. 太安 …… 489
2.4.2. 硝化甘油 …… 489
2.4.3. 其他硝酸酯炸药 …… 489
2.5. 硝酸盐、氯酸盐及高氯酸盐 …… 489
2.5.1. 硝酸盐 …… 489
2.5.2. 氯酸盐及高氯酸盐 …… 490
3. **混合炸药** …… 490
3.1. 概述 …… 490
3.2. 军用混合炸药 …… 491
3.2.1. 熔铸炸药 …… 491
3.2.2. 高聚物粘结炸药 …… 492
3.2.3. 含铝炸药（高威力混合炸药） …… 494
3.2.4. 钝化炸药 …… 494
3.2.5. 燃料-空气炸药 …… 494
3.2.6. 低易损性炸药 …… 496
3.2.7. 分子间炸药 …… 496
3.2.8. 液体炸药 …… 496
3.3. 工业混合炸药 …… 496
3.3.1. 硝化甘油炸药 …… 496
3.3.2. 粉状铵梯炸药 …… 497

3.3.3. 铵梯油炸药 …… 497
3.3.4. 铵油炸药 …… 497
3.3.5. 浆状炸药 …… 497
3.3.6. 水胶炸药 …… 498
3.3.7. 乳化炸药 …… 498
3.3.8. 液氧炸药 …… 498
3.3.9. 氯酸盐及高氯酸盐炸药 …… 498
3.3.10. 被筒炸药、当量型炸药及离子交换炸药 …… 499
3.3.11. 其他工业混合炸药 …… 499
4. 起爆药 …… 499
4.1. 概述 …… 499
4.2. 单质起爆药 …… 499
4.2.1. 雷汞 …… 499
4.2.2. 叠氮化铅 …… 500
4.2.3. 斯蒂芬酸铅 …… 500
4.2.4. 二硝基重氮酚 …… 500
4.2.5. 四氮烯 …… 501
4.2.6. 四氮茂（四唑） …… 501
4.3. 复盐起爆药 …… 502
4.3.1. 四唑基双铅盐起爆药 …… 502
4.3.2. 共沉淀起爆药 …… 503
4.4. 混合起爆药 …… 503
4.4.1. 击发药 …… 503
4.4.2. 针刺药 …… 503
4.4.3. 摩擦药 …… 504
参考文献 …… 504
基本参考文献 …… 508

1. 总 论

1.1. 概 述[1~3]

炸药是指在适当外部激发能量作用下，能发生爆炸变化并对周围介质做功的化合物（单质炸药，也称单体炸药）或混合物（混合炸药）。爆炸变化系一种速度极快且放出大量热和气体的化学反应，且绝大多数系氧化-还原反应。例如，梯恩梯（2,4,6-三硝基甲苯，一种使用最广泛的单质炸药）爆炸时，放热量约4200kJ/kg，生成气体量约750L/kg，线性反应速度（爆速）最大可达7km/s，1kg梯恩梯做成适当直径的药柱时，完成反应所需时间仅十几到几十微秒，由于炸药爆炸时的放热化学反应进行得极快，可以近似地看成为定容绝热过程，因而爆炸气态产物的温度和压力都很高（温度达2000～5000K，压力达10～40GPa），当这种高温、高压气体骤然膨胀时，使爆炸点周围介质中发生急剧的压力突跃，形成冲击波，对外界产生相当大的机械破坏作用。

反应的放热性、快速性和生成气态产物是炸药发生爆炸变化的三个重要因素。放热性提供能源；快速性使有限的能量迅速放出，并仍集中在原来炸药所占的容积内，形成高功率；而反应生成的气体则是能量转换的工质。所以，尽管就单位质量而言，炸药爆炸时放出的能量比普通燃料燃烧时放出的能量要小；但就单位体积而言，前者可达后者的130～600倍（即炸药的体积能量密度高），因而使炸药成为大功率能源之一，并广泛用于军事和工农业生产中需要快速提供高压、高密度能源的场所。

单质炸药多为含有碳、氢、氧、氮的单一有机化合物，混合炸药则含有多种组分，但无论是单质炸药或混合炸药，大多由氧化剂（氧元素）或可燃剂（可燃元素）组成。炸药本身即含氧，且炸药的爆炸与燃料和火药的燃烧在反应速度、反应所能建立的压力及功率输出等多方面大有差别，表1列举了这三种反应的特征[3~5]。

表1 炸药爆炸及燃料燃烧和火药燃烧的特征

特　征	燃料燃烧	火药燃烧	炸药爆炸
典型物质	煤-空气	火药	炸药
线性反应速度，m/s（数量级）	10^{-6}	10^{-3}～10^{-2}	$(2\sim9)\times10^{3}$
反应类型	氧化-还原	氧化 还原	氧化-还原
反应时间，s（数量级）	10^{-1}	10^{-3}	10^{-6}
反应速度控制因素	热传递	热传递	冲击波传递
能量输出，J/g（数量级）	10^{4}	10^{3}	10^{3}
功率输出，W/cm³（数量级）	10	10^{3}	10^{9}
最常用的引发反应的模式	热	热质点和气体	高温、高压的冲击波
反应所产生的压力 MPa	0.07～0.7	0.7～700	$(10\sim40)\times10^{3}$

炸药可以是固态、液态或气态，也可以是气-液态或气-固态，但实际实用的炸药多为固态。炸药在热力学上是相对稳定（亚稳态）的物质，在一般情况下它们不会发生爆炸，只有在外部机械作用、热作用、爆轰波和冲击波等的激发下，才能进行爆炸变化而释放出其内部潜能。

表征炸药特点的性能有安定性、相容性、感度及爆炸特性等，爆炸特性以爆热、爆温、爆速、爆压和爆容（比

容）五个指标综合评价，它们是炸药作功能力（威力）和对周围介质粉碎能力（猛度）的决定性因素。

1.2. 历史沿革及发展趋势[6,7]

火炸药已有一千余年的历史，中国发明的黑火药是世界公认的第一个爆炸物。从10世纪至19世纪，黑火药是世界上唯一使用的火炸药。至迟于808年，中国即有了黑火药配方的记载，并于10世纪开始将其用于军事[6]，使武器由冷兵器发展为热兵器。13世纪，火药传入欧洲，于14世纪开始用于火炮发射药[6]。

现代炸药的发展可追溯至18世纪后叶，但炸药工业的形成则是从19世纪后半期开始的[6]。1771年，英国P. Woulfe合成了苦味酸，但直到1885年，法国才将其用于装填弹药。1825年，英国R. D. Clayton从煤焦油中分离出苯、甲苯和萘等化合物，为炸药发展提供了基础原料，而酸、碱工业的建立，则为炸药的制造提供了硝化手段，因而促使新炸药不断出现。到19世纪后半期，炸药领域中黑火药一枝独秀的局面已经结束。1846年，意大利A. Sobrevo制得硝化甘油，1867年，A. B. Nobel以硅藻土吸收硝化甘油制得了代那迈特（dynamite）炸药，这被认为是炸药发展史上的一个突破。同年，瑞典J. H. Norrbin和C. J. Ohlsson申请了硝酸铵矿用炸药专利。此外，梯恩梯于1863年在法国由J. Wilbrand合成，1891年实现了它的工业化生产，1902年用其装填弹药以代替苦味酸。在第一次及第二次世界大战中，梯恩梯都是主要的军用炸药。1877年，K. H. Mertens首次制得特屈儿，1906年它开始获得应用，第一次世界大战中用为雷管和传爆药的装药。1891年由B. Tollens合成的太安至今仍广泛用于制造雷管、导爆索和传爆药柱。1899年G. Henning合成的黑索今在第二次世界大战中受到各国的普遍重视，并发展了一系列以黑索今为基的高能混合炸药。1941年，G. F. Wright和W. E. Bachmann在以醋酐法生产黑索今时发现了能量水平高于黑索今的奥克托今，并在第二次世界大战后得到了实际应用，使炸药性能提高到了一个新的水平。

20世纪40～50年代，混合炸药有了很大发展，出现了以黑索今为基础的A、B、C三大系列混合炸药，还制成了一系列以黑索今、奥克托今、太安为主装药的高聚物粘结炸药，开发了铵油炸药和浆状炸药。60年代，研制了耐热炸药（如六硝基芪、塔柯特等），成功地爆轰了燃料-空气炸药，并生产了乳化炸药。70年代后，开始了低易损性炸药的制造和应用，并给予高能量密度炸药的合成以较多的重视。

第二次世界大战后，虽然合成了不少新的单质猛炸药，但得到实际应用的甚少；而以性能优越的单质炸药为主装药的混合炸药则发展很快，已应用的新品种不断涌现。研制新的混合炸药和改进现有单质炸药的工艺仍然是炸药领域内的重要研究课题。

从应用的主炸药而言，炸药的发展经历了第一代苦味酸、第二代梯恩梯、第三代黑索今的三个里程碑，现在正在逐步进入以黑索今、奥克托今为主装药，并以改进炸药性能为重点的新阶段，而大力发展硝胺炸药、积极研制高能量水平和高安全水平的低易损性炸药以及合成高能量密度炸药则将是今后较长时期炸药发展的重要方向。

1949年以来，中国在单质炸药合成、高性能混合炸药研制、军用和工业（民用）炸药生产等多方面都取得了令人瞩目的成绩，满足了军民两方面对炸药的需求。

1.3. 分类及基本要求[8,9]

1.3.1. 分 类

在外部激发能作用下能够发生爆炸变化的化合物是很多的，但其中大多数由于各种不同的原因（例如感度过高、安定性过低、价格昂贵、难以实现工业生产、运输和贮存不够安全等中的一种或数种原因）而不能实际应用，所以能作为炸药使用的单一化合物是不多的，但混合炸药的品种则极其繁多。可以采取各种平行的方法对炸药分类，例如按照化学组成可分为单质炸药和混合炸药；按照应用领域可分为军用炸药和工业炸药；按照作用可分为猛炸药、起爆药、火药及烟火剂4类。但通常称谓的炸药有时仅指猛炸药，在此则限于论述猛炸药和起爆药，火药及烟火剂可分别参见推进剂、化学战剂。

猛炸药也称高级炸药、次发炸药或第二炸药，用于产生爆轰，其作功能力和猛度都比较大，燃烧稳定性高（燃烧临界破坏压力为20～200MPa），爆轰成长期较长，且只有用冲击波或起爆药产生的爆轰波才能引爆。起爆药用于引爆猛炸药，它们在较弱的外部激发能作用下即可产生燃烧，并能迅速转变成爆轰，且爆轰成长期短。

猛炸药和起爆药都可分为单质及混合两大类。

1.3.2. 基本要求

一般炸药的基本要求有以下几方面。

（1）具有满意的能量水平，即具有尽可能高的做功能力和猛度；（2）具有足够的对冲击波和爆轰波的感度，以保证可靠而准确的起爆；（3）临界直径（发生稳定爆轰的最小装药直径）小，以保证易于获得完全爆轰；（4）对机械、热、火焰、光、静电放电及各种辐射等的感度足够低，以保证生产、加工、运输及使用中的安全；（5）具有良好的物理、化学安定性和相容性，以保证长贮安全；（6）具有良好的加工和装药性能，能采取压装、铸装和螺旋装等方法装入弹体，且成型后的药柱具有优良的力学性能；（7）原料来源广泛，生产工艺简单、价格低廉，三废少和易于处理。

对一些用于特定环境的炸药，还有个别特殊要求，如

在深水中使用的炸药应具有抗水性，在高温下使用的炸药应具有耐热性，在低温下使用的炸药应具有抗冻性，在真空中使用的炸药应当挥发性低，用于破甲的炸药应具有较高的爆速，用于对空武器的炸药应具有较高的威力，用于矿井的炸药爆速和爆温不能过高，爆炸时生成的有毒气体量应尽可能少等。

此外，对军用炸药应更多的考虑能量水平、安全水平及作用可靠性，而对工业炸药应更多考虑其安全性、实用性和经济性。

1.4. 炸药化学变化的基本形式[10~12]

随引起炸药化学变化激发能的供给方式不同和进行化学变化的环境条件的差异，炸药的化学变化可按不同的形式进行。根据反应速度及传递反应的模式，炸药的化学变化可以有三种基本形式，即缓慢化学分解、燃烧及爆轰。三者虽有本质上的不同，但彼此间存在紧密的内在联系。在一定条件下，燃烧可转变为爆轰，缓慢化学变化也可转变为燃烧甚至爆轰。

1.4.1. 缓慢化学分解

炸药即使处于常温常压下，而且不受任何外界的作用，在整个炸药内部也常以缓慢的速度进行分解反应，这称为炸药的缓慢化学分解。影响这种分解速度的因素除炸药的分子结构外，还有温度、湿度、压力、炸药相态、晶态、密度及炸药中所含的微量杂质等，但决定性的外界因素是环境温度，温度愈高，分解速度愈大；温度很低时，分解反应常不易觉察和测定。炸药在长贮过程中发生的变色、失重和变质等现象，都是炸药缓慢化学分解所导致的。

由碳、氢、氧、氮组成的炸药发生缓慢化学分解时，分子中最不稳定的价键断裂，生成分子碎片和气态分解产物（如二氧化氮），而前者又可继续分解为其他产物。

炸药的缓慢化学分解是一种放热反应，如散热条件不好，分解产生的热量大于向周围环境散失的热量，则会由于热积累而使炸药温度升高，并导致炸药分解反应加剧。如此循环不止，则炸药的缓慢化学变化有转化成燃烧和爆轰的可能。

缓慢化学分解速度愈低的炸药安定性愈好，反之安定性愈差。只有安定性好的炸药才能长期贮存。

1.4.2. 燃 烧

炸药的快速燃烧亦称爆燃。燃烧一般分为两个阶段，首先是炸药表面着火，随后是火焰向炸药内部传播。炸药的燃烧只在局部地区（反应区）进行，通过热传导、热辐射及燃烧气态产物的扩散而传递至未反应区。反应区沿炸药表面法线方向传播的速度叫燃烧速度，通常为每秒几毫米到数百米（如黑火药的最大燃速可达400m/s左右），即低于炸药中的音速。燃速与环境条件，特别是与压力的关系很大，随压力的升高而明显增加。炸药在大气中的燃烧过程进行甚慢，且没有显著的音响效应；但在密闭容器内进行的燃烧则快得多，并伴随有明显的音响效应和对外界做机械功。此外，在炸药燃烧过程中，反应区内燃烧波阵面的压力较低。

炸药的燃烧可以是燃速恒定的稳定燃烧，或者是燃速变化的不稳定燃烧，后者可能由于燃速不断增加而转变为爆轰，也可能由于燃速不断降低而熄灭。

1.4.3. 爆 轰

以爆轰波沿炸药高速自行传播的化学变化称为爆轰，爆轰波是伴随有高速化学反应的冲击波，爆轰波在炸药中的传播速度称为爆速。炸药的爆轰也只在局部地区进行，并借助于爆轰波对未反应炸药的强烈冲压得以传递，其速度达每秒几米到几千米（如装药密度1.62g/cm³的梯恩梯的爆速为6.92km/s），高于炸药中的音速，且爆速受外界条件的影响很小，无论是在开启容器或密闭容器中，爆轰产物都能强烈地冲击周围介质，在爆炸点附近引起压力急剧上升，从而造成物体破碎或变形。此外，在爆轰过程中，前沿冲击波与后面的化学反应区以相同的速度传播。

传播速度不变的爆轰称为稳定爆轰，传播速度变化的爆轰称为不稳定爆轰，一般所指的爆轰系稳定爆轰，而常称不稳定爆轰为爆炸。

用雷管起爆炸药柱时，起始阶段的爆速是逐步增大的，这是不稳定爆轰阶段。经过爆速增长期后，爆速达到定值而不再变化，并以此稳定爆速传播爆轰，直至全部炸药柱反应完毕，此阶段即稳定爆轰阶段（见图1）。

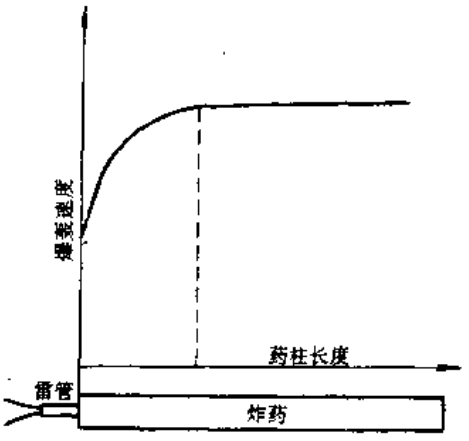


图1 雷管起爆炸药时爆速变化情况

1.4.4. 燃烧转爆轰

燃烧转爆轰指炸药的燃烧转变至稳定爆轰的过程。就速度而言，这是一个不稳定过程，开始时（由点燃引

起)炸药以每秒数百米的速度燃烧,最终以每秒上千米甚至数千米的速度爆轰。这种转变是由于燃烧放出的热能和气态产物发生积累而使燃烧空间的压力急剧上升和燃烧向药柱内部强行渗入而引起的,多发生于密闭或半密闭空间。此转变过程可分为稳定燃烧、不稳定对流燃烧、低速爆轰和高速爆轰四个阶段。可用爆轰成长期或成长距离(由点燃至出现稳定爆轰所需时间或相应的药柱长度)来衡量炸药发生燃烧转爆轰的难易程度,这种难易程度与炸药性质(如起爆药被引燃后很快由燃烧转爆轰)、相态、装药的密度、形状和尺寸、燃烧特性及所处空间条件等有关。一般来说,燃速增加、燃烧面扩大、燃烧热和气态产物积累等使压力增高的因素均有助于燃烧转爆轰。

1.4.5. 爆炸反应方程式

炸药爆炸时发生的快速化学反应的化学方程式可用于计算爆热、爆温、作功能力及其他爆轰参数。它可根据实验测定的爆炸产物组成确定,也可根据化学平衡及热力学平衡原理计算,或者由经验方法得出。但是以上述任何方法确定的爆炸反应方程式都是近似的,因为炸药的爆炸反应与很多外部因素(如装药密度、引爆条件、爆炸环境、装药外壳、混合炸药的均匀性等)有关。

实验测定爆炸产物组成时,常令炸药在容积为20L或更大的钢弹中爆炸(试样用惰性外壳或石英砂或炮泥包覆),然后以化学吸收法或气相色谱法分析爆炸产物组成。

用经验方法确定爆炸反应方程式时,常用的有Mallard-Lechatelier法(M-L法)和Brinkley-Wilson法(B-W法)。M-L法系基于最大爆炸产物体积的原则,而在体积相同时,则优先考虑放热量大的反应。B-W法则系基于最大放热原则。下面叙述此两经验方法的应用。

(1)对正氧或零氧平衡的炸药(第Ⅰ类炸药)　氧平衡是指炸药中所含氧用来完全氧化炸药中可燃元素所余或不足的氧量。如氧平衡>0,为正氧平衡炸药;如氧平衡<0,为负氧平衡炸药;如氧平衡=0,为零氧平衡炸药。用M-L法和B-W法所确定的爆炸反应方程式是一样的,即炸药中的氢应被氧化为水,碳被氧化为二氧化碳,并生成分子状态的氮和氧。例如组成为$C_aH_bO_cN_d$炸药的爆炸反应方程式为:

$$C_aH_bO_cN_d \longrightarrow aCO_2+\frac{b}{2}H_2O+\frac{d}{2}N_2+\frac{1}{2}\left(c-2a-\frac{b}{2}\right)O_2$$

(2)对负氧不严重的炸药(其含氧量足以使全部可燃元素气化的炸药)(第Ⅱ类炸药)　根据M-L法,其中的氧应首先用来使全部碳氧化为一氧化碳,余下的氧再平分地用以使部分一氧化碳氧化为二氧化碳和使部分氢氧化为水。因此,组成为$C_aH_bO_cN_d$的炸药的爆炸反应方程式为:

$$C_aH_bO_cN_d \longrightarrow \frac{c-a}{2}CO_2+\frac{3a-c}{2}CO+\frac{c-a}{2}H_2O+\frac{b-c+a}{2}H_2+\frac{d}{2}N_2$$

根据B-W法,此类炸药中的氧应首先用来使氢氧化为水,碳氧化为一氧化碳,剩余的氧再使部分一氧化碳氧化为二氧化碳,爆炸反应方程式为:

$$C_aH_bO_cN_d \longrightarrow \frac{b}{2}H_2O+\left(c-a-\frac{b}{2}\right)CO_2+\left(2a-c+\frac{b}{2}\right)CO+\frac{d}{2}N_2$$

(3)对负氧严重的炸药(其含氧量不足以使全部可燃元素气化的炸药)(第Ⅲ类炸药)　不能采用M-L法,而只能采用B-W法确定爆炸反应方程式。按照B-W法,此类炸药中的氧应用来首先使氢氧化为水,剩余的氧再用来使部分碳氧化为一氧化碳,未被氧化的碳则以游离的固体碳析出,爆炸反应方程式应为:

$$C_aH_bO_cN_d \longrightarrow \frac{b}{2}H_2O+\left(c-\frac{b}{2}\right)CO+\left(a-c+\frac{b}{2}\right)C+\frac{d}{2}N_2$$

1.5. 炸药特性

炸药特征包括安定性、相容性、感度、爆炸特性和爆炸作用等。

1.5.1. 安定性和相容性[13]

(1)安定性　安定性是指在一定条件下,炸药保持其物理、化学性能不发生超过允许范围变化的能力,它对炸药制造、贮存和使用具有重要的实际意义,是评定炸药能否正常使用的重要性能之一。可分为物理安定性及化学安定性,前者指延缓炸药发生吸湿、渗油、老化、机械强度降低和药柱变形等的能力,后者指延缓炸药发生分解、水解、氧化和自动催化反应等的能力,两者是互有关联的。粉状硝铵炸药的吸湿、结块,代那迈特炸药的收缩、渗油、老化和冻结,液氧炸药的挥发,乳化炸药的分层和析晶,都是物理安定性欠佳的实例。化学安定性主要取决于炸药的分子结构,但也受外界条件的影响,如硝化甘油中的残酸和水分可使其化学安定性大大下降;但某些具有负催化作用的杂质,则可减缓炸药的分解。测定化学安定性的方法很多,其基本原理系测定试样在一定条件下的质量变化或能量变化,如真空安定性法测定气态分解产物体积(或压力)、热失重法测定质量损失、气相色谱法测定气态分解产物组成、差热分析和差示扫描量热法测定反应热效应等,但宜以多种测定方法综合评价安定性,且有时还需在接近实际贮存温度下进行常贮试验。

(2)相容性　相容性是指炸药与其他材料(包括炸药)混合或接触时,它们的物理、化学、爆炸性能不发生超过允许范围变化的能力,也称配伍性。可分为物理相容

性和化学相容性，前者是指体系的物理性质如相态、晶态、力学性能等的变化，后者是指体系化学性质的变化，但两者密切相关。弹药行业所指的相容性，一般是指化学相容性。相容性也可分为组分相容性（内相容性）和接触相容性（外相容性），前者是指混合炸药中各组分（包括所含微量杂质）间的相容性，是炸药本身能否长期正常贮存的决定性因素；后者是指炸药制品与接触材料（如弹壁、包覆层、油漆等）的相容性，是弹药能否长期贮存的关键因素。如炸药与其他材料混合或接触时形成不相容体系，会导致安定性下降、爆发点降低、机械感度增大、起爆感度变化、老化速度加快、包装物或接触物被腐蚀等一系列严重问题，所以在设计炸药配方及选择与炸药制品接触的材料时，必须进行相容性试验。组分相容性一般可采用化学安定性试验方法测定，即分别测定各个组分及组分混合物的安定性，再根据两者的差别评价组分的相容性，差别愈大，组分相容性愈差，反之则愈好。接触相容性的测定包括两方面，一是测定接触材料对炸药性能（如安定性、感度）的影响，二是测定炸药对材料性能的影响。最好选用几种方法综合评价相容性。

1.5.2. 感 度[14,15]

感度是指炸药在外界能量作用下发生爆炸的难易程度。此外界能被称为初始冲能或起爆能，通常即以起爆能定量表示炸药的感度。根据起爆能的类型，炸药感度主要可分为热感度、撞击感度、摩擦感度、起爆感度、冲击波感度、静电火花感度、激光感度、枪击感度等。

（1）热感度 指炸药在热作用下发生燃烧或爆炸的难易程度。热引起的自催化反应或自由基链式反应均能加速炸药分解而导致燃烧或爆炸。热感度可用爆发点和火焰感度表示。爆发点是炸药在一定试验条件及一定延滞期（从开始受热到发生爆炸的时间，一般为5min或5s）下发生燃烧或爆炸的温度。火焰感度则以炸药受到导火索或黑火药柱燃烧发生的火星或火焰作用时，试样50%发火的距离、100%发火的最大距离或100%不发火的最小距离表示。测定爆发点及火焰感度所需试样量小，操作简便，也能提供具有一定价值的数据，仍为各国采用。但药量及加热方式等因素对测定结果很有影响，因此近年发展了一些试样量大、加热方式接近实际情况的测定热感度的模拟试验。

（2）撞击感度 指在机械撞击作用下，炸药发生燃烧或爆炸的难易程度，常用下述几种方法表示。

a. 爆炸百分数 即以一定质量落锤从一定高度撞击炸药时发生爆炸次数与试验次数之比。常用落锤质量为10kg，落高为25cm，一般试验25～50次。

b. 发生50%爆炸的落高（称为特性落高或临界落高） 普通采用升降法测定，或者由感度曲线上找出特性落高。

c. 上限和下限 前者是100%爆炸的最小落高，后者是100%不爆炸的最大落高。平行试验10次或25次，按一定间隔升降落锤以求得结果。

d. 六次实验中发生一次爆炸的高度 按固定间隔升降落锤求得。

（3）摩擦感度 指在摩擦作用下，炸药发生燃烧或爆炸的难易程度。中国常用摩擦摆测定，该摆由本体、油压机及摆锤三部分组成。测定时，将20～30mg试样置于两个直径为10mm、高为12mm的钢滑柱间，借油压机通过顶杆将上滑柱由滑柱套中顶出并用一定压力压紧，然后令一定质量的摆锤从一定角度沿弧形下落打击在水平击杆上，推动上滑柱移动1～2mm，试样乃受到强烈摩擦，观察试样是否发生爆炸。通常在同一条件下作两组试验，每组25发，并以在一定试验条件下（摆角90°、挤压压强474.6MPa或摆角96°、挤压压强539.2MPa）试样的爆炸概率或以不同挤压压强对爆炸概率作图所得的摩擦感度曲线表示炸药的摩擦感度。

（4）起爆感度 指在起爆药、传爆药或其他猛炸药的直接作用下，炸药发生爆轰的难易程度，也称爆轰感度。一般以最小起爆药量（极限药量）表示，它是指在一定试验条件下，使猛炸药完全爆轰所需的最小起爆药量。此量愈小，猛炸药的起爆感度愈高。最小起爆药量还与试验条件（如炸药颗粒度和装药密度等）有关。测定时，系将1g猛炸药压入雷管壳底，再将不同量的起爆药压入雷管，然后以导火索引爆，观察猛炸药是否完全爆轰，并找出能引起爆轰的最小起爆药量。起爆感度也可用临界引爆药量（被试炸药产生50%爆轰所需的某种引爆药量）和能直接引爆药柱的雷管型号表示（如工业炸药一般以用8号工业雷管是否能引爆来评定其起爆感度）。最小起爆药量也用来衡量起爆药的起爆能力，其值愈小，起爆药的起爆能力愈大。

（5）冲击波感度 指炸药在冲击波作用下发生爆炸的难易程度。冲击波起爆是炸药起爆的主要形式，所以冲击波感度对评价炸药的引爆和安定性两者都具有十分重要的意义，它反映炸药是否具有良好的战地生存能力（即不易发生意外引爆）和准确、可靠的起爆性能。测定方法有隔板试验、楔形试验及殉爆试验等。隔板试验是最常用的方法，此法系在主发炸药（用以产生冲击波）和被发炸药（被冲击波引爆）间放置惰性隔板（金属板或塑料片），用升降法测定使被发炸药发生50%爆炸的临界隔板厚度，作为评价冲击波感度的指标。楔形试验系将楔形试样引爆，测定爆轰终止传播处试样的厚度（即熄爆厚度或失败厚度），以评价炸药的冲击波感度。

（6）静电火花感度 指在静电放电作用下，炸药发生燃烧或爆炸的难易程度。许多炸药在制造、运输和使用过程中易因摩擦产生静电，静电放电火花则可能引起炸药燃烧或爆炸。静电火花感度包括两方面，一是炸药是否

容易产生静电和积累静电量，二是炸药对静电放电火花是否敏感。一般用100%不爆炸所能承受的最大静电火花能量，50%爆炸所需静电火花能量或100%爆炸所需最小静电火花能量表示。测定结果与试验装置、环境条件（温度、湿度）和药剂物理化学状态（纯度、粒度及粒度分布、结晶形状、制备方法等）均有关。

（7）激光感度　指在激光能量作用下炸药发生燃烧或爆炸的难易程度，常用50%发火能量表示。它除与炸药分子结构、表面状态、粒度、密度、所含杂质等有关外，还与激光波长、激光输出方式及激光器其他工作参数有关。自由振荡激光器和调Q激光器输出功率不同，引爆炸药的机理也不一样。目前一般认为，自由振荡激光器引爆炸药基本上按热起爆机理进行，即炸药受激光辐射并吸收能量时可能形成热点，在热点处炸药分子发生剧烈分解而导致爆炸。调Q激光器引爆炸药则可能除热作用外，还存在光化学反应和激光冲击反应。测定激光感度时，先根据试样将激光能量调至合适范围，再以升降法改变激光能量，观察试样是否燃烧或爆炸，并找出50%发火的激光能量。

（8）枪击感度　指在枪弹等高速抛射体撞击下，炸药发生燃烧或爆炸的难易程度，又称抛射体撞击感度。落锤撞击炸药是低速撞击，抛射体撞击炸药是高速撞击，后者比前者更能准确评价炸药在使用过程中的安全性和起爆感度。中国通常采用7.62mm口径的普通枪弹，以25m的射击距离（子弹射击速度为710～725m/s）射击裸露的药柱或药包，观察其是否发生爆炸。以六发试验中发生爆炸的次数表示试样的枪击感度。

1.5.3. 爆炸特性[16,17]

炸药的爆炸特性是综合评价炸药能量水平的特性参数，有爆热、爆温、爆速、爆压及爆容5项。

（1）爆热　在一定条件下单位质量炸药爆炸时放出的热量，是炸药借以做功的高功率能源，与爆压、爆温和做功能力都有密切关系。分为定容爆热及定压爆热，以爆热弹测得的是定容爆热，根据炸药及其爆轰产物生成焓以Hess定律计算得到的是定压爆热。由于爆轰产物的成分难于准确确定，所以计算爆热的误差较大。实验测定爆热采用容积为1～5L的爆热弹。测定时将一定质量、一定密度的炸药试样置于厚壁惰性外壳中，再吊放在爆热弹中，爆热弹则装在置有定量蒸馏水的量热计中，放出的爆热由爆热弹体及量热计中的蒸馏水所吸收，根据弹体或蒸馏水的温升及量热系统的热容值（此值已预先标定），即可求出爆热。负氧平衡炸药的爆热随其密度的增大而增大，零氧及正氧平衡炸药的爆热基本上与密度无关。往炸药中加入铝粉，可大幅度提高炸药的爆热，这是因为这类金属粉能与爆炸产物中的一氧化碳、水和二氧化碳发生放热反应之故，这是提高炸药爆热的一个主要途径。炸药爆热一般为2～8MJ/kg。

（2）爆温　全部爆热用来定容加热爆轰产物所能达到的最高温度。爆温愈高，气体产物的压力愈高，做功能力愈大。军用炸药应具有较高的爆温，而矿用或工业炸药及推进剂的爆温则宜低，以免引起炮身膛壁的腐蚀或矿井中瓦斯爆炸。爆温取决于爆热和爆炸产物组成，可以理论计算，也可近似实验测定。理论计算时，系假定爆轰过程是定容绝热的，爆热全部用于加热爆轰产物，且爆轰产物的热容只是温度的函数，而与爆炸时所处压力（或密度）状态无关，于是只需知道爆热及爆炸产物组成即可计算出爆温。目前，实验测定爆温尚十分困难，因为爆温很高，且达最大值后在极短时间内即迅速下降，同时又伴随有爆轰的破坏效应。炸药爆温值为2000～5000K。

（3）爆速　爆轰波在炸药中稳定传播的速度，它不仅是衡量炸药爆炸性能的重要示性数，而且还可以用来推算其他爆轰参量。爆速可用Martin公式、Kamlet公式及其他公式等估算。测定爆速最古典的实验方法是Dautriche法，该法系将爆速（D_0）已知的导爆索两端分别插入被测炸药试样相距l_1的两孔中，而导爆索中间部分则拉直固定在铅板上，并在导爆索中点所处铅板处刻痕。引爆炸药，导爆索也被引爆，当在导爆索中两相向传播的爆轰波相遇时，在铅板上留下相应的印痕。测定该印痕与导爆索中点的距离l_2，即可由下式算得被测炸药的爆速$D=l_1D_0/2l_2$。测定爆速的近代方法有测时仪法、高速摄影法和连续示波法等。爆速与装药直径、密度、粒度、外界约束条件、起爆条件等一系列因素有关，只有在一定的装药条件下，爆轰波的传播速度才为特定值。单质猛炸药的爆速为6～9km/s，工业炸药爆速为2～4km/s。

（4）爆压　是炸药爆轰时爆轰波阵面的压力，也称C-J（Chapman-Jouguet）压力，可根据爆轰流体动力学理论、C-J条件及爆轰产物状态方程计算，但相当繁杂。在工程设计中，常以经验公式估算，简便快捷，也具有一定的精度。实验测定爆炸时水中冲击波参数推算爆压的水箱法，操作简便，美国1982年将其定为军用标准法。实测爆压与装药密度、长度和形状、测定方法及测定条件等一系列因素有关，不同方法和不同装置测定同一装药的结果也可相差10%～20%。常用炸药爆压为10～40GPa。

（5）爆容　也称比容，是单位质量炸药爆炸时生成的气态产物在标准状态（0℃，101.325kPa）下占有的体积。爆炸产物中的水为液态时，其余爆炸产物的体积称为干爆容；水为气态时，全部爆炸产物的体积称为全爆容。爆容是衡量爆炸作用的一个重要标志，因为高温高压的气体产物是对外做功的工质。爆容越大，越易于将爆热转化为功。爆容可根据爆炸反应方程式计算，也可由实验测定。爆容的测定可与测定爆热同时进行，即在爆热弹（或其他钢弹）内将炸药爆炸后，冷却至室温，测定弹内压力、

环境温度和大气压力(弹的容积已知),然后计算干爆容。为测定全爆容,则还需求出被吸收水量在标准状态下的体积。爆容与装药密度、引爆条件及外壳限制等情况有关。一般炸药的全爆容为300～1100L/kg。

1.5.4. 爆炸作用[18,19]

炸药爆炸时对周围物体的各种机械作用,统称为爆炸作用,它与炸药性质、装药量、装药形状、周围介质的性质等因素有关。研究炸药的爆炸作用,有助于合理地设计装药和充分发挥炸药的效能。

(1) 作功能力 炸药爆炸时对周围介质所产生的各种爆炸作用的总和称为炸药的作功能力,也叫威力,是评价炸药性能的一个重要参数,也是爆破弹选用炸药的依据之一。当爆炸产物的终态一定时,做功能力与爆热、爆容及多项指数有关,可用特性乘积法或威力指数法进行经验计算。实验测定常采用铅铸扩孔法(也称Trauzl法)及弹道臼炮法。铅铸法系将10g炸药置于一圆柱形铅铸中央的孔中(铅铸直径及高均为200mm,孔径25mm,深125mm),引爆炸药后,爆轰产物将孔扩张为梨形,测量孔的扩张体积,以此值衡量做功能力。此法简便易行,为欧洲国际炸药测试方法标准化委员会定为工业炸药的标准测试方法。常用单质猛炸药的铅铸扩孔值为280～550mL。弹道臼炮法系在一悬挂的钢制臼炮体的爆炸室中装上带有雷管的10g炸药,在与爆炸室相连的膨胀室中塞入一钢制弹丸,炸药被引爆后,爆炸产物膨胀,将弹丸抛出,而臼炮体则向后摆动一个角度,根据摆角计算做功能力。由于此法测得的只是做功能力的一部分,所以通常系测定同样条件下被试炸药做功能力与参比炸药(梯恩梯)做功能力的比值,即试样的相对做功能力(称为梯恩梯当量值)。做功能力还可用漏斗坑法、圆筒试验及水下爆炸试验测定。

(2) 猛度 爆轰产物粉碎或破坏与其接触(或接近)的介质的能力,它决定炸药的局部破坏作用或爆炸的直接作用(限于炸点附近),与破甲功能密切相关。猛度可用爆轰产物作用在与爆轰传播方向垂直的单位面积上的冲量(比冲量)表示。炸药密度及颗粒度(特别是混合炸药)等因素对猛度有明显影响。对工业炸药来说,密度较低时,猛度随密度的增加而增大;但当密度达到一定值后,密度增高反而导致猛度下降。混合炸药各组分的颗粒度愈小,猛度愈高。常采用下述两方法测定:

a. 铅柱压缩法 又称Hess试验。在钢板上放置一个直径40mm、高60mm的铅柱,铅柱上放置一直径41mm、厚10mm的钢片,钢片上放置50g试样(药装于直径40mm的纸筒中,密度1.0g/cm³),引爆试样,铅柱被压缩成蘑菇形,以试验前后铅柱的高度差(铅柱压缩值)表示猛度。常用炸药的铅柱压缩值为10～24mm。此法适用于低猛度炸药。

b. 铜柱压缩法 又称Kast试验。在Kast猛度计活塞下放置一测压铜柱,炸药试样置于猛度计的铅板上引爆,活塞即可使铜柱压缩变形,以试验前后的铜柱高差(铜柱压缩值)表示猛度。此法适用于高猛度炸药。

还可用平板炸坑试验及猛度摆法测定。

(3) 聚能效应 使炸药爆炸作用的能量集中于一定方向的效应。可通过底部具有锥形空穴的装药而实现,若锥孔带有金属罩(药形罩),且选择适当的炸高,则聚能效应可大为增强。具有锥形空穴的装药,其爆轰波传播至锥孔顶部后,爆轰产物的气流沿锥孔面的法线向轴心抛散,由于各向气流都向轴心集中,因而形成了一股集聚气流,这股气流的密度和速度的分布是不均匀的,而在距离装药端面某一距离处(焦点)达最大值,即在焦点附近出现最强的聚能效应。若在锥孔上加上药形罩,则爆炸产物的能量将传给药形罩,使之变形和破碎,并形成能量密度极高的金属流,聚能效应乃得以加强。药形罩的形状可为半球形、圆锥形、喇叭形等,材料可为紫铜、生铁和钢等。聚能效应在军事上用于增加炮弹的穿甲和破甲能力,在民用上大量用于供油气井开采的射孔弹、切割钢板等。

(4) 殉爆 某一炸药装药爆轰时引起位于与它相隔一定距离处的其他装药发生爆轰的现象,它也反映了炸药对冲击波的感度。首先爆轰的炸药称为主发炸药或主爆炸药,被殉爆的炸药称为被发炸药或被爆炸药。主发炸药爆轰时使被发炸药100%殉爆的两装药间的最大距离,称为殉爆距离;而被发炸药100%不殉爆的最小距离,称为殉爆安全距离。殉爆距离既与主发炸药的密度、药量、爆轰性能及外壳有关,也与被发炸药的引爆特性、物理化学特性、装药结构、相对于主发炸药的取向、承受表面及中间介质的种类(气体、液体或固体)有关。殉爆距离可实际测定。为了防止殉爆,在建筑火炸药工厂、车间、实验室及药库时,必须考虑构筑物之间的殉爆安全距离,此距离可用经验公式计算。而为了确保爆轰的有效传递,在设计武器装药和工程爆破装药时,也必须考虑殉爆距离。

1.6. 生产工艺

1.6.1. 单质猛炸药[20～22]

单质猛炸药的生产工艺和设备与一般化工生产,如染料和医药及其中间体的制造类似,包括流体输送、传热、混合、结晶、过滤、干燥、蒸馏、吸收、萃取等化工过程;但就有机单元操作而言,几乎所有单质猛炸药的制造都涉及硝化操作,借以使硝基引入有机分子。硝化所制得的粗产品还需经过多次洗涤、转晶,用溶剂重结晶方法或化学方法精制,再经过滤和干燥以得到具有足够安定性和能够长贮的产品。硝化操作产生大量硝烟及废酸,前者必须加以吸收,后者需经过处理后循环使用。

炸药生产中多采用连续液相硝化法，反应器则多采用带有搅拌器及传热装置的槽式反应器。稳态操作时，硝化剂（常用硝硫混酸或浓硝酸）和被硝化物按一定比例连续加入反应器中，在器内充分混合，并控制恒定的反应温度，硝化产物则连续地从反应器流出，经分离后得到粗制品。实际生产中，常使多个槽式反应器串联，物料在反应器间以并流式或逆流式（有时也采用混合式）流动。

炸药生产中也采用管式反应器，这类反应器生产能力大，可大大减少炸药在制品量，因而可提高生产安全性，故特别适用于生产危险性大的炸药。

炸药生产是具有一定危险性的操作，安全问题是应当首先考虑的，除了应严格遵守国家所颁布的安全规范外，还应特别注意硝化器的搅拌和传热效能，以保证反应平稳和能及时导走硝化反应热，使反应温度维持在允许范围内，否则有引起炸药分解、燃烧甚至爆炸的危险。

硝化生产的废酸必须加以处理后回收利用。制造炸药的废酸主要有两种，一种是以浓硝酸为硝化剂的废酸（如黑索今及太安废酸），另一种是以硝硫混酸为硝化剂的废酸（如梯恩梯废酸）。前者是只含少量硝化物及氮氧化物的稀硝酸，经安定处理（沉淀及热分解）后，以浓硫酸或硝酸镁为脱水剂，浓缩为浓硝酸后再用于生产。后者是含适量硝酸、氮氧化物及硝化产物的稀硫酸，其处理包括废酸脱硝、硝烟吸收及硫酸浓缩三部分，即用直接或间接蒸汽以蒸馏法将废酸中的硝酸、氮氧化物及硝化物蒸出，进行冷凝和吸收，即可回收硝化物和稀硝酸。硝化物可返回硝化系统，稀硝酸可直接用于硝化或浓缩为浓硝酸后再用。脱硝后的废酸即稀硫酸（浓度在 70%以下），经浓缩后循环使用。废酸脱硝、硝烟吸收及硝酸浓缩都是用塔器，常用者有泡罩塔、填料塔及筛板塔。硫酸浓缩采用锅式浓缩或鼓式浓缩，前者间接加热，后者以高温炉气直接加热。废酸脱硝或浓缩前，应充分静置，以使硝化物尽量分离。废酸量很大，如梯恩梯废酸量为 3.6～4.2t/t，黑索今废酸量约为 15t/t，所以废酸处理是炸药生产中一个极重要和极复杂的工序[23]。

1.6.2. 混合猛炸药[24]

混合猛炸药的制备通常是机械和物理过程，而制备工艺与装药工艺密切相关，一般由以下工序组成：

原料制备→混合→后处理→包装
　　　　　　　　　　→装药

混合是混合炸药制备中的关键步骤，常采用下述混合方法。

（1）机械干态混合　又分冷混、热混和气流喷混三种。干态混合方法所需设备简单，操作容易，后处理简便，但危险性大，操作条件差。

（2）机械湿态混合　此法系使混合炸药的某些组分溶解于适当溶剂中，再将溶液加入主体炸药及其他固体组分中，并将物料搅拌均匀使成塑胶状，然后造粒、除溶剂、筛选即得成品。

（3）悬浮混　此法系使混合炸药所有组分在水或有机溶剂中充分分散、悬浮，然后蒸除溶剂或加入沉淀剂，使已均匀分散的各组分沿固体粒子（主体炸药）逐渐聚结，再经过滤、干燥、筛选即得成品。此法安全，劳动条件好，产品质量优良，但工艺设备和工艺过程均较复杂，目前此法应用较广泛。

某些单体猛炸药感度很高，将其单独使用或作为混合炸药组分使用均应钝化（用钝感剂包覆炸药颗粒），钝化炸药也属于混合炸药。所采用的钝感工艺有物理包覆法及化学包覆法两大类，前者又分为悬浮熔融沉淀法、悬浮乳化液沉淀法、悬浮蒸发沉淀法及溶剂法四种。后者系通过化学反应使钝感剂成为反应产物而沉积于炸药颗粒表面。化学包覆法所得产品均匀性好，同时适用于难溶或难熔的钝感剂。物理包覆法常用的钝感剂是各种蜡类。

1.7. 生产状况[20,22]

炸药生产的发展不是均衡的，对于军用炸药，战时的产量很大，而平时的生产量只是为了保持一定量的贮备，不过生产的潜力则可能不断增长，以应付战时的需要。工业炸药的产量和生产能力则随着建设事业的发展而会逐年增加，且为满足各种特殊爆破作业的新品种也会不断涌现。

生产工业炸药的工厂有两种，一种是专门建立的生产厂，同时进行产品销售；另一种则是用户（如矿山）建立的自产自用厂。

表 2 及表 3 列有世界主要工业国各时期的军用炸药及美国和日本的工业炸药年生产量。

表 2　主要工业国的军用炸药年产量[22]，kt

国别	第一次世界大战前（火炸药）	第一次世界大战期间	第二次世界大战期间	20 世纪 70 年代生产潜力	
				火炸药	弹　药
美国	9.0	90.0	1140.0	3700.0	25900.0
英国	1.8	210.0	288.0		
德国	90.0	360.0	495.0		
法国	12.6	264.0			
苏联			243.0	2500.0	17500.0
日本			430.0	200.0	14000.0

表 3　美国及日本工业炸药年生产量[25]，kt

国别	1961 年	1968 年	1976 年	1978 年	1980 年	1981 年
美国	546	953		1605	2086	2000
日本			58	66	70	

1.8. 分析方法

1.8.1. 定性分析[26]

单质猛炸药分属于硝基化合物、硝胺及硝酸酯三大类，它们的最简单和最常用的定性鉴定方法是显色反应。很多芳香族多硝基化合物的丙酮溶液与氢氧化钠的乙醇溶液反应能产生明显的颜色，称为 Janovsky 反应。此反应生成的颜色种类及深浅随多硝基化合物的性能而异，对称三硝基化合物通常产生红色，二硝基化合物经常生成浅蓝色或绿色，乙酰基三硝基化合物一般显现橙色。硝胺炸药与二苯胺的硫酸溶液反应显黄色（硝酸酯对此有干扰），与百里酚试剂作用显深红色或红棕色。用于鉴定硝酸酯炸药的有二苯胺试剂、改性 Griess 试剂（对氨基苯磺酸/α-萘胺的醋酸溶液）及 Franchimont 试剂（二甲基-2-萘胺-锌粉的醋酸溶液）等。硝酸酯遇二苯胺试剂显黑绿或蓝色，遇改性 Griess 试剂显桃红色，遇 Franchimont 试剂显橙红或棕红色。值得提及的是，在上述显色反应中，硝胺炸药和硝酸酯炸药常互相干扰，显色反应的结果并不是唯一的。有关显色剂的配制、显色方法及各种炸药所显颜色可参见参考文献[26]。此外，红外、紫外、核磁、质谱及色谱也常用于炸药的定性鉴定。

1.8.2. 定量测定[27,28]

可适用于芳香族硝基化合物、硝胺及硝酸酯三类单质猛炸药的一个通用的定量测定方法是还原法（容量法）[29~31]，即用还原剂使炸药中的硝基还原为氨基或其他产物，再滴定过量的还原剂或生成的还原剂的氧化产物，以计算炸药的含量或纯度。可用的还原剂有亚钛盐、亚铬盐和亚铁盐等。测定芳香族硝基化合物可采用的还有比色法[32,33]和重量法[34~36]（以过量金属使硝基还原，由金属失重计算炸药含量。常用的金属是锡、铜，有时也采用镉）；硝胺特别是硝酸酯广泛采用的还有气量法（测定还原硝基所生成的气体，如一氧化氮量以计算炸药的量）[36]。另外，紫外光谱法、气相色谱法也是适用于上述三类单质猛炸药的通用定量测定方法。

表 4　几种主要单质猛炸药的技术指标（中国国家军用标准）

指　　标	梯恩梯	黑索今	太安	硝基胍
纯度，%≥			氮含量不小于 17.5%	99.0
外观	鳞片状，无肉眼可见机械杂质，允许有个别粘在一起的药片和发暗的斑点	粉末状白色结晶，允许呈浅灰色或粉红色调	白色结晶粉末，允许呈浅灰色	
颜色	淡黄至黄色			
熔点，℃≥	80.2(凝固点)	200.0	141.0±1.0	
水分及挥发分总含量，%≤	0.07	0.10	0.10	0.25(总挥发分)
丙酮不溶物含量，%≤	0.05(或苯和甲苯不溶物)	0.03	0.10	0.20(水不溶物含量)
无机不溶物含量，%≤		0.03		
灰分含量，%≤				0.30
酸度，%≤	0.01(以 H_2SO_4 计)	Ⅰ型 0.03，Ⅱ型 0.05，Ⅲ型 0.06，Ⅳ型 0.07（以 NHO_3 计）	0.01(以 HNO_3 计)或碱度 0.01（以 Na_2CO_3 计）	0.06(以 H_2SO_4 计)
pH 值				4.5～7.0
亚硫酸钠含量	无			
硫酸盐含量，%≤				0.20
60 目筛(0.25mm 筛孔)上不溶颗粒，≤		5	0(0.425mm 筛孔)	
平均粒度，μm				Ⅰ类 3.4～6.0 Ⅱ类≤3.3
堆积密度，g/cm³≥		0.80		
渗油性	标准试样			
国军标	GJB 338—87，GJB 339—87	GJB 296—87	GJB 552—88	GJB 1441—92

工业上定量测定混合猛炸药时，最常采用的方法是选用适当的溶剂，使各组分依次被萃取以重量法定量，或者将萃取出的组分以化学分析法或仪器分析法测定[37]。

关于炸药定量测定的细节可参见参考文献[26]、[27]及[28]。

1.8.3. 产品规格及检验方法

军用单质猛炸药的技术规格一般包括纯度、外观、熔点（或凝固点）、水分及挥发分总含量、水分含量、酸度、碱度、溶剂（丙酮、苯、甲苯等）不溶物含量、无机不溶物含量、灰分含量、其他杂质（如梯恩梯中的亚硫酸钠、硝基胍中的硫酸盐等）含量、粒度、不溶颗粒数、结晶密度、堆积密度等。

纯度通常采用1.8.2.所述方法中的一种测定，外观由目测，熔点以毛细管法、温台法或自动熔点测定仪测定，凝固点以凝固点测定仪测定，水分及挥发分总含量以干燥称量法测定（干燥温度为55～105℃，时间2～6h，视炸药类别而异），水分含量以干燥称量法、蒸馏法（将试样与溶剂一起蒸馏以将炸药中所含水分带出）或Karl-Fischer法测定，酸度或碱度分别以标准碱或酸溶液滴定试样溶液或水萃取液，溶剂不溶物以溶剂洗涤试样测定，无机不溶物或灰分以先碳化后高温灼烧法测定，粒度以水筛法、显微镜法及圆盘离心沉降法测定，不溶颗粒以筛选随后溶剂洗涤法测定，密度以液体静力称量法测定，堆积密度以标准容器（接受器）法测定。主要单质猛炸药技术指标、检验规则及测定这些指标的详细方法，均已为中国国家军用标准或部标准所规定。表4汇集了中国梯恩梯、黑索今、太安及硝基胍的技术指标及相应的中国国家军用标准[38～42]。

炸药粒度及炸药柱（块）密度的测定方法见中国国家军用标准GJB 772.101～772.104—89[43]。

根据美国军方标准MIL-H-45444B（1974-02-27），弹药用奥克托今（HMX）的规格如下[44]。

（1）纯度　只使用β-HMX，甲级HMX的β-HMX含量不得少于93%，乙级不小于98%。

（2）RDX含量　甲级HMX的RDX含量不得大于7%，乙级不大于2%。

（3）熔点　不低于277℃。

（4）丙酮不溶物含量　不大于0.05%。

（5）无机不溶物含量　不大于0.03%。

（6）不溶颗粒　美国40号标准筛上不允许残留不溶颗粒，美国60号标准筛上不溶颗粒数不得超过5个。

（7）酸度　以CH_3CO_2H计的酸度不得大于0.02%。

（8）粒度　分为6类，各类均应符合MIL-H-45444B（1974-02-27）的要求。

1.9. 安全、卫生、环保、贮存及运输

1.9.1. 安全技术[45,46]

炸药生产中所用的原料、材料、半成品及成品都是易燃、易爆的危险品，因此要求在生产、设备维修和废药销毁儿方面都要采取一切可能的安全措施，以防发生事故。

（1）生产安全技术　炸药生产中存在燃烧和爆炸的危险，为保证安全，应当采取如下措施。a. 防止反应过程中发生高温，如高于停料温度，应立即停止加料；如高于危险温度，应将反应器物料放入安全水池。b. 防止由于硝化酸氧化有机物造成的着火和爆炸。c. 防止炸药与某些物质反应而生成敏感物。d. 防止机械撞击和静电放电产生火花。e. 严格控制工房存药量。

（2）设备维修安全技术　维修前应将设备内存药彻底清除干净，所有泵和管线都要仔细清洗。接触溶剂的设备、管线在清洗后，必须用蒸气吹洗或放置一段时间让溶剂挥发干净（必须采样分析）。焊接设备和管线时，必须严格执行各级检查审批手续，并采取安全措施。下罐槽作业时，除事先对作业地点进行认真的检查与必要的监测外，还应有防中毒、防窒息及防燃烧、爆炸的措施。

（3）废药销毁安全技术　销毁废药的方法一般有烧毁、炸毁、化学处理及溶解法等多种，猛炸药的销毁以烧毁法为宜，因其安全，且简易可行。

销毁场应有足够的面积，与其他构筑物应有足够的安全距离，废药应分类存放和分类烧毁。不得成堆烧毁废药，而应铺开成厚度为5～10cm的带条，每一药条的药量最多为50～100kg。烧毁时，废药中不能混有玻璃制品（包括熔点管），且宜以电发火装置（或火柴）先引燃纸条或导火索，然后引燃废药。点火后，所有人员应进入掩体，待废药烧完，且火焰熄火后，再等候半小时才可至现场检查。烧毁场应严格管理，一切操作应按有关安全规程进行。

1.9.2. 毒性和工业卫生[47]

炸药生产中所用的原材料（硝酸、硫酸、芳烃及其衍生物等）、半成品和炸药（起爆药及猛炸药）都具有一定毒性。吸入氮氧化物可引起肺水肿，梯恩梯可引起血相改变、紫绀、白内障、正铁血红蛋白血症和中毒性肝炎，它可通过呼吸系统、消化系统及皮肤吸收。硝化甘油和其他液态硝酸酯可引起低血压，并伴随有头痛，如长期作用，可导致正铁血红蛋白血症，但人体对硝化甘油可产生耐药性。硝酸酯炸药一般系通过皮肤而不是通过呼吸系统吸收。太安蒸汽压甚低，不易通过皮肤吸收。特屈儿和六硝基二苯胺能诱发变应性皮炎，因此这两种炸药已被禁用。黑索今和奥克托今的蒸气压极低，不致为皮肤吸收，

因而其毒性很低，但它们可引起癫痫样的惊厥，但不损坏肝脏，也无致癌性和致突变性。几种炸药的LD_{50}及大气中最大允许浓度见表5[48]。

表5 几种炸药的LD_{50}及大气中粉尘最大允许浓度

炸 药	LD_{50}，mg/kg	空气中粉尘最大允许浓度，mg/m³
梯恩梯	1000(大鼠，经口)	0.5(美国)，1(中国)
黑索今	500(小鼠，经口)	1.5(美国)
奥克托今	29(大鼠，静脉注射)	1.5(美国)
硝基胍	4640(大鼠，经口)	
太安		15(8h耐受时间)(美国)
硝化甘油	304(鼠，腹腔注射)	

1.9.3. 环境保护[49]

炸药工业是工业生产中主要的污染源之一，其产生的污染物有固体（各种废药、废渣）、液体（各种废水）、气体（如氮氧化物）和气溶胶（如硫酸雾），成分复杂，毒性高，且排放量大。炸药工业的污染物主要来自单质猛炸药和起爆药的制造及废酸处理，其次是来自军用混合炸药和工业炸药的制造，还来自废药处理。

炸药厂的废水具有很高的酸度和碱度，需氧量也很高，悬浮有固体颗粒，并溶有硝基化合物、硫酸盐和油脂。炸药生产中的污染物种类、危害性及处理方法见表6[49]。

为了减少炸药生产中形成和排放的污染物，人们已经研究了很多控制和治理的方法，例如，对降低水体污染和处理废水，可采用的措施如下：(1) 尽量减少由生产过程排出的水量，而实现工艺内部的水循环。(2) 在稀释前，分类处理严重污染的废水。(3) 采用沉降池处理废水，将其中的悬浮固体物沉淀除去。(4) 采用离心驱除水中悬浮固体质点。(5) 采用离子交换树脂浓集污染物。(6) 在厌氧条件下，使废水生化脱硝等。对于小量的废水，还可采用蒸发法或反渗透法，但在通常情况下，这两种方法都是不经济的。

1973年，中国第一次全国环境保护工作会议后，国务院环境保护办公室将兵器工业，首先是火炸药工业列为污染防治的重点。1983年，中国将环境保护作为国策，火炸药工业的污染防治得以进一步加强[48]。目前，火炸药行业已建立了环境检测和分析制度，提出了各种污染体的排放标准，并积极采取新技术和新工艺，以减少污染的产生，所以中国火炸药行业的环境污染已基本得到控制。

1.9.4. 贮存及运输[50~51]

(1) 贮存 炸药可采用内衬纸袋及塑料袋的编织袋或内衬纸袋的木箱包装，药袋及药箱应贮存于干燥清洁的仓库内，库房应符合炸药贮存的要求，并按兵器工业总公司关于《炸药仓库安全技术保管规程》和《常规兵器工业火化工企业安全技术规程》的规定进行。仓库内的炸药箱(袋)堆之间及箱(袋)堆与墙壁之间均应有一定距离，应经常检查库房的温度和湿度，且绝不能让阳光直射入库房内。严禁将炸药与雷管、引信及各种火工品一起贮存，也不能将不同类的炸药混存。

(2) 运输 火炸药的运输必须按国家军用危险货物运输规程或危险货物运输规程进行运输。炸药可由铁路、公路及水路运输，对运输手续、包装和装运的条件与地点、安全与警戒、行驶过程中的安全距离、路线、时间、

表6 炸药生产中的污染物及其危害性和处理方法

污 染 物	危 害 性	现有的和可能的处理方法
水溶性物质		
酸	有毒，具腐蚀性	用石灰中和，生化脱硝，回收和循环使用
硝基化合物	有毒，增加水中固体物含量，对微生物过营养化	生化脱硝，离子交换法处理
硫酸盐	增加水中固体物含量，厌氧条件下产生气味	沉淀为硫酸钙或硫酸钡，离子交换法处理，反渗透法处理
磷酸盐	对微生物过营养化	沉淀为磷酸钙或稀土金属的磷酸盐
醋酸酯和其他有机酯	有毒，提高废水需氧量，增加水中固体物含量	生化降解，焚烧
粉红水	有毒，污染水源	用活性炭或高聚物吸收，生化脱硝，电解氧化，催化臭氧分解
红水	有毒，污染水源	浓缩，焚烧
固体废弃物		
炸药	可能有毒，危险，不能在露天焚烧	焚烧
惰性污染物	可能有毒，丑化环境	焚烧
生产过程中污泥	有毒和危险	焚烧
被污染了的活性炭	焚烧时形成二次污染	在间接回转加热炉中热再生，用高聚物置换，溶剂再生，采用粉状活性炭并随后热解再生

速度、道路等都应严格符合上述运输规则的规定。

1.10. 应　用[51]

炸药是一种大功率的特殊能源，在军、民两方面都有广泛的用途。在军事上炸药用于所有的战略武器和战术武器系统，用于所有的常规兵器和尖端兵器，作为爆破装药以装填各种炮弹、航空炸弹、导弹战斗部、鱼雷、水雷、地雷、手榴弹、爆破药包以及核武器的起爆元件。在民用上，炸药用于各种工程爆破作业（如采矿、建筑、水利）和金属爆炸加工（焊接、切割、成型、复合），也用于制造超硬材料（如金刚石、氮化硼）、人工降雨、灭火、地震勘探、油井射孔等。由于单质炸药很难全面满足实际使用的要求，而混合炸药的性能可在较宽范围内调节，所以大多数炸药都是加工成混合炸药使用。

2. 单质炸药

2.1. 概　述

单质炸药系能发生爆炸变化的单一化合物，也称单体炸药或化合物炸药。此处单质炸药仅为单质猛炸药而不包括起爆药。单质炸药的分子中包含有氧化剂（如硝基）及还原剂（碳和氢），其分子结构不够稳定，在能量上处于亚稳态，当它们受到外界能量激发时，原子间键断裂，通过氧化-还原反应形成碳氧键和氢氧键而生成新产物（碳的氧化物、水、氮等），并放出大量热能。根据化学结构或分子中所含爆炸性基因，重要的单质炸药可分为5类。

a. 硝基化合物包括芳香族及脂肪族两种。芳香族硝基化合物目前仍然是产量最大和用途最广的一种单质炸药，其中最重要的品种是梯恩梯，其他还有三氨基三硝基苯、六硝基芪等很多种。用作炸药的脂肪族硝基化合物大多是硝仿系化合物；

b. 硝胺化合物分子中含有 $>N—NO_2$，如黑索今、奥克托今和硝基胍等；

c. 硝酸酯化合物分子中含有—O—NO_2，如太安和硝化甘油等；

d. 硝酸盐，如硝酸铵；

e. 氯酸盐和高氯酸盐，如氯酸钾、高氯酸钾和高氯酸铵等。

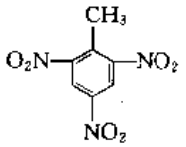
能全面满足使用要求的单质炸药是很少的，所以大多数单质炸药系作为混合炸药的组分使用。

2.2. 硝基化合物炸药

目前用作炸药的硝基化合物主要是芳香族多硝基化合物，它们属于叔碳硝基化合物，根据芳香母体的结构可分为碳环（单环、多环及稠环）及杂环两大类，且每类可分为若干分支，但最常用的是单碳环多硝基化合物，其典型代表是梯恩梯，苯、二甲苯、酚、酚醚、氯苯、苯胺的多硝基衍生物也曾作为混合炸药的组分使用过，三氨基三硝基苯、二氨基三硝基苯、六硝基芪、塔柯特、2,6-二苦氨基-3,5-二硝基吡啶则是性能优异的耐热炸药。硝基化合物炸药的爆炸能量和机械感度均低于硝酸酯类和硝胺类炸药，安定性甚优，制造工艺成熟，大多原料来源广泛和价格较低，故应用广泛。它们通常以硝硫混酸（或其他硝化剂）硝化芳烃制得，也可用取代反应、氧化反应、硝氨基重排等方法制备。可用作炸药的脂肪族多硝基化合物主要有硝仿系化合物，它们的氧平衡较佳，密度和爆速均较高，但机械感度也较高，有的已获实际应用。多硝基烷烃大多用作混合炸药组分或制造炸药的原料。硝仿系炸药大多以Mannich反应合成，硝基烷烃则以气相硝化或液相硝化制造。

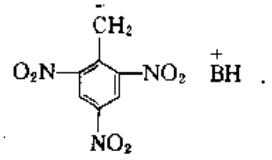
2.2.1. 甲苯的硝基衍生物（梯恩梯）

梯恩梯代号TNT，学名是2,4,6-三硝基甲苯[118-96-7](1)，$C_7H_5N_3O_6$，分子量227.13，氧平衡−73.96%。

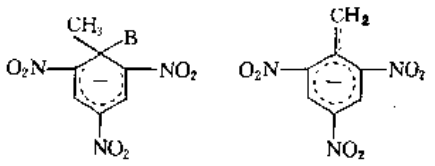


(1)

(1) 性质[53~58]　纯品为无色针状结晶，工业品为淡黄色磷片状物，吸湿性很小，室温下不挥发，难溶于水，微溶于乙醇、四氯化碳及二硫化碳，极易溶于吡啶、丙酮、甲苯、苯及氯仿等。晶体密度1.654g/cm³，凝固点80.9℃，军品为80.2℃或80.4℃，梯恩梯呈中性，不腐蚀金属，与重金属氧化物无明显反应，在100%硫酸中基本上不电离。将梯恩梯的硝酸溶液加热至110℃，梯恩梯上的甲基被氧化为羧基；将梯恩梯与浓硫酸共热至145℃，6h后梯恩梯发生分解。将梯恩梯与铁、铝等金属在酸的水溶液中加热，硝基被还原为氨基。梯恩梯与碱反应生成深色物质，此产物对外界刺激敏感，易发火或爆炸。梯恩梯与碱反应的机理尚不完全明了，不过梯恩梯稀溶液与碱反应的初级产物可能是传荷配合物(2)、σ-配合物(3)或三硝基苄基负离子(4)[58]。不论在酸性或碱性条件下，用过量还原剂处理梯恩梯，其上的三个硝基均可被还原为氨基而生成三氨基甲苯。用次卤酸盐氧化梯恩梯，其苯环破裂，生成相应的三卤代硝基甲烷。



(2)



(3) (4)

梯恩梯爆发点475℃（5s）或295℃（5min），密度1.60g/cm³时的爆热4.56MJ/kg（液态水），密度1.64g/cm³时的爆速6.92km/s，爆压19.1GPa（密度1.63g/cm³），密度1.61g/cm³时的爆温约2600K，密度1.50g/cm³时的全爆容750L/kg。做功能力285cm³（铅堵扩孔值），猛度16mm（铅柱压缩值），撞击感度4%～8%（10kg，25cm），摩擦感度（摩擦摆法）4%～6%。150℃下不分解，200℃下分解0.8%需385min。

（2）制法[60~67] 梯恩梯于1863年由J. Willbrand首先制得，1891年德国开始工业化生产[53]，目前梯恩梯系由甲苯经硝硫混酸连续硝化，再经亚硫酸钠精制而得。其制备过程主要包括混酸配制、硝化及精制三部分。

a. 混酸配制 在带冷却蛇管及搅拌器的混酸设备中，根据各段硝化用酸所需浓度，以硝酸及硫酸混合而成。

b. 硝化 系往甲苯中逐步（分三段）引入三个硝基的化学反应过程。过去采用间断三段硝化法，现多采用连续三（多）段硝化法，第一段主要生成一硝基甲苯、第二段主要生成二硝基甲苯，第三段生成梯恩梯。

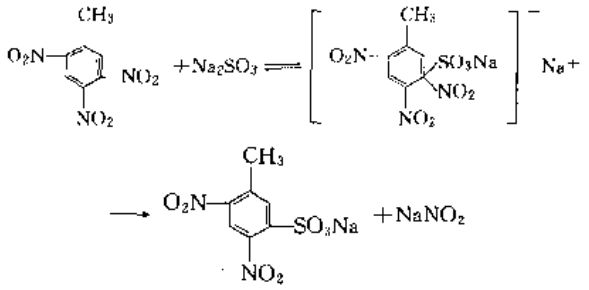
$$C_6H_5CH_3+HNO_3 \xrightarrow{H_2SO_4} C_6H_4CH_3NO_2+H_2O$$

$$C_6H_4CH_3NO_2+HNO_3 \xrightarrow{H_2SO_4} C_6H_3CH_3(NO_2)_2+H_2O$$

$$C_6H_3CH_3(NO_2)_2+HNO_3 \xrightarrow{H_2SO_4} C_6H_2CH_3(NO_2)_3+H_2O$$

一段采用2～3台并联的硝化机及一台稀释机，二段采用2台机（并联或并-串联），三段则以8～9台机串联。硝化机为立式反应器，带有传热及搅拌器，二、三段各机均有提升装置及分离器，以使酸相与硝化物相分离。一段各机加入甲苯、稀硝酸（浓度45%～55%）及二段废酸，二段各机加入一硝基甲苯、浓硝酸及三段1号机来的废酸，二硝基甲苯进入三段1号机，随后硝化物经分离器逐台后移。三段各机加入浓硝酸，浓硫酸或发烟硫酸则加入三段8号机（采用9台机时），随后酸相经分离器逐台前移。含酸粗梯恩梯由最后一台硝化机的分离器流出送往煮洗，一段硝化废酸则由分离塔流出，再经澄清塔送往脱硝。硝化温度一段20～50℃，二段60～80℃，三段70～120℃。连续法生产能力大，生产效率高，原材料消耗定额低，产品质量稳定，劳动强度小，易于实现生产自动化，其工艺流程见图2。

c. 精制 系用亚硫酸钠处理粗梯恩梯以除去其中所含不对称梯恩梯等杂质的过程。粗梯恩梯中的不对称梯恩梯、2,4-和2,6-二硝基甲苯以外的二硝基甲苯异构体、四硝基甲烷、多硝基苯甲酸及偶合物等均可与亚硫酸钠反应生成溶于水的钠盐被水洗除去，例如：



$$C(NO_2)_4+Na_2SO_3 \longrightarrow (NO_2)_3CSO_3Na+NaNO_2$$

但三硝基苯与亚硫酸钠反应较慢，2,4-和2,6-二硝基甲苯、二硝基间二甲苯、三硝基苯甲醇、三硝基苯甲醛等不能被亚硫酸钠除去。精制可分为间断法和连续法，或按处理过程中梯恩梯的物态分为熔融法和结晶法。连续熔融态精制采用两个精制机、两个分离机及三个洗涤机，粗梯恩梯、水和亚硫酸钠溶液按比例连续加入1号精制机，再溢流至2号精制机，经分离机分出的梯恩梯进入洗涤机洗涤，流程见图3。亚硫酸钠用量为粗梯恩梯的4%左右。此法工艺和设备简单，操作安全，产品质量能满足要求，但对粗梯恩梯的质量要求较高，精制得率较低，又产生新的杂质（如六硝基联苄及五硝基二苯甲烷）[68]和大量碱性废水。

（3）规格 中国军用梯恩梯规格见表4。

（4）应用 梯恩梯具有令人满意的装药工艺性能，可以压装和螺旋装，也可铸装，既可单独使用，尤其能与多种猛炸药及其他物质组成为数极多的混合炸药。广泛用于装填各种炮弹、航空炸弹、火箭弹、导弹、地雷、水雷、鱼雷、手榴弹及爆破器材。

2.2.2. 苯和二甲苯的硝基衍生物

（1）1,3,5-三硝基苯[69,70]和六硝基苯[71,72] 1,3,5-三硝基苯系将三硝基甲苯氧化成三硝基苯甲酸再脱羧制得，也可用铜还原三硝基氯苯制得，它的作功能力和猛度均大于梯恩梯，感度则低于梯恩梯，故性能较梯恩梯为优，但制造工艺较复杂。曾与二硝基苯组成混合炸药使用。其性能见表7。

三硝基苯与硫化铵进行还原反应生成二硝基苯胺，再用硝硫混酸硝化还原产物制得五硝基苯胺，最后以过硫酸氧化五硝基苯胺可制得六硝基苯。此多硝基化合物爆速及密度均高于奥克托今，但化学活性太高，耐水性差，与水作用生成三硝基间苯三酚，在空气中放置1～2d即呈红黄色，最后变成黄色粉末，故未获实际应用，其性能见表7。

（2）三硝基间二甲苯[73] 在三种二甲苯异构体中，只有间二甲苯可顺利地硝化成三硝基衍生物。但工业二

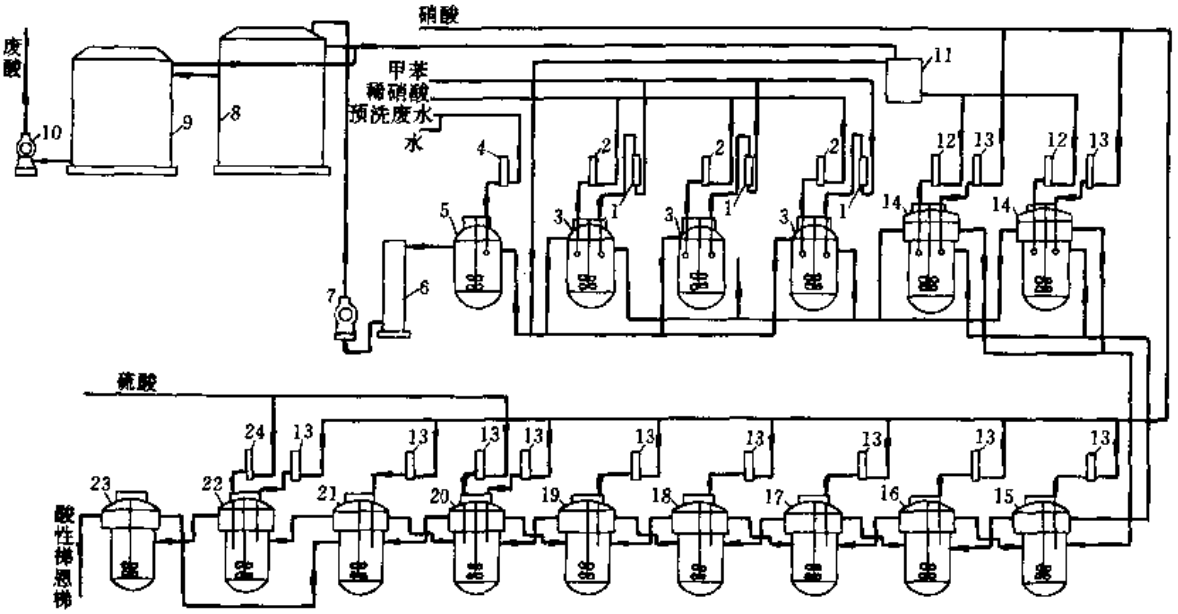


图 2　三段连续硝化法制造梯恩梯工艺流程图

1—甲苯流量计；2—稀硝酸流量计；3—一段硝化机；4—水流量计；5—稀释机；6—稳压槽；7—离心泵；8—分离塔；9—澄清塔；10—离心泵；11—一硝基甲苯高位槽；12—一硝基甲苯流量计；13—硝酸流量计；14—二段硝化机；15—三段 1 号硝化机；16—三段 2 号硝化机；17—三段 3 号硝化机；18—三段 4 号硝化机；19—三段 5 号硝化机；20—三段 6 号硝化机；21—三段 7 号硝化机；22—三段 8 号硝化机；23—三段 9 号硝化机；24—硫酸计量槽

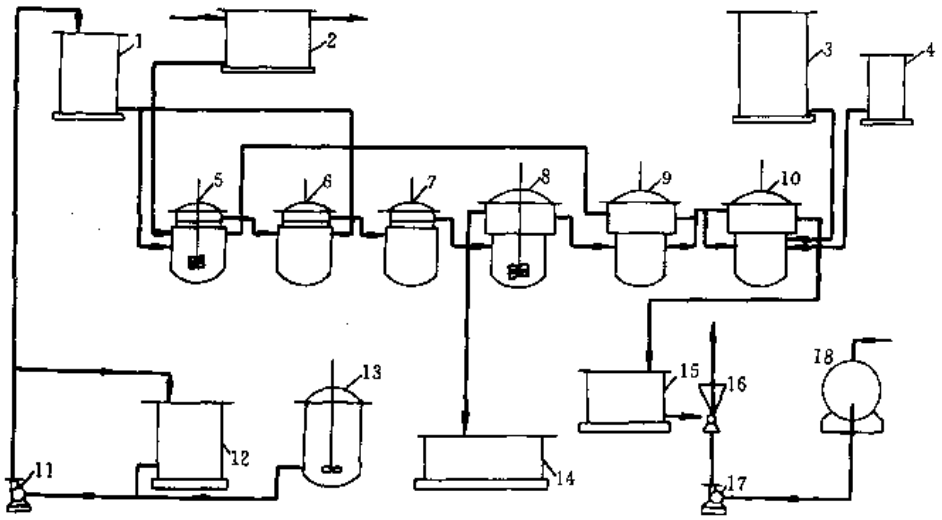
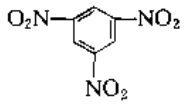
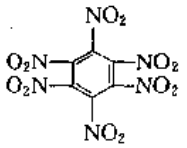
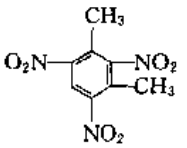


图 3　亚硫酸钠法连续熔融精制梯恩梯工艺流程图

1—亚硫酸钠溶液高位槽；2—水药分离器；3—热水高位槽；4—硫酸槽；5—1 号精制机；6—2 号精制机；7—3 号精制机；8—4 号精制机和分离器；9—洗涤分离机；10—酸化分离机；11—离心泵；12—亚硫酸钠贮槽；13—亚硫酸钠配置机；14—沉淀池；15—梯恩梯接受槽；16—喷射泵；17—离心泵；18—热水槽

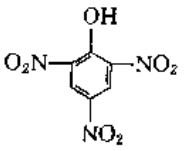
甲苯是 C_8 芳烃（三种二甲苯和乙苯）的混合物，难于从其中分离出纯的异构体，故一般以工业二甲苯作为制造三硝基二甲苯的原料，因而所得硝化产物的得率和纯度取决于原料中间二甲苯的含量。三硝基间二甲苯的制造与梯恩梯相似，即采用硝硫混酸硝化和亚硫酸钠精制，硝化则可采用一段法、二段法和三段法。此三硝基化合物可与梯恩梯、苦味酸或硝酸铵混合制成低熔点的浇铸混合炸药。纯 2,4,6-三硝基间二甲苯的性能见表 7。

表7　1,3,5-三硝基苯、六硝基苯及2,4,6-三硝基间二甲苯的性能[69~73]

性　能	1,3,5-三硝基苯	六硝基苯	2,4,6-三硝基间二甲苯
CAS登录号	[99-35-4]		[632-92-8]
代号	TNB	HNB	TNX
分子式	$C_6H_3N_3O_6$	$C_6N_6O_{12}$	$C_8H_7N_3O_6$
分子量	213.11	348.10	241.16
氧平衡,%	−56.31	0	−89.56
结构式			
外观	淡黄色斜方片状结晶（用苯结晶）	绿色六面体（二氯乙烷结晶）	淡黄色针状结晶
晶体密度,g/cm³	1.69	2.01	1.65
熔点,℃	121.2	254～258	182
溶解性	易溶于苯、氯仿、乙醚、丙酮、热乙醇等,不溶于冷乙醇、石油醚等	溶于苯、二氯乙烷,难溶于氯仿、四氯化碳	高温时,溶于苯及甲苯;室温时,微溶于苯及甲苯,难溶于乙醇
爆发点(5s),℃	550	282	330
爆热,MJ/kg	4.90(液态水)		3.67(液态水)
爆速,km/s	7.35(密度1.662g/cm³)	9.33(密度1.956g/cm³)	6.60(密度1.51g/cm³)
爆压,GPa	21.9(密度1.64g/cm³)	42.1(密度1.938g/cm³)	
爆容,L/kg	640		856
做功能力	325cm³(铅铸扩孔值),110%(TNT当量值)		270cm³(铅铸扩孔值),89.6%(TNT当量值)
猛度	49.7(砂试法) 110%(铅柱压缩TNT当量值)		
撞击感度(10kg,25cm),%	10%,撞击功7.4N·m	56	0
热安定性,失重%	1.2(120℃,12h)	1.8(120℃,12h)	0.035(80℃,48h)

2.2.3. 酚、酚盐和酚醚的硝基衍生物

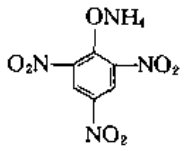
(1) 苦味酸[74,75]　苦味酸代号为PA,学名为2,4,6-三硝基苯酚[88-89-1](5),$C_6H_3N_3O_7$,分子量229.10,氧平衡−45.39%。



(5)

苦味酸俗称黄色炸药,系黄色结晶,难溶于四氯化碳,微溶于二硫化碳,溶于热水、乙醇及乙醚,易溶于丙酮、乙酸乙酯、吡啶、甲醇、苯、硝酸和硫酸。吸湿性0.04%(30℃,相对湿度90%),晶体密度1.763g/cm³,熔点122.5℃,爆发点320℃(5s),密度1.70g/cm³时的爆热和爆速分别为4.52MJ/kg(液态水)和7.35km/s,密度1.76g/cm³时的爆压为26.5GPa,爆温约3000K,全爆容800L/kg,撞击感度24%～36%(10kg,25cm),摩擦感度0%,做功能力315cm³(铅铸扩孔值)或105%(TNT当量),猛度16mm(铅柱压缩值)或103%(TNT当量)。100℃,46h失重小于1%。化学性质活泼,呈酸性,与弹体金属接触生成机械感度甚高的苦味酸盐。将苯酚溶于硫酸制得苯酚二磺酸,再用硝酸硝化后者可制得苦味酸。第一次世界大战期间,苦味酸是主要的军用炸药之一,常用作炮弹、防空炸弹、地雷等的装药,但由于它的酸性,第一次世界大战后已逐渐为梯恩梯所取代。可用于制造苦味酸铵(D炸药)。

(2)苦味酸铵[76,77]　苦味酸铵又称D炸药,学名为2,4,6-三硝基苯酚铵[131-74-8](6),$C_6H_6N_4O_7$,分子量246.14,氧平衡−52.00%。

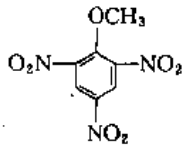


(6)

苦味酸铵为黄色(安定型)或红色(亚安定型)斜方晶体,两者很容易互相转换。吸湿性0.1%(室温,100%相对湿度),易溶于沸水,微溶于冷水、乙酸、乙酸乙酯,

几乎不溶于乙醚。晶体密度 1.72g/cm³，熔点 265～271℃，爆发点 318℃ (5s，分解)，爆热 4.27MJ/kg，爆速 7.15km/s (密度 1.63g/cm³)，爆容 685L/kg，撞击感度 10% (10kg，25cm)，摩擦感度 0%，做功能力 280cm³ (铅铸扩孔值) 或 98% (TNT 当量)，猛度 95% (TNT 当量)，100℃第一个 48h 失重 0.1%，第二个 48h 失重 0.1%，100h 内不爆炸。将苦味酸悬浮于热水中，以气态或液态氨中和，再冷却析晶制得。可单独或与梯恩梯制成混合炸药，如皮克拉托尔 (Picratol)，装填穿甲弹和航空炸弹。第一次世界大战期间应用较多，后逐渐为其他性能更优异的炸药所取代。

(3) 三硝基苯甲醚[76]　2,4,6-三硝基苯甲醚[606-35-9](7)，$C_7H_5N_3O_7$，分子量 243.13，氧平衡 −62.51%。

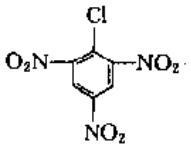


(7)

三硝基苯甲醚为淡黄色结晶，溶于热乙醇和乙醚，不溶于水。晶体密度 1.61g/cm³，熔点 68.40℃，爆燃点 285℃，爆热 4.31MJ/kg (液态水)，爆温 2370K (计算值)，爆速 6.80km/s (密度 1.57g/cm³)，爆容 760L/kg，作功能力 295cm³ (铅铸扩孔值)，撞击功 20N·m，摩擦感度当压柱负荷 353N 时无反应。令三硝基氯苯的甲醇溶液与碱反应，或硝化苯甲醚均可制得三硝基苯甲醚，它的爆炸能量介于梯恩梯和苦味酸之间，且系最钝感的炸药之一，可作为代用炸药以降低混合炸药熔点，曾用于炸弹装药，但由于它能水解成苦味酸，且熔点过低，故应用有限，现已被淘汰。

2.2.4. 卤代苯的硝基衍生物[79～82]

曾用作炸药的卤代苯的硝基衍生物主要是 2,4,6-三硝基氯苯[88-88-0](8)，$C_6H_2N_3O_6Cl$，分子量 247.55，氧平衡 −45.24%，又名苦基氯，代号为 TNCB。



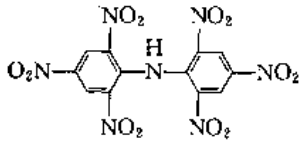
(8)

三硝基氯苯为淡黄色结晶，由乙醇中重结晶析出者为单斜棱晶，易溶于丙酮、醋酸乙酯、甲苯、苯、氯仿、甲醇、乙醇、乙醚等，微溶于二硫化碳和四氯化碳。晶体密度 1.797g/cm³，熔点 83℃，爆燃点 395～400℃，密度 1.77g/cm³ 下的爆速为 7.35km/s，爆容 620L/kg，做功能力 315cm³ (铅铸扩孔值)，猛度为 114% (铜柱压缩的 TNT 当量值)，撞击功 16N·m，摩擦感度为压柱负荷 353N 时无反应。三硝基氯苯易水解成苦味酸，从而与金属作用形成爆炸性盐类，且其中有些甚敏感。以高浓度硝硫混酸硝化二硝基氯苯，或在有机碱存在下，令苦味酸与三氯氧磷作用，均可制得三硝基氯苯。此多硝基化合物系一代用炸药，曾被德国用于装弹。它可压装或铸装，还可与铝粉组成混合炸药。

2.2.5. 芳胺及酰胺的硝基衍生物

(1) 苯胺的硝基衍生物　2,4,6-三硝基苯胺[489-98-5]虽然具有爆炸性，但作为炸药无实用价值。2,3,4,6-四硝基苯胺 [3698-54-2] 是一种猛烈的炸药，作功能力约为梯恩梯的 150% (铅铸扩孔值)，但它的安定性不佳，分子中位于氨基间位的硝基不稳定，易为亲核基团所取代，故只获得过有限的应用，但可作为制造二氨基三硝基苯的原料。五硝基苯胺是一种更为猛烈的炸药，但也由于稳定性差而未获应用，不过可作为制造三氨基三硝基苯的原料。

(2) 六硝基二苯胺[83]　2,2′,4,4′,6,6′-六硝基二苯胺[131-73-7](9)，$C_{12}H_5N_7O_{12}$，分子量 439.21，氧平衡 −52.82%，俗称黑喜儿(hexyl)。



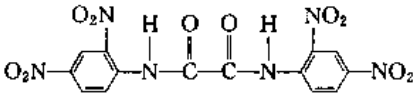
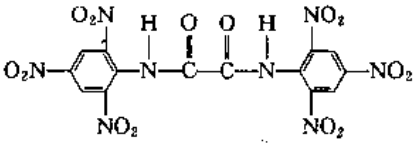
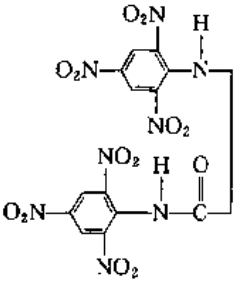
(9)

六硝基二苯胺为黄色针状结晶，易溶于丙酮、硝酸和热醋酸，稍溶于乙醇，微溶于乙醚和冷醋酸，几乎不溶于水、苯、氯仿和石油醚。吸湿性 0.09% (25℃，相对湿度 100%)，晶体密度 1.653g/cm³，熔点 243～245℃，爆发点 250℃ (加热速度 5℃/min)，爆热 4.20MJ/kg (液态水)，密度 1.67g/cm³ 时的爆速为 7.15km/s，爆容 780L/kg，撞击功为 7.4N·m，摩擦感度当压柱负荷 353N 时无反应，做功能力 325～350cm³ (铅铸扩孔值)，猛度 114% (铜柱压缩的 TNT 当量值)，真空安定性试验结果为 4.4cm³ (5g 试样，125℃，48h)。制造六硝基二苯胺的典型方法是用浓硝酸硝化 2,4-二硝基二苯胺 (由二硝基氯苯与苯胺缩合制得)，第一步硝化出四硝基化合物，第二步再硝化出六硝基化合物。此炸药曾用于传爆管，也用来与梯恩梯和硝酸铵组成铸装混合炸药，或与梯恩梯和铝粉组成水下炸药，但由于这类炸药的毒性而已被取代。

(3) 酰胺的硝基衍生物　在各种酰基芳胺的多硝基衍生物中，具有一定使用价值的是 2,2′,4,4′-四硝基草酰苯胺、2,2′,4,4′,6,6′-六硝基草酰苯胺和 2,2′,4,4′,6,6′-六硝基二苯脲，它们的性能、制备方法及应用汇集于表 8[84,85]。

(4) 多元芳胺的硝基衍生物　见 2.2.7.。

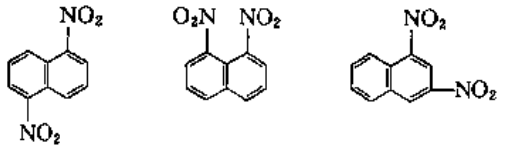
表 8　四硝基草酰苯胺、六硝基草酰苯胺及六硝基二苯脲的性能、制备及应用

项　目	四硝基草酰苯胺	六硝基草酰苯胺	六硝基二苯脲
代号	TNO	HNO	HNDPU
分子式	$C_{14}H_8N_6O_{10}$	$C_{14}H_6N_8O_{14}$	$C_{13}H_6N_8O_{13}$
分子量	420.25	510.24	482.23
氧平衡，%	−83.75	−53.31	−53.08
结构式			
外观	淡黄色结晶	近白色结晶	淡黄色结晶
熔点，℃	313	295～300	208～209
溶解性	易溶于二甲基甲酰胺，溶于醋酸、硝酸和氢氧化钾水溶液，不溶于乙醇、苯、四氯化碳和乙醚	易溶于二甲基甲酰胺，溶于硝酸，不溶于乙醇、丙酮、苯、醋酸、乙醚、四氯化碳	易溶于热硝基苯
爆发点(5s)，℃	392	384	345
撞击感度	76.2cm①	38.1cm①	与特屈儿相近
热安定性	100℃，48h 失重 0.77%。	100℃，48h 失重 0.77%	140℃时开始分解
制备方法	由草酸和苯胺制得草酰苯胺，再硝化为四硝基甲酰苯胺	以硝硫混酸硝化四硝基草酰苯胺制得	硝化均二苯脲制得，可采用一段法、二段法或三段法
用途	作为黑火药和烟火药组分	用于点火药和烟火药	用于传爆药、雷管、导爆索和火帽

① 采用 Picatiny 兵工厂仪器，落锤 2kg，系六次试验中至少有一次爆炸的最小落高。

2.2.6.　萘的硝基衍生物[86]

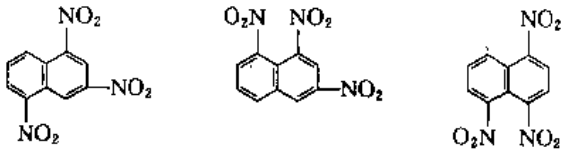
曾用作炸药组分的萘的硝基衍生物只有二硝基萘和三硝基萘。二硝基萘的代号 DNN，$C_{10}H_6N_2O_4$，分子量 218.17，氧平衡−139.3%。它有七种异构体，1-硝基萘的硝化产物主要是 1,5-二硝基萘[605-71-0](**10**)、1,8-二硝基萘[602-38-0](**11**)及 1,3-二硝基萘[606-37-1](**12**)。



(**10**)　　(**11**)　　(**12**)

工业二硝基萘通常由 1,5-和 1,8-两种异构体组成(两者的比例取决于硝化温度)，为灰黄色粉末，易溶于苯、二甲苯与丙酮，微溶于乙醇，凝固点约 150℃，爆热 2.65MJ/kg，爆容 488L/kg，爆燃点 318℃。采用一段法或二段法用硝硫混酸硝化萘可制得二硝基萘。第一次世界大战期间，法国曾生产和使用过含 91.5%硝酸铵和 8.5%二硝基萘的混合炸药(格桑炸药，grisounites)，中国曾采用由二硝基萘与梯恩梯组成的混合炸药装填迫击炮弹和航空炸弹。随着梯恩梯和黑索今的发展，二硝基萘在炸药工业中的应用已日益减少。

三硝基萘的代号 TNN，$C_{10}H_5N_3O_6$，分子量 263.17，氧平衡−100.31%。工业三硝基萘是 1,3,5-三硝基萘(**13**)、1,3,8-三硝基萘[2346-46-7](**14**)及 1,4,5-三硝基萘[2243-95-0](**15**)三者的混合物。



(**13**)　　(**14**)　　(**15**)

工业三硝基萘为褐色结晶，溶于冰醋酸，难溶于乙醇和乙醚，熔点大于 115℃(开始软化)，爆燃点 350℃，爆速可达 6km/s，爆热 3.63MJ/kg，爆容 840L/kg，撞击功 19N·m。将一硝基萘溶于浓硫酸中，再加入硝硫混酸硝

化，可制得三硝基萘。它较难爆轰，曾用于制造混合炸药以装填手榴弹。

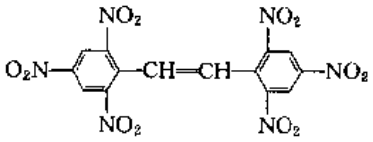
2.2.7. 耐热硝基化合物

曾用作或可用作炸药的这类硝基化合物有2,2′,4,4′,6,6′-六硝基偶氮苯、2,2′,4,4′,6,6′-六硝基联苯、2,2′,4,4′,6,6′-六硝基二苯醚、2,2′,4,4′,6,6′-六硝基二苯硫、2,2′,4,4′,6,6′-六硝基二苯砜等，它们都是较好的耐热炸药，其性质和制备方法汇集于表9[87]。

2.2.8. 耐热低感硝基化合物

第二次世界大战后，由于对耐高温和不敏感炸药的需求，导致人们合成了一系列极稳定的化合物，它们对撞击很钝感，能暴露于高温下而不致被引爆。但由于其价格昂贵，目前尚未获广泛使用，而只用于某些特殊场合。这类硝基化合物包括六硝基芪、三氨基三硝基苯、二氨基三硝基苯、塔柯特、2,6-二苦氨基-3,5-二硝基吡啶、二氨基六硝基联苯等。

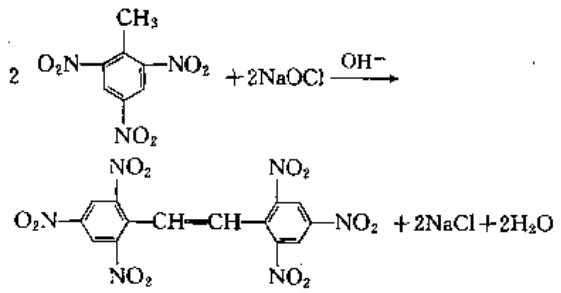
(1) 六硝基芪[88]　学名2,2′,4,4′,6,6′-六硝基均二苯基乙烯[20062-22-0](**16**)，也称六硝基联苄，代号HNS，$C_{14}H_6N_6O_{12}$，分子量450.23，氧平衡−67.52%，



(**16**)

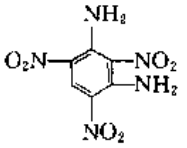
六硝基芪是一种性能优越的耐热低感炸药，黄色结晶，有HNS-Ⅰ和HNS-Ⅱ两种晶型，彼此性能略有差异，通常应用的为HNS-Ⅱ型。吸湿性0.04%（30℃，相对湿度90%），不溶于水、氯仿、四氢呋喃及异丙醇，微溶于热丙酮和冰醋酸，溶于二甲替甲酰胺、二甲基亚砜、硝基甲烷、二噁烷、硝基苯及浓硝酸。晶体密度1.74g/cm³，熔点316～317℃（HNS-Ⅱ型），爆发点大于350℃（5s），爆热4.21MJ/kg，密度1.70g/cm³时爆速及爆压分别为7.10km/s和26.2GPa，爆容590L/kg，做功能力301cm³（铅堵扩孔值），撞击感度60%（10kg，25cm），摩擦感度96%，300℃时的半分解期172min（HNS-Ⅱ型）。

由梯恩梯的四氢呋喃-甲醇溶液与次氯酸钠水溶液反应制得[89～92]。



用作柔线导爆索装药，挠性线型空心装药，耐高温石油射孔弹装药等，也可用作火箭、导弹的分级分离和宇航中需要的耐高温炸药，还可作为改进注装梯恩梯结晶的添加剂。

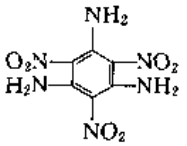
(2) 二氨基三硝基苯[93]　代号DATB，1,3-二氨基-2,4,6-三硝基苯[1630-08-6](**17**)，$C_6H_5N_5O_6$，分子量243.14，氧平衡−55.93%。



(**17**)

二氨基三硝基苯为灰黄色粉状结晶，有两种晶型，相变温度217℃。不溶于水、乙醇、正丙醇及乙醚，微溶于二氯乙烷、苯、四氯化碳、丙酮、硝基甲烷及乙酸乙酯，易溶于四氢呋喃、二甲基甲酰胺及二甲基亚砜。晶体密度1.837g/cm³，熔点295～298℃，爆热4.10MJ/kg（液态水）。密度1.746g/cm³时的爆速为7.45km/s，密度1.79g/cm³时爆压25.9GPa，做功能力100%（TNT当量），撞击感度（10kg，25cm）及摩擦感度均近于0%。100℃第一个48h不失重，第二个48h失重0.4%，经100h不挥发爆炸。由四硝基苯胺经氨化制得，也可由间二甲氧基苯经磺化、硝化、氨化制得[94]。此炸药是最早的军用耐热炸药之一，用于装填空对空导弹，常用作耐热炸药及特殊装药。

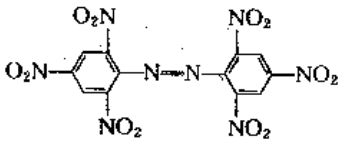
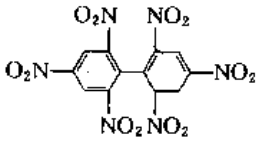
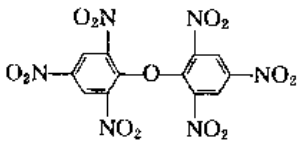
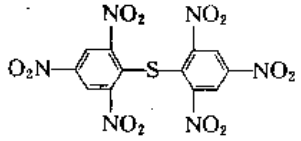
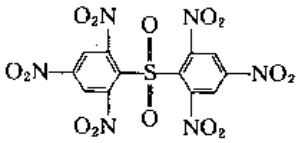
(3) 三氨基三硝基苯[95～97]　代号TATB，1,3,5-三氨基-2,4,6-三硝基苯[3058-38-6](**18**)，也称三硝基间苯三胺，$C_6H_6N_6O_6$，分子量258.15，氧平衡−55.78%。



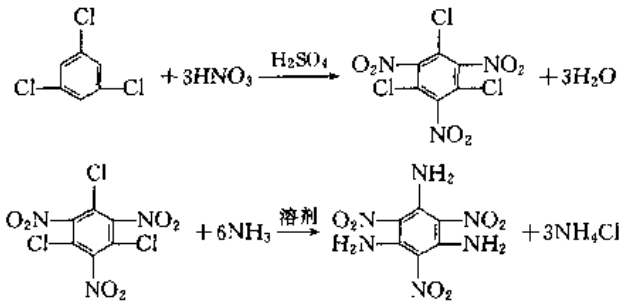
(**18**)

三氨基三硝基苯是最早的耐热炸药之一，黄色粉状结晶，在太阳光或紫外线照射下变为绿色，不吸湿，室温下不挥发，高温时升华，除能溶于浓硫酸外，几乎不溶于所有有机溶剂，高温下略溶于二甲替甲酰胺和二甲基亚砜。晶体密度1.937g/cm³，熔点大于330℃（分解），爆发点大于340℃（5s），爆热5.02MJ/kg（液态水，计算值）。密度1.857g/cm³时爆速7.60km/s，密度1.89g/cm³时爆压29.1GPa，做功能力89.5%（TNT当量），撞击感度（10kg，25cm）及摩擦感度均为0%。250℃2h失重0.8%，100℃第一个及第二个48h均不失重，经100h不发生爆炸。由1,3,5-三氯苯硝化为1,3,5-三氯-2,4,6-三硝基苯，再将其在苯中用氨氨化制得，或由2,4,6-三氯苯胺经亚硝化、硝化、氨化制得。用作火箭、导弹及宇航

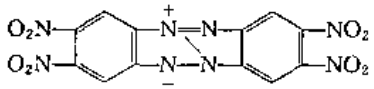
表 9　一些耐热芳香族多硝基化合物的性能及制备方法

项　　目	六硝基偶氮苯	六硝基联苯	六硝基二苯醚	六硝基二苯硫	六硝基二苯砜
CAS 登录号	[19159-68-3]	[4433-16-3]		[2217-06-3]	
代号	HNAB	HNBP	HNDO	HNDPS	HNDPSO
分子式	$C_{12}H_4N_8O_{12}$	$C_{12}H_4N_6O_{12}$	$C_{12}H_4N_6O_{13}$	$C_{12}H_4N_6O_{12}S$	$C_{12}H_4N_6O_{14}S$
分子量	452.2	424.20	440.20	456.26	448.26
氧平衡，%	−49.93	−52.80	−47.25	−56.10	−45.87
结构式					
外观	橙红色结晶	淡黄色结晶	黄色结晶	红黄色结晶	淡黄色结晶
晶体密度，g/cm^3	1.79	1.6	1.70	1.65	
熔点，℃	221	263	269	234	307
溶解性		不溶于水，稍溶于丙酮、乙醇、乙醚、甲苯及醋酸	不溶于水，稍溶于乙醇和乙醚，易溶于硝基苯	稍溶于乙醇和乙醚，易溶于冰醋酸及丙酮	稍溶于苯和甲苯，溶于丙酮及乙醇
爆发点，℃		320	>360	379（升温速度 20℃/min）	297（升温速度 5℃/min）
爆速，km/s	7.25（密度 $1.77g/cm^3$）		7.18（密度 $1.65g/cm^3$）	7.0（密度 $1.61g/cm^3$）	
做功能力，cm^3	与特屈儿相近	344	373	320	
撞击感度	与特屈儿相近	低于特屈儿	8N·m（撞击功）	6N·m（撞击功）	与特屈儿相近
热安定性	100℃时真空安定性小于 $1cm^3/(g·40h)$			95℃下每天加热 8h，30d 无分解	95℃下每天加热 8h，30d 无分解
制备方法	先令二硝基氯苯与肼反应生成四硝基氢化偶氮苯，再用硝硫混酸进行氧化硝化，即可制得六硝基偶氮苯	将三硝基氯苯溶于一硝基苯中，再与铜粉共热制得	以二段法用硝硫混酸硝化二苯醚制得	在碱性溶液中，以三硝基氯苯与硫代硫酸钠反应制得	用三氧化铬的硝酸悬浮液氧化六硝基二苯硫制得

设备中所需耐热炸药。



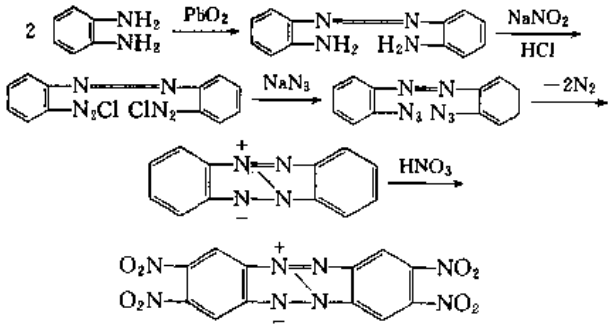
（4）塔柯特[98,99]　代号 TACOT，四硝基二苯并-1，3*a*，4，6*a*-四氮杂戊塔烯[25243-36-1]（**19**），$C_{12}H_4N_8O_8$，分子量 388.21，氧平衡−74.18%。



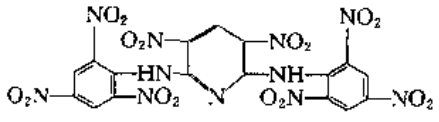
（**19**）

塔柯特为橙黄色结晶，溶于热二甲基亚砜和 95%浓硝酸，稍溶于硝基苯和二甲基甲酰胺，不溶于水和大多数有机溶剂。晶体密度 1.85g/cm³，熔点 410℃，爆发点 419℃（5s），爆热 4.10MJ/kg，爆速 7.03km/s（密度 1.64g/cm³），爆压 18.1GPa（密度 1.64g/cm³），撞击感度 64%（5kg，94cm），做功能力 96%（TNT 当量）。化学安定性和热安定性优良，是一种耐热单质炸药，在 316℃下长期加热不发生爆炸，378℃才开始分 解。在 316℃下加热 4h 或 288℃下加热 6h 或 260℃下加热 16h 或 232℃下加热 14d 或 204℃下加热 28d 后仍能可靠地爆轰。以塔柯特为基础装药的雷管，工作温度可达 275℃。用作耐热炸药，适用于导弹、火箭与空间器件的装药及高温爆破工程。

以邻苯二胺为原料，经偶联、重氮化、叠氮化及脱氮环化几步制得二苯并-1，3*a*，4，6*a*-四氮杂戊塔烯，再将后者硝化即制得塔柯特[100]。



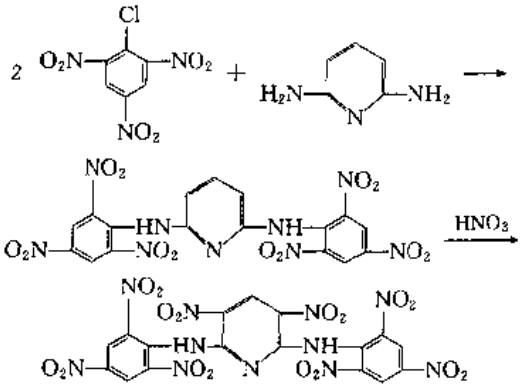
（5）2，6-二苦氨基-3，5-二硝基吡啶[38082-89-2]（**20**）[101]　代号 PYX，$C_{17}H_7N_{11}O_{16}$，分子量 621.3，氧平衡−55.36%。



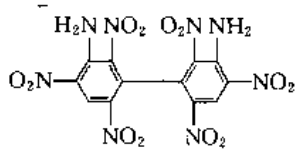
（**20**）

此炸药的熔点 360℃，晶体密度 1.75g/cm³，爆速 7.50km/s，爆压 24.2GPa，250℃经 24h 不失重，300℃经 24h 失重 1%。此化合物的耐热性和爆炸能量优于六硝基芪，爆轰感度优于三氨基三硝基苯，已用于要求极耐热的火工品及爆破装药中。

将苦基氯与 2，6-二氨基吡啶缩合成 2，6-二苦氨基吡啶，再用发烟硝酸硝化缩合产物可制得此耐热炸药。



（6）二氨基六硝基联苯[102]　3，3′-二氨基-2，2′，4，4′，6，6′-六硝基联苯[17215-44-0]（**21**），也称二苦酰胺，$C_{12}H_6N_8O_{12}$，分子量 454.22，氧平衡−52.83%。



（**21**）

二氨基六硝基联苯为黄色结晶，晶体密度 1.79g/cm³，熔点 304℃，密度 1.76g/cm³ 时的爆速为 7.0km/s，210℃下经 48h 不失重，真空安定性为 1.26mL/（g·h）（260℃）。用硝硫混酸将 3-溴苯甲醚硝化成 2，4，6-三硝基-3-溴苯甲醚，再通过 Ullman 反 应将其偶联成 3，3′-二甲氧基-2，2′，4，4′，6，6′-六硝基联苯，最后再氨化即得淡黄色产品。

二氨基六硝基联苯是一种性能优良的耐热炸药，用作耐热导爆索及各种耐热爆破器材装药。

2.2.9.　脂肪族硝基化合物

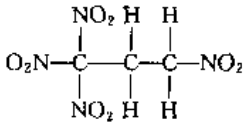
（1）硝基烷烃　在炸药工业中具有重要地位的多硝基烷烃有硝仿（三硝基甲烷）、四硝基甲烷、1，1，1，3-四硝基丙烷及六硝基乙烷，它们的性能、制备方法及用途汇集于表 10[103~108]。

（2）硝仿系硝基化合物　主要的代表有 4，4，4-三硝基丁酸-2′，2′，2′-三硝基乙酯、双（2，2，2-三硝基乙醇）缩甲基醛、四（三硝基乙基）原酸酯等，它们的性质、制备和用途汇总于表 11[109]。

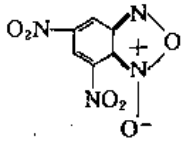
2.2.10.　其他硝基化合物炸药

（1）呋咱系硝基化合物[110]　分子中含呋咱基和硝

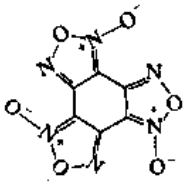
表10　一些重要硝基烷烃的性能、制备及应用

项　目	硝　仿	四硝基甲烷	1,1,1,3-四硝基丙烷	六硝基乙烷
CAS登录号	[517-25-9]	[509-14-8]		
代号	NF	TNM	TNP	HNE
分子式	CHN_3O_6	CN_4O_8	$C_3H_4N_4O_8$	$C_2N_6O_{12}$
分子量	151.03	196.03	224.09	300.05
氧平衡,%	+37.07	+48.97		+42.66
结构式	$HC(NO_2)_3$	$C(NO_2)_4$		$(NO_2)_3C(NO_2)_3$
外观	无色淡黄色液体	无色液体	白色固体	无色结晶
晶体密度,g/cm³	1.5967(24.3℃)	1.636(10℃)	1.744	1.85
熔点,℃	25	14.2	50.5～50.7	147
沸点,℃	48(2.3kPa)	126		
溶解性	易溶于水和一般有机溶剂	不溶于水,溶于乙醇、乙醚、苯和甲苯	溶于甲醇和乙醇	不溶于水,难溶于乙醇,溶于丙酮、乙醚、苯、石油醚和氯仿
爆热,MJ/kg	3.12	2.26		3.11
爆速,km/s		6.36	8.30(密度1.678g/cm³)	
爆容,L/kg		685		672
做功能力	125～137(TNT当量)			245cm³(铅堵扩孔值)
猛度			19.4mm(铅柱压缩值)	
撞击感度		19N·m(撞击功)	24%(10kg,25cm)	
爆发点(5s),℃			223	175
制备方法	以硝酸汞为催化剂,用硝酸硝化乙炔制得,也可由四硝基甲烷制备	将乙烯酮通入冷的发烟硝酸中,再将反应液倾入冰水中即析出四硝基甲烷,也可由乙炔与浓硝酸反应制得	硝基甲烷与聚甲醛反应生成硝基乙醇,再脱水为硝基乙烯,最后与硝仿反应制得四硝基丙烷	用硝硫混酸硝化四硝基乙烷二钾盐的硫酸溶液制得
用途	制造硝仿系炸药的原料	可与碳氢化合物(如甲苯)组成猛烈的炸药		用作混合炸药和发射药组分,也可用作爆破装药及制造炸药的原料

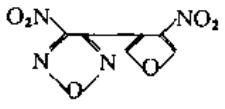
基的化合物，密度及爆速较高，但安全性较差，原料来源较少，尚处于研究阶段。有呋咱和氧化呋咱两大类，按母体结构则可分为芳香族、脂肪族及氮杂环三类。具有代表性的化合物如：a. 4,6-二硝基苯并氧化呋咱(DNBF)[5128-28-9](22)，黄棕色晶体，熔点173～174.5℃，具有爆炸性，可作为制造有用炸药的中间体。其钾盐是一种起爆药，为黄色晶体，熔点210℃（爆炸），密度2.21g/cm³，100℃下第一个48h失重0.03%。DNBF可硝化苯并氧化呋咱或将苦基氯叠氮化然后脱氮制得[111]。b. 苯并三氧化呋咱（BTF）[3470-17-5]（23），此化合物不含硝基，但是一种性能优异的炸药，熔点159℃，不吸潮，安定性较好，撞击感度比特屈儿高，能量水平优于特屈儿。将1,3,5-三硝基三氯苯叠氮化然后脱氮制得。c. 4,4′-二硝基-3,3′-联氧化呋咱(24)，熔点85℃，密度1.85g/cm³，计算爆压35.6GPa，爆速8.80km/s，是一种可铸装的炸药[112]。



(22)



(23)



(24)

表 11　某些硝仿系硝基化合物的性能、制备及应用

项　目	4,4,4-三硝基丁酸-2′,2′,2′-三硝基乙酯	双(2,2,2-三硝基乙醇)缩甲醛	四(三硝基乙基)原酸酯
CAS 登录号	[17543-76-9]		
分子式	$C_6H_6N_8O_{14}$	$C_5H_6N_4O_{14}$	$C_9H_8N_{12}O_{28}$
分子量	386.14	374.13	732.20
氧平衡,%	−4.14	+4.28	+13.11
结构式	$(NO_2)_3CCH_2CH_2C(=O)OCH_2C(NO_2)_3$	$(NO_2)_3CCH_2OCH_2OCH_2C(NO_2)_3$	$C(OCH_2C(NO_2)_3)_4$
外观	白色结晶	白色结晶	白色结晶
晶体密度,g/cm³	1.81	1.78	1.79
熔点,℃	93.5～94.1	64.3～65.7	161～163
溶解性	溶于甲醇、氯仿、丙酮、硝基甲烷	溶于乙醚、丙酮、苯、二噁烷、乙酸乙酯、二氯乙烷、二氯甲烷	溶于二氯乙烷
爆速,km/s	8.36(密度 1.774g/cm³)	8.13(密度 1.712g/cm³)	7.96(密度 1.678g/cm³)
撞击感度,% (10kg,25cm)	36	80	96
爆发点(5s),℃	239	236	
摩擦感度	44	48	
热安定性	150℃的半分解期为 800min	180℃的半分解期为 50min	165℃的半分解期为 100min
制备方法	由硝仿与甲醛合成三硝基乙醇,硝仿与丙烯酸合成三硝基丁酸,再将醇与酸酯化制得	由硝仿与甲醛合成三硝基乙醇,后者再在硫酸存在下,与甲醛缩合成此炸药	于无水三氯化铁存在下,由三硝基乙醇与四氯化碳缩合制得
用途	与黑索今制成可注装的混合炸药,用于装填大型水中兵器及战斗部	是一种良好的活性增塑剂,在混合炸药中加入少量即可大大改善炸药的装药性能	此炸药为正氧平衡,可作为混合炸药组分

(2) 三唑系硝基化合物[113]　分子中含三唑基和硝基的化合物,其生成焓多为正值,热安定性好,机械感度低,密度高,是一类具有潜在应用前景的高密度耐热含能化合物。最重要的三唑系硝基化合物有:a. 3-硝基-1,2,4-三唑-5-酮(NTO)[932-64-9][114~116],密度 1.93g/cm³,真空安定性优于黑索今,撞击感度低,爆压 27.8GPa(密度 1.78g/cm³,装药直径 4.13cm)。由盐酸氨基脲与甲酸反应生成 1,2,4-三唑-5-酮,再将后者硝化制得。b. 3-(2,4,6-三硝基苯氨基)-1,2,4-三唑[117,118],是美国原子能委员会研制的一种耐热炸药,密度 1.936g/cm³,计算爆速 7.85km/s,爆压 30.7GPa,300℃以下稳定。由 3-氨基-1,2,4-三唑与苦基氯反应制得。

(3) 含氟硝基化合物[119~121]　分子中含氟和硝基的化合物。在所有已知元素中,氟的电负性最高,是比氧更强的氧化剂。含碳、氢、氧、氮、氟的炸药爆炸时形成氟化氢和碳氟键,放出大量的热,故可提高炸药的能量水平,但很多含氟硝基化合物敏感。主要类型如下。

a. 含氟烷基的硝基化合物,一般是含三氟甲基的芳香族多硝基化合物,耐热性和爆炸性能较好,机械感度较低。如往黑喜儿分子中引入两个三氟甲基构成的 3,3′-二(三氟甲基)-2,2′,4,4′,6,6′-六硝基二苯胺,熔点 234～236℃,爆炸能量比梯恩梯和苦味酸高,热安定性比黑喜儿好。

b. 含二氟氨基的硝基化合物,分子中含有二氟氨基或氟代亚氨基,爆炸性能较好,但绝大部分十分敏感,所以尽管已合成出了多种此类炸药,如 *N*,*N*-二氟-2,4,6-三硝基苯胺、3-二氟氨基-2,4,6-三硝基甲苯、3,5-二(二氟氨基)-2,4,6-三硝基甲苯、*N*-氟代-2,2′,4,4′,6,6′-六硝基二苯胺等,但均未获实际应用。将胺氟化或用四氟代肼对复键加成制得。

c. 偕氟硝基化合物,分子中含偕氟硝基亚甲基 $\diagdown CFNO_2\diagup$、偕氟二硝基甲基—$CF(NO_2)_2$ 或偕硝基二氟甲基—CF_2NO_2,能量稍低于结构相同的硝仿类炸药,但安定性有所改善。将硝基烷的金属盐或其有机衍生物氟代制得。

(4) 无氢硝基化合物[122]　分子中不含氢的硝基化合物,被人们认为是一种高能炸药。氧平衡好,密度大,爆速高,感度和安定性则随分子结构而异。早期的无氢硝基化合物有四硝基甲烷、六硝基乙烷及三叠氮基三硝基苯,后来合成的有六硝基苯、苯并三氧化呋咱,近年设计但尚未合成出来的有八硝基立方烷等。一般用氧化剂及含氧化剂或不含氧化剂的爆炸基团取代分子中的氢制得。用途各异,如六硝基乙烷可用作氧化剂,三叠氮基三硝基苯可用作起爆药等。无氢硝基化合物具有应用前景,被美国 Lawrence Livermore 实验室在 80 年代初列入未

来七年核武器高能炸药的长远研制规划中。

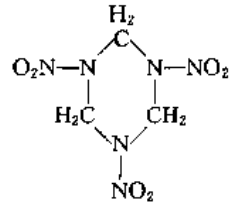
(5) 笼形多硝基化合物 分子结构为笼形且含有多个硝基的化合物。系高能量密度材料(HEDM),如多硝基多面体烷、多环笼形硝胺等。结构对称,密度高,爆炸性能优异,密度大于2.0g/cm³,爆速大于9.5km/s、爆压大于42GPa的笼形多硝基化合物是人们努力追求的目标。已经合成的多硝基多面体烷有1,4-二硝基立方烷、2,4-二硝基高立方烷、4,10-二硝基-2,4,6,8-四氧杂-4,10-二氮杂异伍兹烷、1,3,5-三硝基立方烷、1,3,5,7-四硝基立方烷、四硝基二高立方烷、四硝基二高五棱晶烷、六硝基-Cs-三高立方烷、六硝基-Ds-三高立方烷、四硝基金刚烷等,最近美国合成出六硝基立方烷。美国在研究的三个多环笼形硝胺,即六硝基六氮杂金刚烷、六硝基六氮杂伍尔兹烷及六硝基六氮杂异伍尔兹烷,预期的密度可达2.1g/cm³(比奥克托今高10%)、爆速为9.4~9.5km/s(比奥克托今高4%)、爆压为42.0~43.0GPa(比奥克托今高8%),其中的六硝基六氮杂异伍尔兹烷已经合成出来,并正在研究其性能、制造工艺及应用;其他两个化合物的合成研究正在进行中。笼形多硝基化合物可用于高性能推进剂、水下炸药、高穿透能力的锥形装药及核武器装药,并将对武器系统性能产生重大的影响。

2.3. 硝胺炸药

硝胺炸药可视为硝酰胺的衍生物或胺的硝基取代物,其感度和安定性介于硝基化合物炸药与硝酸酯炸药之间,但能量较高,综合性能较好,且原料来源广泛,制造工艺日趋成熟,所以第二次世界大战后发展很快,在军事上的应用日增,不仅越来越多地代替梯恩梯,用于装弹以提高装药的威力和破甲作用,而且用于发射药和固体推进剂中以提高火药力和比冲。当前各国竞相研究的高能量密度材料,也是硝胺炸药,特别是多环笼形硝胺,可分为氮杂环硝胺、脂肪族硝胺及芳香族硝胺三类。最重要的硝胺类炸药是氮杂环硝胺中的黑索今和奥克托今,前者已在混合炸药和推进剂中得到了广泛的应用,后者则是目前已使用炸药中能量最高、综合性能最好的一种,但由于价格较高而暂时限制了它的应用。毫无疑问,发展硝胺炸药将是今后较长时期内炸药发展的重要方向。除黑索今和奥克托今外,其他已用于武器系统的硝胺炸药还有硝基胍、乙二硝胺、特屈儿(同时含氮-硝基及碳-硝基)等。可采用胺的直接硝化、酰化伯胺后硝化、胺的硝酸盐脱水、亚硝胺氧化、重氮酸盐氧化等方法制备硝胺。

2.3.1. 黑索今

黑索今学名1,3,5-三硝基-1,3,5-三氮杂环己烷或六氢-1,3,5-三硝基均三嗪[21-82-4](**25**),也称环三亚甲基三硝胺,代号RDX,$C_3H_6N_6O_6$,分子量222.12,氧平衡-21.61%。



(**25**)

(1) 性质[123~126] 黑索今的爆炸能量高于其他现有单质炸药,而仅次于奥克托今,是当前最重要的高威力炸药之一。它是白色斜方结晶,不吸湿,室温下不挥发,难溶于水及四氯化碳等,微溶于乙醇、乙醚、苯、甲苯、氯仿、二硫化碳和乙酸乙酯等,易溶于丙酮、二甲基甲酰胺、环己酮、环戊酮及浓硝酸。纯品熔点204.1℃(伴随分解),工业品201℃,晶体密度1.816g/cm³,爆发点230℃(5s),密度1.70g/cm³时的爆热6.32MJ/kg(液态水),密度1.767g/cm³时的爆速及爆压分别为8.64km/s和33.8GPa,密度1.80g/cm³时的爆温约3700K,密度1.50g/cm³时的全爆容890L/kg,做功能力475cm³(铅堵扩孔值),猛度24.9mm(铅柱压缩值),撞击感度80%(10kg,25cm),摩擦感度(76±8)%,190℃半分解期270min,100℃下第一个48h失重0.04%。浓硫酸或高温稀硫酸均能使黑索今分解,但黑索今能溶于浓硝酸,加水稀释后又重新析出。碱也可不同程度地分解黑索今,浓度为0.1mol/L的氢氧化钠水溶液,在60℃下即可引起黑索今缓慢分解,但在常压下用水煮洗黑索今是安全的。黑索今与铁或铜的氧化物混合时,可形成易于分解的化合物,不过日光对黑索今无影响。

(2) 制法 工业上最常采用的生产黑索今的方法是直接硝解法和醋酐法。

a. 直接硝解法[127~129] 用浓硝酸硝解乌洛托品制造黑索今的方法,系最早采用且现在仍广泛采用的制造黑索今的重要工艺,也简称直接法或SH法,其化学反应可近似表示为:

$$(CH_2)_6N_4+4HNO_3 \longrightarrow (CH_2NNO_2)_3+CH_2O+NH_4NO_3$$

采用立式硝化机、成熟机、结晶机及冷却机串联运行,各机均装有搅拌及冷却装置。浓硝酸与乌洛托品按质量比11∶1连续加入硝化机,在14~18℃反应,平均停留20~40min,硝解液溢流至成熟机,在20℃左右停留15~30min以使反应完全。成熟机内硝化液溢流至结晶机,加水稀释至硝酸浓度达40%~55%,温度升至64~75℃,以使硝化液中不安定副产物氧化分解,黑索今结晶。黑索今在废酸中的悬浮液溢流至冷却机,降温至30℃,随后过滤。结晶机内反应激烈,放热量很大(约8.0MJ/kg黑索今),需很好控制反应温度,且应有足够的冷却面及有效的搅拌装置。直接法工艺简单,生产过程平稳、安全,原材料品种少,产品质量好,但得率低,原

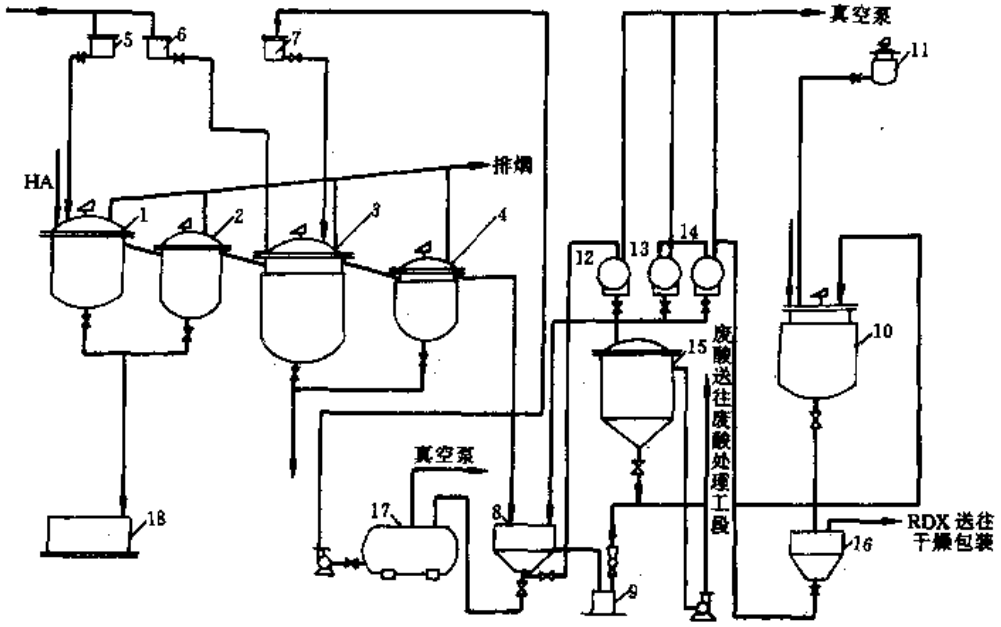


图 4　直接法生产黑索今工艺流程图

1—硝化机；2—成熟机；3—结晶机；4—冷却机；5，6—硝酸高位槽；7—酸水高位槽；8—酸性过滤器；9—积聚槽；10—煮洗机；11—熔合机；12—废酸接受槽；13—废水接受槽；14—钝化废水接受槽；15—废酸沉淀槽；16—中性过滤器；17—酸水接受槽；18—安全槽

材料利用不理想，浓硝酸用量及废酸处理量大（约 15t/t 黑索今）。直接法生产黑索今的工艺流程示于图 4。

b. 醋酐法[130~135]　由乌洛托品、浓硝酸、硝酸铵和醋酐在醋酸介质中硝解以制造黑索今的一种方法，也称 KA 法或贝克曼（Bachmann）法，是目前比较先进的制造黑索今的工业生产方法，主要化学反应是：

$$(CH_2)_6N_4+2NH_4NO_3+4HNO_3+6(CH_3CO)_2O\longrightarrow 2(CH_2NNO_2)_3+12CH_3COOH$$

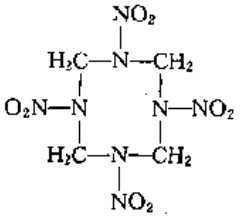
可分为一步法及两步法，一步法是先配成乌洛托品的硝酸溶液和硝酸铵的硝酸溶液，再将此两溶液及醋酐按一定比例加入反应器硝解；两步法是先令乌洛托品与稀硝酸反应生成乌洛托品二硝酸盐，此盐再加至由硝酸、硝酸铵、醋酐及醋酸组成的混合液中硝解。反应物料比接近反应式的摩尔比，反应温度 60～70℃，产品得率 70%～80%，产品中含 5%～10%的奥克托今，熔点约 190℃。产品得率高，反应过程平稳、安全，工艺过程合理，生产效率高。现为美国、加拿大、瑞典等国采用。

（3）规格　军用黑索今的规格见表 3。

（4）应用　用于制造雷管、传爆药柱及导爆索，钝化黑索今（以钝感剂包覆的黑索今）及黑索今组成的混合炸药，大量用于装填炮弹、导弹战斗部、鱼雷、水雷等，也用作火药的高能组分。

2.3.2.　奥克托今

奥克托今学名 1,3,5,7-四硝基-1,3,5,7-四氮杂环辛烷[2691-41-0]（**26**），也称环四亚甲基四硝胺，代号 HMX，$C_4H_8N_8O_8$，分子量 296.16，氧平衡－21.61%。



（**26**）

（1）性质[136~142]　奥克托今是当前已使用的能量水平最高、综合性能最好的单质猛炸药。白色晶体，有 α、β、γ 及 δ 四种晶型，可互相转化，但有不同的稳定温度范围，其物理常数也各异。β 型为稳定晶型，一般所列性能均系指该型的。不吸湿，几乎不溶于水、二硫化碳、甲醇及异丙醇等，难溶于苯、氯仿、四氯化碳、二氯乙烷、二噁烷及醋酸等，略溶于乙腈、丙酮及环己酮（室温下溶解度约 2%），易溶于二甲基亚砜、γ-丁内酯及二甲基甲酰胺，并能与后者生成 1∶1（摩尔比）的分子络合物。晶体密度 1.905g/cm³，熔点 278.5～280℃，爆发点 327℃（5s），密度 1.80g/cm³ 时的爆热 6.19MJ/kg（液态水），密度 1.88g/cm³ 时的爆速 9.01km/s，密度 1.90g/cm³ 时的爆压 39.3GPa，密度 1.763g/cm³ 时爆温约 3800K，全爆容 927L/kg，做功能力 486cm³（铅堵扩孔值）或 150%（TNT 当量），猛度 25mm（铅柱压缩值），撞击感度 100%（10kg，25cm），摩擦感度 100%，100℃第一个 48h 失重 0.05%。奥克托今与硫酸及碱的作用与黑索今相似，但分

解速度较缓慢。奥克托今与某些溶剂（如二甲基甲酰胺）能形成分子络合物。

（2）制法[143~149] 目前生产奥克托今的通用工艺是醋酐法，也称Bachmann法，此法在醋酸介质中，以硝酸、硝酸铵及醋酐硝解乌洛托品以制造奥克托今，其主要化学反应可表示为：

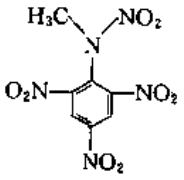
$$6(CH_3CO)_2+(CH_2)_6N_4+4HNO_3+2NH_4NO_3 \longrightarrow 3/2(CH_2NNO_2)_4+12CH_3COOH$$

实际上，是乌洛托品先转化为二硝基五亚甲基四胺（DPT），随后DPT再转化为奥克托今。可分为一步两段法和两步法。前者是现在工业上采用的方法，该法以醋酸为底液，往其中加入乌洛托品醋酸溶液、硝酸铵硝酸溶液及醋酐。分两段加料，加料温度44℃并在110℃热解副产物，即得奥克托今粗品，用硝酸或溶剂精制并转晶后得β-HMX。两步法是先将乌洛托品醋酸溶液及硝酸的醋酐溶液加至醋酸中制得DPT，然后将硝酸铵的硝酸溶液加至DPT与醋酐的浆状物中，使DPT硝解为粗奥克托今，再用丙酮重结晶制得纯品。制造DPT的反应温度是25～30℃，DPT的硝解温度是60～65℃，并在90℃下热解副产物。两步法已不再为工业上所采用。30多年来，醋酐法一直是生产奥克托今的典型方法，工艺比较成熟，但得率低，原材料耗量大，乌洛托品中亚甲基的利用率不超过40%，且反应不易控制，反应条件对产品质量及得率影响很大，产品中又含有相当数量的黑索今需要处理，使工艺复杂化。

（3）应用 奥克托今的密度、爆速、爆压和热安定性均优于黑索今，以其为基的混合炸药用于导弹、核武器和反坦克弹的战斗部装药，或作为耐热炸药用于深井射孔弹，也用作高性能固体推进剂和枪炮发射药的组分。目前成本较高，限制了它在军事上的广泛应用。

2.3.3. 特屈儿[150~153]

特屈儿学名2,4,6-三硝基-*N*-硝基-*N*-甲基苯胺或2,4,6-三硝基苯甲硝胺[479-45-8]（**27**），其分子中同时含有氮-硝基及碳-硝基，现将其归入硝胺炸药中。特屈儿的代号为CE，$C_7H_5N_5O_8$，分子量287.15，氧平衡-47.36%。

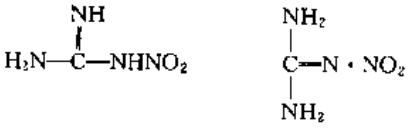


（**27**）

特屈儿为无色结晶，光照时迅速变黄，工业品均呈淡黄色。吸湿性0.04%（30℃，相对湿度90%），室温下不挥发，几乎不溶于水，难溶于四氯化碳及二硫化碳，微溶于乙醚、乙醇及氯仿，溶于苯、甲苯、二甲苯及二氯乙烷，易溶于丙酮及乙酸乙酯。密度1.74g/cm³，熔点129.5℃（分解），爆发点257℃（5s，燃烧），密度1.69g/cm³时的爆热4.87MJ/kg（气态水），密度1.71g/cm³时的爆速7.85km/s，爆压24.3GPa，密度1.631g/cm³时爆温约3100K，密度1.55g/cm³时全爆容740L/kg，撞击感度48%（10g，25cm），摩擦感度12%（摆角90°），做功能力410cm³（铅铸扩孔值）或130%（TNT当量），猛度19～20mm（铅柱压缩值）或120%（TNT当量），100℃第一个48h失重0.1%。令*N*,*N*-二甲基苯胺先与硫酸成盐，然后硝化制得。可用于传爆药柱、导爆索和雷管。由于其毒性大，而又可为其他炸药取代，故日趋淘汰。现仍用作机械感度试验用标准药。

2.3.4. 硝基胍[154~159]

硝基胍［556-88-7］（**28**）或（**29**），代号为NQ，也称Picrite，$CH_4N_4O_2$，分子量104.07，氧平衡-30.75%。

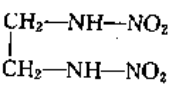


（**28**） （**29**）

硝基胍系白色结晶，有α及β两种晶型，α型是常用的。不吸湿，不挥发，微溶于水，溶于热水、硫酸及硝酸，在一般有机溶剂中溶解度不大，微溶于甲醇及丙酮，溶于二甲基亚砜和二甲基甲酰胺。密度1.715g/cm³，熔点232℃，爆发点（5s）275℃，密度1.58g/cm³时爆热3.40MJ/kg（气态水），密度1.55g/cm³时爆速7.65km/s，爆温约2400K，全爆容900L/kg，做功能力305cm³（铅铸扩孔值）或104%（TNT当量），猛度23.7mm（铅柱压缩值），撞击感度（10kg，25cm）及摩擦感度（摆角90°）均为0%，100℃下第一个48h失重0.11%。具弱碱性，可与强酸成盐。有较强的反应能力，是有机合成和炸药合成的重要中间体。由硝酸铵与尿素反应生成硝酸胍，再用浓硫酸处理硝酸胍制得。1906年，用作发射药组分；第一次世界大战时，用于弹体装药；第二次世界大战中，作为混合炸药组分。由于硝基胍爆温低，它与硝化甘油及硝化棉组成的三基火药，称为冷火药，对炮膛烧蚀小，可延长炮管使用寿命。硝基胍低感，以它为基的混合炸药具低易损性，可用于多种弹体装药。

2.3.5. 乙二硝胺[160,161]

乙二硝胺又名*N*,*N*′-二硝基乙二胺［505-71-5］（**30**），代号为EDNA，也称海莱特（heleite），$C_2H_6N_4O_4$，分子量150.10，氧平衡-31.98%。



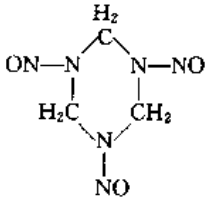
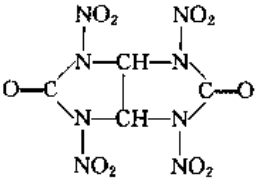
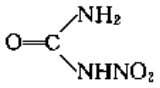
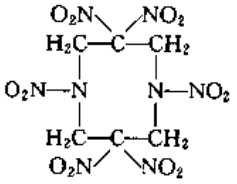
（**30**）

乙二硝胺系白色斜方晶体，在常温及潮湿空气中的吸湿量是 0.01%，不挥发，溶于二噁烷、硝基苯、硝酸、乙醇、沸水，微溶于冷水，不溶于乙醚。晶体密度 1.71g/cm³，纯品熔点 177.3℃，爆发点 189℃（5s，分解），爆热 5.34MJ/kg，爆速 7.75km/s（密度为 1.62g/cm³），爆容 908L/kg，撞击感度 8%（10kg，25cm），摩擦感度 0%，做功能力 354cm³（铅铸扩孔值）或 137%（TNT 当量），猛度为 28mm（铅柱压缩值），100℃第一个 48h 失重 0.2%，第二个 48h 失重 0.3%，100h 内不爆炸。具酸性，能与金属成盐。将 1,3-亚乙基脲硝化，再将硝化产物（二硝基亚乙基脲）在弱碱性或中性水溶液中水解制得。用作传爆药，与梯恩梯制成混合炸药（如 55/45 的乙二硝胺/梯恩梯混合物）用于装填火箭弹、手榴弹、枪榴弹及其他炮弹。

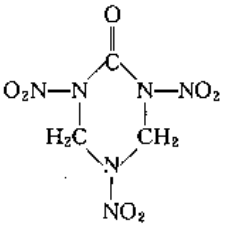
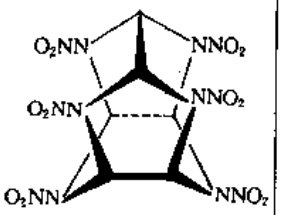
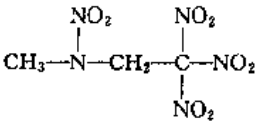
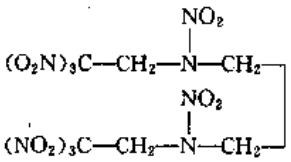
2.3.6. 其他硝胺炸药

其他较重要的硝胺炸药有 1,3,5-三亚硝基-1,3,5-三氮杂环己烷（R 盐）、四硝基甘脲、硝基脲、1,3,3,5,7,7-六硝基-1,5-二氮杂环辛烷、2,4,6-三硝基-2,4,6-三氮杂环己酮、六硝基六氮杂异伍尔兹烷及一些硝仿系硝胺炸药等，它们的性能、制备方法及应用汇集于表 12[152~154]。

表 12　一些硝胺炸药的性能、制备及应用

项　目	1,3,5-三亚硝基-1,3,5-三氮杂环己烷	四硝基甘脲 [55510-03-7]	硝基脲	1,3,3,5,7,7-六硝基-1,5-二氮杂环辛烷
分子式	$C_3H_6N_6O_3$	$C_4H_2N_8O_{10}$	$CH_3N_3O_3$	$C_6H_8N_8O_{12}$
分子量	174.12	322.11	105.05	384.17
氧平衡，%	−55.13	+4.91	−7.62	−16.66
结构式				
外观	微黄色晶体	无色结晶	无色结晶	白色结晶
晶体密度，g/cm³	1.582	2.01		1.875
熔点，℃	103～104	230（爆炸）	159	250（分解）
溶解性	溶于丙酮、甲醇、氯仿、苯、醋酸	能溶于多种有机极性溶剂及浓硝酸	溶于苯、乙醚和氯仿，可被水分解	溶于丙酮、甲酸、乙酸乙酯、冰醋酸，不溶于水
爆速，km/s	7.85（ρ1.513g/cm³）	9.20（ρ1.948g/cm³）		8.80（ρ1.845g/cm³）
爆压，GPa				33.6（ρ1.781g/cm³）
爆热，MJ/kg			38.6（液态水）	5.85（ρ1.781g/cm³）
爆容，L/kg		649	583	
做功能力	123%（TNT 当量）		310cm³（铅铸扩孔值）	
猛度	107（TNT 当量值）			
爆发点（5s），℃		233		302.5
撞击感度（10kg，25cm），%	12	100		100
摩擦感度	0			100
热安定性		初始分解温度 241℃（差热分析）	80℃开始分解	100℃第一个 48h 失重 0.012%～0.02%
制备方法	乌洛托品与硫酸及亚硝酸钠反应制得	甘脲与发烟硝酸及醋酐反应制得	用硫酸将硝酸脲脱水制得	以乙炔硝化液、脲、乌洛托品、甲醛、氨、浓硝酸为原料经多步反应制得
应用	可与黑索今制成混合炸药，但光稳定性较差，经改进可作为战时军用炸药	合成其他炸药的中间体	合成其他炸药的中间体	可用作炸药和推进剂组分

续表

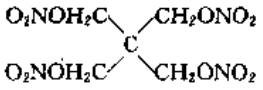
项　目	2,4,6-三硝基-2,4,6-三氮杂环己酮	六硝基六氮杂异伍尔兹烷	*N*-硝基-*N*-三硝基乙基甲胺	双(β,β,β-三硝基乙基-*N*-硝基)乙二胺
分子式	$C_3H_4N_6O_7$	$C_6H_6N_{12}O_{12}$	$C_3H_5N_6O_8$	$C_6H_8N_{10}O_{16}$
分子量	236.10	438.08	239.10	476.04
氧平衡,%	−6.78	−10.96	−3.35	0
结构式				
外观	白色结晶	白色结晶	白色橡状结晶	白色针状结晶
晶体密度,g/cm³	1.94	1.98	1.80	1.87
熔点,℃	184		84.5～85.5	179.2～180.5
溶解性	溶于丙酮、浓硝酸、乙腈、硝基甲烷,不溶于水、乙醇		溶于丙酮、乙醇、四氯化碳、苯、硝酸	溶于二噁烷、乙酸乙酯,易溶于丙酮,稍溶于甲醇、乙醇、醋酐,不溶于水、乙醚、苯、甲苯、氯仿等
爆速,km/s	9.18(ρ1.895g/cm³)	9.58	8.73(ρ1.787g/cm³)	8.88(ρ1.83g/cm³)
爆压,GPa	35.2	4.32		
爆热,MJ/kg	53.8(ρ1.743g/cm³)		5.25	
爆容,L/kg	731(ρ1.743g/cm³)		865	
做功能力	130%(TNT当量值)			500cm³(铅铸扩孔值)
猛度	130%(TNT当量值)			
爆发点(5s),℃	220		200	229
撞击感度(10kg,25cm),%	96		80	100
摩擦感度	80		54	
热安定性	100℃24h 失重0.14%		150℃的半分解期46.5min	150℃的半分解期450min
制备方法	用硝硫混酸处理脲及乌洛托品制得		将甲胺与甲醛缩合液加至硝仿硝酸液中,并加入亚硝酸钠,再将析出的产物用硝硫混酸硝化制得	将乙二胺与甲醛的缩合液加至硝仿水溶液中,再将所得产物用硝酸盐化,最后用硝硫混酸硝化盐化产物制得
应用	可制成混合炸药用于装填炮弹及导弹战斗部	可用作高能火箭推进剂及高能炸药组分	易升华,尚未获应用	可用作引信传爆药

2.4. 硝酸酯炸药

很多低级醇的硝酸酯系油状液体，可溶解其他液态硝酸酯及硝化纤维素，大多数硝酸酯难溶于水，但能被水解。氧平衡较高，做功能力较大，但安定性较差，感度较高。包括一元醇、二元醇及三元醇的硝酸酯、纤维素硝酸酯、醣类硝酸酯及淀粉硝酸酯，重要的品种有太安、硝化甘油、硝化乙二醇、硝化二乙二醇、1,2,4-丁三醇三硝酸酯、硝化纤维素等。除太安用作猛炸药外，其余多用作枪炮发射药和固体推进剂组分（硝化甘油也用作工业炸药组分）。糖类及淀粉硝酸酯也是猛烈的炸药，但由于原料来源及化学安定性的限制，未能推广使用。可采用硝酸或硝硫混酸直接酯化法、卤代烷与硝酸银反应、环氧烷烃与硝酸加成、烯烃与四氧化二氮加成、烷基过氧化氢与亚硝酸乙酯反应等多种方法制备，但常用而且已工业化的方法是直接酯化法。

2.4.1. 太 安

太安学名季戊四醇四硝酸酯 [78-11-5] (31)，代号 PETN，$C_5H_8N_4O_{12}$，分子量 316.15，氧平衡−10.12%。



(31)

(1) 性质[165~168] 太安系白色结晶，不吸湿，室温下不挥发，不溶于水，微溶于苯、甲苯、甲醇、乙醇、环己醇等，溶于丙酮、乙酸乙酯及乙酸甲酯等。密度 1.778g/cm³ (22℃)，纯品熔点 142.9℃，军品 141.0±1.0℃，爆发点 225℃ (5s)，密度 1.70g/cm³ 时爆热 6.32MJ/kg (液态水)，密度 1.70g/cm³ 时爆速 8.30km/s，密度 1.670g/cm³ 时爆压 31.0GPa，密度 1.77g/cm³ 时爆温约 4200K，密度 1.65g/cm³ 时全爆容 790L/kg，撞击感度 100% (10kg，25cm)，摩擦感度 92% (摆角 92℃)，做功能力 523cm³ (铅铸扩孔值) 或 145% (TNT 当量)，猛度 25mm (铅柱压缩值) 或 145% (TNT 当量)。150℃下半分解期 157min，100℃下第一个 48h 失重 0.1%。太安可水解，在 125℃及加压下，水解迅速。酸、碱都可加速太安的水解。在氯化亚铁水溶液中加热太安，可使其很快分解，放出定量的氧化氮。硫化钠可破坏太安，销毁少量太安时可用此法。

(2) 制法[169] 工业上采用直接酯化法，即用浓硝酸硝化季戊四醇制造太安，其反应是：

$$C(CH_2OH)_4+4HNO_3 \longrightarrow C(CH_2ONO_2)_4+4H_2O$$

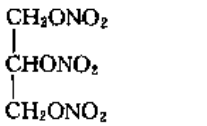
可分为间断法和连续法，现在多采用连续法。连续硝化采用二个硝化机及一个稀释机串联，开始时进行间断硝化，待系统稳定后，将浓硝酸和季戊四醇按比例 (5∶1) 连续地加入 1 号硝化机中，反应温度 15～20℃。硝化液溢流至 2 号硝化机，冷却至 10℃。悬浮有太安晶体的硝化液再溢流至稀释机，加水使硝酸浓度降至 30%，温度保持 15～20℃，令太安基本全部析出，过滤即得粗太安。此法工艺简单，反应平稳，产品质量优良。粗制太安需用丙酮精制以得到合格的军品太安。

(3) 规格 军用太安的规格见表 3。

(4) 应用 多应用钝化太安，用作混合炸药组分，导爆索、传爆药柱和雷管装药。

2.4.2. 硝化甘油

硝化甘油学名丙三醇三硝酸酯 [55-63-0] (32)，代号 NG，$C_3H_5N_3O_9$，分子量 227.09，氧平衡+3.52%。



(32)

硝化甘油系无色或淡黄色液体，有正交晶型及三斜晶型，前者为不稳定型，熔点 2.2℃，后者为稳定型，熔点 13.2℃。沸点为 145℃。不溶于水，易溶于大多数有机溶剂，能以任何比例与其他液态硝酸酯(如硝化乙二醇)及很多有机溶剂(如甲醇、丙酮、乙酸乙酯等)互溶。密度 1.601g/cm³ (15℃)，折射率 n_D^{20}1.4732，爆速 7.70km/s (密度 1.60g/cm³ 时)，爆热 6.65MJ/kg(液态水)，爆容 715L/kg，撞击感度(2kg，15cm)100%，摩擦感度当压柱负荷 353N 时无反应。50℃下即开始分解，70℃时分解显著，100℃时第一个 48h 失重 3.6%[170]。不过在常温下，硝化甘油贮存几年甚至几十年而不发生变化。用无水硝硫混酸硝化丙三醇即可制得硝化甘油，它是火药最重要的组分之一，在炸药工业上，用于制造代那迈特炸药。

2.4.3. 其他硝酸酯炸药

见推进剂。

2.5. 硝酸盐、氯酸盐及高氯酸盐[171]

2.5.1. 硝 酸 盐

常用于制造混合炸药的硝酸盐有无机硝酸盐及有机碱硝酸盐两大类，前者主要有硝酸铵、硝酸钠及硝酸钙，后者主要有硝酸甲胺及硝酸肼。

(1) 硝酸铵 硝酸铵 [6484-52-2]，NH_4NO_3，分子量 80.04，氧平衡+19.99%。纯品为白色结晶状物，工业品因含少量氧化物而显淡黄色。可制成多种形状，如粉状、粒状及多孔粒状，以适应不同混合炸药的需要。晶体密度 1.44～1.79g/cm³，表观密度 0.75～0.95g/cm³，无水硝酸铵熔点 269.6℃，密度 0.75～1.10g/cm³ 时爆速 1.1～2.7km/s，爆热 2.62MJ/kg (液态水)，爆容 980L/kg，爆温 1370～1630K，爆压 3.56GPa (密度 0.9g/cm³ 时)，做功能力 180cm³ (铅铸扩孔值)，猛度 1.2～2.0mm (铅柱压缩值)，撞击感度及摩擦感度均很低，撞击功 50 N·m无反应，摩擦压柱负荷为 353N 时也无反应。110℃时即明显分解，230℃时快速分解并伴有闪光。在密闭和散热不良条件下，将硝酸铵迅速加热至 260～280℃可导致爆炸。

硝酸铵是混合炸药中用量最大的氧化剂，本身也是一种很弱的炸药，广泛用于制造粉状铵梯炸药、铵油炸药、铵梯油炸药、浆状炸药、乳化炸药及代那迈特等。

(2) 硝酸钠及硝酸钙 硝酸钠[7631-99-4]，$NaNO_3$，分子量 84.99，氧平衡+47.06%，即它的供氧能力为硝酸铵的 2.35 倍，因而可有效地调节混合炸药的氧平衡。但因硝酸钠的分解系吸热反应，这不利于提高炸药作功能力，故工业炸药中的硝酸钠含量不能过高。硝酸钠的密度 2.26g/cm³，熔点 317℃，做功能力 110～140cm³ (铅铸扩孔值)，加热至 380℃时分解为亚硝酸钠和氧。目前，

硝酸钠是浆状炸药中应用较广泛的一种辅助氧化剂，它具有下述优点。

a. 溶解度梯度较小，可降低溶于水中物质的晶析温度，改善低温下胶凝体系的柔软性，提高浆状炸药的爆轰感度。

b. 溶解时放出大量的热，有利于提高制造浆状炸药的溶液温度。

c. 在浆状炸药中与硫黄粉并用时，此两者反应的生成产物中含有硫酸钠或亚硫酸钠、氧化氮和氧，可提供爆轰波传播所需的能量，因而提高了炸药的爆轰敏感度和爆炸性能，降低了炸药感度的温度系数，从而可在配方中少用或不用铝粉和炸药类敏化剂。

硝酸钙 [10124-37-5]，$Ca(NO_3)_2$，分子量 164.09，氧平衡+48.75%。用作浆状炸药的复合氧化剂，它可降低晶析点，能与硝酸铵或硝酸钠形成低共熔混合物，并提高浆状炸药的爆炸性能和爆轰感度。

(3) 硝酸甲胺 $CH_3NH_2 \cdot HNO_3$，分子量 94.07，氧平衡−34.02%。系无色晶体，密度 1.422g/cm³，熔点 109～110℃（工业品约 103℃），极易溶于水，爆轰感度很低，密度 1.20g/cm³ 时爆速 2.86km/s，爆热 3.76MJ/kg（液态水），爆容 1189L/kg，做功能力 325mL（铅堵扩孔值），爆发点（5s）256℃，撞击感度 40%（10kg，3m），摩擦感度很低，加热至 195℃时才显著分解（86%的硝酸甲胺水溶液在 230℃时才分解）。甲胺与硝酸中和可制得硝酸甲胺。第二次世界大战期间，硝酸甲胺在德国用作熔合炸药组分，它的 80%左右的水溶液用作水胶炸药的敏化剂。

(4) 硝酸肼 硝酸肼[37836-27-47]，$N_2H_4 \cdot HNO_3$，分子量 95.06，氧平衡+8.42%。易溶于水和肼，在无水乙醇中溶解度很低。它有两种晶型，稳定的 α 型，熔点为 70.7℃；不稳定的 β 型，熔点 62.5℃。将加热至 100℃的熔化硝酸肼冷却，首先凝固成 β 型，但冷却至 40℃前，又自动转变成 α 型。α 型硝酸肼为单斜晶系，呈片状或柱状，晶体密度 1.661g/cm³，爆发点 307℃（50%爆炸），爆速 8.69km/s（密度 1.60g/cm³），爆热 4.92MJ/kg（液态水），爆容 1001L/kg，撞击功 7.4N·m。用硝酸中合肼可制得硝酸肼。20 世纪 60 年代，美国发展了一系列以硝酸肼为基的混合炸药，工业名称为奥斯屈莱特(austrolite)，分为 A. G. P. K. 四种类型，均有较高的爆速和作功能力，而且可以是液体、胶状体、面团状物或固体，可用于民用爆破、军民爆破和装填弹药。硝酸肼也可用作无烟推进剂组分。

2.5.2. 氯酸盐及高氯酸盐

大多数无机氯酸盐都具有爆炸性，且均为强氧化剂，但它们的安定性较差，机械感度较大，主要爆炸产物是固体，且供应较困难，故在炸药工业中应用不广。不过氯酸盐在烟火剂中既是氧化剂，又赋予烟火以各种颜色。氯酸钾及氯酸钠曾用于混合炸药中作为氧化剂，但目前中国基本上已不再用其制造炸药，而只用于某些烟火剂中。氯酸钾 [3811-04-9]，$KClO_3$，分子量 122.55，氧平衡+39.16%。无色结晶，密度 2.34g/cm³，熔点 370℃，400℃时分解放出氧。氯酸钠 [7775-09-9]，$NaClO_3$，分子量 106.44，氧平衡+45.09%，密度 2.48g/cm³，熔点 248℃，高于熔点时即分解放出氧。

无机高氯酸盐与无机氯酸盐是同一时代的混合炸药的氧化剂，但它们的热安定性比氯酸盐较佳，通常采用高氯酸铵和高氯酸钾，且以前者的实用价值最大（其分解产物中不含固体残渣，本身即炸药），但主要是用于固体推进剂中。高氯酸铵 [7790-98-9]，NH_4ClO_4，分子量为 117.49，氧平衡+34.05%，无色结晶，密度 1.95g/cm³，爆发点 350℃，爆热 2.05MJ/kg（液态水），爆容 803L/kg。密度 1.17g/cm³ 时爆速 2.5km/s，做功能力 195mL，撞击功 15N·m。高氯酸钾 [7778-74-7]，$KClO_4$，分子量 138.55，氧平衡+46.19%，系无色结晶，密度 2.52g/cm³，熔点 610℃，但 400℃时即开始分解，尽管以高氯酸盐为氧化剂的混合炸药与以氯酸盐为氧化剂的相比，危险性稍低，作功能力也较大，但其价格较昂，也易爆燃，故目前只在少数国家有限使用。

3. 混合炸药

3.1. 概 述[172]

混合炸药是由两种或两种以上物质组成的能发生爆炸变化的混合物，也称爆炸混合物。由单质炸药和添加剂或氧化剂、可燃剂和添加剂按适当比例混制而成。常用的单质炸药是硝基化合物、硝胺及硝酸酯三类，氧化剂是硝酸盐、氯酸盐、高氯酸盐、单质氧、富氧硝基化合物等，可燃剂是木粉、金属粉、碳、碳氢化合物等，添加剂有粘结剂、增塑剂、钝感剂、防潮剂、交联剂、乳化剂、发泡剂、表面活性剂、抗静电剂等。采用混合炸药可以增加炸药品种，扩大炸药原料来源及应用范围，且通过配方设计可实现炸药各项性能的合理平衡，制得具有最佳综合性能且能适应各种使用要求和成型工艺的炸药。绝大多数实际应用的炸药都是混合炸药，品种极多，有多种分类方法。按用途可分为军用及工业（民用）两大类，但有些混合炸药可军民兼用。第一次世界大战期间，在军事上主要采用以梯恩梯为基的混合炸药；第二次世界大战期间，以黑索今为基的混合炸药得到了广泛的使用；20 世纪 50 年代后，以奥克托今为基的混合炸药的发展，促进了武器系统性能的提高；20 世纪 70 年代，又出现了低易损性炸药、耐热炸药及分子间炸药[173]。在设计军用混合炸药时，应着重考虑其爆炸性能、安全性、感度、机械强度及加工成型性能；在设计工业混合炸药时，除要求一定的爆炸性

能外，更应强调其安全性、实用性及经济性。

3.2. 军用混合炸药

军用混合炸药系指用于军事目的的混合炸药，主要用于装填各种常规弹药，少量用于装填核弹药。其特点是能量水平高，安定性和相容性好，感度适中，生产、运输、贮存、使用安全，且装药性能和其他物理-机械性能良好。此外，低易损性也是70年代以来对军用炸药提出的要求。军用混合炸药常分为熔铸炸药、高聚物粘结炸药、含铝炸药、燃料-空气炸药、低易损炸药等几大类[172]。

3.2.1. 熔铸炸药

熔铸炸药指能以熔融态进行铸装的混合炸药，它们能适应各种形状药室的装药，综合性能较好。熔铸炸药的组分至少应有一个是易熔炸药，炸药的蒸气应无毒或毒性较低，且在稍高于易熔炸药熔点下能保持较长时间而无明显分解。通常含有下述组分。①易熔炸药。②在易熔炸药熔点下仍为固态或大部分是固态的炸药或其他组分，用以提高爆炸能量。③钝感剂，用以降低机械感度。④附加剂，用以改善流动性、均匀性及化学安定性等。大多数熔铸炸药是梯恩梯与其他猛炸药(或硝酸铵)的混合物，最典型的代表是梯恩梯与黑索今的混合物，中国简称黑梯炸药，美、英等国则称为B炸药(composition B)和赛克洛托儿(cyclotol)，俄罗斯称之为TГ炸药。其他熔铸炸药还有：梯恩梯与硝酸铵的混合物(阿马托，amatol)，梯恩梯与奥克托今组成的奥梯炸药(奥克托儿，octol)，梯恩梯与特屈儿组成的特梯炸药(特屈托儿，tetrytol)，梯恩梯与太安组成的太梯炸药(膨特立特，pentolite)，梯恩梯与黑喜儿的混合物，梯恩梯、黑索今与特屈儿或梯恩梯、黑索今与太安组成的三元混合物，梯恩梯与二硝基甲苯或二硝基萘或三硝基二甲苯组成的熔合炸药，三硝基苯甲醚与黑索今的混合物等。还有一系列以苦味酸为基的熔铸炸药，但由于其对弹体腐蚀而产生敏感的苦味酸盐类，故平时不采用。通常以带有加热夹套和搅拌器的设备制造，并冷至具有适当的流动性，再将其注入弹体，或制成片状。广泛应用于装填榴弹、破甲弹、航弹、地雷及导弹战斗部。

(1) 黑梯炸药[174~181]　由黑索今和梯恩梯组成的熔铸混合炸药，美国分为B炸药和赛克洛托儿两种类型，B炸药又有B、B-2、B-3、B-4及改性B炸药数种，它们的组成如下：B为59.5/39.5/1的黑索今/梯恩梯/钝感剂，B-3为60/40的黑索今/梯恩梯，B-4为60/39.5/0.5的黑索今/梯恩梯/硅酸钙。赛克洛托儿根据黑索今与梯恩梯的配比有25/75、29/71、50/50、65/35、70/30、75/25、77/23、80/20等品种。黑梯炸药即保持了黑索今高能量的特点，又保持有梯恩梯可用蒸汽熔化浇铸的良好成型性，是常规武器最重要的炸药装药。其缺点是药柱脆性大，易缩孔、裂纹和渗油，同时产生不可逆膨胀。爆炸能量随黑索今含量的增大而提高，但此时梯恩梯-黑索今悬浮体的粘度也急剧上升。黑索今含量高于80%时，悬浮体丧失流动性，用常规方法难以浇铸成型。黑索今含量低于70%的B炸药，同时具有较好的浇铸成型性和爆炸性能(见表13[182~187])。黑索今的颗粒形状、粒径及粒度分布对B炸药的粘度有明显的影响，加入表面活性剂(如硬脂酸、卤蜡、山梨糖三油酸酯)、弹塑性材料、六硝基芪、一硝基甲苯、硅酸钙和二硝基甘脲等可改善体系粘度，增高药柱的机械强度，降低脆性，防止裂纹和改善不可逆膨胀。黑梯炸药的熔铸装药过程系将梯恩梯熔化后再加入黑索今融混，然后将其注入弹体冷凝成药柱。用于装填杀伤弹、爆破弹、破甲弹、地雷、导弹战斗部、航空炸弹和水中兵器。

(2) 阿马托[188]　由硝酸铵和梯恩梯组成的军用铵梯炸药，有90/10、80/20、40/60和20/80(硝酸铵与梯恩梯的质量百分比)等品种，根据组分配比，它可以压装、螺旋装或铸装。制造和成型工艺简便，原料丰富，成本低廉，安全性好，但易吸湿结块，抗水性差。80/20阿马托的性能见表13。阿马托可用于装填追击炮弹、航空炸弹、手榴弹，也可用于制造高威力含铝炸药；但它主要是用作战时代用炸药。阿马托也是一种广泛应用的民用混合炸药。

(3) 奥梯炸药[189,190]　由奥克托今与梯恩梯组成的熔铸混合炸药，美国称为奥克托儿，其主要品种组成为奥克托今/梯恩梯60/40、70/30、75/25、78/22、80/20。密度、能量水平和热安定性均优于黑梯炸药(见表13)。为改善某些性能，奥梯炸药中还可加入钝感剂和其他添加剂；为提高爆炸能量，还可加入铝粉，形成奥梯铝炸药，如HTA-3，其组成为奥克托今/梯恩梯/铝49/29/22，以熔化梯恩梯为载体，再混入奥克托今制得。用于装填破甲弹、导弹战斗部及核武器战斗部。奥克托今远比黑索今价昂，故奥梯炸药的应用不如黑梯炸药广泛。

(4) 太梯炸药[191,192]　由太安和梯恩梯组成的熔铸混合炸药，美国称之为膨特立特，其主要品种组成为太安/梯恩梯70/30、50/50及10/90等。爆轰感度与机械感度均较高，热安定性逊于黑索今，结晶密度也比黑索今低，且易渗油，故综合性能不如黑梯炸药。50/50太安炸药的爆炸能量与特屈儿相近(见表13)。87/13的太安/梯恩梯形成低共熔物，共熔点为76℃。用淤浆法和共沉淀法生产。曾广泛用于装填破甲弹，但目前已很少用于装填弹药，仅在要求爆轰度高的装药中用作传爆药。

(5) 特梯炸药[193]　由特屈儿和梯恩梯组成的熔铸混合炸药，美国称之为特屈托儿，主要品种的组成为特屈儿/梯恩梯80/20、75/25、70/30、65/35。结晶细密，机械感度不高，但热安定性比特屈儿差，易渗油。能量高于梯恩梯，75/25特梯炸药的铸装密度可达1.59g/cm³，爆

发点（5s）310℃，爆速 7.38km/s（密度 1.59g/cm³），做功能力 122%（TNT 当量），猛度 118%（TNT 当量），5g 试样 120℃下 40h 放出的气体量为 11cm³（真空安定性试验）。40/60 的特屈儿/梯恩梯形成低共熔物，其熔点 68.8℃。第二次世界大战期间用于装填杀伤弹、爆破弹和用作传爆药。由于特屈儿毒性大而逐渐被淘汰，故特梯炸药的应用越来越少。

表 13　某些熔铸混合炸药的组成及性能

项　目	B 炸药	赛克洛托儿 (75/25)	奥克托儿 (75/25)	膨特立特 (50/50)	阿马托 (80/20)
组成，%					
梯恩梯	39.5	25	25	50	20
黑索今	59.5	75			
奥克托今			75		
太安				50	
特屈儿					
硝酸铵					80
钝感剂	1				
性能					
密度，g/cm³	1.74	1.77	1.81	1.71	
爆速（密度）	7.90	8.17	8.38	7.52	5.2
km/s(g/cm³)	(1.69)	(1.71)	(1.80)	(1.64)	(1.60)
爆热，MJ/kg	5.18	5.12		5.10	4.10
爆压（密度）	25.9	31.3	34.3	28.0	
GPa(g/cm³)	(1.72)	(1.74)	(1.84)	(1.68)	
爆容，L/kg		865	830	815	860
相对能量输出，% (以 TNT 为 100%)					
铅堵扩孔	130			120	125
弹道臼炮	135	140		135	130
沙试法	120	120		125	80
爆发点(5s)，℃	250	270	350	220	280
抗压强度①					
破裂应力，MPa	12.1	11.6	10.3	14.5	11.0
破裂压缩率，%	0.24	0.12	0.20		
弹性模量，kPa	8.1	20.9	9.3		
破裂功，J/cm³	0.02	0.11	0.01		
抗张强度①					
断裂应力，MPa	0.65	1.55	1.00		
断裂伸长率，%	0.01	0.11	0.01		
弹性模量，kPa	10.9	1.9	10.8		
断裂功，J/cm³	0.03	0.01	0.05		
剪切强度①					
破裂应力，MPa	5.2	4.3	5.3		4.8
线膨胀系数 $10^{-5}℃^{-1}$	7.8	6.8	7.0		6
热导率，W/(m·K)	0.5				0.5
比热容，J/(g·K)	1.3				0.8

① 试验在 20℃进行，加载速度为 0.13cm/min。

3.2.2. 高聚物粘结炸药[194~196]

高聚物粘结炸药（PBX）是以高聚物为粘结剂的混合炸药，也称塑料粘结炸药，以粉状高能单质炸药为主体，加入粘结剂、增塑剂及钝感剂等组成。常用单质炸药是硝胺（黑索今和奥克托今）、硝酸酯（太安）、芳香族硝基化合物（六硝基芪、三氨基三硝基苯）及硝仿系炸药等；粘结剂有天然高聚物和合成高聚物，如聚酯、醇醛缩合物、聚酰胺、含氟高聚物、聚氨酯、聚异丁烯、有机硅高聚物、端羧和端羟聚丁二烯、天然橡胶等；增塑剂有硝酸酯、低熔点芳香族硝基化合物、脂肪族硝基化合物、酯类、烃类、醇类等；钝感剂有蜡类、酯类、烃类、脂肪酸类及无机钝感剂等。具有较高的能量密度，较低的机械感度，良好的安定性、力学性能和成型性能，操作安全可靠，并能按使用要求制成具有特种功能的炸药。种类繁杂，按装药工艺可分压装、铸装、塑态捣装等；按物理状态可分造型粉、塑性炸药、浇铸高聚物粘结炸药、挠性炸药、泡沫炸药等。可采用溶液混合-蒸馏法、沉淀法、糊状物过筛法、破乳法、溶液蒸发法、化学聚合法制造。军事上用于反坦克导弹、水雷、鱼雷、航空炸弹和核战斗部起爆装置，工业上用于石油射孔弹、爆炸成型等。一些高聚物粘结炸药的组成及性能列于表 14[197]。

（1）造型粉[198~204]　它是以粘结剂和钝感剂均匀包覆炸药（多为黑索今及奥克托今）颗粒形成的光滑、坚实的球状物，所用粘结剂大多是高聚物，如聚丙烯酸酯、聚乙烯醇、聚醚、聚酰胺、聚氨酯、有机硅及含氟高分子化合物和橡胶等，钝感剂一般为蜡类和胶体石墨。造型粉与原炸药相比，成型性能较佳，机械感度、静电感度和火焰感度降低，流散性增高，药柱的密度、强度、机加性能和爆炸性能均有所改善。如能采用具有一定能量的活性粘结剂，则造型粉的能量水平可提高。品种极多，不下数百种。自 20 世纪 50 年代问世以来，发展很快，目前已成为应用最广泛的混合炸药之一，并用来装填多种弹药，其中最主要的是压制成硬质药柱装填破甲弹战斗部。如美国早期研制的 PBX-9250（含 92%的黑索今、6%的聚苯乙烯及 3%的邻苯二甲酸二辛酯），后来的 PBX-9404［含 94%的奥克托今、3%的硝化棉及 3%的三（β-氯乙基）磷酸酯］、PBX-9501［含 95%的奥克托今、2.5%的聚氨酯弹性体及 2.5%的双（2,2-二硝基丙基）缩甲醛］及 LX-64 和 07（含奥克托今及氟橡胶），德国以聚酯或卤化聚乙烯为粘结剂的造型粉，日本的以聚酯或聚硫橡胶包覆奥克托今的造型粉等。

（2）塑性炸药[205~210]　由单质猛炸药（多为黑索今、奥克托今及太安）及增塑剂和粘结剂组成，所用粘结剂是油类和高聚物（使用最广泛的是聚异丁烯），增塑剂是酯类（应用最多的是癸二酸二辛酯）、润滑油和马达油。塑性炸药呈面团状，在－50～70℃间具塑性和柔软性，易捏

表 14　一些高聚物粘结炸药的组成和性能

项　目	C-4 炸药	HMX/Kel-F (95/5)	LX-04-1	PBXN-3	PBX-9404	PBX-9010
组成，%						
黑索今	91					
奥克托今		95	85	86	94	90
聚异丁烯	2.1					
癸二酸二辛酯	5.3					
美国 10# 马达油	1.6					
硝化棉					3	
三(β-氯乙基)磷酸酯					3	
三氟氯乙烯与偏二氟乙烯共聚物		5				10
尼龙				14		
氟橡胶			15			
性能						
密度，g/cm³	1.64	1.87	1.87	1.70	1.83	1.78
爆速(密度)，km/s(g/cm³)	8.04(1.58)	8.89(1.88)	8.48(1.87)	8.45(1.71)	8.37(1.78)	
爆热，MJ/kg	6.610①		5.481		5.481	6.150
爆压(密度)，GPa(g/cm³)	2.57(1.58)		3.54(1.84)		3.28(1.78)	
爆发点(5s)，℃	263		337	337	309	295
真空安定性(100℃) cm³/(g·40h)	<1	<1	<1	<1	<1	<1
抗压强度②						
破裂应力，MPa		28.2	7.2	68.9	16.9	9.3
破裂压缩率，%		1.5	0.9	1.3	1.5	0.8
弹性模量，kPa		6.2	1.9	10.8	5.2	3.4
破裂功，J/cm³		0.31	0.04	0.64	0.22	0.05
抗张强度②						
断裂应力，MPa		4.1	3.1	5.9	4.5	2.8
断裂伸长率，%		0.06	0.35	0.05	0.01	0.16
弹性模量，kPa		7.6	2.6	13.8	6.6	6.6
断裂功，J/cm³		0.002	0.01	0.002	0.002	0.003
剪切强度②						
破裂应力，MPa		8.61	5.17	22.4	9.65	5.86
线膨胀系数，$10^{-5}℃^{-1}$	6.6	4.6	5.1	7.0	5.8	6.7
热导率，W/(m·K)	0.25		0.29	0.38	0.42	
比热容，J/(g·K)				1.2	1.2	

① 为计算值。

② 试验在 20℃下进行，加载速度为 0.13cm/min。

成所需形状，也能装填复杂弹形的弹体，且机械感度较低，使用较安全，爆炸性能良好，便于携带和伪装，故适用范围很广。美国的 C 炸药、中国的塑黑炸药和塑奥炸药均属于军用塑性炸药。

C 炸药常用的猛炸药是黑索今、奥克托今及太安，增塑剂有癸二酸二辛酯、马达油、硝基化合物或硝酸酯类活性增塑剂，粘结剂有聚异丁烯、聚氨酯和聚硅酮。以黑索今为基的 C 炸药有 C、C-2、C-3、C-4 等几种，它们的组成如下：C 是 88.3/11.7 的黑索今/油类（外加 0.6% 卵磷酯），C-2 是 78.7/5.0/12.0/2.7/0.6/1.0 的黑索今/梯恩梯/二硝基甲苯/一硝基甲苯/硝化棉/溶剂，C-3 是 77/3/4/10/5/1 的黑索今/特屈儿/梯恩梯/二硝基甲苯/一硝基甲苯/硝化棉，C-4 是 91/2.1/5.3/1.6 的黑索今/聚异丁烯/癸二酸二辛酯/美国 10 号马达油。C 炸药的密度 1.50～1.60g/cm³，最低变脆温度可至 −50℃，最高渗油温度 77℃，热安定性可满足使用要求，爆炸性能优良

(见表14)。C炸药主要用于反坦克破甲弹、漂雷及爆破工程。

(3) 浇铸高聚物粘结炸药[211~217] 亦称高强度炸药或热固性炸药,是以热固性高聚物粘结的混合炸药,由主炸药(多为黑索今、奥克托今及太安)、粘结剂、固化剂(或交联剂)、催化剂、引发剂等组成。常用的粘结剂是不饱和聚酯、聚氨酯、环氧树脂、丙烯酸酯、聚硅酮、端羧或端羟聚丁二烯等,其他附加剂则根据粘结剂和工艺要求选用。此类炸药适于浇铸大型药柱,采用浇铸或压缩浇铸后加热固化成型。机械强度远高于一般熔铸混合炸药,且具有优异的高、低温性能。装填于弹体后,与弹壁结合牢固,不与弹壳分离,因而可提高弹药的发射安全性。美国的PBXN-101(含81%奥克托今及18%不饱和聚酯)及PBXN-102(含59%奥克托今、23%铝粉及18%不饱和聚酯)即是这类炸药的代表,两者的性能为:密度1.66~1.69及1.78~1.80g/cm³,爆速7.98km/s(密度1.69g/cm³)及7.5km/s(密度1.80g/cm³),真空安定性(120℃)0.17及0.41~0.50cm³/g·48h,撞击感度(12型仪,2.5kg落锤)H_{50}为48cm及28cm。浇铸高聚物粘结炸药用于导弹战斗部、大口径爆破弹和核战斗部的起爆装置。

(4) 挠性炸药[218~220] 也称橡皮炸药,主要由单质猛炸药(如黑索今、奥克托今、太安、三氨基三硝基苯、六硝基芪、塔柯特)及高弹态高聚物(天然橡胶、合成橡胶、合成树脂及热塑性弹性体)组成,有些配方还加有增塑剂(酯类、缩醛类)及其他助剂(如硫化剂、防老剂、软化剂等)。这类炸药具有一定的弹性、韧性和挠性,良好的高、低温力学性能和爆炸性能,可以弯曲和折叠,易于加工成索、板、片、带、管和棒等多种形状。它自1960年研制成功以来,目前已发展至数百个品种,某些典型的配方如下:黑索今72%,羧酸酯或磷酸酯28%;黑索今95%,聚四氟乙烯5%;奥克托今68%,硝化淀粉14%,三羟甲基乙烷三硝酸酯18%,二苯胺0.7%(外加);太安80%,硅橡胶20%;塔柯特90%,聚四氟乙烯10%等。挠性炸药主要用于制造导爆索、爆炸加工、地质勘探、深井采油等,耐热挠性炸药已用于一些宇航设备的特殊爆炸装置上。

3.2.3. 含铝炸药(高威力混合炸药)[221~227]

含铝炸药系由炸药与铝粉组成的混合炸药,也称铝化炸药。主要成分为猛炸药及铝粉,有的也含少量其他添加剂(钝感剂和粘结剂等)。铝粉能与爆炸产物(二氧化碳、水)产生二次反应生成三氧化二铝,放出大量的热,使爆热和做功能力大幅度提高,爆炸作用时间延长,爆炸作用范围扩大,破片温度提高,并有利于水中气泡的扩张和增压。但铝粉使炸药的爆速、爆压和猛度降低,机械感度增高,所以炸药中铝粉含量以10%~35%为宜。此类炸药种类繁多,可分为铸装及压装两大类,前者的典型品种有80/20梯恩梯/铝粉混合物(梯铝)、67/22/11梯恩梯/硝酸铵/铝粉混合物(阿莫纳儿)、60/24/16梯恩梯/黑索今/铝粉混合物(梯黑铝)、64/24/11/5梯恩梯/黑索今/铝粉/卤蜡混合物(梯黑铝钝-5)等;后者的典型代表有80/20钝化黑索今/铝粉混合物(钝黑铝)、51/9/40奥克托今/氟橡胶/铝粉混合物、69/29/2黑索今/铝粉/乙基纤维系混合物等。最大特点是爆热和做功能力大。通常采用制造混合炸药的干混法、湿混法和悬浮法等工艺,将含铝炸药制成适于压装的粉粒状,或适于浇铸的悬浮液或淤浆状,最后以固态使用。用于水雷、鱼雷、深水炸弹、对空武器、反坦克穿甲弹和爆破弹,也可在地面爆破、土石爆破及地震勘探中使用。某些含铝炸药的配方及性能列于表15[228]。

3.2.4. 钝化炸药[229~232]

钝化炸药系由单质炸药和钝感剂组成的低感度炸药。常用的钝感剂有蜡、硬脂酸、胶体石墨和高聚物。与未钝感的单质炸药相比,撞击和摩擦感度明显下降,成型性能改善,而对爆炸能量影响较小。一些高感度的炸药均制成钝化炸药使用,以保证安全。如黑索今的撞击感度为80%(10kg,25cm),摩擦感度为76%,而用5%的蜡钝感的黑索今,此两值分别降为32%及28%。军用钝化炸药有钝化B炸药、钝化黑索今、钝化奥克托今、钝化太安等,其中应用十分广泛的是钝化黑索今,如美国的A炸药,它有A、A-2、A-3、A-4、A-5数种,其组成上的区别在于钝感剂的种类和用量不同,如A系蜂蜡钝感的黑索今,A-3及A-4均为石蜡钝感的黑索今,但A-3的石蜡含量为(9±0.7)%,A-4的石蜡含量为(3.0±0.5)%。俄罗斯的A-Ⅸ-1及中国钝化黑索今的组成类似于A炸药,A-Ⅸ-1含93.5%~95%的黑索今及5%~6.5%的钝感剂(蜡/硬脂酸/苏丹红60/38/2),中国钝化黑索今含5%~6%的钝感剂(蜡类)及少量染色剂。A炸药的装药密度可达1.56~1.67g/cm³,爆速8.1~8.3km/s,爆压27.0GPa。机械感度显著低于黑索今,便于压制成型,并具有良好的爆炸性能。一般采用水悬浮-熔融包覆法,即将钝感剂均匀包覆于炸药颗粒表面制得。多用于装填对空武器、水中兵器和破甲弹,也用作传爆药和制造含铝炸药。

3.2.5. 燃料-空气炸药[233~236]

燃料-空气炸药系由固态、液态、气态或混合态燃料(可燃剂)与空气(氧化剂)组成的爆炸性混合物。所用燃料的点火能量应低,与空气相混合时易达到爆炸浓度,可爆炸的浓度范围宽,且热值高。目前主要采用液态燃料,它们有环氧乙烷、环氧丙烷、硝基甲烷、硝酸丙酯、硝酸肼、二甲肼等;固体燃料有固体可燃剂及固态单体炸

表 15　某些含铝混合炸药的配方及性能

项　目	HBX-1	HBX-3	H-6	特里托纳儿 (Tritonal)	米诺儿 (Minol-2)	HTA-4
组成,%						
梯恩梯	38	29	30	80	40	
黑索今	40	31	45			
硝酸铵					40	
铝粉	17	35	20	20	20	
蜡	4.2	4.2	4.2			
卵磷脂	0.1	0.1	0.1			
硝化棉	0.7	0.7	0.7			
氯化钙	0.5(外加)	0.5(外加)	0.5(外加)			
性能						
铸装密度,g/cm³	1.70	1.86	1.75	1.77	1.65	2.00
爆速(密度),km/s(g/cm³)	7.22(1.75)	6.92(1.86)	7.19(1.71)	6.70(1.72)	6.20(1.77)	7.64(2.00)
爆热,MJ/kg	3.80	3.71	3.86			
爆容,L/kg	758	491	723			
爆压(密度),GPa(g/cm³)			23.7(1.73)	18.9(1.77)		
爆发点(5s),℃			275	470	260	370
真空安定性(100℃) cm³/(g·40h)	<1	<1	<1	<1	<1	<1
相对能量输出 (TNT 为 100)						
铅堵法					165	
弹道臼炮	135	110	135	130	145	
沙试法	100		105	95	95	
抗压强度①						
破裂应力,MPa		28.9	24.8	14.5		23.4
破裂压缩率,%		0.35	0.35	0.30		0.30
弹性模量,kPa		14.5	11.0	7.9		1.31
破裂功,J/cm³		0.07	0.06	0.02		0.04
抗张强度①						
断裂应力,MPa		2.8	2.6	1.7		2.1
断裂伸长率,%		0.02	0.20	0.03		0.02
弹性模量,kPa		14.5	12.4	10.7		12.4
断裂功,J/cm³		0.25	0.25	0.33		0.16
剪切强度①						
破裂应力,MPa		7.58	5.86	5.00		7.92
线膨胀系数,$10^{-5}℃^{-1}$	4.4	5.4	5.7	8.7		7.2
热导率,W/(m·K)	0.41	0.71	0.46	0.46		0.69
比热容,J/(g·K)	1.05	1.05	1.13	1.00		1.34

① 试验在 20℃下进行，加载速度 0.13cm/min。

药；气态燃料有甲烷、丙烷、乙烯、乙炔，但常压缩成液态使用。可充分利用大气中的氧，因而大大提高了单位质量装药的能量。如环氧乙烷-氧爆轰时所放出的能量比等质量的梯恩梯高 4～5 倍。使用时，将燃料装入弹中，送至目标上空引爆，燃料被抛散至空气中形成气化云雾，经二次点火使云雾发生区域爆轰，产生高温（2500℃左右）火球和超压爆轰波，同时在炸药作用范围内形成一缺氧区（空气中氧含量减少 8%～12%），可使较大面积内的设施及建筑物遭受破坏，人员伤亡。因系分布爆炸，故杀伤和破坏面积大，具笼罩性，能摧毁一般弹药不易摧毁的目标，且可产生一定的窒息作用，为常规兵器开创了既减轻重量又提高爆炸威力的途径。美国于 20 世纪 50 年代开始研究燃料-空气炸药，并于 1976 年在战场上使用。用于装填集束炸弹、航空炸弹、反舰导弹、水中兵器和火箭

弹。目前正在研究将其用于扫雷武器。

3.2.6. 低易损性炸药[237,238]

低易损性炸药是对外部作用不敏感、安全性高的炸药。对撞击、摩擦的感度低，不易烤燃，不易殉爆，也不易由燃烧转爆轰，在生产、运输、贮存，特别是作战条件下都较安全。目前正处于研究发展阶段，目标是制造能量不低于B炸药或高聚物粘结炸药PBX-9404，但安全性分别高于此两炸药的低易损性炸药。采用不敏感的单质炸药、通过往分子中引入不同官能团、提高原有单质炸药的安全水平及采用分子间炸药和某些可降低炸药感度的弹性高聚物粘结剂等方法，均有助于降低炸药的易损性。三氨基三硝基苯、二氨基三硝基苯、六硝基芪等均为安全钝感单质炸药，可作为主体炸药配制低易损性炸药。三种低易损性炸药的组成及性能见表16[39]。

表16 三种低易损性炸药的组成及性能

项　目	LX-17	PBX-9502	PBX-9503
组成，%			
三氨基三硝基苯	92.5	95	80
奥克托今			15
三氟氯乙烯与偏二氟乙烯共聚物	7.5	5	5
性能			
颜色	黄	黄	紫
理论最大密度，g/cm³	1.944	1.942	1.936
装药密度，g/cm³	1.89～1.94	1.90	1.88
计算爆热(气态水)，MJ/kg	4.27	4.39	4.64
爆速(密度)，km/s(g/cm³)	7.63 (1.908)	7.71 (1.90)	7.72 (1.90)
撞击感度 H_{50}(12型仪，2.5kg落锤)，cm	>177	>320	174 (12B型仪)
真空安定性(120℃)，cm³/(g·48h)	≤0.02		
热导率，W/(m·K)	0.798	0.552	

3.2.7. 分子间炸药[240]

分子间炸药是由超细的氧化剂组分和可燃剂组分均匀混合而成的炸药。爆轰反应在可燃剂与氧化剂两种颗粒（或两相）间进行，与单质炸药（单质炸药的氧化基团与可燃基团含于同一分子内）相比，反应速度较低，反应区较宽。可形成低共熔物分子间炸药或共晶的固体分子间炸药，也可形成液-液或液-气混合的分子间炸药。乳化炸药、燃料-空气炸药、乙二胺二硝酸盐-硝酸铵-硝酸钾(EAK)系统均属分子间炸药。可根据需要设计接近零氧平衡的配方，以在能量水平、安全性及成本三方面实现满意的平衡，使混合炸药具有较佳的综合性能。

3.2.8. 液体炸药[241]

液体炸药在规定环境温度下呈液态的炸药，可分为单质及混合两大类。单质的有硝化甘油、硝化乙二醇、硝化二乙二醇、1，2，4-丁三醇三硝酸酯等，三硝基甲烷和四硝基甲烷也可认为是较弱的液态单质炸药（二者的凝固点分别为25℃及14℃）。液态硝酸酯类的机械感度都很高，如其中含有空气泡时尤甚，故不能单独使用。常用硝化棉将其胶化成凝胶体，这可使落锤试验中引起爆炸所需最小撞击能提高近10倍。液体混合炸药是接近零氧平衡的液态氧化剂及可燃剂(或可溶性固体)的二元混合物。可用的氧化剂有发烟硝酸、硝酸酯、四氧化二氮、过氧化氢、四硝基甲烷等，可燃剂有苯、甲苯、汽油、肼、碳硼烷、硝基苯、二硝基氯苯、硝基甲烷等。由75%四硝基甲烷与25%硝基苯组成的液态混合炸药，爆速7.51km/s（密度1.47g/cm³，20mm玻璃管），爆热7.04MJ/kg，做功能力154%（TNT当量），猛度163%（TNT当量），撞击感度8%～16%（10kg，25cm），能用8号雷管起爆。尽管这些液态混合炸药的爆炸能量很高，临界直径小，装填工艺简单，但感度大，安定性差，只宜在使用现场即时混合，同时某些组分具有严重的腐蚀性，很难处理，故使用受到限制。可直接注入弹体、塑料筒和炮眼内，用于扫雷、开道、挖掘掩体和战壕，也可用于装填航弹及反坦克地雷。一些国家正在研制能量大、使用温度范围广（±50℃）、安定性好的液态混合炸药。

3.3. 工业混合炸药

工业混合炸药系指用于工业目的的混合炸药，也称民用炸药，广泛用于矿山开采、土建工程、农田基本建设、地质勘探、油田钻探、爆炸加工等众多领域，是国民经济中不可缺少的能源。按组成可分为硝化甘油炸药、铵梯炸药、铵油炸药、浆状炸药、水胶炸药、乳化炸药、液氧炸药等类；按用途可分为岩石炸药、煤矿安全炸药、露天炸药、地震勘探炸药、水下爆破炸药等类。工业混合炸药应具有足够的能量水平，令人满意的安全性、实用性和经济性。

3.3.1. 硝化甘油炸药[242～245]

硝化甘油炸药系以硝化甘油为敏化剂的混合炸药。由硝化甘油、吸附材料、增塑剂及其他附加剂组成。硝化甘油含量为25%～90%时形成胶质硝化甘油炸药，也称胶质代那迈特(dynamite)，含量10%～25%时形成半胶质硝化甘油炸药（半胶质代那迈特），含量低于10%时形成粉状硝化甘油炸药，含量90%以上并以硝化棉胶化时形成爆胶。如以硝化甘油与硝化乙二醇混合硝酸酯代替硝化甘油，则可制得在低温下不易冻结的难冻硝化甘油

炸药。常用的吸附材料是硝酸盐、木粉或两者的混合物。增塑剂是硝化棉，它使液态硝化甘油成为凝胶体。其他附加剂有防冻剂和稳定剂。爆炸能量较高，传爆性能较好，但机械感度较高，低温冻结，易发生“老化”，使用欠安全。典型胶质代那迈特爆速6.5～7.0km/s，爆热5.0～5.5MJ/kg，爆容800～825L/kg。主要用于矿井爆破作业，胶质代那迈特特别适用于硬岩小直径深孔爆破和水下爆破。但由于它的缺点，20世纪50年代后逐渐被铵油炸药、浆状炸药及乳化炸药所代替。

3.3.2. 粉状铵梯炸药[246～250]

粉状铵梯炸药为以硝酸铵（氧化剂）为主要成分，并含有可燃剂、敏化剂及其他附加剂（防潮剂、表面活性剂和消焰剂等）的粉状混合炸药。常用的可燃剂是木粉、沥青和石蜡，敏化剂（也是可燃剂）是梯恩梯，高威力铵梯炸药则还含有黑索今或铝粉。铵梯炸药爆炸能量较大，爆轰感度较高，有的既可民用，也可军用。它们的最大缺点是吸湿结块和抗水性差，对环境污染严重，且有毒。按抗水性可分为抗水及不抗水两类；按用途可分为岩石型、露天型及煤矿安全型三种。粉状铵梯炸药通常含70%～90%的硝酸铵，5%～15%的敏化剂，4%～8%的可燃剂（主要是木粉）。煤矿安全型炸药则含有10%～20%的消焰剂（食盐）。由80%硝酸铵及20%梯恩梯组成的铵梯炸药（阿马托）的性能见3.2.1.。含67%硝酸铵、10%梯恩梯、3%木粉及10%食盐的3#煤矿铵梯炸药的爆速2.8km/s，爆容740L/kg，爆热3.06Mj/kg，猛度12mm（铅柱压缩值），做功能力250mL（铅堵扩孔值）。一般采用一段混合法（高温重砣法）或二段混合法（低温轻砣法）以轮碾机生产。大量用于各种民用爆破。粉状铵梯炸药是中国目前最主要的工业混合炸药，产量约占工业混合炸药总产量的70%，但其产量将逐渐减少，而为其他工业混合炸药（如乳化炸药）所取代。

3.3.3. 铵梯油炸药[251]

铵梯油炸药是由粉状铵梯炸药发展而来的第二代产物，它由硝酸铵（85%～90%）、梯恩梯（3%～10%）、木粉（约4%）、复合油相（1%～2.5%）和极少量复合添加剂（约0.1%）组成。与粉状铵梯炸药不同，铵梯油炸药不完全依靠敏化剂梯恩梯来提高炸药的起爆感度和爆炸能量，而依靠硝酸铵的改性，如提高细度、增大比表面积、改变晶型、增加表面粗糙度等来达到这一目的。另一方面，由于加入了复合油相（也是一种可燃剂），硝酸铵颗粒表面为憎水的油膜均匀包覆，使炸药的抗水性增高，结块性下降，还有效地减少了炸药制造过程中的粉尘。特别是复合油相与比表面积很大的硝酸铵相结合，可极大地增加油相材料与氧化剂的混合均匀性和接触界面，因而能赋予炸药以较高的爆炸能量。目前中国生产的铵梯油炸药有岩石型、露天型及抗水岩石型三类，它们均在一定程度上消除了粉状铵梯炸药的一些主要缺点。岩石型Ⅰ号铵梯油炸药[含硝酸铵（86.0±1.5）%，梯恩梯（9.0±0.9）%，木粉（4.0±0.5）%，复合油相（1.0±0.2）%，复合添加剂（0.1±0.005%）]的药卷密度为0.95～1.10g/cm^3，爆速3.3km/s，猛度（铅柱压缩值）不小于12mm，做功能力（铅堵扩孔值）不小于320cm^3，殉爆距离不小于5cm。铵梯油炸药以轮碾机法或球磨机法生产。

3.3.4. 铵油炸药[252～255]

铵油炸药（ANFO）系由硝酸铵和燃料油及其他附加剂（固体可燃物、表面活性剂等）组成的混合炸药，通常以零氧平衡原则确定各组分配比。所用硝酸铵有多孔粒状、结晶状及粒状三种；燃料油有柴油、机油和矿物油等，以轻柴油最为适宜；固体可燃物有梯恩梯及木粉。根据用途分为煤矿型、岩石型及露天型三类，或根据硝酸铵种类分为粉状及多孔粒状两类。原料来源丰富，制造工艺简单，成本低廉，生产、使用安全，被称为“简单炸药”或“廉价炸药”。在矿山爆破中大量使用，全球1970年的用量占工业炸药总用量的50%。其缺点是起爆感度低（需用传爆药引爆），不抗水，易产生静电，爆炸能量低于铵梯炸药。含94%硝酸铵及6%柴油的铵油炸药，爆速2.0～3.0km/s，爆热3.7～5.2MJ/kg，爆温2180～2680℃，爆容约970L/kg，猛度5～8mm（铅柱压缩值），做功能力310～330cm^3（铅堵扩孔值），5kg落锤不发生爆炸的最大落高大于50cm。可在炮孔中或布袋中掺制，或在固定设备中混制。适用于露天矿、无沼气和无煤尘爆炸危险的矿井和硐室爆破。

中国生产的铵松蜡炸药（含硝酸铵、松香、木粉、及石蜡，有的品种还加有少量柴油）和铵沥蜡炸药（以沥青代替铵松蜡炸药中的松香）也属于铵油炸药。

3.3.5. 浆状炸药[256～261]

浆状炸药系由氧化剂水溶液、可燃剂（非敏化型可燃剂）、敏化剂（敏化型可燃剂）、胶凝剂和其他添加剂组成的混合炸药，系一种含水炸药。其中的固体组分均匀分散于胶化了的可溶性组分水溶液中，外观为可流动的水包油型胶浆体。所用氧化剂主要是硝酸盐；可燃剂有柴油、煤粉、硫黄、木粉、硬沥青等；敏化剂有猛炸药（主要是梯恩梯）、金属粉（使用最多的是铝粉）、非金属粉、气泡等；胶凝剂包括胶结剂及交联剂，前者有植物胶（如田菁胶）、改性纤维素和合成高聚物（如聚丙烯酰胺），后者有硼砂、重铬酸钾。其他添加剂有尿素（安定剂和增塑剂）、表面活性剂、抗冻剂、交联延滞剂等。可分为浆状炸药及浆状爆破剂，前者以炸药敏化，后者以金属粉或气泡敏化。中国生产的以田菁胶为胶结剂的浆状炸药通常含硝酸铵50%～70%、硝酸钠9%～14%、水6%～16%、梯

恩梯5%～20%、胶结剂0.5%～1.5%、交联剂0.5%～1.0%、表面活性剂0.7%～1.0%、尿素1%～5%、其他1%～6%，有的品种还加有2%～4%的柴油或1%～5%的铝粉。最大的特点是含水和胶化，其优点如下。(1)抗水，可在水下使用。(2)感度低，使用安全。(3)密度高，体积威力大。(4)输送便利，易于机械化操作。(5)炮烟少，爆炸产物中有毒气体含量低。缺点是生产技术要求较严，贮存稳定性较差，且不适于低温操作。性能取决于配方、制造工艺及爆破时的外界条件(外壳、药卷直径等)，爆速4.0～6.0km/s，爆热2.5～5.0MJ/kg，爆压7.5～12.0GPa。用于岩石爆破、涌水炮眼爆破、路障构筑爆破和沟渠开掘等。在炸药制造厂制造或爆破现场以混装车加工，可采用热法、冷法或半冷法工艺。

3.3.6. 水胶炸药[262]

水胶炸药与浆状炸药同属于含水炸药，两者的组成(主要敏化剂除外)、成胶机制、形态、性能优缺点及制造工艺都是一样或基本相同的，差别在于水胶炸药的主要敏化剂不是炸药、金属粉等固态物质，而是水溶性的有机胺盐或有机醇胺盐，所以西方各国的水胶炸药也称为浆状炸药。由于水溶性敏化剂在水胶炸药中呈溶液状态，能与氧化剂均匀而紧密地结合，因而有利于爆轰的激发和传播，所以水胶炸药的爆轰感度较一般浆状炸药为高。水胶炸药采用的敏化剂有甲胺硝酸盐(也称硝酸甲胺)，通常使用浓度为80%左右的水溶液，以其制得的水胶炸药柔性较好，且可通过改变硝酸甲胺溶液的浓度和用量来改变炸药的爆速和感度，以适应不同的使用要求。美国杜邦公司生产的Tovex系列水胶炸药含硝酸铵30%～60%、硝酸钠8%～15%、硝酸甲胺20%～36%、水7%～13%、古尔胶1.0%、其他添加剂2.8%～4.6%，有的品种还含有3%～5%的铝粉。Tovex水胶炸药的密度1.10～1.25g/cm³，爆速4.0～5.0km/s(与炸药组成、药卷直径及外界约束条件有关)，爆热3.1～5.3MJ/kg。中国生产的SHJ系列水胶炸药的密度为0.95～1.25g/cm³，爆速2.5～3.5km/s，猛度(铅柱压缩值)10～15mm，做功能力(铅堵扩孔值)220～340cm³，殉爆距离2～8cm。目前水胶炸药主要用于岩石爆破和地震勘探。

3.3.7. 乳化炸药[263～266]

乳化炸药系氧化剂的微小液滴均匀悬浮在由可燃剂、表面活性剂和气泡(或玻璃微球)组成的油状介质中形成的乳胶状混合炸药，也属于含水炸药。这类炸药的氧化剂水溶液构成分散相，非水溶液的油构成连续相，系油包水型乳胶体。所用氧化剂有硝酸盐和高氯酸盐(常用者为硝酸铵)，可燃剂有油、蜡、高聚物、铝粉、硫粉和煤粉，表面活性剂有司盘-80 (Span-80)、失水木糖醇单油酸酯 (M-20) 和十二烷基磺酸钠，密度调节剂(兼敏化剂)有空心玻璃球和膨胀珍珠岩等。乳化炸药的生产工艺简便，原料来源广泛，组成中不含爆炸性物质，低毒，对环境污染小。产品的机械感度、热感度低，但爆轰感度较高(药卷直径20mm时可稳定爆轰)，且有较强的抗水性，猛度和做功能力也可按需要调节。可以认为，乳化炸药集中了铵油炸药、浆状炸药和水胶炸药的优点，在一定程度上消除了这三类炸药的不足之处，是工业混合炸药中的新秀。乳化炸药自问世以来，发展很快，品种日益增多。中国生产的EL系列乳化炸药含硝酸铵52%～72%、硝酸钠8.0%～16.0%、水8.0～12.0%、尿素1.0%～3.0%、乳化剂0.5%～1.5%、稳定剂0.1%～0.5%、油0.5%～2.0%、蜡1.0%～3.5%、密度调节剂0.1%～0.3%，有的品种还含有硫黄(0.5%～5%)及铝粉(0.5%～8%)。乳化炸药的爆速一般可达5.0km/s，做功能力为2#岩石铵梯炸药的140%。按照用途，乳化炸药可分为岩石型、露天型和煤矿型三种，广泛用于矿山、铁道、水力建设、水下爆破、地震勘探、油井压裂等爆破作业中。

3.3.8. 液氧炸药[267]

液氧炸药系由可燃性吸收材料(木粉、软木粉等)药卷浸泡液氧制成的炸药。应在使用现场制备，且应即时起爆。能量高，价廉，原料丰富，但安全性差，使用较复杂，炮烟较多，且很难合理地进行爆破作业，例如不能在一条起爆回路上同时起爆多个装药。以木粉为吸收材料的液氧炸药，爆速3.60km/s，爆热6.3MJ/kg，爆温4100℃。在吸收材料中加入易氧化的金属和碳氢化合物，可提高爆温和做功能力。20世纪30年代，国外曾广泛用于工业爆破。自从铵油炸药问世后，就已很少应用，现已被淘汰。

3.3.9. 氯酸盐及高氯酸盐炸药[268,269]

氯酸盐或高氯酸盐(常用铵盐和钾盐)与可燃剂(木粉、燃油、硅粉及芳香族硝基化合物)组成的混合炸药，有的还含有硝酸盐。氯酸盐炸药的机械感度大，已在很多国家中禁用。高氯酸盐炸药的危险性虽稍低，做功能力也比氯酸盐炸药可高10%～15%，但价格过高，易爆燃。高氯酸盐炸药目前只在少数国家使用，但高氯酸盐与铝粉组成的混合炸药仍获军用。氯酸盐炸药有79/15/1/5的氯酸钾/二硝基甲苯/硝基萘/蓖麻油混合物，90/10的氯酸钾/煤油混合物等；高氯酸盐炸药有81～86/6～13/2～6/1～4的高氯酸铵/硅粉/木粉/重油混合物，30～40/35～45/15～20/3～6的高氯酸钾/硝酸铵/硝基化合物/木粉混合物等。高氯酸盐炸药爆速3.7～4.8km/s，爆温3000～4300℃，爆容650～900L/kg。曾用于手榴弹、炮弹、航空炸弹、地雷、爆破药包及矿山开采，但现已极少采用，基本上被其他混合炸药所取代。

3.3.10. 被筒炸药、当量型炸药及离子交换炸药[270]

被筒炸药、当量型炸药及离子交换炸药都是安全性较高的煤矿安全炸药。被筒炸药是以煤矿铵梯炸药为药芯、外包消焰剂（食盐、氯化钾等）被筒制成的安全等级比药芯高的煤矿炸药。当量型炸药是将被筒炸药所用消焰剂混入硝化甘油炸药制成的安全等级与被筒炸药相当的煤矿炸药。离子交换炸药是由硝酸钠（钾）、氯化铵和单质炸药组成的能在爆轰反应区迅速进行离子交换的炸药，由于交换反应生成的氯化钠能有效地降低爆温和抑制沼气燃烧，安全性高，适于在超级瓦斯矿井中使用。

3.3.11. 其他工业混合炸药[271]

（1）粘性粒状炸药　由多孔粒状硝酸铵、柴油和粘稠爆炸剂（一种以水为溶解液的可流动粘稠剂）组成的工业混合炸药，是中国于 1985 年研制成功的，以解决用空压装药机向炮孔吹入粒状铵梯炸药时返药量多造成的浪费和环境污染问题。粘性粒状炸药既具有一定的流散性，又具有一定的粘结性，同时爆炸性能良好，成本较低，目前已在中国地下矿山中使用。粘性粒状炸药采用以流化造粒法生产的多孔粒状硝酸铵（孔容值 0.11～0.13cm³/g，堆积密度 0.85～0.87g/cm³）为氧化剂，所用粘稠爆炸剂由粘结剂（聚丙烯酰胺）、水、粉状梯恩梯及粉碎硝酸铵四者组成。中国生产的地矿-1 号粘性粒状炸药的配方为：多孔粒状硝酸铵 70%～80%、粘结剂 2%～4%、粉碎硝酸铵 15%～20%、粉状梯恩梯 5%～8%。其主要性能如下：装药密度 1.0g/cm³，爆速 3.6～3.8km/s，猛度（铅柱压缩值）16～18mm，撞击感度（10kg，25cm）4%～8%，爆炸时有毒气体生成量 23～25L/kg。

（2）太乳炸药　以钝化太安与适量粘结剂（胶乳）组成的挠性炸药。具体配方为：钝化太安（75±1）%，胶乳（干量）（20±0.5）%，四氧化三铅（5±0.25）%。还可加入少量其他成分，如发泡剂、石墨等。太乳炸药的密度 0.85～0.95g/cm³，爆速 3.2～4.0km/s，用 8# 雷管可 100% 起爆，浸水量达 3.5% 后，仍能良好起爆和传爆。除适用于架空电力线（包括导线和地线）接头的压接外，还适用于其他多种电线和电缆线、网的连接，也是各种金属焊接和金属爆炸加工的优良能源。

4. 起爆药

4.1. 概　述[272]

在较弱外部激发能（如机械、热、电、光）的作用下，即可发生燃烧，并能迅速转变成爆轰的敏感炸药称为起爆药。感度高，爆轰成长期短，爆轰所产生的爆轰波，用以引爆猛炸药，所以也称初发炸药。按照组成，可分为单质起爆药、复盐起爆药及混合起爆药三类；按激发方式可分为针刺药、击发药、摩擦药及导电药等。

单质起爆药系分子中含有特征爆炸性基团的单一化合物，重要的有叠氮化合物（如叠氮化铅）、重氮化合物（如二硝基重氮酚）、重金属的雷酸盐（如雷汞）、四氮化物（如四氮烯和四唑）、重金属的硝基酚盐（如三硝基间苯二酚铅）、乙炔化物（如乙炔银）、过氧化物（如过氧化三环丙酮）等，但常用的是前五种。

混合起爆药是由两种以上单质起爆药或由起爆药、可燃剂等组成的混合物，其中还可加入钝感剂、敏化剂、粘合剂、安定剂等添加剂。混合起爆药常能满足某些单质起爆药不能满足的使用要求，如叠氮化铅与四氮烯可混合成对针刺敏感的混合物，叠氮化铅与斯蒂芬酸铅可混合成对火焰敏感的混合物。

复盐起爆药是将两种或两种以上起爆药中的阴离子与共同金属离子共沉淀制得的，具有比原单质起爆药更优异的综合性能，有的还兼具起爆药及猛炸药的特点，可作雷管装药，且使用安全，性能均一，设计简便，是起爆药家族中的新秀。

4.2. 单质起爆药

4.2.1. 雷　汞[273～275]

雷汞[628-86-4]系常用单质起爆药，是雷酸的汞盐，学名雷酸汞，$Hg(ONC)_2$，分子量 284.65。为白色或灰白色八面体结晶（白雷汞或灰雷汞），属斜方晶系，对机械撞击、摩擦、热和光敏感，火焰、撞击、摩擦和针刺感度均较高，起爆力和安全性均次于叠氮化铅。耐压性较差，压药压力增高，火焰感度下降，200MPa 时被“压死”，此时只能发火和燃烧而不能爆炸。吸湿性 0.02%（30℃，相对湿度 90%）。微溶于水，易溶于乙醇、吡啶、氰化钾水溶液、氨水、乙醇胺及氨的丙酮溶液（饱和）。晶体密度 4.42g/cm³，假密度 1.55～1.75g/cm³，爆发点 210℃（5s），爆燃点 165℃，爆热 1.4MJ/kg，密度 3.07g/cm³ 时爆速 3.93km/s，爆容 250～300L/kg，做功能力 25.6cm³/2g（铅堵扩孔值），撞击功 1～2N·m，摩擦感度 100%，火焰感度 20cm（全发火最大高度），起爆 1g 梯恩梯或黑索今所需量分别为 0.25g 及 0.19g，75℃48h 失重 0.18%，100℃16h 爆炸。以汞、浓硝酸及 90% 乙醇制得，所得粗产品可用氨水溶解再用 30% 醋酸沉淀以精制，并在水中或 1/1 的水/乙醇混合液中贮存。

$$3Hg+6C_2H_5OH+2OHNO_3 \longrightarrow$$

$$3Hg(ONC)_2+28H_2O+8NO+6NO_2+6CO_2$$

近百年来，雷汞一直是雷管的主装药和火帽击发药的重要组分，但由于它有毒及热安定性和耐压性差，同时含雷汞的击发药易腐蚀炮膛和药筒，已逐渐为叠氮化铅和二硝基重氮酚等取代。

4.2.2. 叠氮化铅[276~285]

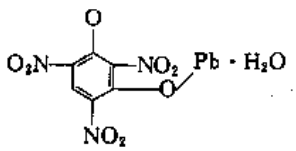
叠氮酸的铅盐是目前性能最优的一种单质起爆药，叠氮化铅 [13424-46-9]，简称氮化铅。$Pb(N_3)_2$，分子量 291.26。为白色结晶，有两种晶型，一种为短柱状，属斜方晶系，称 α-氮化铅；另一种为针状，属单斜晶系，称 β-氮化铅。β-型极敏感，工业上系制备 α-型（如糊精氮化铅，呈米黄色）。氮化铅爆轰成长期短，起爆能力比雷汞大数倍，耐压性好，火焰及撞击感度均比雷汞低。热安定性甚佳，50℃下可贮存 3～5 年而性能几乎无变化。对光敏感，不能装于铜或黄铜帽管中，以免生成危险的叠氮化亚铜。吸湿性 0.8%（糊精）或 0.03%（非糊精）（30℃，相对湿度 90%），室温下不挥发，不溶于冷水、乙醇、乙醚及氨水，稍溶于沸水，溶于浓度为 4mol/L 的醋酸钠水溶液，易溶于乙胺。晶体密度 4.83g/cm³（糊精），假密度 1.5g/cm³（糊精），爆发点 340℃（5s，糊精），爆燃点 320～360℃，爆热 1.54MJ/kg，爆压 9.3GPa，密度 3.8g/cm³ 时爆速为 4.5km/s，爆容 308L/kg，做功能力 110cm³（铅铸扩孔值），撞击功 2.5～4N·m（纯品）或 3～6.5N·m（糊精），撞击感度（400g 落锤）上限 24cm，下限 10.5cm，摩擦感度 76%，火焰感度 8cm（全发火最大高度），起爆 1g 梯恩梯或黑索今所需量分别为 0.25g 及 0.05g（糊精），100℃48h 失重 0.34%（糊精）。以叠氮化钠溶液与醋酸铅或硝酸铅溶液混合制得。

$$2NaN_3+Pb(NO_3)_2 \longrightarrow Pb(N_3)_2+2NaNO_3$$

加入钝感剂，如糊精或羧甲基纤维素，可形成较安全的短柱状晶体（糊精氮化铅）或球形聚晶（羧甲基纤维素氮化铅）。用于装填雷管和底火，但不能单独用作针刺雷管和火焰雷管装药。

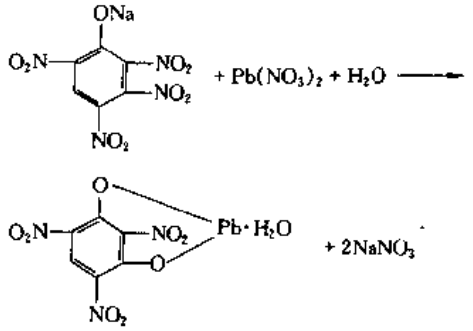
4.2.3. 斯蒂芬酸铅[286~290]

斯蒂芬酸铅[15245-44-0]（**33**）系一种起爆能力较低的单质起爆药，学名 2,4,6-三硝基间苯二酚铅（中式盐），带一个分子结晶水。$C_6HN_3O_8Pb \cdot H_2O$，分子量 468.29。



（33）

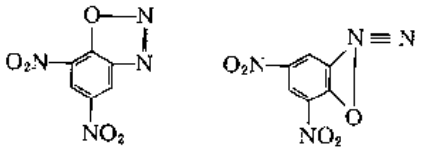
斯蒂芬酸铅为桔黄色到浅红棕色晶体，热安定性好，80℃下经 56d 仍保持其爆炸性能。撞击感度比雷汞及氮化铅低，但火焰感度远高于此两者，而静电火花感度则是起爆药中最高的。吸湿性 0.02%（30℃，相对湿度 90%），几乎不溶于四氯化碳、苯和其他非极性溶剂，微溶于丙酮、乙酸及甲醇，易溶于 25%～30%的醋酸铵溶液，常温下在水中溶解度为 0.04g/100g。晶体密度 3.02g/cm³，假密度 1.4～1.6g/cm³，爆发点 282℃（5s），熔点 260～310℃（爆炸），爆燃点 274～280℃，爆热 1.5MJ/kg，密度 2.6g/cm³ 时爆速 4.9km/s，爆容 368L/kg，做功能力 130cm³/20g（铅铸扩孔值），撞击功 2.45～4.90N·m，撞击感度（400g 落锤）上限 36cm，下限 11.5cm，摩擦感度 70%，火焰感度 54cm（全发火最大高度），起爆力较弱。100℃第一个 48h 失重 0.38%，第二个 48h 失重 0.73%，100h 内不爆炸。由硝酸铅溶液与斯蒂芬酸（2,4,6-三硝基间苯二酚）的钠盐或镁盐溶液反应制得（因 pH 值、温度等反应条件的差异，也可生成碱式盐或酸式盐）。



斯蒂芬酸铅在火焰雷管中作火焰敏感剂，针刺雷管中作针刺药，火帽中作无腐蚀性击发药组分，但不适于单独作为雷管装药。碱式斯蒂芬酸铅也广泛用于制造针刺药和击发药，且碱式盐较中式盐钝感。

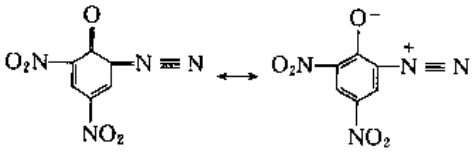
4.2.4. 二硝基重氮酚[291~293]

二硝基重氮酚 [28655-69-8]（**34**）、（**35**）、（**36**）系一种做功能力可与梯恩梯相比的单质炸药，学名 4,6-二硝基-2-重氮基-1 氧化苯，简称 DDNP，$C_6H_2N_4O_5$，分子量 210.11。



环状氧化物式　　重氮盐式

（34）　　（35）

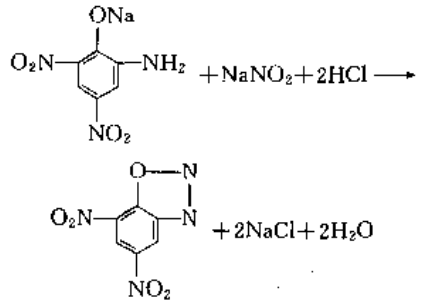


醌式

（36）

纯品为黄色针状结晶，工业品为棕紫色球形聚晶。撞击和摩擦感度均低于雷汞及纯氮化铅而接近糊精氮化铅，火焰感度高于糊精氮化铅而与雷汞相近。起爆力为雷汞的两倍，密度低，耐压性和流散性较差，吸湿性 0.04%

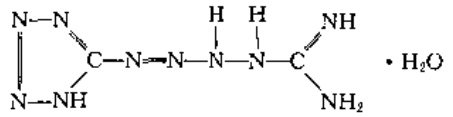
(30℃，相对湿度 90%)，50℃下放置 30 个月无挥发。微溶于四氯化碳及乙醚，25℃时在水中溶解度为 0.08%，可溶于丙酮、乙醇、甲醇、乙酸乙酯、吡啶、苯胺及乙酸。晶体密度 1.63g/cm³，假密度 0.27g/cm³，熔点 157℃，爆发点 195℃ (5s)，爆燃点 180℃，爆热 3.43MJ/kg，密度 0.9g/cm³ 时爆速 4.4km/s，爆容 865L/kg，做功能力 326cm³/10g (铅铸扩孔值) 或 97% (TNT 当量)，撞击功 1.47N·m，撞击感度 (400g 落锤) 上限大于 40cm，下限 17.5cm，摩擦感度 25%，火焰感度 17cm (全发火最大高度)。100℃第一个 48h 失重 2.10%，第二个 48h 失重 2.20%，100h 内不爆炸。用 5%盐酸和亚硝酸钠将氨基苦味酸盐重氮化制得。



20 世纪 40 年代后，作为工业雷管装药取代了雷汞，还用于装填电雷管和毫秒延期雷管及其他火工品，是目前产量最大的单质起爆药之一。

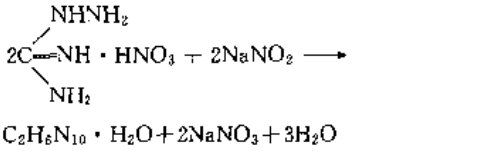
4.2.5. 四氮烯[294]

四氮烯 [31330-63-9] (**37**)，一种氮含量很高的单质起爆药，又称特屈拉辛，学名 1-(5-四唑基)-4-脒基四氮烯，含一分子水，$C_2H_8N_{10}\cdot H_2O$，分子量 88.16。



(**37**)

白色或淡黄色针状结晶，摩擦和火焰感度略低于雷汞，但撞击感度略高于雷汞。流散性和耐热性较差，猛度小，起爆能低，不能单独用作起爆药。吸湿性 0.77% (30℃，相对湿度 90%)，50℃时失去表面常含有的 4%低分子挥发物。基本上不溶于冷水及一般有机溶剂 (如丙酮、乙醇、乙醚、苯、甲苯、四氯化碳及二氯乙烷等)，溶于稀硝酸。晶体密度 1.64g/cm³，表观密度 0.4～0.5g/cm³，熔点 140～160℃ (爆炸)，爆发点 (5s) 160℃，爆热 2.75MJ/kg，爆容 1190L/kg，做功能力 155cm³ (铅铸扩孔值)，撞击功为 0.981N·m，撞击感度 (400g 落锤) 上限 6.0cm，下限 3.0cm，摩擦感度 70%，火焰感度 15cm (全发火最大高度)。高于 75℃时分解，75℃48h 失重 0.5%，100℃第一个 48h 失重 23.2%，第二个 48h 失重 3.4%，100h 内不爆炸。以氨基胍重碳酸盐或氨基胍硝酸盐与亚硝酸钠重氮化反应制得。

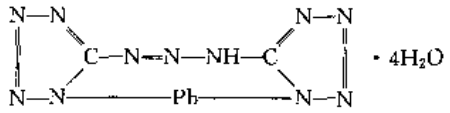


用作击发药的组分，制造无雷汞或无腐蚀性击发药，或提高击发药的针刺感度和点火性能。

4.2.6. 四氮茂 (四唑)[295,296]

四氮茂(四唑)是由一个碳原子与四个氮原子组成的五元杂环化合物，是弱的一元酸。由铅、铜、汞等重金属离子形成的四唑衍生物都具有起爆性能，其起爆力优于叠氮化铅，火焰感度比斯蒂酸铅好，是一类很有发展前途的起爆药。

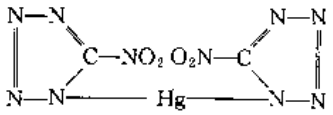
(1) 5，5′-重氮氨基四唑铅　是 5，5′-重氮氨基四唑的铅盐 (**38**)，$C_2HN_{11}Pb\cdot 4H_2O$，分子量 458.36。



(**38**)

它是一种较好的起爆药，晶体流散性好，密度 2.96g/cm³，假密度 1.15g/cm³，吸湿量 0.06%，撞击感度：1kg 落锤的发火下限为 30cm；火焰感度：与火焰接触即爆炸；摩擦感度：摩擦摆试验十次中有八次爆炸。爆发点 185～195℃，作功能力 (铅铸扩孔值) 70cm³，起爆力与叠氮化铅相近。往含有阿拉伯胶的 5，5′-重氮氨基四唑钠溶液中滴加乙酸铅溶液制得。

(2) 5-硝基四唑汞　5-硝基四唑汞 (**39**) 是一种很有前途的起爆药，可代替叠氮化铅，$C_2N_{10}O_4Hg$，分子量 428.68。

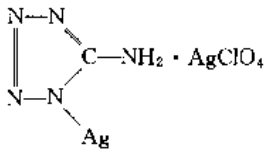


(**39**)

此起爆药的密度为 3.325g/cm³，表观密度 1.30～1.65g/cm³，爆发点 277℃。撞击感度：落锤 400g 时 50%发火率的落高为 6.5cm，上限 13cm，下限 2.5cm。摩擦感度：0.64MPa 表压及 50℃摆角时的发火率为 78%。针刺感度：上限 13cm，下限 2cm。起爆能力：对 86mg 太安的极限起爆药量为 10mg (采用 4.5mm 镍铜雷管，压药压力 18MPa)。爆速 (装药密度 2.96g/cm³) 6.33km/s，在 75℃下加热 48h 无失重。5-硝基四唑汞的某些性能优于叠氮化铅，它可与 2%的四氮烯混合制成针刺药，也可用作雷管的单一装药。在晶型控制剂作用下，以 5-硝

基四唑铜与硝酸汞反应制得，国外已于1976年工业生产，中国于1981年成功制得。

（3）二银氨基四唑高氯酸盐　二银氨基四唑高氯酸盐（**40**）是1972年首次报道的起爆药，$CH_2N_5O_4ClAg_2$，分子量399.25。



（**40**）

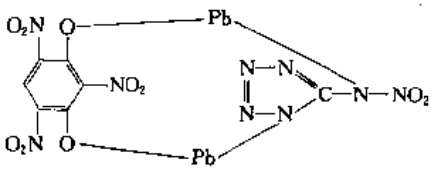
此起爆药系白色晶体，银含量54.03%，高氯酸根含量24.90%，密度3.46g/cm³，表观密度1.5～2.0g/cm³。微溶于水、乙醇及丙酮，易溶于乙二胺，不溶于甲苯、四氯化碳等。爆发点374℃，撞击感度、摩擦感度与针刺感度均比羧甲基纤维素叠氮化铅低，热安定性极佳，250℃下加热50h分解甚微，但起爆威力小。已成功地用于深井采油耐高温雷管装药。系以5-氨基四唑、氧化银及高氯酸制得。

4.3. 复盐起爆药

4.3.1. 四唑基双铅盐起爆药[297,298]

两种四唑衍生物（盐）或四唑衍生物（盐）和斯蒂芬酸（盐）与硝酸铅或醋酸铅反应，以共沉淀法制得的复盐，它们既具有相当于叠氮化铅的起爆能力，又具有斯蒂芬酸铅的火焰感度。在起爆药双铅盐的分子结构中，大多保持各自组分的结构，但都被结合成铅盐。

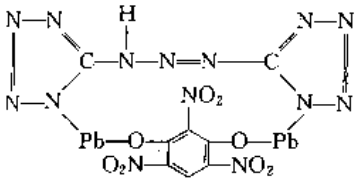
（1）5-硝氨基四唑与斯蒂芬酸的双铅盐（**41**）$C_7HN_9O_{10}Pb_2$，分子量785.52。



（**41**）

此双铅盐为柠檬黄色，密度3.60g/cm³，表观密度0.8～1.0g/cm³，在水中溶解度0.32g/L（25℃）及1.75g/L（70℃），爆发点325℃（5s），摩擦感度与四氮烯相近，撞击感度比四氮烯低，针刺感度比四氮烯高，火焰感度比斯蒂芬酸铅及四氮烯均好，起爆力比斯蒂芬酸铅大，210℃下加热24h失重0.15%，在65℃的水中贮存几个月亦不分解，爆热1.78MJ/kg，爆速4.1km/s（密度2.7g/cm³）。可单独使用，也可与其他起爆药混合使用，可作为炮弹的低火药或雷管的点火装药以代替斯蒂芬酸铅。

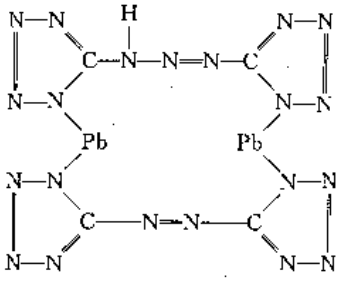
（2）5,5′-重氮氨基四唑与斯蒂芬酸的双铅盐（**42**）简称LLDS，$C_8H_2N_{14}O_8Pb_2$，分子量836.57。



（**42**）

此双铅盐的爆发点290℃（5s），280℃下无失重，与铜、黄铜、锌及铝相容，起爆力良好，可用来代替含叠氮化铅、斯蒂芬酸铅及铝粉的起爆药。

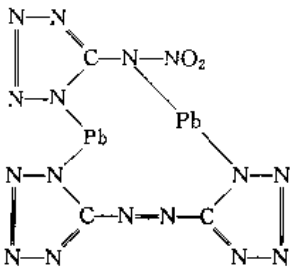
（3）5,5′-重氮氨基四唑与偶氮四唑的双铅盐（**43**）简称LDDA，$C_4HN_{21}Pb_2$，分子量757.58。



（**43**）

此双铅盐爆发点225℃（5s），140℃以下失重不明显。

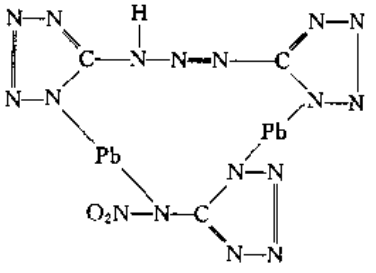
（4）5-硝氨基四唑与偶氮四唑的双铅盐（**44**）　简称LDAN，$C_3N_{16}O_2Pb_2$，分子量706.52。



（**44**）

此盐的爆发点234℃（5s），120℃以下无失重，热安定性比斯蒂芬酸铅及四氮烯好，撞击感度比斯蒂芬酸铅高，可用作针刺药的敏化成分。

（5）5，5′-重氮氨基四唑与5-硝氨基四唑的双铅盐（**45**）　简称LDDN，$C_3HN_{17}O_2Pb_2$，分子量721.54。



（**45**）

表17　共沉淀起爆药

名　称	性　能	制　法	用　途
叠氮化铅与斯蒂芬酸铅共沉淀起爆药（DS共沉淀起爆药）	浅黄色聚球形，晶体密度3.8g/cm³，表观密度1.4～1.7g/cm³，爆发点304℃，撞击感度与摩擦感度低于叠氮化铅，火焰感度与斯蒂芬酸铅相同，起爆力可与叠氮化铅媲美	叠氮化钠与斯蒂芬酸钠（或铵）的混合溶液与硝酸铅（或乙酸铅）溶液反应制得	可代替糊精叠氮化铅和沥青斯蒂芬酸铅用于炮弹火焰雷管
乙二硝胺铅与叠氮化铅共沉淀起爆药（Y·D共沉淀起爆药，叠氮化铅与乙二硝胺铅之比为75/25或80/20）	白色球状聚晶，表观密度0.6g/cm³，撞击感度低于叠氮化铅，火焰感度低于斯蒂芬酸铅，100℃下加热48h放出气体1.26mL/g（真空热安定性），起爆力大	乙二硝胺钠和叠氮化钠混合液与乙酸铅溶液反应制得	
四氮烯与斯蒂芬酸铅共沉淀起爆药（S·S共沉淀起爆药，四氮烯与斯蒂芬酸铅含量比为15/85）	桔黄色晶体，表观密度0.8～0.9g/cm³，爆发点151℃（5s），撞击、摩擦、针刺和火焰感度均与同组成的机械混合物相近	四氮烯、斯蒂芬酸镁溶液与硫酸铅溶液反应制得	用于无雷汞击发药以代替四氮烯与斯蒂芬酸铅的机械混合物
四氮烯与羧甲基纤维素叠氮化铅共沉淀起爆药（S·SD共沉淀起爆药，含四氮烯2.5%～5.0%，羧甲基纤维素叠氮化铅94%）	白色聚晶体，晶体密度4.75g/cm³，表观密度1.0g/cm³，微溶于水及乙醇，爆发点331～342℃（5s），85℃下加热48h放出气体0.44mL/g（真空热安定性）	在晶型控制剂作用下，以四氮烯为晶种，使叠氮化铅在其晶面上包覆成长，聚集成粒制得	用作针刺药以代替四氮烯与结晶叠氮化铅的机械混合物

此盐的爆发点222℃（5s），222℃以下失重不明显。

4.3.2. 共沉淀起爆药[299]

共沉淀起爆药指两种或两种以上起爆药组分，在晶型控制剂作用下用共沉淀方法制成的起爆药，它们保持原有起爆药组分的价键关系、组成和性能，但与机械混合起爆药相比，具有组分均匀、性能稳定、制造安全、可简化雷管装配工艺等优点。在选用共沉淀起爆药组分时，应考虑起爆药组分的晶体表面、相容性及介质条件等诸多因素，并根据对共沉淀起爆药性能的要求，确定起爆药组分的配比。

共沉淀起爆药是20世纪70年代发展起来的，中国已研制成功多种，现将其汇集于表17[299]。

4.4. 混合起爆药[300,301]

4.4.1. 击发药

击发药是由机械撞击作用或气泡绝热压缩作用而引起爆燃的混合药剂。受引发后，产生热点，起爆药分解，随后引起可燃剂与氧化剂的燃烧反应，形成的火焰用以点燃发射药、点火药、延期药或雷管。主要组成是起爆药、可燃剂和氧化剂，也可含钝感剂、敏化剂、粘合剂等附加剂。常用起爆药有雷汞、氮化铅、斯蒂芬酸铅及四氮烯；氧化剂有硝酸盐、氯酸盐；可燃剂有硫化锑、硅粉、铝粉、锆粉。分为含雷汞、无雷汞、无氯酸钾和无腐蚀（无锈蚀）四大类。雷汞击发药由雷汞、氯酸钾、三硫化二锑组成，对内膛有腐蚀作用，也称腐蚀性击发药，已逐渐被无腐蚀击发药所取代。无腐蚀药不含雷汞，而以斯蒂芬酸铅和四氮烯混合物作为起爆剂；也不含氯酸钾，而以硝酸钡、硝酸铅、四氧化三铅等为氧化剂；且以锆、铝等可燃剂代替部分或全部三硫化二锑，还加入少量（5%左右）猛炸药（太安或梯恩梯）。无氯酸钾击发药不含氯酸钾，但仍含雷汞。无雷汞击发药以氮化铅、斯蒂芬酸铅和四氮烯代替雷汞作为起爆药组分。击发药要求机械感度适中，作用可靠，点火能力高，热安定性良好，无腐蚀，与金属及塑料相容，使用贮存安全。影响感度和点火能力的主要因素是药剂的成分、配比、物理状态（粒度、硬度）及装药密度。用于各种引信火帽、炮弹发射药筒底火火帽和枪弹底火火帽。

4.4.2. 针刺药

针刺药是受针刺作用激发而发生爆燃的混合药剂。主要组成为起爆药、可燃剂及氧化剂，有时还加有敏化剂或钝感剂。常用起爆药有雷汞、氮化铅、斯蒂芬酸铅等；可燃剂为硫化锑、硫氰酸铅、硅粉、硅铁粉、铝粉、镁粉等；氧化剂为硝酸钡、硝酸铅、氯酸钾等；敏化剂常为四氮烯。分为含雷汞和不含雷汞两大类，前一类又根据雷汞含量分为三种（分别含雷汞15%、25%及50%），后一类

又分为含氮化铅和不含氮化铅的二种，但这二种针刺药都含有4%～5%的四氮烯，以增强针刺感度，而其中斯蒂芬酸铅的作用则是为了增强点火能力。针刺药应具有适当的针刺感度和猛度，足够的点火能力，良好的安全性和相容性。许多击发药可用做针刺药，但针刺药不一定能用作击发药。目前尚无单组分针刺药。用于装填针刺火工品。

4.4.3. 摩擦药

摩擦药是由摩擦引发而发火的混合药剂，也称拉火药。主要组分与击发药及针刺药相同，为起爆药、氧化剂、可燃剂及粘结剂。大多由雷汞、氯酸钾、三硫化二锑、木炭粉及虫胶粘合剂组成，也可不用雷汞而代之以硫氰酸铅。应具有适当的摩擦感度、足够的点火能力和良好的安定性，且制造和使用安全。用于装填摩擦火帽或拉火管。

参考文献

[1] 国防科学技术工业委员会科学技术部，《中国军事百科全书·火炸药、弹药分册》，19～22页，军事科学出版社，北京，1991年。

[2] 金泽渊、詹彩琴主编，《火炸药与装药概论》，1～3页，兵器工业出版社，北京，1988年。

[3] "Kirk-Othmer", 3rd ed., vol. 9, pp. 561～565, 1980.

[4] Cook, M. A., "Science of High Explosives", Reinhold Publishing Corp., New York, 1958.

[5] Davis, W. C., "Detonation Phenomena", in "12th Annual Symposium on Behavior and Utilization of Explosives in Engineering Design", p. 5, University of New Mexico, Albuquerque, N. M., 1972.

[6] 同[1]，23～25页。

[7] 《中国大百科全书·化工卷》，297～298页，中国大百科全书出版社，北京，1987年。

[8] 同[7]，460页。

[9] 孙荣康、任特生等编著，《猛炸药的化学与工艺学》，上册，3～4页，国防工业出版社，北京，1981年。

[10] 炸药理论编写组编著，《炸药理论》，3～4页，13～16页，177～202页，国防工业出版社，北京，1982年。

[11] K. K. 安得列也夫著，石秀发译，《炸药的热分解》，1～8页，国防工业出版社，北京，1979年。

[12] 张世胜、史成军合编，《起爆药和火工品》，5～12页，国防工业出版社，北京，1983年。

[13] 郑孟菊、俞统昌等编著，《炸药的性能及测试技术》，1～30页，兵器工业出版社，北京，1990年。

[14] 《兵器工业科学技术辞典》编辑委员会，《兵器工业科学技术辞典·火药与炸药》，15-138～15-142页，国防工业出版社，北京，1991年。

[15] 同[13]，30～108页。

[16] 同[14]，15-127～15-134页。

[17] 同[13]，109～235页。

[18] 同[10]，247～269页。

[19] 庞宝元、徐士明编著，《炸药总论》，第1册，70～97页，国防工业出版社，北京，1979年。

[20] "Ullmann", 5th ed., vol. A10, pp. 156～157, 1987.

[21] 同[9]，159～163页。

[22] 同[7]，296页。

[23] 尹光阳、宫学元编，《废酸处理》，9～17页，国防工业出版社，北京，1974年。

[24] 混合炸药编写组编著，《猛炸药的化学与工艺学》，下册，21～23页，国防工业出版社，北京，1983年。

[25] 王文佑、云主惠主编，《工业炸药》，2页，兵器工业出版社，北京，1993年。

[26] 欧育湘编著，《炸药分析》，184～200页，国防工业出版社，北京，1978年。

[27] 张志贤、张瑞镐编著，《有机官能团定量分析》，397～430页，化学工业出版社，北京，1990年。

[28] 欧育湘编著，《炸药分析》，91～193页，兵器工业出版社，北京，1994年。

[29] Critchfield, F. E., "Organic Functional Group Analysis", Pergamon, New York, 1963.

[30] Muraca, R. F., in Kolthoff, I. M., Elving, P. J. (eds), "Treatise on Analytical Chemistry", part 2, vol. 16, wiley-Interscience, New York, 1980.

[31] Awad, W. I. et al., *Anal. Chem.*, **44**, 911(1972).

[32] Pesez, M., Bartos, J., "Colorimetric and Fluorimetric Analysis of Organic Compounds and Drugs", Marcel Dekker, New York, 1974.

[33] Porter, C. C., *Anal. Chem.*, **27**, 805(1955).

[34] Streuli, C. A., Averell, P. R., "The Analytical Chemistry of Nitrogen and Its Compounds", part 1 and 2, Wiley-Interscience, New York, 1970.

[35] Vanderzee, C. E., Edgell, W. F., *Anal. Chem.*, **22**, 572 (1950).

[36] Dawould, A. F. et al., *Analyst.*, **101**, 549(1976).

[37] 同[26]，108～138页。

[38] 国防科学技术工业委员会，中华人民共和国国家军用标准 GBJ 338—87，梯恩梯，北京，1987年。

[39] 国防科学技术工业委员会，中华人民共和国国家军用标准 GBJ 339—87，梯恩梯试验方法，北京，1987年。

[40] 国防科学技术工业委员会，中华人民共和国国家军用标准 GBJ 296—87，黑索今，北京，1987年。

[41] 国防科学技术工业委员会，中华人民共和国国家军用标准 GBJ 552—88，太安，北京，1988年。

[42] 国防科学技术工业委员会，中华人民共和国国家军用标准 GBJ 144—92，硝基胍，北京，1992年。

[43] 国防科学技术工业委员会，中华人民共和国国家军用标准 GBJ 772.101～772.104—89，炸药试验方法，北京，1989年。

[44] HMX, U. S. Military Spec., 45444B, 1974—02—27, US-GPO, 1974.

[45] 侯佐民、刘世强编著,《火炸药生产安全技术》,国防工业出版社,北京,1984年。
[46] 同[20],p. 170.
[47] 同[20],p. 171.
[48] 孙荣康、瞿美林等编著,《火炸药工业的污染及其防治》,兵器工业出版社,北京,1990年。
[49] 同[3],pp. 592～594.
[50] 同[14],15～190页。
[51] 欧育湘主编,《太安》,195～196页,兵器工业出版社,北京,1993年。
[52] 同[1],20页。
[53] Kaye, S. M., "Encyclopedia of Explosives and Related Items", vol. 9, pp. T235～T298, US Army Armament Research and Development Command, Dover, N. J., 1980.
[54] Köhler, J., Meyer, R., "Explosives", 4th ed., pp. 371～374, VCH Publishers, New York, 1993.
[55] 钟一鹏、胡雅达等编,《国外炸药性能手册》,4～7页,兵器工业出版社,北京,1990年。
[56] 孙荣康、魏运洋编著,《硝基化合物炸药化学与工艺学》,217～218页,兵器工业出版社,北京,1992年。
[57] Trinitrotoluene, U. S. Military Space. T—248C, USGPO, 1974.
[58] 同[1],25～27页。
[59] 张杏芬编,《国外火炸药原材料性能手册》,74～79页,兵器工业出版社,北京,1991年。
[60] 叶毓鹏主编,《炸药工艺设计》,110～115页,国防工业出版社,北京,1988年。
[61] T. 乌尔班斯基著,孙荣康译,《火炸药的化学与工艺学》,第1卷,263～300页,国防工业出版社,北京,1976年。
[62] Prime, H. C., *Chem. Eng.*, **71**(6), 126(1964).
[63] 同[56],245～272页。
[64] BP 772895(1977), Chematur, A. B..
[65] Bolleter, W. T., "Proceedings of Symposium on Processing Propellants, Explosives and Ingredients", p. 2. 4-1, ADPA, 1977.
[66] 同[65], Goldstein, R. L., p. 2. 5-1.
[67] Maline, K. B. et al., "Proceedings of the 1973 Summer Computer Simulation Conference", p. 354, Board of Simulation Conference, 1973.
[68] Chandler, C. D. et al., *J. Chromatogr.*, **67**, 255(1972).
[69] 同[54],pp. 387～388.
[70] 原第五机械工业部204研究所,《火炸药手册》,第一分册,46～48页,204所,西安,1981年。
[71] 董海山、周芬芬编著,《高能炸药及相关物性能》,274～276页,科学出版社,北京,1989年。
[72] 同[70],52～53页。
[73] 同[55],7～8页。
[74] 同[53], vol. 8, pp. 285～294, 1978.
[75] Picric Acid, U. S. Military Spec. JAN—A—187, USGPO, 1945.
[76] 同[56],316～317页。
[77] Ammonium Picrate(Explosive D), U. S. Military Spec. JAN—A—166C, USGPO, 1975.
[78] 同[54],p. 386.
[79] 同[9],353～355页。
[80] Frankland, P. F., Garner, F. H., *J. Soc. Chem. Ind.*, **29**, 259(1920).
[81] Boyer, R., *Can. J. Res.*, **24B**, 202(1946).
[82] 同[54],pp. 389～390.
[83] 同[54],pp. 183～184.
[84] 同[55],27～29页。
[85] 同[54],pp. 114～115, p. 188.
[86] 同[61],326～331页。
[87] 同[54],pp. 182～183, pp. 185～187.
[88] 同[59],82～84页。
[89] US 3505413(1970), Shipp, K. G..
[90] Gilbert, E. E., *Propellants Explos. Pyrotehn.*, **5**, 15(1980).
[91] 同[56],345～349页。
[92] 同[70],58～59页。
[93] 世界弹药手册编辑部,《世界弹药手册》,1140～1141页,兵器工业出版社,北京,1990年。
[94] US 3394183(1968), Dacons, J. C..
[95] 同[93],1139～1140页。
[96] US 4032377(1977), Benziger, T. M..
[97] 同[65], Evaens, V. H., p. I. 2-1.
[98] Carboni, R. A., *Chem. Eng. News*, **40**(45), 49(1962).
[99] DE—AS 1164900(1961), Carboni, R. A..
[100] Carboni, R. A. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 2618(1967).
[101] 同[56],357页。
[102] US 3404184(1968), Oesterling, R. E..
[103] 同[9],487～506页。
[104] 同[56],416～418页。
[105] 同[54],p. 187.
[106] 同[70],10～12页。
[107] Mckee, P. V. et al., *J. Chem. Soc.*, **117**, 283(1920).
[108] US 2658084(1953), Wetterholm, A., Nilsson, E. L..
[109] 同[70],8～10页,22～23页。
[110] 同[56],369～371页。
[111] Spear, R. J. et al., MRL-TN-470, 1983.
[112] Coburn, M. D. et al., *IEC Pord. Res. Dev.*, **25**, 68(1986).
[113] Ou, Y., Chen, B., *Heterocycles*, **38**(7), (1994).
[114] Lee, K. Y. et al., *Energ. Mater.*, **5**, 27(1987).
[115] Becuwe, A., Delclos, A., "Proceedings of the International Symposium on Pyrotechnics and Explosives", pp. 255～261, China Academic Publishers, Beijing, 1987.
[116] Fu, X. et al., "Proceedings of the 17th International Pyrotechnics Seminar Combined with the Second Beijing International Symposium on Pyrotechnics and Explosives", vol. I, pp. 189～192, Beijing Institute of Technology Press, Beijing, 1991.

[117] US 3483211(1969), Coburn, M. D..
[118] 同[116], Lee, K. Y. et al., vol. I, pp. 196～199.
[119] 同[56], 350～353页。
[120] US 3558720(1971), Schmidt-Collerus, J. J. et al..
[121] 同[115], Zheng, Y. et al., pp. 234～240.
[122] 同[14], 15～48页。
[123] RDX, U. S. Military Spec. R-398C, USGPO, 1973.
[124] 同[53], pp. R120～R146.
[125] Federoff, B. T., Sheffield, O. E., "Encyclopedia of Explosives and Related Items", vol. 3, pp. C611～C626, Picatinny Arsenal, Dover, N. J., 1966.
[126] 同[59], 17～22页。
[127] 任特生编著,《硝胺及硝酸酯炸药》, 69～98页, 兵器工业出版社, 北京, 1994年。
[128] 舒银光编著,《黑索今》, 国防工业出版社, 北京, 1974年。
[129] Vroom, A. H., Winkler, C. A., *Can. J. Res.*, **28B**, 701 (1950).
[130] 同[127], 98～122页。
[131] Bachmann, W. E. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **71**, 1842 (1949).
[132] Wright, C. F. et al., *Can. J. Res.*, **27B**, 520(1949).
[133] Bachmann, W. E., *OSRD*, 5186(1945).
[134] Bord Well, F. G. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 3588 (1960).
[135] Epstein, S., Winkler, C. A., *Can. J. Chem.*, **30**, 734 (1952).
[136] 同[55], 79～81页。
[137] 同[54], pp. 257～258.
[138] 同[125], pp. C605～C610.
[139] Johnson, O. H., "Rpt. 4371, NAVORD", Washington, D. C., 1956.
[140] Rogers, J. T., "Control Rpt, 20-P-26A", Holston Defence Corp., Kingsport, Tenn., 1962.
[141] Bryden, J. H., "Rpt. 1562, NOTS", 1957.
[142] 同[59], 22～27页。
[143] 同[127], 223～244页。
[144] 同[116], Ren, T., Yan, H., vol. I, pp. 220～223.
[145] 同[116], Ye, Y. et al., vol. I, pp. 254～260.
[146] Bachmann, W. E., *OSRD*, 1981(1943).
[147] 同[65], Silberman, L., Adelman, S. M., p. 2. 2-1.
[148] 同[65], Connor, G. H., p. 1. 6-1.
[149] E. 和奥尔洛娃著, 欧柴文译,《奥克托今》, 81～114页, 国防工业出版社, 北京, 1978年。
[150] 同[54], pp. 345～346.
[151] Tetryl, U. S. "Military Spec., T—338C", USGPO, 1971.
[152] Coates, A. B. et al., "TR1507", BRL, 1970.
[153] Elderfield, R. C., "Rpt., 661", *OSRD*(1942).
[154] 赵宝昌、邢裕仁等编著,《硝基胍》, 8～14页, 兵器工业出版社, 北京, 1989年。
[155] Price, D., "Proceedings of the 12th(Intl.) Symposium on Combustion", p. 761, Combustion Institute, PA, 1969.
[156] Nitroguanidine(Picrite), U. S. Military Spec. N—494A, USGPO, 1963.
[157] Nichols, C. H., "TR4566, PTA", 1974.
[158] 同[115], Yu, Y. et al., pp. 207～213.
[159] T. 乌尔班斯基著, 欧育湘等译,《火炸药的化学与工艺学》, 第3卷, 28～36页, 国防工业出版社, 北京, 1976年。
[160] 同[55], 66～67页。
[161] 同[54], pp. 130～131.
[162] 同[70], 3～8页, 81～82页, 94～98页, 100～102页。
[163] 同[55], 69页。
[164] 欧育湘,《兵器装备和兵器技术发展战略研讨会》, 94～97页, 中国兵器工业总公司, 北京, 1992年。
[165] 同[51], 5～38页。
[166] Gibbs, T. R., Popolato, A., "LASL Explosive Property Data", pp. 130～139, University of Califonia Press, Berkeley, CA, 1980.
[167] 同[53], vol. 8, pp. P 86～P121, 1978.
[168] Pentaerythritol Tetranitrate (PETN), U. S. Military Spec., MIL—P—00387B, USGPO, 1967.
[169] 同[51], 53～100页。
[170] 同[3], pp. 572～576.
[171] 同[59], 3～5页, 6～9页, 37～40页, 42～48页。
[172] 同[24], 1～23页。
[173] 肖有樵编,《兵工情报研究报告》, 259～271页, 兵器科学技术情报所, 北京, 1989年。
[174] 同[24], 125～148页。
[175] Cox, W. R., Phillips, V. G., "Rpt., No. 2/R/55, ERDE", 1955.
[176] Pollack, M. et al., "TM—1149, PTA", 1963.
[177] Composition B—4, U. S. Military Spec. C—46652, USGPO, 1973.
[178] Composition B, U. S. Military Spec. C—401D, USGPO, 1974.
[179] Composition B—3, U. S. Military Spec. C—45113, USGPO, 1958.
[180] Cyclotol, U. S. Military Spec. C—13477C, USGPO, 1975.
[181] 同[70], 184～185页。
[182] 同[3], pp. 596.
[183] 华东工学院,《炸药制造工艺学》, 221页, 华东工学院, 南京, 1971年。
[184] 同[159], 203～205页, 212页。
[185] 同[2], 61～62页。
[186] 同[125], pp. C477～C484.
[187] 同[93], 1148～1149页, 1152～1154页。
[188] 同[24], 24～29页。
[189] 同[53], vol. 8, pp. O6～O15, 1978.

[190] Octol, U. S. Military Spec. MIL—O -45445A, USGPO, 1962.
[191] Brewer, S. D. , "Rpt. 3983", *OSRD*, (1944).
[192] Shear, R. E. , "Rpt. 1159, BRL", 1961.
[193] 同[24], 149 页。
[194] 同[53], vol. 8, pp. P60～P74, 1978.
[195] James, E. , UCRL—12439—T, 1965.
[196] 同[116], Li, S. et al. , vol. I, pp. 333～338.
[197] 同[3], p. 599.
[198] US 3778319(1973), Benziger, T. M. .
[199] E 2327107(1975), Werner, K. , Claude, P. J. .
[200] 公開特許公報, 昭 45—8676(1970), 武井敏磧.
[201] DE 2122441(1971), Robert, S. , Helmuth, N. .
[202] Powder, Molding PBX 9404, U. S. Military Spec. MIL—P—45446A, 1962.
[203] Powder, Molding PBX 9010, U. S. Military Spec. MIL—P—45447, 1960.
[204] Powder, Molding Compound Explosive (PBX), U. S. Military Spec. MIL—P—14999, 1975.
[205] 同[125], pp. C484～C488。
[206] 同[93], 1149～1152 页。
[207] Composition C—4, U. S, Military Spec. C45010A, 1972.
[208] US 3477888(1969), Yanagisawa, T. .
[209] Dobratz, B. M. , UCRL—51319, 1974.
[210] 佐藤純一, 工業火薬, 37(4), 187(1976).
[211] 孙国祥编著,《高分子混合炸药》, 155～194 页, 国防工业出版社, 北京, 1985。
[212] 同[24], 197～200 页。
[213] US 3897283(1975), Wieblee, E. F. .
[214] US 4115167(1978), Sbrocca, D. A. .
[215] US 4116734(1978), Perrault, G. .
[216] US 3723204(1973), William, L. E. .
[217] US 4047990(1977), Falterman, C. W. .
[218] US 3428502(1966), Evans, W. L. .
[219] US 3311513(1967), Forrest, C. D. .
[220] Wells, F. B. , TRPA4714, 1975.
[221] 同[24], 206～249 页。
[222] Ablard, J. E. , NAVSEA—03—TR—021, Washington, D. C. , 1975.
[223] Explosive Compositions, HBX type, U. S. Military Spec. E—22267A, USGPO, 1963.
[224] 同[115], Flückiger, R. , pp. 270～275.
[225] 同[1], 40～41 页。
[226] 同[125], vol. 7, pp. H23～H25, 1975.
[227] 同[125], vol. 1, pp. A287～A293, 1960.
[228] 同[3], p. 595.
[229] 同[14], 15～73 页。
[230] Composition A—5, U. S. Military Spec. E—14970B, 1976.
[231] 同[20], p. 163.
[232] Composition A, "Report 5626, OSRD", 1945.
[233] 同[24], 250～276 页。
[234] 同[1], 44～45 页。
[235] 同[116], Peng, J. et al. , vol. I , pp. 353～359.
[236] US 3940443(1965), Glass, C. A. .
[237] 同[116], Li, J. , vol. I, pp. 322～332.
[238] 同[115], Freche, A. , p. 276.
[239] 同[55], 171 页, 177 页。
[240] 同[14], 15-8 页。
[241] 同[14], 15-6 页。
[242] 同[20], pp. 164～165.
[243] 同[3], p. 598, p. 600.
[244] 同[125], vol. 5, pp. D1584～D1614, 1972.
[245] Naoum, P. , "Nitroglycerin and Nitroglycerin in Explosives", Williams and Wilkens Co. , Baltimore, MD, 1928.
[246] 同[25], 106～203 页。
[247] 同[24], 24～74 页。
[248] 云庆夏等编著,《国外矿用工业炸药》, 127～141 页, 冶金工业出版社, 北京, 1975 年。
[249] 煤炭火工丛书编写组编著,"矿用炸药", 39～103 页, 煤炭工业出版社, 北京, 1978 年。
[250] 卢华、万山红编著,《硝铵炸药》, 26～144 页, 国防工业出版社, 北京, 1970 年。
[251] 同[25], 204～210 页。
[252] 同[25], 211～235 页。
[253] Baily, D. T. et al. , "Proceedings of 5th Annual Symposium on Mining Research", p. 50, University of Missouri, Rolla, MO, 1960.
[254] 吕春绪、刘祖亮等编著,《工业炸药》, 218～244 页, 兵器工业出版社, 北京, 1994 年。
[255] Tournay, W. E. et al. , "Proceedings of 4th Annual Symposium on Mining Research", p. 164, University of Missouri, Rolla, MO, 1959.
[256] 汪旭光等编著,《浆状炸药的理论与实践》, 1～103 页, 冶金工业出版社, 北京, 1985 年。
[257] 同[25], 236～258 页。
[258] 同[24], 88～123 页。
[259] Cook, M. A. , *J. Ind. Eng. Chem.* , **60**, (5), 50(1968).
[260] 吉川英吉, 工業炸薬, **36**, 166(1975)。
[261] 汪旭光, 爆破器材, **1**, 20(1979)。
[262] 同[25], 259～265 页。
[263] 汪旭光著,《乳化炸药》, 4～14 页, 冶金工业出版社, 北京, 1986 年。
[264] 同[116], Yang, P. , vol, I, pp. 381～386.
[265] 杨佩璐, 爆破器材, 1, 27(1986)。
[266] 同[25], 266～306 页。
[267] 同[248], 157～159 页。
[268] 同[248], 155～157 页。
[269] 同[14], 15～76 页。
[270] 同[14], 15～77 页。
[271] 同[25], 307～314 页。

[272] 劳允亮、黄浩川编著,《起爆药学》,1～13页,国防工业出版社,北京,1980年。
[273] 同[272],193～210页。
[274] 同[12],80～90页。
[275] 《兵器工业科学技术辞典》编辑委员会,《兵器工业科学技术辞典,火工品与烟火技术》,14～72页,国防工业出版社,1992年。
[276] 同[272],87～123页。
[277] 同[125],vol. 1,pp. A545～A576,1960.
[278] Forsyth,A. C. et al.,TR4357,PTA,1972.
[279] Blake,T,G. et al.,"Proceedings of 2nd ONR Symposium on Detonation",p. 92,ONR,Washington,D. C.,1955.
[280] Wagner,R. L.,TR2662,PTA,1960.
[281] Wagner,R. L.,Rpt. 18,PTA,1958.
[282] Fair,H.,Walker,R.,"The Inorganic Azides",vol. 1～2,Plenum Press,New York,1977.
[283] Lead Azide,Special Purpose,U. S. Military Spec. MIL—L—14758,USGPO,1968.
[284] 同[116],Deng,Z.,vol. I,pp. 11～17.
[285] Lead Azides,U. S. Military Spec. L—3055A,USGPO,1962.
[286] 同[272],132～142页。
[287] Bronner,T. A.,Jackson,H. J.,TR3079,PTA,1963.
[288] Lead Styphnate,U. S. Military Spec. JAN—L—757A,USGPO,1968.
[289] Lead Styphnate,Basic,U. S. Military Spec. MIL—L—16355A,USGPO,1967.
[290] 同[125],vol. 5,pp. D1276～D1288,1972.
[291] 同[272],148～168页。
[292] 同[12],71～74页。
[293] 同[275],14-71～14-72页。
[294] 同[272],171～180页。
[295] 同[272],180～192页。
[296] 同[275],14-72页。
[297] 同[272],189～192页。
[298] 同[275],14-75～14-77页。
[299] 同[275],14-80～14-82页。
[300] 同[275],14-78～14-80页。
[301] 同[272],212～223页。

基本参考文献

1. Federoff,B. T.,Sheffied,O. E.,"Encyclopedia of Explosives and Related Items",vol. 1～7,Picatinny Arsenal,Dover,N. J.,1960～1975.
2. Kaye,S. M.,"Encyclopedia of Explosives and Related Items",vol,8～9,US Army Armament Research and Development Command,Dover,N. J.,1978～1980.
3. Köhler,J.,Meyer,R.,"Explosives",4th ed.,VCH Publishers,New York,1993.
4. 钟一鹏,胡雅达等编,《国外炸药性能手册》,兵器工业出版社,北京,1990年。
5. Gibbs,T. R.,Popolato,A.,"LASL Explosive Property Data",University of California Press,Berkeley,CA,1980.
6. Dobratz,B. M.,"Properities of Chemical Explosives and Explosive Simulants",UCRL—52997,1981.
7. AMC(now DARCOM),"Properties of Explosives of Military Interest",(ADA764340,AMCP 706—117),AMC,Dover,N. J.,1971.
8. 国防科学技术工业委员会科学技术部,《中国军事百科全书·火炸药、弹药分册》,军事科学出版社,北京,1991年。
9. 中国大百科全书总编辑部,《中国大百科全书·化工卷》,中国大百科全书出版社,北京,1987年。
10. 中国大百科全书总编辑部《化工》编辑委员会,《中国大百科全书·军事卷》,中国大百科全书出版社,北京,1987年。
11. Urbanski,T.,"Chemistry and Technology of Explosives",vol. 1～4,Pergamon Press,New York,1963～1980.
12. AMC(now DARCOM),"Principles of Explosives Behavior" in "Engineering Design Handbook AMCP 706—180",AMC,Dover,N. J.,1972.
13. 孙荣康,魏运洋编著,《硝基化合物炸药化学与工艺学》,兵器工业出版社,北京,1992年。
14. 任特生编著,《硝胺及硝酸酯炸药化学与工艺学》,兵器工业出版社,北京,1994年。
15. 混合炸药编写组编著,《猛炸药的化学与工艺学》,下册,国防工业出版社,北京,1983年。
16. 王文佑、云主惠主编,《工业炸药》,兵器工业出版社,北京,1993年。
17. 吕春绪、刘祖亮等编著,《工业炸药》,兵器工业出版社,北京,1994年。
18. 劳允亮、黄浩川编著,《起爆药学》,国防工业出版社,北京,1980年。
19. 《兵器工业科学技术词典》编辑委员会,《兵器工业科学技术辞典,火药与炸药》,国防工业出版社,北京,1991年。
20. Cook,M. A.,"The Science of Industrial Explosives,Graphic Service and Supply",IRECO Chemicals,Salt Lake City,Utah,1974.
21. 郑孟菊、俞统昌等编著,《炸药的性能及测试技术》,兵器工业出版社,北京,1990年。
22. 欧育湘编著,《炸药分析》,兵器工业出版社,北京,1994年。

zhangnao
樟脑 Camphor

见萜和萜类化合物。

zhe he zhehuahewu

锗和锗化合物 Germanium and Germanium Compounds

吴绪礼 北京有色金属研究总院
褚乃林 北京有色金属研究总院

1. 锗…… 509
1.1. 概述…… 509
1.2. 资源…… 510
1.3. 性质…… 510
1.3.1. 物理性质…… 510
1.3.2. 化学性质…… 511
1.4. 生产方法…… 511
1.4.1. 从铜铅锌硫化矿中富集锗…… 511
1.4.2. 从铜锌硫化矿中富集锗…… 512
1.4.3. 从闪锌矿中富集锗…… 512
1.4.4. 从煤及煤烟尘中富集锗…… 512
1.4.5. 从加工锗的废屑中回收锗…… 512
1.4.6. 几种锗产品的生产…… 512
2. 锗合金与非晶体…… 513
3. 锗化合物…… 513
3.1. 锗的无机化合物…… 513
3.1.1. 氧化物…… 513
3.1.2. 硫化物…… 513
3.1.3. 卤化物…… 513
3.1.4. 氢化物…… 514
3.2. 锗的有机化合物…… 514
3.2.1. 脂肪族锗化物…… 514
3.2.2. 芳香族锗化物…… 514
3.2.3. 锗衍生物…… 514
4. 规格与分析方法…… 515
4.1. 规格…… 515
4.2. 分析检测方法…… 515
4.2.1. 锗含量的分析…… 515
4.2.2. 二氧化锗中的杂质分析…… 515
4.2.3. 锗的物理检测…… 516
5. 经济状况…… 516
5.1. 产量…… 516
5.2. 需求…… 517
5.3. 价格…… 517
6. 用途…… 517
6.1. 光导纤维…… 517
6.2. 催化剂…… 517
6.3. 红外光学材料…… 517
6.4. 半导体…… 518
6.5. 其他…… 518
基本参考文献…… 518

1. 锗

1.1. 概 述

锗[7440-56-4]是元素周期表中第32号元素，与碳、硅、锡、铅组成ⅣA族，性脆、半金属，具有银白色金属光泽。锗在自然界有5种稳定的同位素，各自的丰度如下：^{70}Ge 20.55%、^{72}Ge 27.3%、^{73}Ge 7.61%、^{74}Ge 36.74%、^{76}Ge 7.67%，此外还有11种不稳定的放射性同位素，半衰期除^{68}Ge（原子核自K层俘获电子，$t_{\frac{1}{2}}$为200天）外，其余的很短。

早在1872年，俄国科学家门捷列夫（Д. И. Менделеев）预言在硅与锡之间存在一个“类硅”的元素，1886年德国科学家温克莱尔（C. A. Winkler）从银硫锗矿中分离出此元素，为纪念他的祖国德国（Germany）命名为锗（Germanium）。30年代已有少量试制，40年代美国伊格尔-皮切尔公司（Eagle-Picher Industries, Inc.）工业化生产锗。在1941年德国西门子公司报道了锗点接触二极管，1948年美国贝尔电话公司用锗发明了第一只晶体管放大器后锗才有实际应用。50～70年代初，锗是电

子工业应用最早、最主要的半导体材料。以后逐渐被硅所代替，但是锗的其他应用不断扩大，弥补了电子工业方面应用的下降，成为广泛应用的一种新材料。

1.2. 资 源

锗是稀散元素之一，在地壳中的丰度为(1.3～4)×10^{-4}%。锗一般和铜、铅、锌等硫化矿物或氧化矿物伴生或分散在轻质的镜煤中，主要锗矿种类见表1。

表1 主要锗矿物种类

矿物名称	化 学 式	锗含量,%
锗石	$Cu_3(Fe,Ge,Zn,Ga)(S,As)_4$	6～10.9
扎伊尔锗矿	$(Cu,Fe)_2(Fe,Ge,Zn,Ga)(S,As)_4$	6.38～7.8
硫银锗矿	Ag_8GeS_6	3.65～6.93
超基性矿	$Pb_{28}Ag_{22}Sb_4Ge_3S_{51}$	2.2～4
黑硫银锡矿	$4Ag_2S(Sn,Ge)S_2$	1.8～1.82
灰锗矿	Cu_2FeGeS_4	
纳米比亚锗矿	$(Pb,Ge,Ga)_2(SO_4)(OH)_2\cdot 2H_2O$	6.72～7.8
钙锗钒	$Ca_2Ge(SO_4)_2(OH)_6\cdot 3H_2O$	
羟锗铅钒	$Pb_3[GeO_2(OH)_2(SO_4)_2]$	7.3
锗铁石	$GeFe(OH)_6$	29
锗磁铁矿	$GeFeO_4$	

其中以锗石、扎伊尔锗矿、纳米比亚锗矿和锗铁石、羟锗铅钒等比较重要。但是生产锗的主要矿源是含锗的铜、铅、锌硫化矿。在冶炼过程中锗作为副产品回收。主要有色金属矿和煤矿中含锗量见表2。

表2 主要有色金属矿和煤矿中含锗量，g/t

矿 物	含 锗 量
黄铜矿	0.5～400
方铅矿	1～50
闪锌矿	1～350
黄铁矿	1～50
斑铜矿	0.5～9000
黝铜矿	4～5000
硫砷铜矿	500～1000
煤矿	10～1800
锂辉石	20

中国最佳的含锗有色金属矿是广东凡口硫化铅锌矿，含锗品位为0.0035%，贵州赫章氧化铅锌矿为0.006%，湖北吉龙山硫化矿为0.004%，最佳含锗煤矿是云南临沧煤矿，含锗0.0176%和河北蔚县煤矿为0.005%～4.93%。

世界锗总储藏量估计8600t，分布见表3。其中煤矿中储藏量估计是4500t。

表3 世界锗储量，kt

地 区	储 量
北美洲	4.8
南美洲	
欧 洲	1.4
非 洲	2.4
亚 洲	
全世界	8.6

1.3. 性 质

1.3.1. 物理性质

锗的结晶结构属立方晶系金刚石型晶格。具有典型的半导体特性。其电学性能极易受外界因素的影响，在光、热、电、磁及压力等因素作用下，可产生光电效应、热电效应、磁电效应和压电效应等；对杂质极为敏感；带隙窄，本征电阻率及热导率低，其器件能承受的功率密度小，适于100℃以下工作；表面不易形成二氧化硅保护膜，器件反向耐压低，可靠性和稳定性差；载流子迁移率高，器件高频性能好。纯锗在600℃有很大的可塑性，在700℃可弯曲、压缩和拉伸，直线拉伸率为20%，低于500℃变脆。锗由液体冷凝成固体时体积增大5.5%。

锗有良好的机械强度和加工性能。n型锗光吸收比p型锗小，其吸收截面为p型的1/20，光学性能优异，在2.5～14μm波段范围有良好的透过率，覆盖了1～2.5μm、3～5μm和8～14μm 3个大气窗口中的两个，包括所有地面景物和军事目标的红外辐射波长，是理想的红外透射材料。其折射率大，且色散率低、透过率高。40℃以下10.6μm波长的吸收系数随温度变化小，>40℃时吸收系数随温度升高显著增加，易产生热畸变，可承受的光照功率密度比砷化镓、硒化锌、碲化镉晶体低。室温下10Ω·cm的晶体吸收最小。温度升高，吸收最小值移向低电阻率方向；温度降低，最小值移向高电阻率范围。

锗的主要物理性能见表4～表6。

表4 锗的主要物理性能

项 目	数 值
原子序数	32
原子量	72.59
晶体结构	金刚石型,立方晶系
密度(25℃),g/cm^3	5.323
原子密度(25℃),个原子/cm^3	4.416×10^{22}
晶格常数(25℃),nm	0.56754

续表

项　　目	数　值
表面张力(熔点下液体),mN/m	650
断裂模量,MPa	72.4
莫氏硬度	6.3
泊松比(125～375K)	0.287
本征电阻率(25℃),Ω·cm	53
本征导电型号	n
本征电子迁移率(25℃),$cm^2/(V·s)$	3800
本征空穴迁移率(25℃),$cm^2/(V·s)$	1850
禁带宽度(25℃),eV	0.57
禁带宽度(0K),eV	0.744
本征电子数(25℃),cm^{-3}	2.12×10^{13}

表 5　锗的热学性能

项　　目	数　值
熔点,℃	937.4
沸点,℃	2830
比热容 (25℃), J/(kg·K)	322
熔化潜热, J/g	466.5
蒸发潜热, J/g	4602
燃烧热, J/g	7380
生成热, J/g	4005
蒸气压, kPa	
2080℃	1.33
2440℃	13.3
2710℃	53.3
2870℃	101.3
线性膨胀系数, $10^{-6}K^{-1}$	
100K	2.3
200K	5.0
300K	6.0
热导率, W/(m·K)	
100K	232
200K	96.8
300K	59.9
400K	43.2

表 6　锗的光学性能

波长 μm	折射率	吸收系数	通过 1cm 厚(未镀膜)		
			反射,%	吸收,%	透过,%
1.8	4.134	5.20	37.3	62.5	0.2
1.9	4.1202	0.741	40.6	40	19.4
2.0	4.1087	0.0048	53.7	1.0	45.3
4.0	4.0247	0.0103	53.0	0.5	46.5

续表

波长 μm	折射率	吸收系数	通过 1cm 厚(未镀膜)		
			反射,%	吸收,%	透过,%
6.0	4.0104	0.0086	52.8	0.7	46.5
8.0	4.0051	0.0150	52.4	1.5	46.1
10.0	4.0031	0.0215	52.2	2.1	45.7
10.6	4.0027	0.0270	52.0	2.1	45.4
11.0	4.0025	0.0295	51.8	2.6	45.3
11.9	4.0021	0.200	46.8	2.9	36.7
12.0	4.0021	0.170	47.6	16.5	38.0
13.0	4.0018	0.160	47.8	13.7	38.5
14.0	4.0016	0.148	48.1	12.8	39.1
15.0	4.0014	0.385	43.3	27.1	29.6
16.0	4.0012	0.530	41.4	33.4	25.2
18.0	4.0012	2.00	36.3	58.2	5.5
20.0	4.0012	2.15	36.2	59.0	4.8

1.3.2.　化学性质

锗具有半金属的特性。锗原子电子结构形式为 $1s^22s^22p^63s^23p^63d^{10}4s^24p^2$。原子价为－4，＋2、＋4。共价半径 0.122nm。电负性 1.6（＋2）、1.8（＋4）。原子电子亲和能 1.2eV。

锗在常温、空气中化学性能稳定，不与氧、水、盐酸、稀硫酸、浓氢氟酸和浓氢氧化钠溶液作用。但受热时锗化学性质活泼，400℃时慢慢氧化，600℃以上加快，生成白色粉末 GeO_2；能与卤素反应生成相应的卤族化合物；溶于热的浓硫酸、浓硝酸、王水以及硝酸和氢氟酸混合液、过氧化氢和氢氧化钠混合液、次氯酸钠溶液。

1.4.　生产方法

由于锗在自然界中极为分散，都伴生在其他矿物中。因此必须用多种方法首先将锗富集起来，锗富集物多半是以二氧化锗形态存在。从不同的矿物中富集锗的方法和由锗富集物生产高纯四氯化锗、高纯二氧化锗、金属锗（还原锗）、高纯锗（区熔锗）和单晶锗的方法如下。

1.4.1.　从铜铅锌硫化矿中富集锗

铜铅锌硫化矿即纳米比亚锗石，原矿经选矿磨碎浮选分离锌，剩下铜、铅精矿用饱和二氧化硫的淀粉溶液，在 pH 为 5.2 时加石灰碱性浮选，获得含锗品位 0.2%～0.45%的锗富集物。然后用火法再富集：在还原气氛竖罐蒸馏炉内，锗以硫化锗形态挥发，通过水冷凝器和过滤器进入沉降室，收集的挥发烟灰再经氧化焙烧脱砷获得含锗品位较高的富集物。

1.4.2. 从铜锌硫化矿中富集锗

铜锌硫化矿即扎伊尔基普希的硫锗铁矿，首先浮选出铜精矿，在浮选中锗进入铜精矿，进行鼓风炉熔炼，锗进入冰铜、炉渣和烟尘，吹炼时部分锗随烟尘带走。含锌、铜和锗的炉渣贮存待处理。收集到的布袋烟尘含有锗、锌、镉、砷作为提锗原料，进行再富集处理：硫酸化焙烧除砷，焙烧料细磨后酸浸，滤液氧化脱砷后加石灰中和，上清液分两段沉淀锗，第一段沉淀为含锗品位较高的富集物，第二段沉淀物再返回第一段。

1.4.3. 从闪锌矿中富集锗

闪锌矿即美戈登斯维尔和艾尔姆伍德锌矿，锌精矿含锗 0.04%，先经氧化焙烧再中性浸出，滤液净化后电解制锌，残渣酸浸，浸出渣含锗 0.5%，干燥后进一步富集和精制。富集流程见图 1。

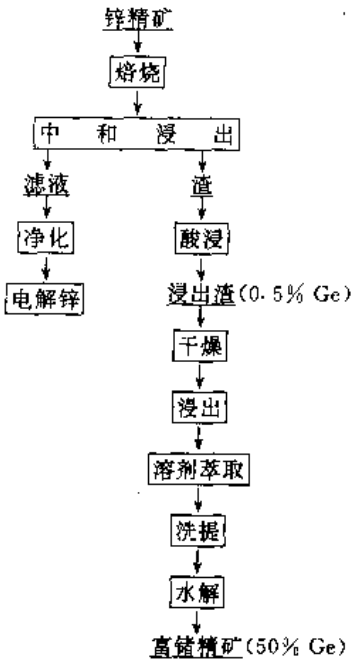


图 1 泽西铅锌矿物公司和霍波肯-奥弗佩尔特冶金公司生产锗的流程

1.4.4. 从煤及煤烟尘中富集锗

含锗量高的煤作锗原料处理。亮煤经选洗后进行低温灰化，锗绝大部分保留在煤灰中，而后稀硫酸浸出和丹宁酸沉淀锗，丹宁锗经低温焙烧去有机物，成为锗富集物。

含锗煤烟尘中也有锗需要富集：加入苏打和石灰、木炭后置于反射炉内熔炼，灰分大部分成为炉渣，烟尘中的氧化铁还原为元素铁作捕集剂与锗生成合金与炉渣分离，铁锗合金破碎后加入有回流柱的容器内，在有氯化铁接触剂的硫酸-盐酸混合液中氯化成四氯化锗。

1.4.5. 从加工锗的废屑中回收锗

回收方法有两种。一是干法氯化，用氯气与锗废屑加热直接反应生成四氯化锗；一是湿法氯化，在盐酸溶液中用氯化铁作氯化剂，生成的四氯化锗可以蒸馏出来。氯化反应一直到金属锗耗完为止。

1.4.6. 几种锗产品的生产

不论从哪一种矿物中得到的锗富集物或在使用锗材料过程中得到的锗废屑，因为其中杂质很多，只能作为锗产品的原料使用。用它生产高纯度的四氯化锗、二氧化锗、还原锗、区熔锗和单晶锗。

(1) 高纯四氯化锗

a. 原料为锗富集物 用氯化蒸馏，在氯化釜内加入 9mol/L 盐酸和二氧化锰或通入氯气并加热到 110℃，富集物中的锗与盐酸反应生成四氯化锗被蒸馏出来，主要杂质砷氧化成不挥发的砷酸留在釜内。利用四氯化锗和其他杂质元素氯化物的沸点不同，将氯化获得的四氯化锗进一步蒸馏和精馏提纯变成无色透明的高纯四氯化锗，作为生产二氧化锗的原料。

b. 原料为废锗屑 生产四氯化锗的方法同 1.4.5.，获得的四氯化锗再用蒸馏和精馏法进一步提纯。

光纤用四氯化锗要求的纯度比电子级的更高。除有害金属杂质外，含氢杂质总量也要求极低，在复蒸、精馏时用特殊工艺除去这些杂质。

(2) 高纯二氧化锗 高纯四氯化锗用高纯水（去离子水）水解生成白色氢氧化物水合物，经过滤、烘干后成为白色二氧化锗结晶粉末。

(3) 金属锗 高纯二氧化锗在 650℃下用纯氢还原，获得深灰色的金属锗粉。最后在氢气氛或氮气保护下加热到1100℃使之熔化并定向结晶成 5N(含锗 99.999%)以上、电阻率大于10Ω·cm 的金属锗锭，习惯上称还原锗。

(4) 区熔锗 还原锗的纯度满足不了电子器件的要求，因此必须用区域提纯法将还原锗进一步提纯。锗中大部分杂质的分凝系数远小于 1，利用它们在固、液相中溶解度的不同，杂质被富集在锗锭的尾端。只有分凝系数大于 1 的杂质（如：硼、硅）富集在锭的头端。经多次反复区熔提纯并切头截尾，锭长的大部分电阻率在 23℃时不小于 50Ω·cm，纯度达到 8N 以上。经过区熔提纯的产品叫高纯锗或区熔锗，作为单晶锗的原料。

(5) 单晶锗 高纯多晶锗晶粒取向不同，各向异性，不能作半导体器件和特殊要求的光学元件使用，必须生产出完整性好，电学性质可控的单晶。制备单晶的方法有两种。

a. 直拉法 在直拉单晶炉的石墨坩埚内放入高纯

锗与所需掺杂剂，在氩气保护下将锗料熔化，再使所需晶向的籽晶与熔体相接，同时减小加热功率达到低于熔体约10℃后再将籽晶向上提拉，与籽晶相接的熔锗结晶成单晶并逐渐长大。根据要求决定单晶的尺寸大小。

b. 水平法　在管状炉内的石英舟中放入多晶锗，籽晶与熔锗相接，待温度平衡，熔区向尾端缓慢移动，单晶沿籽晶形成并增大。

2. 锗合金与非晶体

锗可与许多金属组成二元、三元化合物与非晶体。对半导体工业有重要作用的有：Ge-Al [12784-92-8]，55%（重量）Ge，熔点 423℃；Ge-Au [12256-41-6]，12%（重量）Ge，熔点 365℃，是晶体管电极材料，也是牙科用精密铸造合金。对 Ge-Si [11148-22-44] 合金半导体特性做了广泛研究。Ge、Si 不形成共晶，由于在固相互扩散非常小，所以合金中会出现严重的偏析。锗与硒、碲交互反应生成硒化锗与碲化锗。碲化锗在 725℃熔化，它有两个低温变体，晶格常数 $a=0.5967$nm (5.967Å) 和 $a=8.835$nm (88.35Å)，具有类似氯化钠的畸变结构。锗与硒按原子价结合，熔点为 667℃。锗-锆合金中锗作为防腐剂。铁-锗、锗-锰是磁性合金。后者含有 40%～95%锗，都具有磁铁相 Mn_3Ge_2，其电阻率 $\rho=10^{-3}\Omega\cdot$cm。

Ge-As-Se、Ge-Sb-Se、Ge-Sb-Te 等三元化合物，当硒、碲原子百分比大于 50%以上，在快速冷却时均会成非晶态。

3. 锗化合物

锗是具有＋2、＋4 价与－2、－4 价的元素。硫系和卤素都能与 4 价和 2 价锗作用。＋2价化合物不稳定，＋2 价锗酸会自发生成＋4 价锗酸。锗与脂肪族和芳香族的有机基生成多种有机锗化合物。锗能与多种金属结合成合金，许多还形成共晶体。

3.1. 锗的无机化合物

3.1.1. 氧 化 物

(1) 二氧化锗　GeO_2 [1310-53-8] 为白色细结晶粉末。由水解四氯化锗或碱性锗酸盐或灼烧硫化锗制得。有六方晶型 (α-GeO_2)、四方晶型 (β-GeO_2) 和无定形二氧化锗三种晶型。前者是应用最广泛的二氧化锗，在 25℃时密度 4.228g/cm³，熔点 1116℃。在大气气氛下≥250℃时煅烧 α-GeO_2 生成 β-GeO_2。四方晶型（金红石型）二氧化锗密度 6.239g/cm³，熔点 1086℃，不溶于水，也不与盐酸反应，能够缓慢溶于热的苛性钠溶液。其他两种晶型的二氧化锗均可在水和盐酸、氢氟酸和氢氧化钠溶液中溶解。α-GeO_2 在 26℃和 100℃水中的溶解度分别是 4.70g/L 溶液和 10.7g/L 溶液。

(2) 一氧化锗　GeO [20619-16-3]，在 6mol/L 盐酸中用过量的 30%次磷酸还原二氧化锗溶液，然后用稀氨水中和制得。加热时一氧化锗容易挥发，700℃时达到最大。一氧化锗颜色随沉淀条件而异，从黄变到红。在氢卤酸中易溶，在碱性溶液中微溶并形成红色胶体。一氧化锗溶于热盐酸生成三氯锗烷和水。

3.1.2. 硫 化 物

(1) 二硫化锗　GeS_2 [12025-34-2]，在 6mol/L 以上含锗的盐酸溶液中通入硫化氢气体制备。为棱柱体六边形，25℃时密度 2.7～2.94g/cm³，熔点 825℃。难溶于盐酸溶液，但易溶于碱。

(2) 一硫化锗　GeS [1205-32-0]，在＋2 价锗化合物溶液中通入硫化氢制得。暗红色晶体，25℃时密度 3.31g/cm³，一硫化锗易溶于稀盐酸，微溶于硫酸、磷酸和有机酸。常温下一硫化锗与氯作用生成四氯化锗。一硫化锗在 500℃时有很强的挥发性，350℃开始氧化。

3.1.3. 卤 化 物

(1) 四氟化锗　GeF_4 [7783-58-6]，加热六氟锗酸钡制取四氟化锗，产率为 87%。室温下四氟化锗为无色气体，熔点－15℃，挥发性极强，在空气中猛烈发烟有刺鼻的蒜味，被水吸收后生成锗氟酸并放出大量热。四氟化锗在潮湿空气中腐蚀玻璃。加热到 1000℃也不离解。

(2) 四氯化锗　$GeCl_4$ [10038-98-8]，将锗加热到 500～600℃，与氯气作用或加热含氧化锗的富集物或锗酸盐与盐酸反应均能制得四氯化锗，为无色油状液体，分子量 214.4，沸点 83.1℃，凝固点－49.5℃，25℃时密度 1.874g/cm³，在空气中发烟，有强烈的刺激气味，对金属有腐蚀性，遇水分解成二氧化锗。微溶于浓盐酸并随酸浓度增加溶解度下降，浓度约低于 5mol/L 时四氯化锗在盐酸中水解。不溶于浓硫酸，但溶于无水酒精、丙酮、四氯化碳、二硫化碳、苯、氯仿和乙醚等溶剂中。

(3) 四溴化锗　$GeBr_4$ [13450-92-5]，金属锗与溴蒸气或用氢溴酸与金属锗反应制得。四溴化锗为无色流动液体，29℃时密度为 3.31g/cm³，熔点为 26.1℃。溶于乙醇、苯和乙醚。在丙酮中缓慢分解出溴，水解生成二氧化锗。与浓硫酸作用不明显。但和硝酸反应强烈并放出氧化氮。

(4) 二溴化锗　$GeBr_2$ [13450-02-5]，用溴化氢与热的锗粉制取三溴锗烷，然后获得二溴化锗。它是无色晶体，溶于酒精和丙酮。

(5) 四碘化锗　GeI_4 [13450-95-8]，用 75%的氢碘酸与二氧化锗作用或在碘蒸气中加热金属锗制得。四碘化锗为结晶状固体。在空气中稳定，在水中缓慢水解沉淀出二氧化锗。不和硫酸反应，缓慢溶于浓盐酸。加热四碘化锗离解出二碘化锗和碘。四碘化锗的一部分被氢或乙

炔还原。在25%的硫酸中与锌作用析出少量锗烷与一氧化锗。

(6) 二碘化锗 GeI_2，用次磷酸还原四碘化锗制得二碘化锗，为黄色固体。不溶于有机溶剂，微溶于氯仿和四氯化碳。在空气中加热不熔，在210℃很快氧化成二氧化锗和四碘化锗的混合物，在高温下分解为四碘化锗和锗。

(7) 三氯锗烷 $HGeCl_3$，用盐酸与二氯化锗作用生成。为无色液体，密度1.93g/cm³。在400℃开始分解成二氯化锗和氯化氢。

3.1.4. 氢化物

将锗镁合金加入到10%的盐酸溶液中获得氢化锗的混合物。这些混合物由单锗烷、二锗烷、三锗烷组成。混合物在高真空下温度不大于21℃蒸馏后，剩下的无色透明液体是四锗烷和五锗烷。

一氢化锗 $(GeH)_x$ 为褐色非晶固体。在一般无机与有机酸中不溶，70℃燃烧，易爆并生成锗与氢。

单锗烷 GeH_4 [7782-65-2] 室温下为气体。在278～300℃分解。用四氯化锗与氢化铝锂反应制得。

二锗烷 Ge_2H_6 在215℃分解，三锗烷 Ge_3H_8 大于295℃分解，四锗烷 Ge_4H_{10} 是无色液体，微溶于苯。大于100℃时可分解成单锗烷和氢化物。五锗烷 (Ge_5H_{12}) 是无色油状液体，在100～300℃发生歧化反应生成单锗烷和聚锗烷。大于350℃则分解成锗和氢。

3.2. 锗的有机化合物

锗的有机化合物在许多方面类似于硅，可分类为：脂肪族锗化物、芳香族锗化物及锗衍生物等。

3.2.1. 脂肪族锗化物

(1) 四烃基化合物 R_4Ge 型 (R为烃基，下同)

a. 四甲基锗 $Ge(CH_3)_4$[865-52-1]，一般用格利雅试剂与四氯化锗反应制得。密度 $d_0=1.003g/cm^3$，折射率 $n_D=1.3868$。

b. 四乙基锗 $Ge(C_2H_5)_4$ [597-63-7]，密度 (24.5℃) $d=0.991g/cm^3$，折射率 $n_D^{17.5}=1.443$，沸点163.5℃，熔点90℃，在空气中燃烧；能水解成挥发性液体。

(2) 卤代锗氢化物 R_nGeX_{4-n} 型 (X为卤素Cl、Br、I，下同)

a. 三甲基锗溴化物 $Ge(CH_3)_3Br$ [1066-73-1]，可用 $Ge(CH_3)_4$ 与溴化氢在氯化铝存在下反应制得。沸点113.7℃，熔点25℃，密度 (10℃) $d=1.744g/cm^3$，折射率 $n_D^{10}=1.4705$。

b. 乙基锗三碘化物 $Ge(C_2H_5)I_3$，用碘化锗和乙基碘化物在110℃无空气下反应3天制得，为柠檬黄色液体，沸点281℃，熔点－2℃，溶于有机溶剂。与新鲜氧化银反应生成乙基锗氧化物 $(C_2H_5GeO)_2O$。

(3) 烃基锗氧化物 三乙基锗氧化物 $[(C_2H_5)_3Ge]_2O$，用稀碱水解三乙基锗溴化物制得。沸点235.9℃。

(4) 锗胺化物

a. GeNH 用碘化物与液氨反应制得，在水与稀碱中分解成氨和氢氧化锗 $Ge(OH)_2$。

b. $Ge(NH)_2$ 用四氯化锗与液氨反应生成，是白色无定形粉末。

3.2.2. 芳香族锗化物

(1) 三苯基锗氧化物 $[(C_6H_5)_3Ge]_2O$，用三苯锗卤化物 Ph_3GeX ($Ph=C_6H_5$，X=F、Cl、Br、I，下同) 水解而成，为无色棱柱体，熔点182～183℃。

(2) 四苯基锗 $(C_6H_5)_4Ge$ [1048-05-1]，用四氯化锗或碘化锗和过剩的苯基溴化镁反应制成。白色结晶固体，熔点为235.7℃。在水、热碱或冷浓硫酸中不溶，少量溶于酒精、乙醚和汽油，易溶于热的苯、甲醇和氯仿。

(3) 三苯锗烷 $(C_6H_5)_3GeH$，用三苯锗化钠与水或溴化氢反应生成。有两个晶态存在，熔点分别为47℃和27℃。

(4) 三苯锗卤化物 Ph_3GeX 易水解为 $[(C_6H_5)_3Ge]_2O$，为无色棱柱体。Ph_3GeF 的熔点为76.6℃，Ph_3GeCl 的熔点为117～118℃，Ph_3GeBr 的熔点为138.7℃，Ph_3GeI 的熔点为175℃。

(5) 三苯锗醇 $(C_6H_5)_3GeOH$，是用水处理含三苯锗醇钠溶液并蒸发得到无色的含苯晶体。熔点134.2℃。缓慢加热转变成氧化物。

(6) 二苯锗化物 $(C_6H_5)_2GeBr_2$，用 $Ge(C_6H_5)_4$ 和四氯化锗溶液中的溴加热反应而成。

(7) 单苯锗化物 $C_6H_5GeX_3$

a. $C_6H_5GeCl_3$ 在压力下加热四氯化锗与 $(C_6H_5)_4Ge$ 反应获得，为无色液体，沸点105～106℃。

b. $C_6H_5GeBr_3$ 液体，沸点120～122℃。

c. $C_6H_5GeI_3$ 固体，熔点55～56℃。

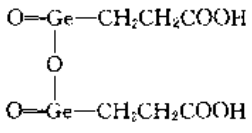
3.2.3. 锗衍生物

(1) 锗的芳基-烷基衍生物 从乙基、异丙基、苯基溴化锗制得。

(2) β-二甲酮锗衍生物 用四氯化锗与无水的乙酰基丙酮溶液反应制成，锗双乙酰基丙酮为无色棱柱体，熔点为240℃，易溶于有机溶剂。用四氯化锗与乙酰基丙酮反应可生成锗三乙酰基丙酮，为无色棱柱体，熔点147～148℃。

对锗的有机化合物中最有兴趣的是关于它的生化行为。锗的衍生物对哺乳动物的毒性比锡和铅

化合物低，其中主要是羧基乙基锗倍半氧化物[$(GeCH_2CH_2COOH)_2O_3$]，用四氯化锗或二氧化锗在盐酸中用亚磷酸钠（$NaH_2PO_2 \cdot H_2O$）还原制成三氯氢锗，再用丙烯酸合成三氯代锗丙酸（$Cl_3GeCH_2CH_2COOH$），此产物在丙酮中加水分解成羟基乙基锗倍半氧化物（1）。



(1)

4. 规格与分析方法

锗产品有锗富集物、高纯四氯化锗、高纯二氧化锗、还原锗锭、区熔锗锭、单晶锗。单晶锗中按用途分，又有用于电子器件、红外光学、核辐射探测器等单晶。用途不同其质量参数差异甚大。

4.1. 规　格

（1）锗富集物　按含锗量分为9个品级，特1、特2、第1～第7级。特1、特2级含锗分别不小于67%、65%。第7级含锗最低，但不小于5%。杂质砷的含量，特1、特2级均不大于0.8%，1～4级不大于1.0%，5～7级不大于1.5%。硫含量（不包括硫酸根中的硫），特1、特2级分别不大于0.5%、1.0%，1～3级和4～5级分别不大于2.0%、3.0%，6～7级不大于4.0%。粒径不大于0.25mm。

（2）高纯四氯化锗　质量要求最高的是用于光导纤维掺杂的四氯化锗。其中金属杂质Cu、Fe、Co、Ni、Cr、Mn、V等7个元素的总含量≤5×10^{-7}%。此外还要求含氢杂质总量要少，理论上当为零，生产中难以达到。中国实际水平约20×10^{-4}%。

（3）高纯二氧化锗　分为半导体和催化剂用两种。前者（GeO_2-06）的GeO_2含量不小于99.9999%。分析As、Si、Fe、Co、Cu、Mn、In、Zn、Mg、Ca、Pb、Al等12个杂质元素总含量为0.0001%，820℃1h灼减量不大于0.6%，松装密度为1.3～2.0g/cm³，含氧量不大于0.05%，95%的粒度不大于74μm（200目）。还原成锗锭，锭长80%的电阻率不小于15Ω·cm。

催化剂用（GeO_2-05）的GeO_2含量不小于5N（99.999%）。分析As、Fe、Cu、Ni、Co、Ca、Pb、Al等7个杂质元素总含量为小于0.001%，粒度≤50μm。

（4）还原锗锭　23±0.5℃电阻率不小于10、20、30Ω·cm，对30Ω·cm者区熔提纯6次。电阻率大于47Ω·cm的部分为锭长的80%以上。

（5）区熔锗锭　23±0.5℃电阻率不小于47Ω·cm，通过单晶检测载流子浓度和载流子迁移率分别为≤1.5×10^{13}cm⁻³和≥3.7×10^{4}cm²/（V·s）。

（6）单晶锗

a. 半导体器件用单晶锗n型一般掺Sb，p型一般掺Ga，掺杂浓度视器件需要而定，即电阻率可在10^{-1}～45Ω·cm范围内根据需要确定。位错密度≤3000cm⁻²。电阻率范围小，位错密度均匀分布，器件参数一致性好。

b. 红外光学用单晶锗和多晶锗为n型，电阻率5～45Ω·cm，几何形状及尺寸根据需要确定。

4.2. 分析检测方法

4.2.1. 锗含量的分析

（1）重量法和容量法　一般重量法用丹宁或硫化氢作沉淀剂，但还难以达到定量分离。容量法是在H_3PO_4及HCl中用NaH_2PO_2还原锗（Ⅳ）为锗（Ⅰ），以淀粉溶液为指示剂，用碘酸钾标准液滴定，当溶液呈蓝色时，锗含量按下式计算：

$$Ge,\% = \frac{T \cdot V}{G} \times 100$$

式中　T——碘酸钾溶液对锗的滴定度，g/mL；

V——滴定时消耗溶液的体积，mL；

G——样品量，g。

（2）光谱法与比色法　不论是锗矿物，烟尘还是锗富集物都可采用光谱法与比色法。

光谱法是将样品研磨成粉末，加入两份碳酸锂和一份石墨混合后，在电弧中完全燃烧观察谱线。此法用于矿物和烟尘中的锗含量分析，适用范围为含锗0.002%～6.1%，精确度10%。

比色法用苯芴酮比色法选择性好，灵敏度高。首先分解含锗样品使锗转化成可溶性，并进行分离以排除可能的干扰，一般将锗氯化成四氯化锗并蒸馏出来，用盐酸溶液吸收，而后放入比色管，添加苯芴酮，溶液颜色显示从浅黄到深红，同含已知浓度的比色管比色测定。砷在苯芴酮法中无干扰，灵敏度为1×10^{-4}%。

4.2.2. 二氧化锗中的杂质分析

（1）铜、铁、镍、钙、镁、铝、铅、锌等采用化学光谱法　即先用化学方法把锗中这些杂质分离、浓缩后再进行光谱分析。将二氧化锗溶于浓盐酸，然后缓慢蒸干，四氯化锗全部挥发，剩下残渣收集起来进行光谱分析，灵敏度可达10^{-6}%。

（2）二氧化锗中砷的分析　二氧化锗样品用盐酸和硝酸混合液溶解，蒸干分离四氯化锗，蒸干的残渣再用上述混合液溶解，再加入次溴酸钠进一步将低价砷氧化成高价砷。然后加入钼酸铵$(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$使之生成钼黄杂多酸，用正丁醇乙酸乙酯萃取钼黄杂多酸。萃取

相用盐酸和硝酸混合液洗涤。最后向有机相中加入硫酸肼与二氯化锡还原，并进行砷钼蓝（砷钼杂多酸）比色。

(3) 二氧化锗中硅的分析 二氧化锗试样用盐酸溶解蒸干分离除去四氯化锗。剩下残渣用碳酸钠熔融分解二氧化硅。熔融物用草酸与硫酸酸化，加入钼酸铵与硅反应生成钼黄杂多酸，最后用硫酸铁铵还原成砷钼蓝比色。

4.2.3. 锗的物理检测

呈金属状态的锗产品检测有还原锗、区熔锗、单晶锗和铸造多晶锗（区熔锗掺入所需杂质用模铸法制得），一般用快速简便的物理检测方法进行质量鉴定。

(1) 导电类型判定 有热探针法与整流法和霍尔效应法三种，热探针法最简单可行。

热探针法原理是用温差电效应，根据电位符号变化来判断样品导电类型。当与样品接触的两根探针间存在温差时，就会从高温向低温产生载流子扩散，两探针间出现温差电势，闭合回路就有电流通过。p型半导体在热端空穴运动速度大，形成了从热端向冷端的空穴流，而带负电。冷端由于空穴积累而呈正电。对n型半导体电流方向则相反。见图2。

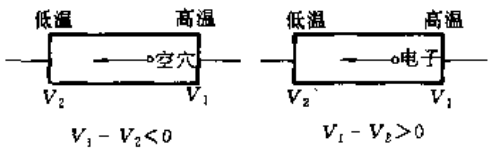


图2 冷热探针判断导电型号

判断锗晶体导电型号的方法有多种。霍尔效应测量方法是判定导电类型的基本方法。霍尔电压的符号直接指示导电类型，其为“+”代表p型，“−”代表n型。其他方法失效时，应以霍尔效应作仲裁方法。

(2) 电阻率检测 有直流两探针与直流四探针法。

a. 直流两探针法 要求被测锗晶体被测部分的横截面积可以度量，并且截面最大尺寸和探针间距皆小于被测晶体长度的三分之一。被测锗晶体两端通直流电流，沿电流方向测出两根探针接触点间的电压降，两点间的电阻率可根据电流、电压以及相应两点间的横截面积由下式求出：

$$\rho=\frac{V\cdot A}{I\cdot L}$$

式中 I——通过锗晶体的电流；

A——锗晶体的横截面积；

L——探针间距；

V——测出的电压。

b. 直流四探针法 可测任何形状的块状锗晶体。成直线排列的4根探针垂直位于半无限大的被测锗晶体平坦的表面上。恒定的直流通过两根探针，在两内探针间测电势差（图3）。

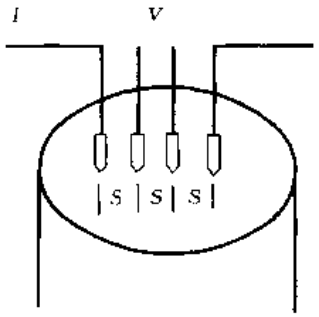


图3 四探针法测电阻率

四探针附近被测锗晶体的电阻率用下式计算：

$$\rho=\frac{V}{I}2\pi S$$

式中 V——电流通过时两内探针间的电压降；

I——外探针间通过的电流；

S——探针系数。

$$S=\left(\frac{1}{L_1}+\frac{1}{L_3}-\frac{1}{L_1+L_2}-\frac{1}{L_2+L_3}\right)^{-1}$$

式中 L_1——探针1、2间的距离，cm；

L_2——探针2、3间的距离，cm；

L_3——探针3、4间的距离，cm。

(3) 少数载流子寿命 是电子器件用单晶锗的重要质量参数之一。其定义为在均匀半导体中，少数载流子从产生到复合之间的平均时间间隔。检测方法有多种，其中应用较多的是直流光电导衰退法。被测单晶锗两端以一恒定电流通过并用脉冲光照射，产生非平衡少数载流子，使电导率发生变化。从而被测试样的电压发生变化并正比于非平衡少数载流子浓度。当停止光照后，被测试样的电导率及电压随之按指数衰减规律变化：

$$\Delta\sigma=\Delta\sigma_0 e^{-t/\tau}$$

式中 $\Delta\sigma_0$——光照停止瞬间的电导率增量；

τ——少数载流子寿命。

从上式看出当 $t=\tau$ 时 $\Delta\sigma=\Delta\sigma_0/e$，因此用示波器测出电导增量衰减到起始的1/e时间就是寿命 τ。

5. 经济状况

5.1. 产 量

世界历年锗产量见表7。

70年代世界年平均产锗80.425～84.709t，80年代

表 7　世界历年铪产量、t/a

年　份	铪产量	年　份	铪产量
1946	0.10	1979	90～109
1948	0.50 (0.05[①])	1980	94.1～116
1950	0.90	1981	125
1951	2.5～3.0[②]	1982	>124
1955	7.5～10.0[③]	1983	>118
1956	20.0[④]	1984	90～140
1958	(～100)	1985	>80
1968	54.5～100	1986	114.2
1969	82.63	1987	>110
1970	84.44	1988	>104
1971	68.10	1989	>102
1972	72.64	1990	>105
1973	74.91	1991	>100
1974	76.26～100	1992	65
1975	70	1993	50
1976	79	1994	50
1977	90	1995	50
1978	99	1996	50

① 本文作者补充。

年均产铪 106.13～113.32t，1981 年产 125t。有资料报道 1986 年产量达 144t。为历年之最。1992 年产量开始下降，1993～1995 年一直维持在 50t。

5.2.　需　求

70 年代供求基本平衡。1980 年世界铪的生产能力为 245t，80 年代铪供大于求，1990 年世界铪的生产能力为 265t，当年铪产量只有 105t。由于供大于求，西欧生产厂停止了铪原料的提取，其他一些厂矿也暂停铪生产；俄罗斯与乌克兰铪的供给大幅度减少；另一方面欧洲和美国光纤掺杂剂用四氯化铪的需求量 1992 年约增加 20%～40%，铪的需求量又大于供给。1993～1996 年铪生产能力约 70t，铪产量却维持在 50t 左右，但是 1996 年需求就达 80t。1997 年后产需矛盾将有所缓解，预计 2000 年对铪的需求量约 90～100t，铪市场进入相对稳定阶段。

5.3.　价　格

70 年代铪价格为 280～398 美元/kg，进入 80 年代逐步上升，1980 年为 653 美元/kg，1982 年猛升到 1060 美元/kg，主要是军备竞赛，铪在红外光学领域应用增加所致。1991 年前苏联解体，冷战结束。美国停止收购铪；俄罗斯、乌克兰大量抛售库存铪，造成供大于求，使铪价格从 1989 年的 600～650 美元/kg 降到 1992 年的 340～350 美元/kg。由于发达国家信息高速公路计划以及日本聚酯纤维树脂需求不断增长，在 1995 年初又重现求大于供局面，铪价格又开始上升，2N 的粗二氧化铪从 1994 年的 350 美元/kg 猛增到 1995 年 6 月初的 800～950 美元/kg，年末达到 1450 美元/kg，6N 的纯铪为 2050 美元/kg。进入 1997 年一些生产厂开始恢复铪生产，新资源启用，再生资源开发。1997 年 2 月铪价格又开始下降，每千克二氧化铪的价格从 1996 年底 1450/kg 美元降到 1250 美元/kg，同年 4 月 6N 纯铪降至 1250～1350 美元/kg，5N 二氧化铪 700～800 美元/kg。预计 1997 年后，铪产量增加，市场出现平稳，价格有所下降。

6.　用　途

6.1.　光导纤维

在光导纤维生产中铪是以四氯化铪形态作掺杂剂与氧反应形成氧化铪进入到二氧化硅光纤芯中。发达国家实施信息高速公路计划，使光纤用铪从第三位跃升到 1992 年的第一位。1996 年计划需用 38t，占用铪总量的 44%。

6.2.　催 化 剂

铪用作催化剂是以二氧化铪形态使用的，要求水溶性高，1996 年世界催化剂用铪约 22t，占世界用铪总量的 26.3%，催化剂用二氧化铪比三氧化二锑好，制成 PET（聚对苯二甲酸乙二醇酯）瓶无色透明、无毒、气密性好，大量用作食品、饮料、调味品、化妆品、洗涤用品以及各种药品的容器。

6.3.　红外光学材料

铪作为最通用的红外光学材料主要用作红外热成像光学系统的窗口、透镜、棱镜，是红外制导、搜索、跟踪、瞄准与探测系统不可缺少的元件，已用在步枪、坦克、装甲车、军舰、潜艇、飞机、卫星上。70～80 年代全世界在红外光学方面的消费量每年达 30～50t，占铪消耗总量的 60%。但进入 90 年代，冷战结束，消费明显下降，1992 年仅用 15t，占总用量 15%，从铪市场的第一位降到第三位。

美国 80 年代红外用铪年均 19.0～21.0t，占全部用铪量的 50.0%以上，美国 80 年代铪的军用与民用对比见表 8。

铪光学玻璃有氧化物与硫系两种，也用做红外光学元件。

含二氧化铪的硅酸盐玻璃多用于广角照相和显微镜，铪酸盐玻璃陶瓷在 3～6μm 红外波段透过率高，耐热冲击和雨水腐蚀性能好，用作导弹的导流罩。此外 GeO_2-PbO-TiO_2 和 GeO_2-Til-P_2O_5 玻璃在 2.5～7μm 红外波段透过率达 74%以上，热学性能也好，适用于空间飞行器超灵敏红外探测器的保护窗口。

表8 80年代美国锗的军用与民用市场对比

年份	Ge消费，t				军事消费所占比例%
	总计	军事		民用	
		红外	非红外		
1989	36	21.5	1.5	13.0	64
1988	40	24.7	1.5	13.8	65
1987	40	23.9	1.6	14.5	64
1986	38	20.9	1.7	15.4	59
1985	38	20.9	1.7	15.4	59
1984	35	19.3	1.6	14.1	60
1983	38	16.1	1.9	17.0	51
1982	42	16.6	2.5	22.9	45
1981	38	14.0	2.4	21.6	43
1980	32	11.8	2.0	18.1	43

锗硫系玻璃有二元、三元和四元，截止波长在15μm以上。其中最主要的有Ge-As-Se和Ge-Sb-Se，在1～16μm红外波段透过率达69%与67%，软化点分别为450℃和320℃。Ge-As-Se玻璃美国年产量1.8～2t/a，最大重量9kg/块。

6.4. 半导体

锗在电子工业中是应用最早的半导体材料，60年代后期开始，其半导体工业上的大多数应用为硅取代。尽管如此，由于锗比硅具有高的迁移率，高频和大功率锗器件是不可缺少的，此外在太阳能电池和射线探测器方面有重要应用。

(1) 航天用GaAs/Ge和非晶α-SiGe：H太阳能电池 由于GaAs与Ge的晶格常数十分接近，晶格匹配较好(晶格常数之差与晶格常数之比$\Delta a/a<5\times10^{-3}$)是替代GaAs衬底的理想材料。因此用锗作衬底不仅降低了成本，而且重量轻，强度高，用于空间高效率GaAs太阳能电池，1989年已开始批量生产。90年代又有增长。如摩托罗拉公司的铱系统已有77颗卫星使用GaAs/Ge太阳能电池。

非晶α-SiGe：H是一种光能级1.4～1.7eV的非晶Si-Ge合金薄膜太阳能电池，由于转换效率高达9.6%和可规模生产，价格便宜，可望今后有较大的发展。

(2) GaAsP/Ge发光管 可用Ge作衬底，显著降低制造成本，70年代已批量生产，年消耗锗数吨。GaAsP/Ge发光管广泛用于计算机和手表的显示。

(3) 高纯锗探测器用高纯单晶锗做探头 高纯单晶锗被称为世界上最纯的物质，其净杂质浓度不大于$5\times10^{-10}cm^{-3}$。除用于核物理和放射化学等基础科学和核工业生产外，在活化分析和X射线荧光分析及找矿和石油测井、核医学、空间物理和射线天文学，环境监测等领域广泛应用。80年代美国、比利时已有产品出售，世界总消费量约1t。

(4) 锗酸铋闪烁体辐射探测器用单晶 其单晶为GeO_2与BrO_3共熔生成的复合氧化物$Bi_4Ge_3O_{12}$单晶。由于元素的原子序数大、密度高、吸收率高、余辉小、机械强度大、耐腐蚀、不潮解，优于NaI(Tl)闪烁体，广泛用于高能物理、核物理、核医疗领域、X射线断层透视扫描(CT)、正电子层析摄影术等方面。年消耗1～2t。

6.5. 其他

(1) 荧光粉 有锗酸镁和氟锗酸镁两种，在荧光灯中可改善发光质量并可取代有毒的砷基荧光粉。世界荧光粉总消耗量约6t。

(2) 药用方面 主要有羧基乙基锗倍半氧化物(Ge 132)对改善人体免疫功能、治疗乙型肝炎有一定效果。对治疗C型肝炎的临床效果资料正在审查中，通过审查锗需求量有望增加。日本年药用锗约3t以上。

(3) 锗硫系化合物 如Ge-Sb-Te，Ge-Se-Te是目前所发展的可擦洗记录媒体之一，它是将上述化合物真空沉积在铝箔或者玻璃薄片衬底上，上面再镀一层薄膜硅而成，声像的记录再现是利用激光引发硫系玻璃(非晶⟺晶体)相互可逆相变完成的，上述两种已进入使用阶段。1993年光盘用量达5t，1996年估计为3t。

基本参考文献

1. 周令治等，《稀散金属手册》，第一版，中南工业大学出版社，长沙，1993年。
2. 吴绪礼，《锗及其冶金》，第一版，冶金工业出版社，北京，1988年。
3. 张桂秋，《半导体化学》，上海科学技术出版社，上海，1984年。
4. U. S. mine bureau, "Mineral Fact and Problem", 1990.
5. Savage, J. A., "Infrared Optical Materil and Their Crilire-flection Coatings", Adam Hilger Ltd., England, 1985.
6. Thorpe, "Thorpe's Dictionary of Appl. Chemistry", 4th ed. vol. 5, Great British, William Clowes & Sons, Limited, 1941.

zhetang

蔗 糖 Sucrose; Cane Sugar; Saccharose

张力田 华南理工大学（2.，6.）
郭祀远 华南理工大学（1.，3.，5.，统稿）
陈屏刚 华南理工大学（4.）

1. 概述 …… 519
1.1. 可再生的营养要素 …… 519
1.2. 悠久的发展历史 …… 520
1.3. 重要的经济地位 …… 520
2. 蔗糖的性质 …… 521
2.1. 物理性质 …… 521
2.1.1. 结晶 …… 521
2.1.2. 溶液 …… 521
2.1.3. 甜味 …… 522
2.2. 化学性质 …… 523
2.2.1. 分子结构与构象 …… 523
2.2.2. 化学反应 …… 523
3. 蔗糖生产 …… 525
3.1. 制糖原料 …… 525
3.1.1. 甘蔗 …… 525
3.1.2. 甜菜 …… 526
3.1.3. 其他糖料作物 …… 526
3.2. 制糖方法 …… 526
3.2.1. 中国古代制糖术 …… 526
3.2.2. 现代蔗糖生产工艺 …… 527
4. 蔗糖分析 …… 533
4.1. 产品糖质量标准 …… 533
4.2. 术语定义 …… 535
4.3. 测定方法 …… 535
4.3.1. 蔗糖分的测定 …… 535
4.3.2. 还原糖分的测定 …… 536
4.3.3. 非糖分的测定 …… 536
5. 蔗糖的主要衍生物 …… 538
5.1. 蔗糖酯 …… 538
5.2. 氯化物 …… 538
5.3. 帕拉金糖 …… 539
6. 糖业经济 …… 539
6.1. 蔗糖的生产与消费 …… 539
6.2. 糖业的经济结构和国际市场 …… 540
7. 用途 …… 540
7.1. 蔗糖产品的品种 …… 540
7.2. 蔗糖的非食用用途 …… 541
基本参考文献 …… 542

1. 概 述

1.1. 可再生的营养要素

（1）蔗糖的名字 人们日常食用的白砂糖、绵糖、冰糖、方糖、红糖粉和片糖等，虽然形态不同，但其主要化学成分都是蔗糖。蔗糖因其最先由甘蔗汁液提取而得名，蔗糖是糖类（碳水化合物）大家族中最为人熟悉的最主要的成员，以致人们通常所说的糖就是指蔗糖，对于糖类的其他糖则须加上定语，如葡萄糖、果糖、麦芽糖等等。蔗糖的外文源于梵文“Sharkara”，意为颗粒状制品，世界各国糖字的发音或字形都与此类似，如英文 sugar、sucrose 和 saccharose，法文 sucre 及 sukere，德文 zucker，俄文 сахар，匈牙利文 cukor，西班牙文 azucker，古巴文 azucar，阿拉伯文 suchar 等。中国古代称糖为“石蜜”，继而又谓之“饧”“饴”，后才用“糖”字。日本的制糖术是由中国传去的，也用汉字的“糖”字。

（2）蔗糖的生理作用 蔗糖作为直接消费的食品，和淀粉质食品同属于碳水化合物类，与蛋白质、脂肪、矿物质、维生素等构成人体营养的要素，是人民日常生活不可缺少的物质。

糖在人体中的主要生理作用是为生命活动提供能量。人体的中枢神经系统、红细胞和其他组织都需要能量来维持。日常膳食中的糖能为人体肌肉活动和维持体温

及脑组织功能提供所需的能量。蔗糖像其他膳食中的碳水化合物一样是可发酵物质，残留在口腔中的蔗糖如没及时清除，便会为龋牙的形成创造条件。除此之外，人们正常消费的蔗糖对人体健康没有其他不良影响，这已为各国科学家的毒理、病理和临床试验所证实。

糖不但为人体提供热能，而且给人以甜蜜的味觉，使人类的饮食更加丰富多采，同时也被视为是感情和生活美好的象征。糖与人民日常生活息息相关。

(3) 蔗糖在自然界的循环　蔗糖是自然界存在的天然植物成分，至今尚未有人工合成的蔗糖产物。糖料植物，如甘蔗、甜菜等，在其叶绿素的催化下，通过光合作用，其根系和绿叶吸收土壤中的水分和大气中的二氧化碳，合成包括蔗糖在内的各种碳水化合物。蔗糖实际上是太阳能转化为化学能的一种储备形式，它一般被贮存在植物细胞的汁液中，甘蔗糖厂和甜菜糖厂就是将这些含糖的汁液提取出来，经过提纯、分离等加工过程将其制成市售的纯净洁白的结晶蔗糖产品，通过市场而到达消费者手中。蔗糖被食用后，在人体内被消化吸收。它在肠腔内被蔗糖酶水解成葡萄糖和果糖，并以不同的途径在体内进行新陈代谢，其代谢的主要机制和产物是最后被氧化成二氧化碳、水，并释放出热能。人体借此获取维持生命活动的能量，并排出二氧化碳和水分，这些排泄物在自然界又为糖料植物提供光合作用合成蔗糖的原料。这样周而复始，形成蔗糖在自然界的循环。蔗糖被不断食用消费的同时又通过糖料植物的种植而不断再生。因而蔗糖是一种取之不尽、用之不竭的可再生资源。

1.2. 悠久的发展历史

(1) 糖料植物的传播　不少植物的汁液中都含有蔗糖分，但不是所有含糖分的植物都可用作制糖的原料，只有含蔗糖分较高的植物才有被利用的经济价值。目前工业上用于生产蔗糖的制糖原料只有甘蔗和甜菜。

据估计，早在公元前1000多年，新几内亚就种植甘蔗，并随着移民传播到南太平洋各地。婆罗洲、爪哇、印度支那和印度等地都属较早有甘蔗生长的地区。中国则早在周朝末期（公元前3世纪）就已有“取饮柘（蔗）浆”的文字记载。至公元4世纪，甘蔗传入波斯、阿拉伯和埃及。到7～10世纪，阿拉伯人又将甘蔗传播到地中海地区。同时向东传到斐济群岛、汤加、萨摩亚群岛和夏威夷等地。12世纪甘蔗才传入欧洲大陆。美洲的甘蔗则是哥伦布第二次远航时带去繁殖的。到16世纪甘蔗已传遍西半球，约至18世纪中叶甘蔗才传遍世界能生长甘蔗地区的各个角落。

甜菜的种植和制糖比甘蔗要晚得多。虽然在古代地中海地区就有甜菜生长，但直至16世纪才有关于甜菜甜味特性的记载。而到18世纪中期才第一次在德国的实验室中从甜菜提炼出蔗糖结晶。

(2) 中国糖业的历程　中国是甘蔗制糖业发展最早的国家之一。古籍《楚辞》、《汉书》、《七辨》、《名医别录》、《本草纲目》、《齐民要术》、《异物志》、《糖霜谱》、《天工开物》等都先后记载和论述了中国古代甘蔗种植和制糖技术及蔗糖的用途。唐朝期间（7世纪），南方糖坊林立。南宋时（12世纪），蔗糖已成为中国的主要出口商品。19世纪后期，中国就与古巴、印度、爪哇、菲律宾并称为世界五大产糖国，并有大量食糖出口。中国第一批机制糖厂始建于20世纪初。1908年福建华侨设立制糖公司，建同安制糖厂；1909年俄商在吉林阿什河（今黑龙江阿城）设甜菜糖厂；1912年日商在辽宁设立南满制糖株式会社；1920年山东济南建起溥益糖厂。至30年代，广东和广西建了顺德、东莞、市头、新造、揭阳、惠阳和贵县等较大的新式糖厂。但抗日战争期间，大部分糖厂被毁，战后的恢复也很慢。至1949年全国的产糖量仅约200kt，糖产量退居世界第26位。1949年以后，中国的糖业才逐步得到发展，至1991/1992生产期，蔗糖产量达7.91Mt（未计台湾省产量），仅次于印度和巴西，跃居世界第3位，创产糖历史最高水平。

(3) 世界糖业的发展　早期从甘蔗制食用商品蔗糖都是靠手工作坊。中国在唐朝（公元7世纪）就出现大量的糖坊。而在欧洲，至14世纪中叶才形成以威尼斯为中心的蔗糖生产和贸易体系。国际上制糖工业早期的发展在很大程度上依赖于奴隶制提供廉价的劳动力。直到18世纪，随着蒸汽机的工业应用，以蒸汽驱动压榨机和蒸汽加热代替蔗汁明火蒸发等新技术很快在糖厂中推广应用。到了19世纪，真空煮糖罐、离心机和多效蒸发器等的发明使制糖技术得到很大的进步，这不但大大提高了劳动生产率，而且使制糖有可能成为一种大工业生产的行业。此外，在19世纪中期，糖的基本分析方法和检测仪器等不断出现，也对制糖工业的发展有很大的促进作用。目前世界制糖工业已是高度机械化和自动化，是生产效率较高的大规模产业之一。现全世界总产糖量已约达120Mt，产销基本平衡而略有剩余。为了消化剩余的蔗糖，同时进一步提高糖业的效益，世界各国已竞相发展以蔗糖为原料的蔗糖化学工业，使蔗糖由作为生活资料部分转变为生产资料。通过蔗糖的深加工，可使廉价的蔗糖变成高附加值的医药、营养品和精细化工产品，因而拓宽了糖业的范围，并提供广阔的开发领域，展示了美好的发展前景。

1.3. 重要的经济地位

(1) 促进市场经济的繁荣　蔗糖既是人民生活的直接消费品，又是数千种食品、药品和精细化工的基础原材料，它关系到国计民生，直接造福人类。目前国际上仍然把食糖的消费水平作为反映一个国家生活水平特别是食品工业发展水平的一个重要标志。糖果、面包、糕点、饮

料等食品都离不开蔗糖。蔗糖给人们生活带来甜蜜的享受，在提高人民生活、丰富食品工业产品的花色品种等方面扮演着重要的角色，对繁荣市场、稳定经济都起着积极的作用。

（2）加速国民经济的发展　原始的制糖工业可看作是一种农产品加工的食品工业，它是联系工农、城乡的纽带。制糖工业的发展有赖于糖料作物的种植，发展糖料生产则有利于山坡地、荒地等土地资源的开发利用，因此发展制糖工业将有助于发展农村经济，缩小城乡差别，开发边远山区。糖业也是劳动生产率较高的产业。糖业的发展不但加速一个国家建设资金的积累，还将带动地方经济的交通、能源、机械、化工等行业的发展，促进发展中地区的经济起飞，也有利于建立起农-工-牧生产体系和形成"糖料多-糖多-畜多-肥多至糖料更多"的良性自然生态循环。在某些国家，如古巴，制糖工业甚至成为其国家主要经济支柱的产业；在菲律宾，糖是国家出口创汇的主要产品。

2.　蔗糖的性质

蔗糖分子式 $C_{12}H_{22}O_{11}$，分子量 342.30。

2.1.　物理性质

2.1.1.　结　晶

蔗糖易由过饱和水溶液结晶出来，生成无色、透明的无水晶体，在适当的条件下能长得很大。制糖工业便是利用这种性质由精制的蔗糖溶液生产晶体蔗糖。

（1）晶体形态　表示晶体的形状通常用 a、b 和 c 3条想像的参考晶轴。a 是前后方向的轴，b 是左右方向的轴，c 是上下方向的轴。这3条晶轴相交于一点，其相互的角度关系因晶系的不同而不相同。蔗糖晶体的 a 和 b、b 和 c 互相垂直（90°），a 和 c 倾斜，其夹角 $\beta=103°31'$。蔗糖结晶单元3条轴长度比为 $a:b:c=1.2595:1:0.8782$。由结晶轴的相交角度关系和交割长度可确定结晶的形状。晶体常有对称面、对称中心或对称轴。蔗糖晶体没有对称面或对称中心，只有一条两重对称轴。蔗糖结晶是单斜晶系楔形晶族的一种晶体。图1所示为"完美"的蔗糖晶形。

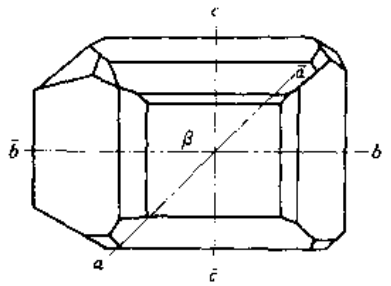


图1　蔗糖晶体的"完美"晶形

晶体中各个晶面间的角度关系是固定的，但各个晶面的大小却并不相同。这是因为晶形生长速度不相同的缘故，并且生长快的晶面容易消失，常常不能被观察到。理论上完整的蔗糖晶体有30个晶面，但一般常见蔗糖晶体只有12个晶面，有的晶体只见8个晶面，其他晶面消失了，破裂的晶面生长速度快，很快能按固有的晶格修补成完整的晶面。工业生产一般是利用磨碎的蔗糖晶体（习称为糖粉）加入到浓糖浆中，让其生长成一定大小的晶体产品。

（2）理化特性　蔗糖晶体内部是纯净的蔗糖，糖液中原来所含的杂质主要存留在母液中，少量附在晶体面上。用离心机分蜜，再用水洗涤晶体表面，可得到纯度很高的蔗糖晶体。但如果结晶过程不当，也有可能将极少量的杂质包裹在晶体内部。甘蔗汁经澄清浓缩得糖液纯度一般在80%以上，经结晶和分蜜所得晶体纯度可达99%以上，结晶是一个很有效的提高纯度的工序。由甘蔗汁制造的原糖是精糖工厂的原料，再经精炼、结晶，所得晶体纯度能接近化学纯的程度，纯度达99.9%以上，其余为很少量的灰分和水分。蔗糖是纯度最高的有机工业产品之一。

蔗糖晶体的密度（25℃）为 1.5915g/cm³，熔点188℃。文献报道的熔点为160～200℃，这是因为微量杂质的存在产生的影响。蔗糖的摩尔热容为 415.98J/(mol·K)［99.42cal/(mol·K)］。

蔗糖易于结晶制成高纯度的产品，这是一个大优点，但在若干情况下不需要此现象的发生。例如，制造硬糖果，熬煮到很低水分含量，冷却，蔗糖便会结晶出来，不能获得坚硬、透明的硬糖果，若掺用约1/3的淀粉糖浆便可防止结晶。蔗糖在冷冻食品的低温条件下易生成含水晶体 $C_{12}H_{22}O_{11}\cdot 2.5H_2O$ 和 $C_{12}H_{22}O_{11}\cdot 3.5H_2O$，为细小的圆球状。这类细小晶体的生成不利于保持食品的细腻结构，制造雪糕类冷冻食品时便是加入淀粉糖浆防止细小蔗糖晶粒的出现，以保持雪糕细腻的口感。

蔗糖晶体在相对湿度70%以下存放很稳定，不吸收水分。但环境湿度高于70%时蔗糖晶体便会吸收周围的水分，而当外界湿度再降低时则会散失水分，引起结块，这是应当避免的。

2.1.2.　溶　液

（1）在水中的溶解度　蔗糖晶体易溶于水，得清澄透明、无色的水溶液。在25℃下，1g水溶解2.07g蔗糖。溶解度随温度的上升而增高，在30℃下溶解度为68.18%（重量），40℃为70.01%，50℃为72.04%，60℃为74.20%，70℃为76.45%，80℃为78.74%，90℃为81.00%。蔗糖溶解度与温度的关系示于图2，并列有葡萄糖、果糖和乳糖的溶解度比较。

不同溶解度的蔗糖溶液的密度、折射率、旋光度等都

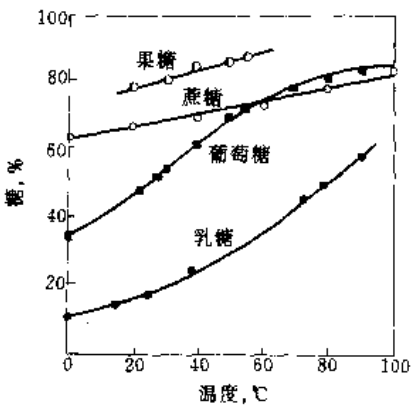


图 2　蔗糖与其他种糖的溶解度曲线

存在差别，蔗糖工业根据这些性质制定数据表格，作为若干测定方法的计算依据。

(2) 在其他溶剂中的溶解度　蔗糖稍溶于甲醇和乙醇水溶液，但基本不溶于无水乙醇、乙醚、三氯甲烷和甘油。在95%和80%乙醇中，蔗糖溶解度分别为0.09%和4.2%。蔗糖溶于制备衍生物常用的溶剂二甲基甲酰胺、二甲基亚砜和吡啶，这3种溶剂在100℃时每100g分别能溶解蔗糖29.5g、58.7g和60g。

2.1.3. 甜　味

(1) 甜味特性　蔗糖在工业上大量生产，用作食用甜味料，同时供给身体热能。甜味是蔗糖最重要的性质，也是人们喜爱的味道。蔗糖与舌尖的味蕾接触，刺激味蕾发出信息，传达到脑神经，产生甜味的感觉。不同糖品虽都有甜味，但也存在差别。愉快的甜味要求味道纯正，无其他杂味或后遗味，反应速度快，能很快达到最高强度，且强度高低适当，并迅速消失。蔗糖接触味蕾时，1s内便产生甜的感觉，且很快达到最高值，约30s后甜味消失。果糖和葡萄糖虽也是重要的甜味料，但甜味性质存在差别。果糖甜味上升快而高、消失也快；葡萄糖甜味上升慢而低，消失又快。葡萄糖甜味还具有冷的感觉，这是因为溶解吸热的关系。甜味消失的快慢对应用也有影响。例如，果糖的甜味消失快，食品中其他香味料易于发出香味，遮盖影响小，有的情况下能减少用量，发挥好的作用。

(2) 甜度　甜味的高低称为甜度。不同的糖在甜度方面存在差别，如表1所示，表中所列几种天然糖品都是工业上已大量生产的食用甜味料。甜味是味蕾的反映，测定甜度还是靠口尝，没有科学仪器和精确的标准。一般是以一定浓度的蔗糖为基准，设其甜度为1，比较同浓度下的其他种糖的相对甜度，如表中数据所表示，这是大致数。蔗糖是工业生产量最大的甜味料，但不是最甜的糖。果糖是天然糖品中最甜的糖。工业上，果糖是由葡萄糖经异构化转变而大量生产的，用作甜味料。果糖是普遍存在于各种水果汁中的糖分，甜味比蔗糖还好，很为人们所喜欢。果糖在溶液中以α-和β-六环果糖、α-和β-五环果糖及开链结构5种异构体存在，其中最甜的为β-六环果糖，相对甜度为1.8，但在食品体系中则向甜度低的异构体转变，平衡存在，所以文献所列相对甜度颇不一致。这种情况比蔗糖溶液复杂得多，蔗糖在溶液中只是一种化合物。

表1　几种天然糖的相对甜度

糖　品	相对甜度
蔗　糖	1.0（基准）
果　糖	1.5
葡萄糖	0.7
麦芽糖	0.5
乳　糖	0.4

只有溶解状态的糖才能刺激味蕾，产生甜味的感觉。口含固体的糖果时，一部分糖逐渐溶于唾液，刺激味蕾，甜味很快消失，另一部分糖继续溶解，刺激味蕾，所以能够享受到持久的甜味，直到糖果溶完。曾经做过试验：口含糖果，将唾液吐出来，分析其糖分浓度在10%～25%之间，这是人们喜爱的甜度。一般食品和饮料中的糖浓度多在这个范围，如冷汽水饮料的糖浓度为10%。甜度太低固然不满足要求，太高也不令人愉快。

糖的甜度受若干因素如浓度、温度等的影响。糖液的甜度随浓度而增高，这是人们所熟知的，但是不同糖之间存在差别，蔗糖随浓度的上升其甜度的增高低于其他种糖，如表2所示。表2为几种糖溶液具有相等甜度的浓度（重量百分率）比较。在较低的浓度，葡萄糖液的甜度低于蔗糖液，但葡萄糖液的甜度随浓度增高的程度大过蔗糖。如表中数据所示，葡萄糖12.7%溶液的甜度相当蔗糖10.0%溶液，葡萄糖21.8%溶液的甜度相当蔗糖20.0%溶液，葡萄糖31.5%溶液的甜度相当蔗糖30.0%溶液，在40.0%以上的浓度二者的甜度相等。

表2　相等甜度的糖溶液浓度，%（重量）

果糖	蔗糖	葡萄糖	麦芽糖	乳糖	淀粉糖浆(42DE)	淀粉糖浆(64DE)
	2.0	3.2		6.0	7.0	5.0
4.5	5.0	7.2	14.0	13.5	15.7	10.4
8.7	10.0	12.7	21.0	20.7	25.1	17.9
12.8	15.0	17.2	27.5	27.8	33.3	23.3
16.7	20.0	21.8	34.2	33.3	42.3	28.2
	25.0	27.5			51.0	35.0
	30.0	31.5			55.0	45.0
	40.0	40.0				50.0
	50.0	50.0				

温度对于糖的甜度也有影响。曾在不同温度比较蔗

糖与果糖的甜度。设在对应的不同温度下蔗糖 50%溶液的甜度为 100，果糖 50%溶液的甜度在 5℃为 147，18℃为 128，40℃为 100，60℃为 79。果糖的甜度受温度的影响大，在较低的温度高过蔗糖，随温度上升而降低，40℃二者甜度相等，更高的温度下果糖反低于蔗糖，这是因为果糖液中的果糖是以 5 种异构体存在，温度上升促进甜度高的异构体向甜度低的异构体转变的缘故。

不同的糖混合在一起应用，有互相提高甜度的作用。曾用蔗糖、葡萄糖、42DE 和 64DE 淀粉糖浆做过试验。16.7%蔗糖加上 8.3%葡萄糖，总浓度 25.0%，其甜度与蔗糖 25.0%溶液相等；26.7%蔗糖加上 13.3% 42DE 淀粉糖浆，总浓度 40.0%，其甜度与蔗糖 40.0%溶液相等。

对甜味的爱好，不同的人之间存在差别，风俗和习惯也有影响，有人喜爱甜食品，有人喜爱咸食品或其他风味；不同年龄之间也存在差别，如儿童和青年爱吃糖果，而老年人味觉衰退，对甜味的爱好大减。

2.2. 化学性质

2.2.1. 分子结构与构象

蔗糖为由 2 个单糖——葡萄糖和果糖组成的双糖，经由葡萄糖的 C_1 和果糖的 C_2 半缩醛碳原子间形成糖苷键联接，其结构如图 3 所示。

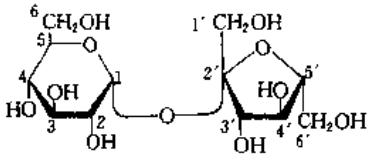


图 3　蔗糖分子的结构

蔗糖是习用的俗名，其化学系统名称可根据它为取代葡萄糖苷或果糖苷的结构而命名为 β-D-五环果糖基 α-D-六环葡萄糖苷或 α-D-六环葡萄糖基 β-D-五环果糖苷。二者都是正确的，但习惯用前者，认为是葡萄糖苷。

蔗糖的化学结构是逐渐被认识的。早在 1890 年，Dubrunsfant 确定了蔗糖经酸或酶水解生成一个分子葡萄糖和一个分子果糖。

蔗糖不具还原性，不能还原费林溶液，糖苷键是经由葡萄糖和果糖分子间的半缩醛碳原子间形成的。糖苷键的构型是由水解性质确定的。酶水解方式具有专一性，酵母中的 α-葡萄糖苷酶只能水解 α-葡萄糖苷键，不能水解 β-葡萄糖苷键；苦杏仁中的 β-葡萄糖苷酶能水解 β-葡萄糖苷键，不能水解 α-葡萄糖苷键。蔗糖只能被 α-葡萄糖苷酶水解，表明糖苷键属于 α-型。转化酶中的 β-果糖苷酶只能水解果糖的 β-糖苷键，不能水解 α-糖苷键。蔗糖能被转化酶中的 β-果糖苷酶水解，表明属于 β 型。这个事实表明，蔗糖分子是葡萄糖和果糖经糖苷键联结而成，前者为 α 型，后者为 β 型。

蔗糖分子中葡萄糖和果糖的环形结构是经甲基化法和高碘酸氧化法确定，后者的操作比较简单。根据高碘酸氧化规律，葡萄糖具有 3 个相邻的羟基，消耗 2mol 高碘酸，产生 1mol 甲酸；果糖具有 2 个相邻的羟基，消耗 1mol 高碘酸，不产生甲酸。用高碘酸氧化蔗糖，消耗了 3mol 高碘酸，产生 1mol 甲酸。这个事实表明，葡萄糖是六环结构，果糖是五环结构。

蔗糖分子的构象曾经用若干物理方法研究过，如 X 射线衍射、中子衍射和核磁共振等。用中子衍射法确定蔗糖的构象见图 4。蔗糖分子中的葡萄糖单位是正常的椅式构象，果糖单位却是歪斜构象，相互间呈垂直的关系。这 2 个单糖单位之间又形成 2 个氢键，如图中虚线表示。

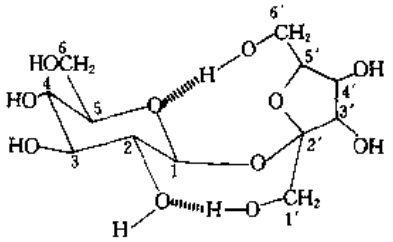


图 4　蔗糖的分子构象

蔗糖为多元羟基或多元醇化合物，各羟基的命名法已表示于上面的透视结构式。8 个羟基中，3 个为伯醇羟基，其余为仲醇羟基。各羟基具有一般羟基的反应性质，伯醇羟基的反应活性高过仲醇羟基，各不同位置的羟基在反应活性方面存在差别。蔗糖分子的羟基反应活性不及多元醇、醛或酮化合物，这是由于环形结构的影响。通过羟基的化学反应，如醚化、酯化、取代等，能制得许多衍生物。在 50 年代初曾认为蔗糖有可能发展成重要的化工原料，研究工作也不少，但至今尚未得到充分开发。

2.2.2. 化学反应

(1) 水解　蔗糖分子中葡萄糖和果糖单位间的糖苷键易于被酸或酶催化水解，生成游离葡萄糖和果糖，如下式所示：

$$C_{12}H_{22}O_{11}+H_2O \longrightarrow C_6H_{12}O_6+C_6H_{12}O_6$$

蔗糖		葡萄糖	果糖
(342)	(18)	(180)	(180)
100.00	5.26	52.63	52.63

水解过程中有水分子加入，每 100 份蔗糖生成葡萄糖和果糖各 52.63 份，化学增重为 5.26%。蔗糖具有右旋光性，比旋光度 $[\alpha]_D^{20}$ 为+66.5°；葡萄糖具有右旋光性，比旋光度 $[\alpha]_D^{20}$ 为+52.7°；果糖具有左旋光性，比旋光度 $[\alpha]_D^{20}$ 为−92.4°。由于果糖有强左旋光性，水解所得葡萄糖和果糖的混合物具有左旋光性，比旋光度

$[\alpha]_D^{20}$ 为−39.7°。在水解过程中，由右旋光转变成左旋光，工业上称为“转化”，所得水解产物葡萄糖和果糖称为“转化糖”。由蔗糖分子水解出来的葡萄糖为α-异构体，向开链结构和β-异构体转变，最后达到三者平衡。由蔗糖分子水解出来的果糖是五环β-异构体，向开链结构、五环α-异构体、六环α-和β-异构体转变，最后达到五者平衡。这些异构体的转变影响旋光度，只是在平衡达到平衡状态后旋光度才趋向稳定。

蔗糖和水参加水解反应，属于二级反应。但在稀糖溶液中水的浓度降低很少，水解反应常数 K 能用下列公式表示：

$$K=\frac{1}{t}\ln\frac{R_0-R_\infty}{R_t-R_\infty}$$

式中 R_0 和 R_∞ 分别为水解开始和完成时的旋光度，R_t 为水解 t 时间的旋光度。

水解反应常数 K 随温度而变化，如下面范特荷夫（Vant Hoff）公式所示：

$$\frac{\mathrm{d}\lg K}{\mathrm{d}t}=\frac{Q}{RT^2}$$

式中 Q 为活化能，R 为气体常数，T 为热力学温度。活化能为 108.4kJ/mol，随温度的增高活化能稍有降低。

制糖工业利用蔗糖的水解反应生产若干不同水解程度的转化糖品，供食品工业应用。用原糖为原料，精炼脱色后转化，浓缩成糖浆。一种大量生产的品种称为“中等转化”液体糖，是蔗糖经50%水解的产品，为蔗糖、葡萄糖和果糖的混合糖浆，其溶解度比蔗糖高，风味也好，并有化学增重，在美国曾大量生产，主要供饮料工业应用，但自1984年起被由淀粉工业生产的果葡糖代替。

生产转化糖的方法有酸法、树脂法和酶法3种。酸法是较老的方法，应用较广，一般用盐酸，因其催化效能高。将60%～70%蔗糖液加热到70～80℃，用盐酸调到pH值2，保持搅拌2～4h，达到要求的转化程度，用氢氧化钠液中和到pH值4.5，活性炭脱色，过滤。其他种酸的催化效能低，以盐酸为100比较，硫酸为53.60，磷酸为6.21。树脂法是用氢型磺酸阳离子交换树脂降低糖液pH值，转化，再用氢氧型阴离子交换树脂将pH值提高，颜色和灰分同时被除掉。几只树脂柱平行使用，连续操作，控制糖液流速。酶法是用β-果糖苷酶，由酵母提取，于65～70℃、pH值4.0～5.5进行转化。酶法在工业生产上应用较少，但有若干优点，如成本较低，又不影响糖液的风味和色泽，对糖分无分解影响。

在蔗糖的生产过程中，受温度和pH值的影响会引起水解反应，温度越高、pH值越低，水解程度越高，应当尽可能避免。糖蜜中存在的葡萄糖和果糖主要是由于生产过程中水解反应产生的。蔗糖在食品应用中有的也发生水解，例如在酸性饮料中。

蔗糖在中性和弱碱性溶液中稳定性高，但在较高pH值下易于分解，特别是在受热情况下。葡萄糖和果糖在碱性条件下稳定性很低，在碱性条件下蔗糖水解主要生成这两种糖的分解物。

（2）生成碱土金属复合物　蔗糖能与钙、钡、锶等碱土金属生成复合物，甜菜糖厂利用此法回收糖蜜中的蔗糖，称为斯蒂芬（Steffen）法。混合氧化钙细粉于约6%浓度的冷糖蜜中急剧搅拌，生成蔗糖三钙（$C_{12}H_{22}O_{11}\cdot 3CaO$）结晶，易于过滤分离和水洗。氧化钙用量为蔗糖的100%～130%，以摩尔比计算，1mol蔗糖添加6～8mol氧化钙。反应放热，需要冷却，保持在18℃以下，因为在较高温度下蔗糖三钙分解。甜菜糖蜜中的蔗糖约90%能如此回收。过滤回收蔗糖三钙。滤液中还含有蔗糖一钙（$C_{12}H_{21}O_{11}\cdot CaO$）和蔗糖二钙（$C_{12}H_{22}O_{11}\cdot 2CaO$），这两种蔗糖钙溶于冷水，加热到90℃转变成不溶的蔗糖三钙，又能回收糖蜜中蔗糖约6.5%。蔗糖二钙易被酸分解，甚至与弱酸、二氧化碳作用就能分解成蔗糖和碳酸钙。蔗糖三钙受热分解成蔗糖和氢氧化钙。工业上利用这种性质，将回收的蔗糖三钙沉淀与约10%浓度稀糖液混合成悬浮液，加热到85℃，与约同温度的糖浸出汁混合，引入饱充罐中，受热分解成蔗糖和氢氧化钙，后者又为浸出汁的澄清剂。氧化钙起到生成蔗糖三钙和澄清剂两种作用。蔗糖与氢氧化钡共热生成不溶的蔗糖钡（$C_{12}H_{22}O_{11}\cdot BaO$）颗粒沉淀，也应用于回收甜菜糖蜜中的蔗糖。蔗糖与氢氧化锶生成蔗糖二锶（$C_{12}H_{22}O_{11}\cdot 2SrO$），不溶于热水，也能应用于回收甜菜糖蜜中的蔗糖。

（3）热解　蔗糖受热易发生分解反应，生成许多分解物，特别是在碱性条件下产生酸性物质和棕色物质，反应是很复杂的。工业上称这种反应为焦化，所得棕色产物为焦糖，用作食品和饮料的调色剂。一般加入氢氧化钠、氨或亚硫酸钠促进有色物质的生成和改变其性质。工业上还有以淀粉高度水解产品或转化糖为原料制造焦糖，焦化温度较低。

（4）酯化　蔗糖通过羟基的酯化反应能生成若干酯衍生物，有些已有工业产品。醋酸酐与蔗糖在碱性条件下如醋酸钠或吡啶存在下发生酯化反应生成蔗糖八醋酸酯，各羟基都被乙酰基取代。蔗糖八醋酸酯为结晶物，熔化后冷却成为无色坚硬的树脂，工业上用作层压玻璃板纤维酯的增塑剂。因为其味道苦，也用作工业酒精的改性性，以防止食用。

用两个有机酸酐酯化蔗糖则得混合酯。如用醋酸酐和异丁酸酐酯化得蔗糖二醋酸六异丁酸酯，能用作喷漆和其他涂料增塑剂。它颜色浅，性质稳定，对日光照射和热作用的抵抗性强，电绝缘性好，也能用作电器设备的涂料。蔗糖八硝酸酯为结晶物，可做炸药。

3. 蔗糖生产

3.1. 制糖原料

3.1.1. 甘　蔗

甘蔗是一种热带草本植物，其产地分布在北纬35°以南和南纬35°以北之间的地带，其中最主要的产蔗区分布在南北回归线两侧的亚热带（见图5）。甘蔗产区遍布五大洲，尤以亚洲和美洲产蔗最多。中国的华南、西南和华东等地均产甘蔗，其中以广东、广西、云南、四川、海南、福建、台湾等省（区）为主。甘蔗的生长和其他植物一样因气候和土壤等自然条件的不同而异。对于长期保持湿润而温暖、平均气温在25℃的地区，或每年有干燥和寒冷季节但平均气温为15℃、最低温度不低于5℃的地区，都适合栽培甘蔗。植蔗地区的雨量以每年1500～2000mm为宜。甘蔗各生长期所需的水量不一样。土壤条件对甘蔗的生长也有影响，以含适量粘质土与砂质土且有多量石灰质为宜。土壤的酸值一般应在pH值4.5～8.0之间，以pH值7.0～7.5的中性偏碱性土壤为宜。

甘蔗的产量和品质除与气候、灾害和土质等自然条件有关外，还决定于蔗种、施肥、田间管理等人为因素，其中以甘蔗品种最为重要。培育高产高糖的优良蔗种一直是制糖界追求的目标。

甘蔗可用于制糖部分为茎部，它是由表皮、维管束及柔组织组合而成的。表皮的组织较为密致，含木质素较多；表皮以内的柔组织结构类似海绵，由薄壁细胞构成，是贮藏蔗汁的地方；嵌于柔组织间的线状维管束是输送水和养分及糖分的导管。从制糖的角度看，甘蔗可分成蔗汁和纤维分两部分，纤维分包括10%～16%的纤维素、聚戊糖、木质素，蔗汁则包含73%～76%的水和10%～16%的溶于水的糖分、非糖分等固溶物及蔗蜡、胶质等悬浮杂质。实际上，蔗汁的成分随甘蔗品种、土壤、气候、病虫害、成熟程度、收割运输和提汁的方式、工艺等条件的不同而有较大的变化。表3所列为一般蔗汁各成分的变化范围。

根据甘蔗的结构，必须以劈、撕、压等方式破坏其组

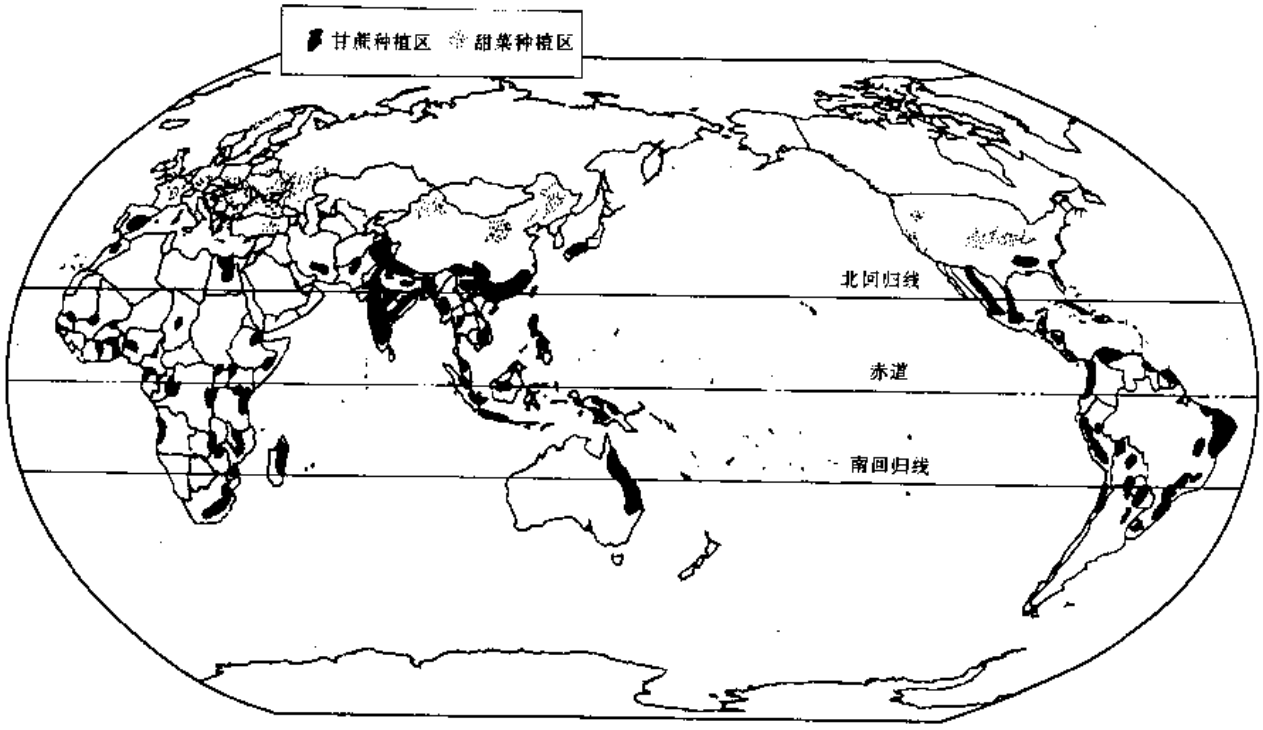


图5　世界糖料作物产区分布

表3　蔗汁的组分，%

成　分	蔗　糖	还原糖	灰　分	蛋白质	胶　质	脂　质	游离酸	其　他	水　分
对甘蔗重量计	10～14	0.5～1.0	0.4～0.8	0.05～0.08	0.04～0.08	0.01～0.02	0.06～0.3	0.4～0.7	73～76
对蔗汁重量计	11～15	0.6～1.1	0.5～0.9	0.07～0.09	0.05～0.09	0.01～0.02	0.07～0.4	0.5～0.8	82～85
对固溶物计	75～90	4～8	3～6	0.5～0.6	0.3～0.6	0.08～0.15	0.5～2.5	3～5	0

织，并辅以加水渗浸、沥洗，同时反复压榨，才能把甘蔗所含糖分最大限度地提取出来。

3.1.2. 甜 菜

甜菜和菠菜等同属藜科植物，主要产于较寒冷的欧洲、北美洲和亚洲北部（图5）。在中国，甜菜产区主要分布在新疆、东北和内蒙古。甜菜是喜光、喜水的作物，又较耐旱、耐寒，只要求无霜期150～180天、平均年降雨量450～600mm。甜菜最适合生长于介乎沙壤土和重粘土之间的沙质粘土。甜菜也能在盐碱地上生长。一般土壤应含有较多腐植土、足够的石灰用于改良酸性土壤和足够的磷酸盐、钾盐及氮盐作肥料。为了保护和改良土质，必须施用各种肥料并进行适当的轮作。施肥对甜菜高糖丰产起着重要的作用，当然优良的品种和田间管理也是关键的因素。

甜菜是两年生植物，制糖只用第一年生长的甜菜块根。块根呈圆锥形，两侧各有一条根沟。根沟中支根的作用是从土壤中吸收水分和营养物。支根分布广而深，最深可达2.5m。在肉质块根中，环形排列的10多层维管束分布在柔软组织的细胞间。柔组织细胞是由纤维素、半纤维素和果胶构成的膜状细胞壁，主要成分为蛋白质的原生质层以及细胞核和含蔗糖的细胞汁所组成。原生质层是半透膜，它能阻止细胞中的糖和非糖分透过。若加热使蛋白质凝结皱缩，则糖分等便能透过而渗出，制糖过程中将菜丝加热后渗出提取糖分就是利用原生质的这一特性。甜菜的外皮细胞具有较大的坚固性和不渗透性，主要由纤维分组成。

蔗糖分在甜菜块根中的分布是不均匀的，中段含糖分最高，头、尾含糖分较低，尤其是越接近头部含糖分降低越快，故在取样分析甜菜时应注意这一特性。

甜菜的成分因品种、土壤、施肥、生长环境等不同而有差异。表4列出一般甜菜汁的组分。

表4 甜菜汁的组分，%

成 分	蔗糖	还原糖	灰分	蛋白质	胶体	水分
对甜菜重量计	17.5	0.1	0.5	0.7	1.2	75
对糖汁重量计	18.4	0.1	0.52	0.73	1.25	79
对固溶物计	87.5	0.5	2.5	3.5	6.0	0

3.1.3. 其他糖料作物

含糖的植物除甘蔗和甜菜外，主要还有糖高粱（芦粟）、糖枫（槭）、椰棕及枣棕等。它们曾用来制食糖，但由于产量和产率极低及其他一些具体问题，至今已基本上没用了。

糖高粱虽含糖量高达13%～14%，3个月成熟，但单产只为甘蔗的⅓～¼，杂质含量高且复杂，难以制成结晶白糖。现一般只当水果食用。

糖枫树的汁液含3%～5%的蔗糖，且纯度很高。可于初春在树干上离地2m处钻孔插管采汁，每年的采集期有3周，每棵树可收集50～100L，可熬制成1.5～2.5kg风味独特的枫糖。现市面上的枫糖已用普通的蔗糖与香味料配制而成。

糖棕榈树的汁液含糖量达16%，纯度达94%，也可制糖。一般在树的顶部凿倒三角形孔，以竹筒将其汁引出收集，每年采集期约100天，每棵树可采约170kg汁，制成17kg块糖。

3.2. 制糖方法

3.2.1. 中国古代制糖术

甘蔗中含有约1/10的蔗糖。在古代制糖术出现之前，人们只能嚼吸甘蔗茎来品尝甜味，即“啖蔗”或“取饮蔗浆”。后来学会将蔗汁煮浓，直至糖浆冷却后会析出砂砾状的蔗糖结晶，这就是原始的制糖方法。中国宋朝人王灼在公元1130年前后所写的世界首部制糖专著《糖霜谱》中全面总结了历来的造糖之法：首先将蔗切成小片段，用两个由牛或骡拉动的石辊把蔗汁压出来，蔗汁用涂漆的瓦罐收集；将蔗汁煮至适当的浓度后在罐里投入小竹片，两天后糖便开始结晶出来，可看到微小晶体出现；小晶体长大后沥干，在烈日下晒干而得产品。明朝人宋应星在1637年刊行的巨著《天工开物》的第六卷《甘嗜》中进一步详细记述甘蔗制糖的生产技术：制糖过程第一工序为轧蔗取汁，用木质立式两辊压榨机（见图6）；第二工序为蔗汁澄清，采用加适量石灰使蔗汁中的杂质形成浮渣后撇除；第三工序为蒸浓熬糖，在排列成品字形的三眼灶开口锅中将澄清糖汁逐级蒸发煮浓；第四工序为起晶成糖，凭经验控制熬糖的火候和程度，将煮制好的糖装入桶中冷却使会凝结成含有小晶体的糖膏，即含蜜的红

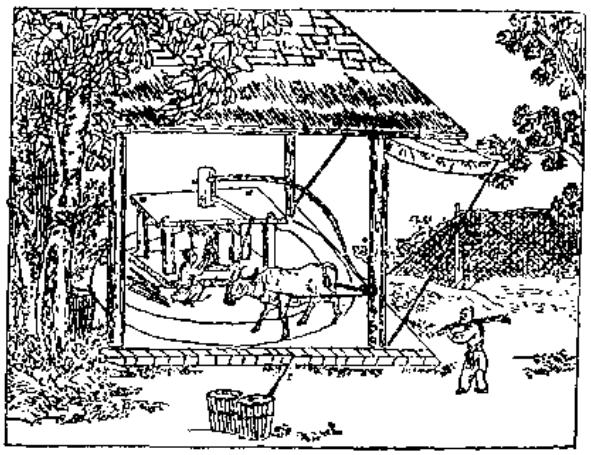


图6 中国古代的榨蔗取汁图

糖。如果要制白糖，则还需经蜜洗分蜜工序，在瓦质漏钵中用滤清的黄泥水洗去糖膏中晶体之间的糖蜜，即可得到比西域更高质量的白糖。制造冰糖则还要将白糖溶解后加入鸡蛋清进行滤清、再撇去浮渣，将清糖液加热蒸发至适当的浓度后盛入瓦钵中，并投入切成小段的表竹片，冷却过夜便可得到大晶体的冰糖。该书除记述土糖、白糖、冰糖的生产技术外，还介绍兽象糖的制法：将原料糖放入小铜釜中加热溶化，然后倒入由两半模合成的各式动物形状的铜模中，随手翻转后倾出余糖，在冷的模壁上就留下一层结晶糖膜，得到大象、狮子等兽形糖，供喜庆华筵之用。

可见，中国始于古代的制糖术经千百年的实践发展，至唐宋期间有很大的进步和提高，并已达到较高的水平，领先西方数百年。意大利马可·波罗（Marco Polo）于公元 1270～1275 年访问中国时，见到中国南方繁荣的制糖作坊而频频称赞中国制糖技艺高明和糖质量上乘。

3.2.2. 现代蔗糖生产工艺

现代制糖过程是一个典型的化工过程，糖厂是化工设备和单元操作最齐全的化工厂之一。制糖过程的基本工序如下：

输送→取汁→清净(提纯分离)→蒸发→结晶→分蜜→干燥→筛分→包装

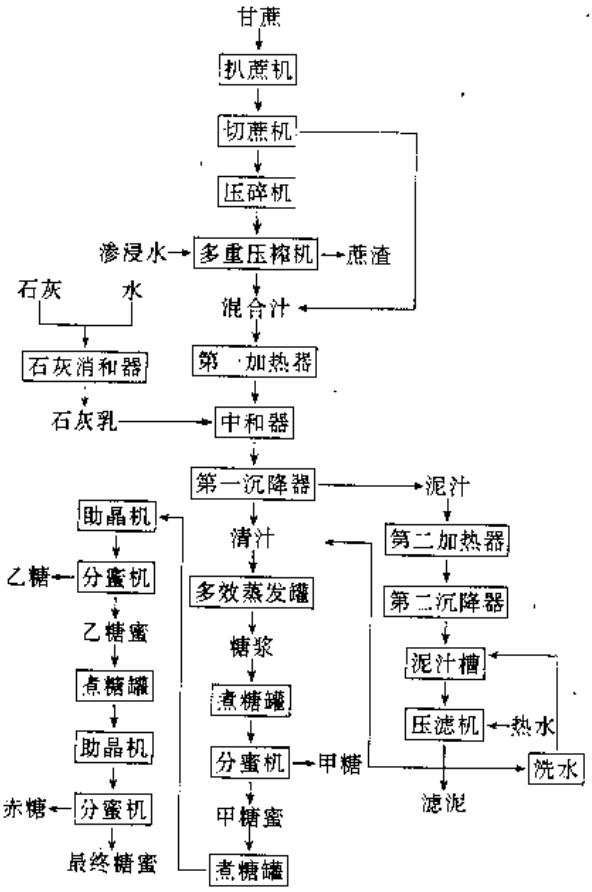


图 7　甘蔗糖厂石灰法制粗糖流程

古今中外的制糖方法都一直采用这一加工模式。这些工序既总结了古代土糖的制造方法，也概括了现代机械制糖的生产技术。不管是甘蔗制糖还是甜菜制糖，都包含了各种化工单元操作过程：

输送——固体物料输送、液体输送；

取汁——物料破碎、压榨、渗浸、萃取；

清净——反应、吸收、沉降、吸附、过滤、离子交换、固液分离；

蒸发——传热、蒸发；

结晶——传质、结晶；

分蜜——离心分离、粘稠物系的输送；

干燥——颗粒干燥、颗粒筛分、两相流。

现代的制糖方法实际上是在古代原始制糖术基础上的改进和发展，以机械化、自动化、连续化、工业化精加工代替人工的间歇、小规模个体作坊式粗加工。如以机电动力代替人力或畜力的驱动，以连续沉降器代替间歇自然沉淀箱，以多效蒸发代替直火蒸煮，以真空浓缩结晶代替开口锅熬糖，以离心分蜜机代替瓦罐糖漏，以气流调节干燥代替自然凉干或阳光晒干，以过程自动控制代替凭经验的人工操作等等，同时还采用各种化学和物理处理

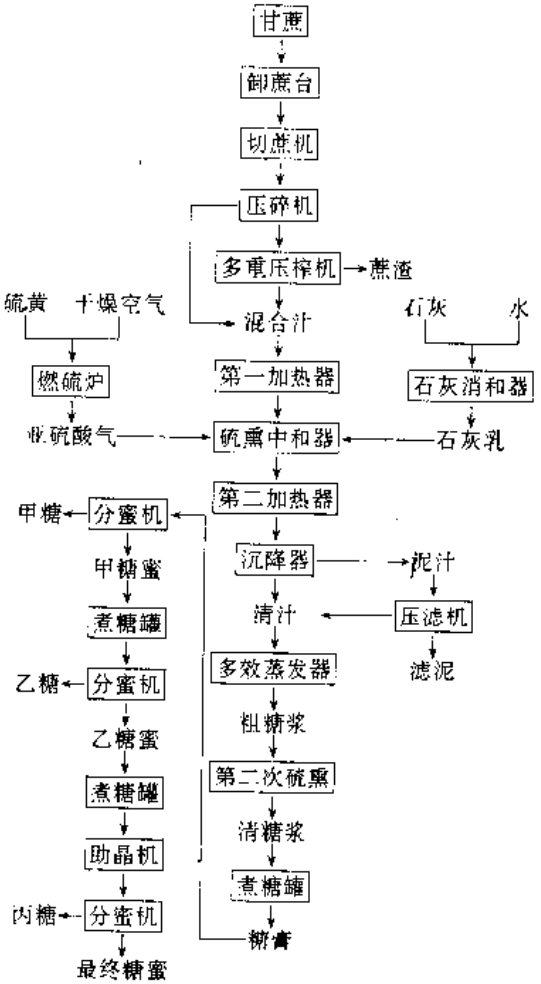


图 8　甘蔗糖厂亚硫酸法制白糖流程

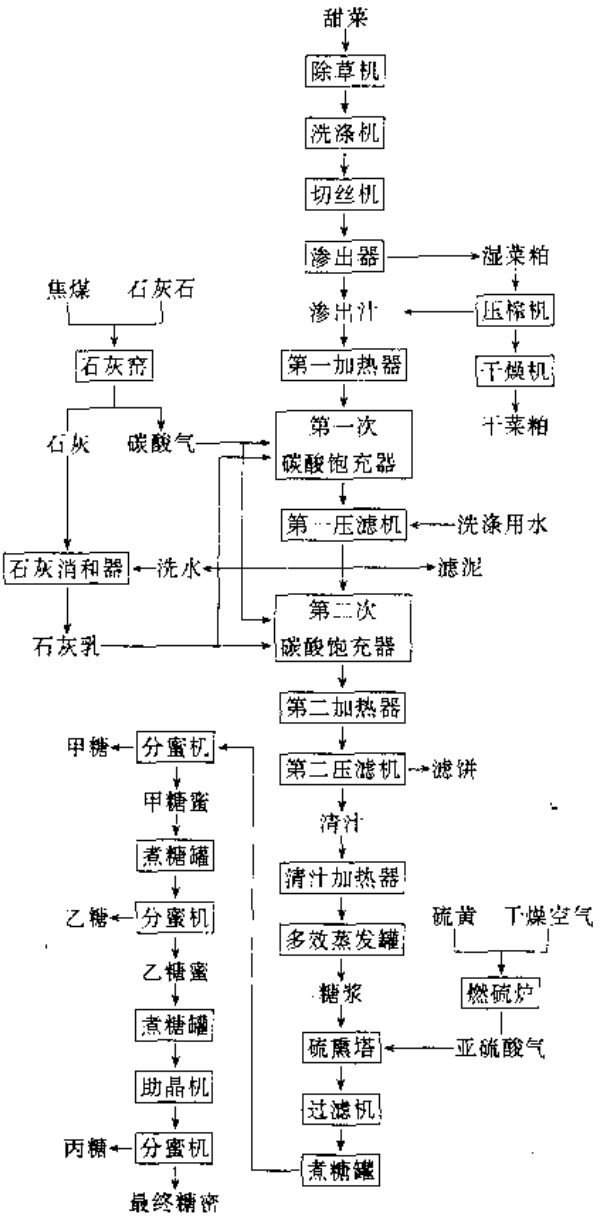


图9 甜菜糖厂碳酸法制白糖流程

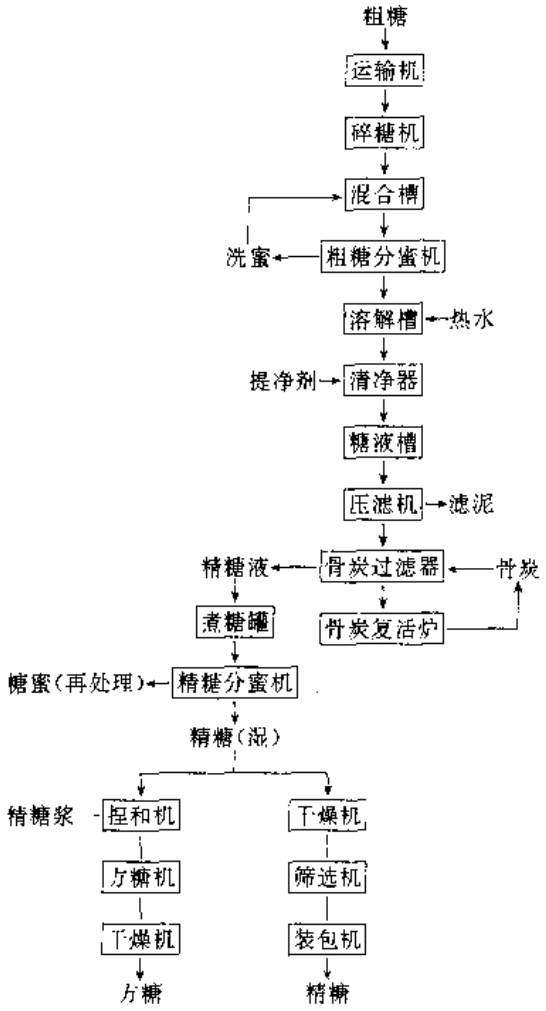


图10 炼糖厂骨炭法制精糖流程

方法不断提高产品糖的质量。

一般制糖方法是根据加工技术进行分类的。根据取汁方式的不同，甘蔗糖厂可分为压榨法、渗出法、磨压法等，甜菜糖厂则全部用渗出法。通常制糖方法多以清净过程化学处理方法的不同来命名，如以石灰为主要澄清剂的称为石灰法，靠通入二氧化硫生成亚硫酸钙沉淀吸附澄清的称为亚硫酸法，用鼓入二氧化碳和加入大量石灰澄清的称为碳酸法。石灰法较简单，加工成本低，但只能生产粗糖（原糖），国外大部分国家都是先以石灰法将甘蔗加工成粗糖的。亚硫酸法和碳酸法都是生产白砂糖的方法。碳酸法成本较高，产品糖的质量也较优，国际上几乎所有的甜菜糖厂都用碳酸法生产白砂糖。中国的甘蔗糖厂除少数几家大厂用碳酸法外，绝大部分采用亚硫酸法生产白砂糖。要生产质量很高的优质糖，则须加强澄清和脱色处理。已出现一些改良的清净方法，如利用表面吸附的上浮法，国际上精糖的生产是以粗糖为原料经离子交换树脂或骨炭清净处理进行精炼的，又可又有离子交换法和骨炭过滤法之分。此外，还有各种以物理和物理化学原理为基础的提纯分离方法，如电澄清法、膜分离法、电渗析法、离子排斥法、色层分离法等。

图7～图10分别介绍现有糖厂几种典型的制造粗糖、白糖和精糖的生产方法，如石灰法、亚硫酸法、碳酸法和骨炭过滤法的生产流程简况。

3.2.2.1. 糖分提取 糖料作物所含的糖分以汁液的形式贮存于组织细胞中，要提取糖分就得先破坏细胞组织，然后将糖汁榨出或浸洗出来，这就是一般所说的提汁过程。

(1) 甘蔗提汁 对于甘蔗来说，由于表皮和节部较坚硬和光滑，形状又不规则，影响了压榨效能，故在压榨前须经预备处理，以改变甘蔗原来的物理性状，破坏其组织，使适于压榨机操作，增强压榨和渗浸效能，从而提高处理量和糖分抽出率。预处理的设备一般有理平机、切蔗机、撕裂机、压碎机等，可单独使用或配合使用。经预处理后，甘蔗达到一定的破碎度，经压榨机压榨，把甘蔗体

积压缩而把大量的蔗汁挤压出来。压榨效果即蔗汁提取量，与甘蔗纤维分、破碎度、蔗层厚度、压榨次数、压榨速度等有关。通常甘蔗糖厂以抽出率表示压榨机组提取糖分的效率。必须通过分析提汁机理，调节合理的受力状况，控制适当的操作条件以达到最大的处理量和最高的抽出率。

目前中国甘蔗糖厂提汁的方法基本上用压榨法。压榨机一般为三辊式，用五座。有些糖厂在压榨机前加装入辊器帮助蔗层顺利进入榨辊受压。在各座压榨机之间的中间蔗带将前一座压榨机排出的蔗渣送往下一座压榨机，如此经多次压榨，至最后从末座压榨机出来的蔗渣含水分低于50%。为了提高糖分抽出，一般在压榨过程还加入20%左右的渗透水，并采用复式饱和回流渗浸系统，可取得较佳的效果。中国糖厂的压榨抽出率较高，可达96%以上，处国际先进水平。在设备方面，中国已自行设计制造大型恒比滚动压榨机，使用效果良好。采用在普通三辊压榨机的基础上加装双辊喂料器并结合高位槽、下送辊、顶辊及前辊的齿尖堆焊碳化钨等措施，可使压榨机生产能力提高50%以上。此外还试验顶辊用莲藕辊的两辊式节能型大底辊压榨机系列。在操作方面，中国早已总结出榨量、蔗层、转速、渗透水稳定和与各有关岗位保持密切联系的“四匀九联”稳定生产操作法。

(2) 甜菜提汁　甜菜的组织结构与甘蔗有很大的差别，其提汁的方法也与甘蔗不同，只能用渗出法提取糖分。甜菜加工前必须经除草、除沙石、洗涤等预备处理。为了使糖分能够迅速完全地从甜菜细胞中渗出，甜菜一般切成横断面小、周边长的具有最大表面积而又有一定强度、能耐受较高温度和压力的“人”字形长条。甜菜切丝后，虽有部分细胞被切破，但大部分原生质层完好无损，因此必须将菜丝加热到60℃以上或用其他方法处理，使蛋白质凝固，胞质皱缩，使细胞膜由半透膜变成多孔透析膜，细胞汁中的糖分等中小分子量的粒子能扩散到水中，而胶体等大分子物质则不能穿过透析膜，便被阻留于废丝中。实际上，渗出操作的主要目的是在最短的时间内提取高浓度、高纯度的渗出汁，并使糖分损失尽量降低。渗出效果受菜丝质量、加热温度、提汁率、渗出时间和设备结构等因素影响。指导渗出过程的基本理论为扩散定律，即单位时间 Z 内通过单位面积 F 所扩散的糖量 S 与浓度差 ΔC 成正比，与扩散距离 X 成反比：

$$S = D \cdot F \cdot Z \cdot \Delta C/X$$

式中扩散系数 D 与渗出物的粒度、糖液的粘度和渗出温度等有关。

甜菜渗出的设备有间歇的渗出罐，也有螺旋卧式连续渗出器、立式或塔式连续渗出器、链带式连续渗出槽等。

在甜菜制糖的生产实践中，中国总结出不少先进的操作经验，如满载、温度低、水位低、进菜量均衡稳定、温度稳定、进水提汁稳定的“一满二低三稳定”操作法，低温、低提汁率、低损失、高菜丝质量、高渗出汁纯度、进水提汁平衡的“三低二高一平衡”操作法。

3.2.2.2.　糖汁清净　由提汁工序得到的粗糖汁，不论是甘蔗糖厂的混合蔗汁还是甜菜糖厂的渗出汁，都是成分复杂、颜色较深的混浊液。粗糖汁中除10%～15%的糖分外，还含有无机灰分、蛋白质等含氮物、有机酸、胶质物、植物色素以及糖料带来的碎屑、夹杂物和泥污等，这些不纯物不但妨碍续后蔗糖的结晶，影响糖分的回收，而且还会造成加工过程糖分的损失。因此，必须经清净处理。

糖汁清净的要求包括除去杂质和避免蔗糖损失，目的是提高糖汁的纯度，降低糖汁的色值和粘度，为后续各工序提供优质的原料和创造有利的条件，最终提高产品糖的品质和增进蔗糖的回收率。

目前糖汁清净处理普遍采用加热、添加澄清剂和沉降过滤等提纯分离手段，通过控制糖汁的pH值、加热的温度以及澄清处理的时间来完成。但在上述的化学处理法中，为了除去杂质而加入澄清剂又会带进新的不纯物。因此，数十年来研究借助各种物理场或物理化学的新提纯处理技术，如离子交换法、离子排斥法、电解法、电渗法、反渗透法、超滤法等，但至今仍未在生产上得到广泛应用。

目前世界上各国制糖所采用的化学澄清方法可归纳为石灰法、亚硫酸法和碳酸法3类，它们都利用加热处理和加石灰控制pH值。由澄清剂和辅助澄清剂的不同配合和改进，便出现了多种多样的澄清方法。

糖汁是一个成分复杂的不稳定的胶体体系，故糖液的清净涉及广泛的理论和技术领域，包括溶液理论、电离理论、胶体科学和化工过程等，这就为制糖工作者和科技人员提出了艰巨的研究任务和大量的研究课题。随着对糖汁清净要求的不断提高，传统的澄清工艺不断改善，如中间汁碳酸法、磷酸亚硫酸法、絮凝浮清法等，清净处理设备也不断涌现，如连续管道中和器代替间歇、停留时间长的旧式硫熏塔和中和箱，加灰中和pH自动控制记录仪代替人工间歇调节，快速连续沉降器代替间歇、占地面积大的沉降箱，连续自动过滤机代替间歇、耗体力的过滤设备；新型澄清剂的研制也是国内外的热门课题，如氧化镁、聚氯化铝、高离子澄清剂G409、糖用絮凝剂聚丙烯酰胺等。中国在糖汁清净新方法及清净机理等方面做了大量的理论研究工作，如蔗汁组分的分析、糖汁色素的研究、蔗汁电解澄清法的研究、电渗析法的研究、磁场处理对糖汁沉降过程的作用、高频电场的澄清作用、深床过滤研究、膜分离除盐澄清研究、气浮澄清法的研究等。

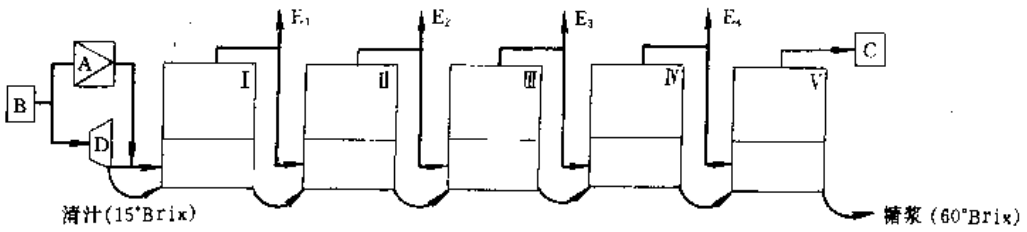


图11 五效真空蒸发系统

A—减压阀；B—锅炉；C—冷凝器；D—汽轮机；E_1～E_4—抽汁汽；Ⅰ～Ⅴ—蒸发器

3.2.2.3. 糖液蒸发 粗糖汁经清净处理后，所得清糖汁浓度约为15°Brix（固溶物的重量百分数）（°Brix为锤度，见4.2.节）。为了适应蔗糖结晶的需要，必须把清汁浓缩成约60°Brix的糖浆，这就得通过蒸发工序将糖汁中的大部分水分蒸发掉。由于水具有很大的蒸发潜热，故需大量的热能，因而使糖厂成为耗能大户。现代糖厂是通过多效蒸发来完成这一任务的。

（1）多效蒸发系统 蒸发过程既耗用大量的加热蒸汽，同时也产生大量的二次蒸汽，糖厂称之为汁汽，这些汁汽又可作为其他工段如糖汁加热、煮糖等的热源。因此，蒸发站便成为糖厂热力系统的中心，它既是锅炉蒸汽的消费者，又是糖厂低压蒸汽的供应者，它还能为锅炉提供优质的入炉水，并为糖厂各部门供应适当温度的汽凝热水，所以蒸发工段有低压蒸汽锅炉之称。蒸发热力系统的安排与利用直接影响糖厂的燃料消耗和产品的成本。

典型的多效蒸发系统如图11所示。其中每个前面效的汁汽进入下一效冷凝放出的热量可提供下一效糖汁蒸发所需的热量，因为下一效是在较低的压力下操作即在较低的温度下沸腾的。对于五效蒸发系统，理论上1kg加热蒸汽可蒸发5kg水。第一效蒸发器的加热蒸汽一般用汽轮机的废汽，所以它实际上已是该蒸汽的第二次利用。末效的汁汽由于温度较低，没有利用价值，一般是通过冷凝器将其排去。在图11所示的蒸发方案中，由于采用温度较高的废汽来加热，汁汽的温度相应提高，因而可抽出较多的汁汽供其他工段使用。该五效真空蒸发操作状况如表5所列。

糖厂所用的蒸发罐一般为标准式的列管蒸发器，此外还有外循环式、长管式、外加热体式、降膜式和板式等蒸发器也被个别糖厂采用。

（2）蒸发管理 在蒸发过程中，糖汁中的蔗糖、还原糖及其他非糖分在温度、浓度和酸碱度等条件的影响下发生一系列的化学变化，如蔗糖转化和焦化、还原糖分解、积垢生成、pH值变化等，这些都会造成糖分损失，加深糖液的色泽，降低蒸发效能，对糖分回收、糖浆的质量以及蒸发能耗都产生不利的影响。

表5 五效真空蒸发的热力条件

项 目	Ⅰ	Ⅱ	Ⅲ	Ⅳ	Ⅴ
加热蒸汽压力，kPa	275.3	194.3	132.7	85.7	45.6
加热蒸汽温度，℃	128.9	118.0	106.5	94.3	78.0
汁汽压力，kPa	200.4	139.1	89.2	47.4	13.8
汁汽温度，℃	119.0	107.5	95.3	79.0	51.0
糖汁沸点，℃	120.1	109.1	97.4	83.4	61.4
沸点升高，℃	1.1	1.6	2.1	4.4	10.4
管路温度损失，℃	0	1	1	1	1
汽凝水温度，℃	127	116	105	92	77
有效温度差，℃	8.8	8.9	9.1	10.9	16.6

为了保持蒸发处于最佳的效能，必须对蒸发过程进行科学的管理，即对影响传热的因素进行合理的控制和调整。加热蒸汽压力、末效真空度、汁汽抽用量、液面、汽凝水和不凝性气体的排除、积垢防除等都会影响蒸发效能。基于此，中国糖厂在生产实践中总结出保持加热蒸汽压力、各效温度、液面、进出汁阀门和抽汁汽量稳定的“五定”操作法。使蒸发操作均衡、稳定的最好措施是蒸发过程控制自动化。目前国内外的一些先进厂已实现蒸发过程自动控制。

3.2.2.4. 糖膏煮制 从末效蒸发罐出来的粗糖浆经硫漂等处理后便得到清净糖浆，这就是糖厂煮糖的原料。所谓煮糖就是将浓度约60°Brix的糖浆进一步浓缩成过饱和溶液，使蔗糖分结晶出来的过程。

（1）结晶过程 蔗糖的溶解度随温度变化较小，如60℃时为74°Brix，而在室温下为68°Brix。因此通过冷却饱和溶液的方法只能结晶出少量的蔗糖，必须将糖浆中的水分进一步蒸发出来才能进行结晶。蔗糖溶液在过饱和度达1.3时仍相当稳定，超过此限度后就会自然起晶，出现新晶体。一般煮至过饱和度1.25后投入晶种，投晶种的数量控制在当全部晶体生长至要求的大小时刚好煮满一罐糖膏，所谓糖膏是指所煮得的蔗糖晶体与母液糖浆的混合物。煮糖时，在保证不出现新晶体的情况下尽量煮浓，以使有最大的结晶生长速率。在常压下饱和糖液的沸点为112℃。因糖是热敏性物质，在此温度下会有很大

程度的热降解，因此蔗糖结晶实践上是在沸点约为65℃的真空条件下操作的。

煮糖过程包括糖浆蒸发水分的浓缩、形成晶核的起晶及使晶体生长至要求尺寸的养晶等阶段，一般采用间歇操作。煮糖期间通过采样棒频频取样观察蔗糖晶体生长的情况，并据此进行结晶条件的控制和调整。当煮满一罐糖膏后，停止入料，关闭真空，然后将糖膏放入助晶箱中进一步养晶，使糖膏母液中的可结晶糖分充分结晶出来。影响蔗糖结晶的因素很多，如真空度、温度、浓度、纯度、粘度等，因此要在尽量短的时间内获得较高的结晶率而糖分损失控制至最少是一个技术性很强的问题，过去煮糖过程是凭经验操作的。50年代中国利用仪器测控，科学地总结出“五一”煮糖法。通过确定投粉起晶点和固晶点使初学煮糖者能较快掌握煮糖技术，而有经验者也能进一步熟练操作，达到更高的水平。然而，间歇式煮糖方法存在着许多缺点，如用汽量不均衡，影响全厂热力系统的合理安排；每煮一罐糖需重新洗罐、抽真空、卸糖等，耗费不少辅助时间；需有熟练技巧的人员操作；不能满足生产连续化的要求等。因此，长期以来糖业界就致力于连续煮糖的试验研究，目前已出现与自控结合的连续结晶设备。制糖工业采用的间歇煮糖罐有多种形式，如吊鼓式真空罐、蛇管式真空罐、环板式真空罐等，以吊鼓式最为普遍。连续式煮糖罐则有卧槽式和立塔式等。

(2) 煮糖制度　由于非糖分的存在和糖膏中含晶率的限制以及分蜜的困难，不可能一次就把糖浆中的蔗糖充分结晶出来，必须采用多段分级提糖，因而要根据煮糖理论和原料以及产品要求制订出煮糖的物料调配系统。这种煮糖系统也称煮糖制度，它是把各种煮糖配料煮制成产品的实施方案。在产白砂糖的煮糖系统中，一般采用三系(段)煮糖。煮糖系统的制订是一项相当细致而复杂的工作。由于原料经常改变，不能在一个生产期中固定用一个煮糖制度，而应根据情况的变化灵活掌握、及时修订，即根据生产任务、原料情况、操作水平、设备条件等来制定，使能平衡处理物料量，提高产品质量，降低糖分损失，避免过多的回煮量，节省能耗，最大限度地发挥设备能力，提高其利用率。图12为典型的甘蔗糖厂三系煮糖制度。

(3) 蔗糖结晶的研究　蔗糖结晶涉及溶液相变成核、晶体生长动力学及晶体结构等理论问题。国际上早自20世纪30年代以来就有关于蔗糖溶解度的系统测定，从相律和能量的观点探讨结晶的相变过程，开展对不纯糖液中蔗糖结晶动力学的研究，对蔗糖晶体的结构和包裹现象、生长分散现象、溶剂的夺水成核作用等也有开拓性的研究。中国的有关研究虽起步较晚，但从60年代开始在声波、超声波、磁场对蔗糖结晶的影响方面也做了创新性的研究，对蔗糖冷却结晶和连续结晶机理也进行探讨，还研究出激光、红外光在蔗糖晶体测量上的应用，提出用密度梯度柱测量蔗糖结晶中包裹体含量的新方法。

3.2.2.5.　助晶与分蜜　在煮糖罐中煮炼糖膏的末期，蔗糖晶体已生长至一定的程度，此时因糖膏粘稠、晶体的生长特别缓慢，普通的真空煮糖罐已难以使糖膏中的糖分彻底结晶出来，因此须将糖膏移至助晶箱(机)进行助晶，以最后完成结晶的任务，然后在分蜜机中将蔗糖晶体与母液分离。

(1) 糖膏助晶　糖膏为一种胶粘性的两相体系，其中蔗糖分以两种形态存在，结晶态的蔗糖可用分蜜机分离，溶液状态的蔗糖则遗留在糖蜜中。低纯度高粘度的糖膏在煮糖罐中的对流循环性能差，其中的晶粒难以充分吸收母液中的蔗糖分，此时的结晶速度和蒸发速度不适应，必须把此种糖膏放入助晶箱内慢慢搅动，逐渐冷却，

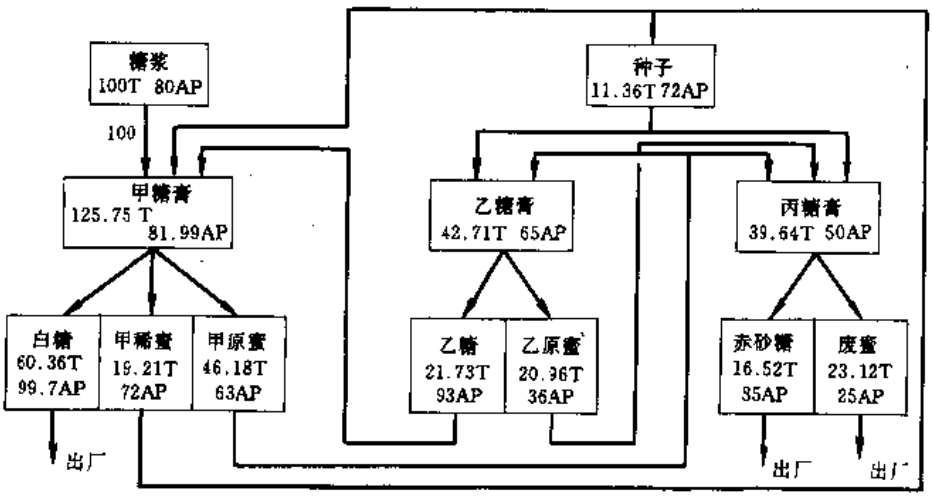


图12　三段煮糖制度

T为重量单位(如吨)；AP为纯度

并提供充分时间让晶体和母液接触，使晶体尽量吸收母液中的蔗糖分而长大，以达到降低母液纯度、回收更多蔗糖分的目的。助晶过程实质上是煮糖过程的延续，它与煮糖过程不同之处在于产生结晶推动力的途径：煮糖的结晶是在水分不断蒸发的过程中维持浓度差而进行的，而助晶的结晶作用是在逐渐降温的过程中使过饱和度提高而获得结晶推动力的。为了使助晶起到应有的作用，必须控制适当的温度、浓度、纯度和助晶时间。

在采用多级煮糖系统时，前段糖膏如甲、乙糖膏的助晶只需根据煮糖制度所规定的要求适当进行，因所分离出的糖蜜仍需回煮，助晶主要从保证甲、乙糖膏的结晶率，稳定整个煮炼车间的物料平衡考虑，有时甲糖膏甚至可以不进行助晶而立即送去分蜜。但对末段糖膏来说，助晶操作却很重要，因为从末段糖膏分离出来的是最终糖蜜，故末段糖膏助晶效果直接影响到糖分的收回率。

助晶终了时，母液理想的过饱和系数应降到1.0，使可结晶糖分完全被吸收。但实际上，对于低级糖膏降至1.1时便很难再下降了，故生产上一般以此为助晶终了的过饱和系数来控制。分蜜时，为使粘度降低，可加水或加热，使饱和系统降至1.0。助晶设备一般采用卧式自然冷却搅拌槽，也有用半开式或密闭式的水冷助晶机。

(2) 糖蜜分离　糖膏助晶终了后，需要将砂糖与糖蜜分开。一般采用高速离心机进行分蜜。糖膏放入分蜜机后，由于旋转而产生的离心力将糖膏抛至吊篮壁周围的筛网上，砂糖晶粒被截留在篮内，糖蜜则穿过筛网而排出篮外。

离心力 F 与旋转半径 R 和筛篮的转速平方成正比，对于重量为 G 的糖膏，以 n (r/min) 的速度旋转时，其离心力可表示为：

$$F=\frac{G}{8R}\left(\frac{2\pi Rn}{60}\right)^2$$

衡量离心机工作效能的主要特征是它的分离因数 f。分离因数是指离心力 F 与重力 G 之比：

$$f=\frac{F}{G}$$

可见分离因数越大就意味着分离力越大，分离过程越迅速，分离效果越好，但同时对制造转篮的材料及动平衡的要求也相应提高。因此，对于难分离的物料才选用分离因数高的离心机。一般用于分离甲糖的离心机的分离因数只需600左右，而分离丙糖则要求高达2000。

目前中国糖厂一般采用上悬式间歇离心机分离甲糖。分蜜过程包括启动、进料、分蜜、洗涤和卸料操作，均按次序周期性地进行。对于低级糖如丙糖则多采用锥篮式连续离心机。国外除连续锥篮式离心机外，在精糖工业中还采用脉动卸料离心机。

3.2.2.6.　干燥、筛分与包装　由离心机分离出来的砂糖尚含有少量的水分，其量随分蜜、洗糖的操作及糖的品质不同而异，一般都超出产品的质量指标的数值。因此，对于成品糖，必须经充分干燥及冷却才能装包贮存，否则贮藏过程中会有潮解、结块或变质的危险，高的水分也会有利于滋长微生物而导致糖分损失。经干燥后的砂糖必须经筛分后才能包装出厂。

(1) 砂糖的干燥　砂糖所含的水分可根据经验公式确定其保藏的安全因数：

$$\text{安全因数}=\text{水分}/(100-\text{糖分})$$

安全因数大于0.33的为变质值，0.25～0.33为易变区，小于0.25的才是安全值。因此，要使白砂糖能长期存放，除了要满足产品质量标准的水分指标外，还要将白糖干燥至安全因数0.25以下。

蔗糖易溶于水，又不能耐高温，因此一般用于干燥白糖的热空气温度不能过高，如果超过110℃则易使砂糖粘结和变质。目前干燥白砂糖的方法基本上有在干燥机中干燥和在离心机中干燥两种。采用干燥机时，可在离心机中进行无汽或少量蒸汽分蜜，然后在干燥机中借助热空气干燥至要求的水分含量。不用干燥机时，则直接在分蜜后期用饱和高压蒸汽或过热蒸汽(600～800kPa)吹进糖层。刚卸出的砂糖温度约为90℃，所含少量的水分可在输送过程中自然冷却干燥，不必经专门的干燥设备就可达到水分指标要求。

用于糖厂的干燥机主要有转筒式和振槽式两种。近来中国大部分糖厂特别是甘蔗糖厂生产白砂糖时都采用在分蜜机上打汽干燥的方法，并在振动式输送槽中自然冷却，将振动式干燥机简化为冷却输送槽。此外，国内外还研究砂糖的流态化干燥技术，所用设备结构简单、占地面积小、晶粒磨损较轻微，且干燥速度快、效率高。

(2) 砂糖的筛分与包装　砂糖经干燥和冷却后，由于晶粒大小不匀，有的结成糖块，有的破碎成粉，粒度分布未能达到质量标准，故必须进行筛分。通常在干燥机的末端设置回转筛或震筛，将蔗糖晶体进行筛选分级，筛去不合格的糖粉与团块。

筛出的白砂糖冷却至40℃以下便可通过自动秤称量包装。中国糖厂以前用麻袋包成100kg装，现采用每袋25～30kg的编织塑料双层复合包装。国际上还有1～5kg的纸包装。

3.2.2.7.　精糖生产　相对粗糖(原糖)而言，精糖是以原糖或白砂糖为原料经进一步清净处理加工而成的高质量的蔗糖。

(1) 精炼糖工艺　精炼工艺包括原糖的蜜洗回溶、澄清预处理、除盐脱色提纯和重结晶(参见图10)。原糖因表面附有一层蜜膜而呈棕褐色和不干爽，其粒度约为

1mm，糖度约达98%。但一般把原糖的量折算成相当于糖度96%的原糖量，因是以20年代时原糖的实际糖度为96%作基准的。将表面的蜜膜洗脱则可使原糖的色值大大降低，纯度也有所提高。洗糖是用稍不饱和的温糖浆（约75°Brix）与原糖混合调成糖糊后用离心机分离洗去蜜膜，故此操作又称复筛。将蜜洗后的复筛糖用温水回溶成55～65°Brix的糖浆，再进行澄清预处理，以经济简单的方法将回溶糖浆中的非糖分和色素初步除去，以减轻下一步精炼提纯的负担。

（2）精炼方法　初步澄清处理可用磷酸亚硫酸法或碳酸饱充法，以新生成的大量沉淀物的吸附作用除去各种非糖分胶体和色素。

进一步的脱色除盐则用活性炭、骨炭、磷酸等脱色剂或离子交换树脂作精处理。一般炭量/原糖量为0.5～0.7，树脂量/原糖量约为0.4，可得满意的提纯效果。糖浆浮泡澄清新工艺也已普遍采用，该法也称上浮法、浮清法、磷浮法等，是以石灰法澄清为基础，加入磷酸及新型絮凝剂，通过打泡装置充气，在澄清器（上浮器）中使糖浆所含的色素和杂质絮凝上浮聚积成密实的浮渣除去，使糖浆得到脱色除灰提净，从而提高产品糖质量，增加糖分回收。

经精处理后的清糖浆纯度很高，在制订煮糖制度时必须考虑安排足够的煮炼段数才能把糖分充分回收。一般炼糖采用五系煮糖制度。

中国目前尚未建立专门处理原糖的精炼糖厂，但利用原有亚硫酸法和碳酸法生产白砂糖的设备进行适当的调整，逐步试验，已摸索出一套加工原糖生产出优级糖和精炼特级糖的生产技术以及榨蔗直接生产优质糖的经验，建立适合中国国情的精糖生产体系。

4. 蔗糖分析

4.1. 产品糖质量标准

由制糖厂生产的糖制品主要有白砂糖、精制白砂糖、绵白糖、原糖、单晶体冰糖、冰糖、赤砂糖等。衡量这些糖的质量已分别有国际标准，中国还规定有国家标准、部颁标准和行业标准等不同级别。

（1）白砂糖国家标准（GB 317.1—91）　感官指标：

① 糖的晶粒均匀，粒度在粗粒砂糖0.8～2.5mm、大粒砂糖0.63～1.6mm、中粒砂糖0.45～1.25mm、幼粒砂糖0.28～0.8mm范围内应不少于80%；

② 晶粒或其水溶液味甜，无异味；

③ 干燥松散，洁白，有光泽。

理化指标的国家标准规定见表6，其中精制白砂糖为行业标准QB 1213—91规定。

卫生标准见表7。

（2）绵白糖国家标准（GB 317.1—91）　感官指标：

表6　白砂糖理化指标

项　目		优级	一级	二级	精制
蔗糖分，%	≥	99.7	99.6	99.5	99.8
还原糖分，%	≤	0.07	0.10	0.17	0.03
电导灰分，%	≤	0.07	0.10	0.15	0.03
干燥失重，%	≤	0.06	0.07	0.12	0.06
色值（IU）	≤	80	180	300	30
混浊度，度	≤	7	9	11	4
不溶于水杂质，mg/kg	≤	40	60	90	20

表7　白砂糖卫生标准

项　目		指　标
砷（以As计），mg/kg	≤	0.5
铅（以Pb计），mg/kg	≤	1.0
铜（以Cu计），mg/kg	≤	2.0
二氧化硫（以SO_2计），mg/kg		
碳酸法	≤	20
亚硫酸法	≤	50
细菌总数，个/g	≤	350
大肠菌群，个/100g	≤	30
致病菌		不得检出
螨		在250g白糖中不得检出

① 外观　晶粒细小、均匀，颜色洁白，质地绵软。

② 味觉和嗅觉　晶体和水溶液味甜，无异味。

③ 水溶液　透明清晰。

④ 黑点　每平方米表面不多于16个（长度大于0.2mm）。

理化指标见表8。

表8　绵白糖理化指标

项　目		优级	一级	合格
总糖分，%	≥	97.95	97.92	97.90
还原糖分，%		1.5～2.5	1.5～2.5	1.5～2.5
灰分，%	≤	0.05	0.08	0.10
干燥失重，%		0.8～2.0	0.8～2.0	0.8～2.0
色值（IU）	≤	80	120	160
混浊度，度	≤	40	10	12
不溶于水杂质，mg/kg	≤	0.35	60	80
粒度，mm			0.40	0.40

卫生标准同白砂糖卫生标准（见表7）。

（3）方糖行业标准（QB 1214—91）　感官指标：

① 外观　晶体有光泽，洁白，无斑痕及其他杂质。

② 味觉和嗅觉　方糖或其水溶液具有白砂糖固有的甜味，无异味。

③ 水溶液　透明清晰。

④ 形态　呈规则的正方体或长方体，几何尺寸允许误差，长、宽尺寸为10～20mm时不超过1.0mm，长、宽尺寸为20mm以上时不超过1.5mm。

理化指标见表9。

表9　方糖理化指标

项　目		特级	优级	一级
蔗糖分，%	≥	99.7	99.6	99.5
干燥失重，%	≤	0.22	0.25	0.30
色值（IU）	≤	32	80	150
硬度，MPa	≤	1.5	1.5	1.5
电导灰分，%	≤	0.02	0.05	0.08
碎糖量，%	≤	2.0	2.0	2.0
不溶于水杂质，mg/kg	≤	15	40	60
还原糖，%	≤	0.03	0.05	0.10
浊度，度	≤	3	7	9

卫生标准同白砂糖卫生标准（见表7）。

（4）单晶体冰糖行业标准（QB 1173—91）　感官指标：

① 糖粒均匀，每千克成品糖粒数控制在大粒300～450粒/kg、中粒450～650粒/kg、小粒650～1100粒/kg范围；

② 晶面干燥、洁白、光滑、有光泽，呈半透明体；

③ 单晶体冰糖水溶液透明、不混浊、味甜、无异味；

④ 无明显黑点或其他杂质。

理化指标见表10。

表10　单晶体冰糖理化指标

项　目		优级	一级	合格
蔗糖分，%	≥	99.8	99.7	99.6
还原糖分，%	≤	0.04	0.08	0.12
干燥失重，%	≤	0.06	0.12	0.18
电导灰分，%	≤	0.04	0.06	0.08
色值（IU）	≤	48	80	100

卫生标准，除细菌总数规定不大于500个/g外，其他项目同白砂糖卫生标准（见表7）。

（5）多晶体冰糖行业标准（QB 1174—91）　感官指标：

① 白冰糖色白，呈半透明体，有光泽，表面干燥，而黄冰糖色金黄，表面干燥，有光泽；

② 柱冰无砂心，底冰无砂底；

③ 味甜，无异味；

④ 无明显黑点及其他杂质。

理化指标见表11。

表11　多晶体冰糖理化指标

项　目		优级品		合格品	
		白冰糖	黄冰糖	白冰糖	黄冰糖
蔗糖分，%	≥	98.30	97.5	97.80	97.0
还原糖分，%	≤	0.50	0.85	0.70	0.95
干燥失重，%	≤	1.0	1.10	1.10	1.40
电导灰分，%	≤	0.10	0.15	0.13	0.17
色值（IU）	≤	90	270	150	270

卫生标准同单晶体冰糖卫生标准。

（6）赤砂糖部颁标准（QB 532—67）　感官指标：

① 颜色赤褐或黄褐色；

② 甜而略带糖蜜味。

理化指标见表12。

表12　赤砂糖理化指标（对商品糖以重量计）

项　目		指　标
总糖分（蔗糖分＋还原糖分），%	≥	89.00
水分，%	≤	3.50
其他不溶于水杂质，mg/kg	≤	250

卫生标准（GB 240—84）见表13。

表13　赤砂糖卫生标准

项　目		指　标
砷（以As计），mg/kg	≤	1.0
铅（以Pb计），mg/kg	≤	2.0
铜（以Cu计），mg/kg	≤	10.0
二氧化硫（以SO_2计），mg/kg		
碳酸法	≤	70
亚硫酸法	≤	100
细菌总数，个/g	≤	1000
大肠菌群，个/100g	<	30
致病菌		不得检出
螨		在250g糖中不得检出

（7）白砂糖国际标准（CODEX STAN 1—1981）　见表14。

（8）原糖国家标准（GB/T 15108—94）　感官指标：

① 晶粒均匀、松散；

② 晶粒表面带有一薄层的原始糖蜜；

③ 糖中不应有明显的沙石等杂质。

表14　白砂糖国际标准

项　　目		A级	B级
理化指标			
糖度，°S	≥	99.7	99.5
还原糖分，%（重量）	≤	0.04	0.1
电导灰分，%（重量）	≤	0.04	0.1
干燥失重（105℃，3h）%（重量）	≤	0.1	0.1
色值（ICUMSA单位）	≤	60	150
卫生标准			
二氧化硫（SO_2），mg/kg	≤	20	70
砷（As），mg/kg	≤	1	1
铜（Cu），mg/kg	≤	2	2
铅（Pb），mg/kg	≤	2	2

理化指标见表15。

表15　原糖理化指标

项　　目		指　　标
糖度，%	≥	97.0
干燥失重，%	≤	0.90
电导灰分，%	≤	0.50
色值（IU）	≤	6000
不溶于水杂质，mg/kg	≤	350

4.2.　术语定义

（1）固溶物和视固溶物　溶于糖液中的固体物质，包括蔗糖和非蔗糖物，统称为固溶物。用锤度计或折光仪测得的糖液中的可溶性固体物质只是近似的固溶物，故称视固溶物。

（2）锤度（Brix，折光锤度 Refratometer Brix）　在20℃时用锤度计测得的数字（在20℃用糖用折光仪测得的读数）。对纯蔗糖溶液为蔗糖的重量百分数，对不纯蔗糖溶液则表示溶液中视固溶物的重量百分数。

（3）转光度（pol，糖度）　用一次旋光法测得的糖品中蔗糖重量百分数的近似值。

（4）纯度　糖品的固溶物中蔗糖所占的百分数。由于糖分可表示为转光度（糖度）或蔗糖分，固溶物可表示为锤度、折光锤度或干燥法测得的干固物（固溶物），因此纯度有几种表示方法。

① 真纯度（TP）　蔗糖分对经过干燥的固溶物的百分比。该指标在各糖厂的工作对比中和研究工作中都颇有价值，但因所含两项测定很费时而使应用受到限制。

② 视纯度（AP，也称简纯度）　糖品的视固溶物中所含糖度（转光度）的百分数。按下式计算：

$$\text{视纯度},\% = \text{糖度}/\text{锤度} \times 100$$

式中的锤度，甜菜糖厂用糖用折光仪测得，甘蔗糖厂用锤度计测得。若甘蔗糖厂用糖用折光仪测得，其计算结果称为折光视纯度。

视纯度通常简称“纯度”或“AP”。该指标虽然只有比较意义（特别是对低级品），但因其检验方法简便而被普遍应用。

③ 重力纯度（GP）　蔗糖分对锤度计锤度的百分比。按下式计算：

$$\text{重力纯度},\% = \text{蔗糖分}/\text{锤度} \times 100$$

该指标作为比较控制的标准，用于甘蔗糖厂的管理工作，特别用于产品计算公式中。

（5）还原糖和还原糖分　还原糖通常是指具有还原性的糖类。在糖类中，凡具有醛基或酮基的单糖（如葡萄糖、果糖等）和具有潜醛基的双糖（如麦芽糖、乳糖等）都具有还原性。

还原糖分是指物料中含还原糖的重量百分数。在糖厂的物料中，除还原糖外还含有其他还原性物质，一般分析方法未能把还原糖与还原性物质加以区分，故测得的结果是物料中还原性物质的重量百分数，而以相当量的转化糖表示。

（6）总糖分　糖品中蔗糖分与还原糖分的总量。

$$\text{绵白糖总糖分} = 100 - \text{水分} - \text{灰分}$$

4.3.　测定方法

4.3.1.　蔗糖分的测定

测定蔗糖分的方法很多，最常用的方法是旋光法，此外还有酶法，气、液相色谱法，同位素稀释法和化学法等。

旋光法是目前测定蔗糖分最简便、最快速的一种方法。它基于蔗糖的旋光性和蔗糖溶液的旋光度与其浓度成正比的性质，导出公式如下：

$$P = \frac{100\alpha}{[\alpha]_D^{20} dL}$$

式中　P——蔗糖重量百分数，%；

α——旋光度，(°)；

$[\alpha]_D^{20}$——比旋光度，(°)；

d——糖液视密度，g/cm^3；

L——观察管长度，dm。

上式适用于普通旋光计。制糖行业为提高分析精确度采用专用的旋光检糖计。普通旋光计的刻度尺是以圆周角表示的，而旋光检糖计的刻度尺是按国际上通用的国际糖度尺定义而刻划的。国际糖度尺是在20℃时称取26.000g纯蔗糖（在空气中用黄铜砝码称重），用水配成100mL，在同温度下用200mm观察管在规定波长下测旋

光度，把所得的角度划分为旋光检糖计的100°糖度（新尺°Z、旧尺°S），以纯水为0°Z和100°Z之间进行直线分度。因此，糖液在旋光检糖计上测得的是国际糖度。国际糖度°Z（°S）与角旋光度的关系可按下式换算：

$$1°Z=0.34616°$$
$$1°S=0.34626°$$
$$1°Z=0.99971°S$$

用旋光检糖计测定白砂糖的蔗糖分步骤如下：称取白砂糖26.000g，加蒸馏水溶解后倾入100mL容量瓶中，用蒸馏水定容。过滤，弃去最初滤液。清液注入200mm观察管，在旋光检糖计上观测糖液旋光读数P_1，并记录糖液温度t（读准至0.1℃），则

白砂糖蔗糖分，$\%=P_1[1+0.00032(t-20)]$

（适用于有石英楔的旋光检糖计）

白砂糖蔗糖分，$\%=P_1[1+0.00019(t-20)]$

（适用于无石英楔旋光仪）

上述测定方法称为一次旋光。因操作简便，测定结果对高纯度产品其精确度也达到要求。但对糖厂的物料（特别是低级物料）因其他糖类如葡萄糖、果糖、蔗果三糖等的存在而影响测定结果的准确性。故对这些物料蔗糖分的测定应采用二次旋光法（也称转化旋光法或克莱杰方法），该法是在样液蔗糖转化前后共观察两次旋光度。其理论依据是：蔗糖在转化剂（盐酸或转化酶）的作用下，在一定的温度下完全变成转化糖；假设具有旋光性的非蔗糖物在转化前后旋光度不改变。

由蔗糖溶液转化前后测得的旋光度，按上述理论依据导出公式进行计算而求得糖液的蔗糖分。

4.3.2. 还原糖分的测定

测定还原糖的方法很多，其中最常用的方法是以铜盐碱性溶液与还原糖的作用为基础的如兰-艾农（Lane-Eynon）法、奥夫纳尔（Ofnere）法、克奈特-阿连（Knight-Allen）法等。也有基于还原糖能还原某些显色剂，通过比色测定还原糖含量的，如埃默利希（Emmerich）法。此外，还有用色谱法、酶法定量还原糖的。

中国制糖行业采用兰-艾农法测定中间制品还原糖，用奥夫纳尔法测定白砂糖中的还原糖。

奥夫纳尔法测定还原糖分是基于碱性铜溶液中金属盐类的还原作用，采用碘量法定量奥夫纳尔试剂与糖液作用生成的氧化亚铜，从而确定样品的还原糖含量。奥夫纳尔试剂除含有铜络合物及碳酸钠外，还有大量过剩的酒石酸钾钠及磷酸氢二钠，其碱性较弱，因而蔗糖被氧化的量大为减少，测定结果比较准确。

蔗糖的校正值取决于存在的蔗糖量及还原糖含量。根据奥夫纳尔的报告，10g蔗糖具有的还原力相当于1mg转化糖。

测定时，称取一定量样品，使其含转化糖量不超过20mg（例如，精制白砂糖、白砂糖、方糖10.00g，白冰糖5.00g，黄冰糖1.00g），用50mL蒸馏水溶于300mL锥形瓶中，加入50mL奥氏试剂，用一小烧杯倒置覆盖其上，在电炉上加热，使在4～5min内沸腾，并续继准确煮沸5min。取出，放置冷水中冷却至室温。取出，加入冰醋酸1mL，在不断摇动下加入准确计量的0.01615mol/L碘液，视还原的铜量加入5～30mL，其数量以确保碘液过量为准。用量杯沿锥形瓶壁加入15mL 1mol/L盐酸，塞上瓶盖，让碘起作用约2min，不时摇动溶液。然后用0.0323mol/L硫代硫酸钠溶液滴定过量的碘，滴定到溶液呈浅黄绿色时，加入淀粉指示剂2～3mL，继续滴到蓝色刚褪尽为止。记录滴定耗用的体积（mL）。则

$$还原糖,\%=(A-B-C)\times0.001\times100/D$$

式中 A——加入碘液量，mL；

B——滴定耗用硫代硫酸钠溶液量，mL；

C——蔗糖还原作用的校正值；

D——样品重量，g。

奥氏试剂配制法：分别称取硫酸铜($CuSO_4\cdot5H_2O$)5g、酒石酸钾钠($NaKC_4H_4O_6\cdot4H_2O$)300g、无水碳酸钠(Na_2CO_3)10g及磷酸氢二钠($Na_2HPO_4\cdot4H_2O$)50g或无水氧化钠19.8g，溶于900mL蒸馏水中，待完全溶解后，在沸水浴中加热杀菌2h，冷却后稀释成1000mL，加入少量活性炭或硅藻土过滤，贮于棕色试剂瓶中。

4.3.3. 非糖分的测定

（1）水分（干燥失重） 水分既是糖厂工艺指标、技术经济指标控制的重要参数之一，也是产品质量控制的一个主要指标。成品糖含水分的高低与贮存关系密切，因此水分是糖厂日常分析的一个主要项目。

水分测定的方法很多，有干燥法、卡尔-费希尔（Karl-Fischer）法、蒸馏法、气相色谱法等，也可用间接法，例如折光法和密度法的测定来确定。目前糖厂采用干燥法（包括常压干燥和真空干燥），用恒温干燥箱在规定温度下加热蒸发失去水和挥发性物质而达到干燥的目的。由于失去的不完全是水，故也称干燥失重。

测定时，按表16规定迅速称取一定量样品于盛样皿中，置于已调节好温度的恒温干燥箱中，经表16所规定的时间后取出，盖好盖，置于干燥器中冷却至室温，称重，再次放入烘箱内干燥30min，冷却，称重，直到前后两次称重误差在允许范围内，按样品前后重量差算出水分含量。

（2）色值 表示糖品色泽深浅程度的数值称为色值。在制糖生产中，各种半制品的色泽愈浅，煮制所得的成品糖色泽就愈低。愈纯的糖，其溶液的色泽愈浅，精

表16　某些糖品的烘干温度与时间

糖品名称	温度，℃	时间，min	样品重量，g	允许误差，%
白砂糖，方糖	130	18	9.5000～10.5000	10
白砂糖（BNC法）	105	180	20.0000～30.0000	10
单晶冰糖	120	10	20.0000～30.0000	20
多晶冰糖	130	20	9.5000～10.5000	10
赤砂糖	125	45	9.500～10.500	10
红糖、冰片糖	70±2（80kPa）	120	9.500～10.500	10
绵白糖	75～80	40	9.500～10.500	10

制糖、优质糖色泽很浅，几乎无色，因此色值既是评价白砂糖质量的重要指标，又能全面反映制糖生产的工艺水平。

表示色值的单位很多。目前糖厂色值测定使用分光光度计。色值的单位有国际糖色值（ICUMSA）和司丹默（Stammer，°St）两种。

国际糖色值简称IU，由于能考虑pH值和微粒对测定的影响，已被国际上作为产品糖通用的色值单位。司丹默色值只限用于糖厂中间制品。

产品糖IU色值测定方法如下：称取样品100.0g于干洁烧杯中，加蒸馏水溶解后移入200mL容量瓶中，用蒸馏水定容，摇匀，用0.05mol/L盐酸或氢氧化钠调溶液pH值至7.0±0.1，倾入已预先铺好0.45μm孔径微孔膜的过滤器中，在真空下抽滤，收集滤液应不少于50mL，用折光仪及温度计分别测定滤液的折光锤度及温度，然后用比色皿装盛糖液，在分光光度计上用420nm波长测定其吸光度，比色皿厚度应选择使仪器透光率读数在20%～80%之间。按下式计算产品糖色值：

$$色值\ (IU) = 1000 \times \frac{E_{420}}{bc}$$

式中　E_{420}——在420nm波长下测得的吸光度；

b——比色皿厚度，cm；

c——样液浓度［锤度×视密度（20℃）/100］，g/mL。

（3）混浊度　糖液中由于胶体微粒存在而引起的散射程度的数值称为混浊度。目前国内外尚缺乏一个成熟、实用的测定方法。现制糖行业采用单色光透过未过滤的被测溶液，由糖液的颜色和混浊物质引起光的衰减，计算其衰减指数，再测经滤膜过滤的糖液吸光度，计算其国际糖色度，以过滤前后之差数除以20表示糖液的混浊度。

测定时取以上测定色值已调pH值而未过滤的糖液，在与测定色值相同的条件下测定其衰减指数。按下式计算衰减指数：

$$衰减指数 = 1000 \times \frac{E'_{420}}{bc}$$

式中　E'_{420}——在420nm波长下测得的未过滤糖液的吸光度；

b——比色皿厚度，cm；

c——样液浓度，g/mL。

因此

$$混浊度，度 = (A - B)/20$$

式中　A——过滤前糖液的衰减指数；

B——过滤后糖液的国际糖色度；

20——换算系数。

（4）灰分　糖厂制品中的灰分主要为钾、钠、钙、镁、铁、铝、硅等化合物，各种成分含量因原料情况和清净方法的不同而异。目前糖业测定灰分采用重量法和电导法。

重量法是把糖品样品直接加热、炭化、灰化，使样品中的阳离子生成相应的碳酸盐，经这样直接煅烧的灰分称为碳酸灰。糖品直接烧灰时因熔融的灰分把碳粒覆盖而不易烧尽，且碳酸盐又易于分解成氧化物。为了克服这些缺点，使用硫酸灰法，即在测定时加入浓硫酸，使有机物质灼烧时易于除去，此时无机物变成了硫酸盐，称为硫酸灰。两种方法相比较，硫酸灰法的操作较为容易，但结果硫酸灰分比碳酸灰分大，一般以硫酸灰分乘以0.9即为碳酸灰分。

电导法测定灰分是基于纯水与纯糖是几乎不导电的，糖品溶液能导电的主要原因是因其含有离子型非糖物，这些非糖物中的阳离子及二氧化硅是灼烧灰的主要成分。在接近中性的溶液中电导率仅与所含电解质数量有关，故测定溶液电导率，乘上规定的转换系数，即可测出样品的灰分含量。

重量法和电导法都适用于糖厂对制品、成品糖及废蜜的灰分测定。但电导法操作简单、快捷、无污染，所得结果重现性较好，比重量法更能反映样品质量，因此电导法已成为产品糖灰分测定的标准方法。

用电导仪测定白砂糖灰分步骤如下：用干洁小烧杯称取白砂糖31.3g±0.1g，加蒸馏水溶解，移入100mL容量瓶中，用蒸馏水洗涤烧杯及玻棒并定容，摇匀（此糖液为28°Brix），倒入测定电导仪专用的干洁小烧杯内，测定其电导度，并记录样液温度。取另一小烧杯注入溶糖

用的蒸馏水，也在电导仪上测其电导度。按下式计算电导灰分：

$$电导灰分，\% = 6\times10^{-4}(K_1 - 0.35K_2)$$

式中 K_1 ——28°Brix 糖液在 20℃时的电导度，μS/cm；

K_2 ——溶糖用蒸馏水在 20℃时的电导度，μS/cm；

0.35 ——溶糖用蒸馏水校正系数；

6×10^{-4} ——电导度换算成电导灰分（%）的系数。

测定电导度时样液应尽量接近 20℃。因溶糖用蒸馏水电导度的温度改正影响甚微，可忽略不计，测量时温度范围最好不超过 20℃±5℃。

5. 蔗糖的主要衍生物

5.1. 蔗糖酯

一种重要的制备蔗糖酯的方法是转移酯化法。先使脂肪酸生成甲酯，在磷酸钾碱性催化作用下与蔗糖起反应，乙酰基转移到蔗糖分子上生成蔗糖脂肪酸酯。酯化发生在葡萄糖基碳原子上。蔗糖部分具有亲水性，脂肪酸部分具有亲油性，所以具有好的表面活性剂作用，食用后水解成脂肪酸和蔗糖，对身体无害又有营养价值，适于食品中使用。所用脂肪酸为一般牛油、大豆油、棉籽油、棕榈油中的长链脂肪酸（C_{12}～C_{14}），如月桂酸（十二烷酸）、肉豆寇酸（十四烷酸）、油酸（十八烯酸）。脂肪酸甲酯与蔗糖起酯化转移反应生成蔗糖脂肪酸酯，主要发生在 C-6 和 C-6′羟基上，放出甲醇。将 3mol 蔗糖溶于二甲基甲酰胺中，加入 1mol 脂肪酸甲酯，加入 0.1mol/L K_2CO_3 碱性催化剂，在 10.6～13.3kPa（80～100mmHg）压力下于 90～95℃反应 9～12h。产物主要是一脂肪酸酯，但也有少量二脂肪酸酯生成，水解转变成一脂肪酸酯。加入占反应物重量 0.05%～0.10%的水量，常压下于 90～100℃加热 2h，二脂肪酸酯水解成一脂肪酸酯，蒸馏除去溶剂，得产品。硬脂酸甲酯与蔗糖的反应如下：

$$\underset{\text{硬脂酸甲酯}}{C_{17}H_{35}COOCH_3} + 蔗糖 \xrightarrow[\triangle]{K_2CO_3} \underset{\text{硬脂酸蔗糖酯}}{C_{17}H_{35}COO\text{-}蔗糖} + \underset{\text{甲醇}}{CH_3OH}$$

天然油脂都是甘油酯，如牛油、棕榈油和其他油脂等，为甘油与脂肪酸的结合物。用油脂为原料，不用脂肪酸甲酯，在二甲基甲酰胺溶剂中用 K_2CO_3 催化与蔗糖反应，则生成蔗糖一脂肪酸酯和甘油酯的混合物，如下式所示：

$$\underset{\text{油脂}}{\begin{array}{l}RCOOCH_2\\ |\\ RCOOCH\\ |\\ RCOOCH_2\end{array}} + 蔗糖 \xrightarrow[125\sim140℃，真空]{K_2CO_3} \underset{\text{甘油二酯}}{\begin{array}{l}RCOOCH_2\\ |\\ RCOOCH\\ |\\ HOCH_2\end{array}} + \underset{\text{蔗糖一酯}}{RCOO\text{-}蔗糖}$$

甘油的脂肪酸一酯和二酯都是好的食品表面活性剂，无须分离，能直接应用。应用于许多种食品中，为良好的表面活性剂、乳化剂、散泡剂，并有防氧化作用。这种产品为几种产物的混合物，如表 17（A）所表示。

表 17 蔗糖酯表面活性剂组成

成　分	含量，%	
	(A)	(B)
蔗糖一酯	24	27
较高蔗糖酯	15	3
甘油一酯	19	15
甘油二酯	25	9
甘油三酯	10	3
蔗糖	1	13
游离脂肪酸	2	
钾皂	3	30

二甲基甲酰胺是蔗糖的良好溶剂，酯化反应进行顺利，但它具有毒性，在成品中的含量必须降低到 5mg/kg 以下才能供食品应用。另一种制备方法不用此溶剂，也不用其他溶剂，蔗糖直接溶于溶化的含有钾皂的脂肪或油中，在常压下能发生酯化反应，产品为蔗糖一酯和较高蔗糖酯与甘油一、二和三酯及钾皂的混合物，为良好的表面活性剂，其组成表示于表 17（B）。牛油、豆油、棉籽油、棕榈油和其他种油脂都能用作原料。产品可简称为蔗糖甘油酯，直接用作表面活性剂，当然也能用溶剂法将蔗糖酯与甘油酯分离开来。

蔗糖和脂肪酸酯的转移酯化反应是可逆的，反应平衡因条件不同而能向两个方向转移。例如，蔗糖溶于二甲基甲酰胺中与一脂肪酸酯反应，主要生成蔗糖一脂肪酸酯；若增加脂肪酸酯用量，则促进与其他羟基的反应，生成蔗糖二酯和更高取代酯。若用油脂，即以甘油三酯为原料，不用甲基脂肪酸酯，则得到蔗糖、蔗糖一酯、蔗糖二酯和甘油间的平衡体系，若甘油不被除掉则反应保持此平衡。由于甘油的一、二脂肪酸酯是良好的表面活性剂，特别适于食品应用，所以能不分离混合产物直接使用。

蔗糖甘油酯无味、无毒、无过敏性、无刺激作用，为良好的表面活性剂，适用于多种食品、乳品、医药、日用化妆品中作为分散剂、稳定剂、乳化剂，如人造奶油、蛋黄酱、面包、雪糕、糖果等。用于喷雾干燥或冷冻固体饮料中，有利于分散和溶解。用于焙烤食品中，有利于增加面团强度和面包体积，改善结构，增大贮存性。

5.2. 氯化物

蔗糖分子中的羟基被氯取代能获得若干种衍生物，具有不同的甜度。具高甜度的三氯化半乳蔗糖可能成为

甜味料。先后曾制备过一、二、三和四氯取代的蔗糖衍生物，具有不同的甜度，有的甚至不甜而具有苦味，如表 18 所示。相对甜度的比较是用 10%（重量/体积）与蔗糖比较结果，设蔗糖甜度为 1。

表 18　氯取代蔗糖衍生物的甜度

衍　生　物	甜　度
蔗糖	1
半乳蔗糖	不甜
1′-氯-1′-脱氧蔗糖	20
4-氯-4-脱氧半乳蔗糖	5
6-氯-6-脱氧蔗糖	苦
6′-氯-6′-脱氧蔗糖	20
4,1′-二氯-4,1′-二脱氧半乳蔗糖	120
1′,6′-二氯-1′,6′-二脱氧蔗糖	76
6,6′-二氯-6,6′-二脱氧蔗糖	不甜
4,1′,6′-三氯-4,1′,6′-三脱氧半乳蔗糖	650
4,6,1′,6′-四氯-4,6,1′,6′-四脱氧半乳蔗糖	200
4,1′,4′,6′-四氯-4,1′,4′,6′-四脱氧半乳蔗糖	2200

表 18 数据表示，1′,4,6′-三氯-1′,4,6′-三脱氧半乳蔗糖的相对甜度最高。此产品为白色粉末，无味、无毒，溶于水（28g/100mL）和酒精（13g/100mL），不溶于油类；食后不被消化吸收，无热量，又不引起龋齿；甜味与蔗糖相同，无任何后遗味道。适于烘焙食品中应用，对热的稳定性与蔗糖相似，对酸水解的稳定性约为蔗糖的 60 倍，不与其他食品成分起反应。已被若干国家批准为食品甜味料。干燥的三氯化半乳蔗糖的贮存稳定性高，适于运输、贮存和应用，更适于在粉末食品中应用。甜度受若干因素的影响，如浓度、pH 值、温度以及食品中其他成分等，所以不同文献报道的甜度常不一致，一般约为蔗糖的 400～800 倍。

由蔗糖合成三氯化半乳蔗糖的方法为：用三苯基氯甲烷［$(C_6H_5)_3CCl$］作用于蔗糖，三苯甲基取代 6、1′、6′位 3 个伯醇羟基的氢原子，生成 6、1′、6′-三苯甲基-O-蔗糖醚。这是因为三苯甲基体积大，由于位阻的影响，只能取代 6、1′、6′位的羟基。用乙酸酐［$(CH_3CO)_2O$］将其余的 5 个羟基取代，得其五乙酸酯，同时 4 位的乙酰基向 6 位转移，引起构型转变，原来的葡萄糖基转变成半乳糖基。用硫酰氯（SO_2Cl_2）氯化，氯取代脱去三苯甲基后剩下的 3 个基，再脱去乙酰基得 4,1′,6′-三氯化半乳蔗糖，产率约为蔗糖的 30%，其结构式见图 13。

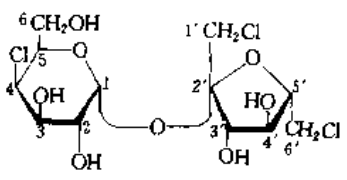


图 13　三氯化半乳蔗糖的结构式

5.3.　帕拉金糖

蔗糖是由葡萄糖和果糖单位半缩醛 1—2′结合而成，经 α-葡萄糖转移酶的作用能将葡萄糖单位在果糖 2′位转移到 6′位，生成 6′-O-2-D-六环葡萄糖基-D-五环果糖，俗称帕拉金糖（palatinose），其结构式见图 14。

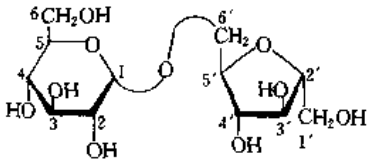


图 14　帕拉金糖的结构式

蔗糖是非还原性二糖，又易被水解，经此转变恢复了还原性，1—6′键的水解稳定性高过蔗糖 1-2′糖苷键的 10～15 倍，不易被酶或酸水解。食用后消化吸收慢，为低热量甜味剂。

葡萄糖基转移酶来自 *Protaminobacter rubrum*、*Serratia plymuthica*、*Erwinia rhapontici* 菌株，制成固定化酶柱，流动蔗糖液，连续生产。用蔗糖液为底物培养转移酶，离心回收菌体，用藻酸钙凝胶包裹得颗粒酶，用戊二醛得固定化酶，制成酶柱。蔗糖液约 55%浓度、30℃、中性 pH 值，流经酶柱时蔗糖约 90%～95%转变成帕拉金糖。树脂精制后易于结晶回收，熔点 118～122℃，比旋光度 $[\alpha]_D^{20}$ 97.2°。帕拉金糖甜度低，只约为蔗糖的一半，但甜味性质与蔗糖相同，无任何不快的后味。帕拉金糖的水溶解度在 20℃时只有蔗糖的一半，但随温度的上升增加快。因为消化、吸收慢，除用于低热量食品外，还适于糖尿病患者食用，对牙齿无不利影响。其吸潮性很低，磨碎成细粉末，贮存稳定，不结块，优过蔗糖。其水溶液的粘度与蔗糖相似。

经镍催化还原作用，帕拉金糖被还原成葡萄糖基山梨醇和葡萄糖基甘露醇，二者的机会相等，产量相等，称为帕拉金糖醇。甜度只约为蔗糖的 45%，消化吸收慢，发热量只有蔗糖的一半，能用作为低热量食品甜味料。

6.　糖业经济

6.1.　蔗糖的生产与消费

蔗糖是贮藏于甘蔗和甜菜等糖料植物资源中的一种碳水化合物，是植物光合作用的产物。地球上有大量的二氧化碳、丰富的水资源和充足的阳光，为天然合成蔗糖提供用不完的原料。人类每年向大自然索取的蔗糖量取决于糖料作物的种植面积和产量及加工制糖设备的能力和技术水平。世界产糖的国家逾百个，目前年总产糖量约为 120Mt，而世界食糖的总消费量也接近于产量。图 15 所示为近 30 年来食糖总产量和总消费量的变化情况，可见

产销基本平衡而略有节余。气候和种植面积等因素直接影响食糖的生产，因而出现波动的变化，但总的趋势还是以约2%～3%的年平均速度不断增长。在世界范围内，年人均食糖消费水平约为20kg，而在北欧、大洋洲和美洲的一些发达国家则高过40kg。发展中国家消费水平则较低，非洲15kg；亚洲最低，11kg，而中国食糖的人均消费量还低于这个最低数，仅为世界平均水平的1/3，还不到7kg。表19为1949年以来各个生产期的蔗糖总产量，虽然有很大的发展，但食糖的人均消费水平仍需提高才能满足人民生活对糖的不断增长的需求。

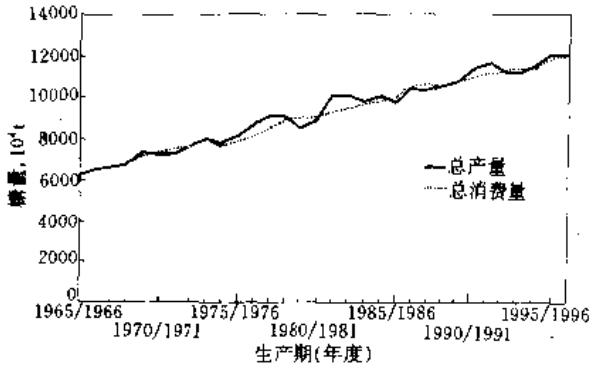


图15 世界食糖产量和消费量的变化

表19 中国食糖年产量，10^4t

生产年度	产量	生产年度	产量	生产年度	产量
1949/1950	26	1965/1966	155	1981/1982	340
1950/1951	30	1966/1967	150	1982/1983	385
1951/1952	46	1967/1968	163	1983/1984	356
1952/1953	59	1968/1969	126	1984/1985	431
1953/1954	59	1969/1970	126	1985/1986	516
1954/1955	69	1970/1971	146	1986/1987	527
1955/1956	72	1971/1972	142	1987/1988	442
1956/1957	81	1972/1973	183	1988/1989	485
1957/1958	90	1973/1974	195	1989/1990	570
1958/1959	110	1974/1975	173	1990/1991	687
1959/1960	63	1975/1976	161	1991/1992	791
1960/1961	41	1976/1977	180	1992/1993	772
1961/1962	31	1977/1978	226	1993/1994	602
1962/1963	32	1978/1979	250	1994/1995	541
1963/1964	83	1979/1980	250	1995/1996	623
1964/1965	133	1980/1981	300		

6.2. 糖业的经济结构和国际市场

糖业的经济结构是指其商品生产、贸易流通、需求消费等各方面之间的相互关系，市场就是糖业经济这个复杂统一体各个方面相互关系的反映。因为市场正是糖如何由生产者转向消费者的主要决定因素，所以贸易流通量成为糖业经济结构的核心。贸易量部分决定于各地价格的差异，同时也受地理条件、政府政策、社会背景、文化习俗以及其他因素变化的影响。

对于世界糖业来说，目前生产和消费基本达到平衡。据联合国粮农组织统计，世界净进口糖的总量约为总产糖量的20%，国际糖贸易量近年来维持在20Mt以上。从数量和贸易额看，糖与谷物、咖啡等一样属于世界农产市场上贸易量最大的商品。蔗糖贸易情况也反映糖业生产是短缺还是过剩的生产状况，世界市场价格强烈地受供求状况的影响。为了稳定糖业经济，1977年签订了一项国际糖协定，要求各国通过出口配额、缓冲储备和各种其他机制来保持国际糖价在US$ 0.286～0.506范围内。至于各国的内部糖价和食糖的生产基本上都由国家统一控制。由于市场经济的自动调节，世界自由市场出现一个供需和价格的循环趋势：在几年的低糖价之后便会出现一个相对短的高价期，接着又转入低价期。这保证了国际糖业得以宏观上维持稳定。

近年来糖业经济出现了一些新的情况。其一是在许多工业用途中以高果糖浆代替蔗糖，还有其他新型甜味剂的不断涌现；其二是由于地球能源危机而导致一些国家考虑用甘蔗这样的可再生资源来生产燃料酒精以及其他因素引起糖料作物的短缺。这两方面因素使蔗糖生产很难有大的发展，同时也促使糖业不得不从单纯的食糖生产向综合的糖化工产业过渡和发展。

7. 用 途

7.1. 蔗糖产品的品种

制糖工业的蔗糖产品除了作为精炼糖厂原料的原糖（粗糖）外，绝大部分是直接食用的白糖和食品加工用的白糖。由于使用的场合不同，对糖的粒度、形态、纯度等的要求也有差别，因而市场上出现多品种的蔗糖产品。

（1）食用白砂糖 制糖厂的通常产品。在国外大部分由精炼糖厂以甘蔗原糖为原料加工精制而成，而中国及甜菜糖生产国家则是直接由糖料制取日常消费的白砂糖。国外称用蔗糖直接生产的食用糖为耕地白糖。白砂糖的粒度各个地区要求不一样，如北美的白砂糖就比欧洲的粒度较细。不同粒度的砂糖有不同的名称，如粗砂糖（0.8～1.6mm）、中砂糖（0.45～1.2mm）、小砂糖（0.28～0.63mm）、幼砂糖（0.18～0.28mm）等。白砂糖的最大用户是软饮料工业，约占世界耗糖量的16%，精糖厂都生产最高级的精炼糖供应软饮料工业。罐头工业用的白糖则特别强调卫生指标，对平酸细菌含量要求严格，以免含糖罐头酸败产气。

（2）精幼砂糖 结晶颗粒细小的精糖。它因表面积大而能迅速溶解，适用于要求糖快速溶解的场合，如服务

行业等。

(3) 大粒度精砂糖　主要用于糖果和焙烤食品工业。由于粗大的蔗糖晶粒只有用很纯的糖液才能制得，因而这种粗大的砂糖大受欢迎。

(4) 方糖　精糖的另一种形式。它是用精幼砂糖混合少量的精糖浆用方模压制后干燥而成的。方糖的加工费用较大，因而其价格比一般的砂糖高。方糖在使用上较方便。比利时有 30%的食用糖是以方糖的形式出售的。

(5) 粉状糖　用磨碎的砂糖制得，其中还加入 3%的玉米淀粉以妨止结块。美国市场上出售的粉状糖的细度规格有 4×、6×、10×等。这只是一种标号，因 12×并不表示其细度是 6×的两倍。

(6) 冰糖　中国特有的精糖产品，它是由白砂糖回溶精制而成。传统的方法是在回溶糖浆中加入鸡蛋白或豆浆等作为澄清剂，将白糖浆中的残留杂质进一步絮凝除去，所得的清糖浆经浓缩后盛入瓦盆或锌铁皮盆内缓慢降温，经 10 天左右，蔗糖便会附在置于盆内的铁线上长大成数厘米长的大晶体冰糖。现已用机械化的方法生产，结晶是在摇床式的结晶器中进行，先加入数毫米粒度的蔗糖晶体作晶核，经约 10h 的动态培养，便成为粒度为 1～2cm 的单晶冰糖。冰糖成品以晶形完整、晶大且透明干爽者为上品。由于习惯的需要，出口冰糖以颜色淡黄最受华侨的欢迎。现日本、越南和印度尼西亚等地也生产冰糖。

(7) 赤砂糖　属粗糖，是一种含蜜糖。可由简单的石灰法生产，一般是糖厂平衡煮糖系统的副产品。现已少直接食用，而多用于食品加工。

(8) 棕色砂糖　属精制糖，它不是粗糖。虽然它与粗糖在蔗糖分含量、色值甚至口味上没有多大的差别，但它绝没有在粗糖中常可发现的泥土、蔗屑、细菌、霉菌、昆虫肢体和老鼠毛等杂质，也不含大量的蛋白质、维生素或矿物质。棕色砂糖的制法可以是在白砂糖外裹以给出要求的口感和颜色的糖浆。也可通过较复杂的方法制得较高级的棕砂糖：用精选的糖液，以与煮制精制糖不同的特殊的煮制工艺煮制成大量粘晶、聚晶和粒度参差不齐的包藏较多母液的晶体，该糖膏在离心分蜜时不必洗涤。棕砂糖的产量只占世界精制糖产量的一小部分，约为 3%（温暖地区）至 10%（寒冷地区）。世界上棕砂糖消费最多的地区是加拿大的温哥华，该地消费的棕色砂糖占总耗糖量的 20%。

(9) 试剂级蔗糖　纯糖，在化学药品商店以很高的价格出售。虽然在每间杂货店都能买到质量很好的糖，但存放时间一长就会出现问题，因为蔗糖并不是完全稳定的物质。

(10) 绵糖　是一种精制糖。它基本上是在精幼砂分蜜后喷入适量的转化糖浆，使既保持晶粒松散的状态又有一定绵软程度，具有较好的口感，松软，易溶化。这是中国北方甜菜糖厂的一种主要产品。日本也是生产绵糖的主要国家。

(11) 无定形糖或速溶糖　由精制糖浆制成。用搅拌急速冷却结晶可得无定形糖，不需助晶分蜜。将浓清净糖浆直接喷雾干燥可得多孔性颗粒的速溶糖，有些国家也称 Q 糖，实际上也是无定形糖。由于无糖蜜，故对糖液的脱色要求较高。其大比表面积和多孔性使它溶解迅速、使用方便。

(12) 红糖粉和片糖　土法制糖的产品，属非分蜜糖。纯度较低，颜色较深，晶粒细小，但有独特的风味，香甜可口。片糖与红糖粉生产方法的区别在于煮糖控制的温度也即浓度的差异及成型方法的不同。用冰糖生产中的母液煮制的冰片糖颜色较浅，味道更清香，因而也更受欢迎。

(13) 液体糖　实为一种糖浆。它可是蔗糖，也可是转化糖或蔗糖与转化糖的混合物。因无须包装袋，可用桶或管道输送，使用时只需拧动阀门，对用户来说使用较为方便。它可由精制糖回溶而得，也可在精制过程中直接抽取糖液。一般生产中常用活性炭对糖液进行脱色处理。欧美均有液体糖供应。

(14) 食用糖浆　含较高比例的转化糖。因蔗糖与葡萄糖和果糖的混合液可在较高的浓度下仍没有蔗糖晶体析出，较高的浓度就意味着糖浆也获得需要的更高的粘度。调和食用糖浆常以不同糖类的糖浆进行调和，如加玉米淀粉糖浆、枫树糖浆等，使糖浆具有各种风味。

7.2. 蔗糖的非食用用途

蔗糖除作为生活资料供食用外，还由于其结构特性使其可以作为生产资料，以其为原料生产大量的化工产品和医药用品。根据蔗糖的化学结构，理论上可推得它具有 512 种演变功能，由蔗糖衍生的化学品及中间产品达 10000 种之多，单已获专利的就有数百种，现仍在不断开发中。

通过合成和降解的化学方法以及发酵的生物方法，可由蔗糖生产出多种用途的产品：

(1) 食品添加剂　如柠檬酸、乳酸、乌头酸、乙酸、赖氨酸、谷氨酸、蛋氨酸、色氨酸、精氨酸、山梨酸、甘露醇、蔗糖酯、黄原胶、氯化蔗糖、焦糖色素等。

(2) 药品　如核黄素、维生素 B_{12}和维生素 C、青霉素、金霉素、链霉素、土霉素、先锋霉素、葡聚糖、果糖左旋糖、草酸、有机锡蔗糖、麻黄素、核糖核酸等。

(3) 溶剂　如乙醇、丁醇、丙酮、丁二醇、异丙醇、甘油等。

(4) 化工材料　如硬质聚氨酯泡沫、羟甲基糠醛塑料、硝酸蔗糖炸药、酚甲醛蔗糖粘合剂、丙烯蔗糖涂料、聚酰胺纤维、醇酸树脂、聚酯树脂等。

（5）工业气体 有甲烷、氢、二氧化碳等工业用气体。

基本参考文献

1. 张力田，“蔗糖化学”，甘蔗糖业，(3)，35～38(1984)；(4)，39～43(1984)；(5)，38～43(1984)；(5)，32～35(1992)；(5)30～34(1993).
2. Walters，D. E. et al.，“Sweeteners”，ACS Symposium series 450，pp. 68～87，1990.
3. Clarke，M. A.，Godshall，M. A. (eds)，“Chemistry and Processing of Sugar Beet and Sugar Cane”，Elsevier Sci. Publishers，Amsterdam，1988.
4. Lie-Tien Chang，“Cane Sugar Manufacture in Ancient China”，*International Sugar Journal*，**994**(1123)，155～156 (1992).
5. James C. P. Chen，Chung-Chi Chou，“Cane Sugar Handbook”，12th ed.，John Wiley & Sons Publ. Co.，New York，1993.
6. 陈树功，《蔗糖工业化学》，华南理工大学出版社，广州，1994年。
7. 无锡轻工业学院、华南工学院，《甘蔗制糖工艺学》，轻工业出版社，北京，1987年。
8. 华南工学院等，《制糖工业分析》，轻工业出版社，北京，1992年。
9. 中国轻工总会甘蔗糖业质量监督检测中心，《甘蔗制糖化学管理分析方法》，轻工业出版社，北京，1995年。
10. De Whalley，H. C. S. (ed.)，“ICUMSA Methods of Sugar Analysis”，Elsevier Publ. Co.，Amsterdam，1979.

zhenkong jishu

真空技术 Vacuum Technology

潘孝仁 华东理工大学

1. **基本概念** …… 543
1.1. 压强单位与真空区域的划分 …… 543
1.2. 稀薄气体的基本性质 …… 543
1.3. 真空的应用 …… 544
2. **真空系统的获得** …… 545
2.1. 真空系统的构成 …… 545
2.2. 机械泵 …… 545
2.3. 分子泵 …… 545
2.4. 蒸气流扩散泵 …… 546
2.5. 离子泵 …… 546
2.6. 吸附泵 …… 547
2.7. 低温泵 …… 547
3. **真空的测量** …… 547
3.1. 绝对真空规 …… 547
3.2. 相对真空规 …… 548
3.3. 分压强真空规 …… 549
4. **检漏** …… 549
5. **真空系统** …… 550
参考文献 …… 551

1. 基本概念

1.1. 压强单位与真空区域的划分

在真空技术中，压强低于一个标准大气压的气态空间称为真空。曾长期使用的压强单位为mmHg，1mmHg＝1Torr＝1/760atm。目前按照国际单位制，压强单位已定为Pa。1Pa＝1N/m²；1mmHg＝133.32Pa。

通常把压强小于1atm的整个真空区间按照压强的大小划分为以下几个区域。

粗真空	约10^3Pa	(约10Torr)
低真空	10^3～10^{-1}Pa	(10～10^{-3}Torr)
高真空	10^{-1}～10^{-6}Pa	(10^{-3}～10^{-8}Torr)
超高真空	10^{-6}～10^{-12}Pa	(10^{-8}～10^{-14}Torr)
极高真空	$<10^{-12}$Pa	($<10^{-14}$Torr)

这些真空区域的分界的原因见表1。

1.2. 稀薄气体的基本性质

物质通常以固体、液体、气体或其他的状态存在。采取何种状态取决于分子间力的大小和每一分子的平均动能(温度)。分子间相互关系最为微弱的状态就是气体。特别在稀薄气体的情况下，分子之间距离很远，它们的相互作用可以忽略。任一数量的气体，都能无限制地膨胀而充满于任何形状与大小的容器中，又能均匀地混合在一起。因而在真空条件下，可以应用理想气体的各种定律。其宏观状态压强P、体积V和温度T可看作分子的集体性质。根据气体分子运动论，气体乃是许多自由运动的分子的聚集体。在0℃和101.3kPa (1atm)，不论何种气体的1mol都占有22.4L的体积，是由6.023×10^{23}个分子组成的。这些分子无休止地进行频繁的相互碰撞，结果就作杂乱的运动。各个分子的速度(大小和方向)是不一致的，但在稳定的状态下，可满足一定的统计分布规律，通常称麦克斯韦-玻耳兹曼分布定律 (Maxwell-Boltzmann distribution law)。根据这种规律，可以从理论上推得气体分子的平均速率。

表1 真空区域分界原因

压强值	物 理 现 象	获得设备特性
10^3Pa	气体放电开始出现	水抽气机极限
10^{-1}Pa	分子平均自由程λ为厘米级	转动泵的极限
10^{-6}Pa	布满清洁表面一单分子层时间(τ)为分级	扩散泵的极限
10^{-12}Pa	1cm³气体分子数(n)为100级	必须使用低温泵

$$\bar{v}=\sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}$$

式中 m — 分子质量，g；

k——玻耳兹曼常数（1.38×10^{-23}），J/K；

T——热力学温度，K。

如气体分子的浓度即单位体积内分子数目为 n，在单位时间内轰击单位面积的气体分子数（又称碰撞频率）为：

$$\nu=\frac{1}{4}n\bar{v}$$

每一个分子处于不停的运动过程中，在一次碰撞与另一次碰撞之间走过的路程长度（称为自由程）各不相同，但可得到它们的平均值，称为平均自由程 λ。对室温下的空气（其原子量为29，$T=25$℃）P 用 Torr（1torr=133.322Pa）表示时，$\lambda=5.1\times10^{-3}/P$（cm）。

1.3. 真空的应用

（1）粗真空 在该真空区间，气态空间和大气差别不大。真空的优点仅在于它和大气之间有较大的压差（每平方厘米的力约9.8N），因而可用作机械能的来源。这种机械能的特点在于压强处处均匀，且可绝对密接地施加在任何形状的平面上。使用这种力可以吸引固体、液体、胶体和微粒。由于抽气时气体的定向流动，可以抽除和输运粉状物质，从地毯吸尘器开始，直到特殊车间的除尘、棉纺工业的吸棉器和原子爆炸的辐射尘埃监测器，都用上了真空设备。化工厂、制糖厂、水泥厂已大量采用连续真空过滤设备，也是利用“大气压力”的例子。实验表明，粘度很大的悬浊液不能或不容易通过较细孔隙的滤器，如在滤器的底部抽真空，则大气压力将使悬浊液较快地通过微孔而分离液体和固体。在染料工业采用真空过滤法可大量节省作为滤器用的棉布。真空成型是发展很快的一个部门，它除了因为压力均匀且无气泡而使成品特别密实外，还严格地服从模型所给出的边界形状。真空浸渍也是一种新工艺，如把片状或纤维状的疏松物质预先抽空再在液体中浸渍、固化以后就得到特别致密的结构，因为所有的孔隙都可以填满。

（2）低真空 在该区间气体分子的浓度和在大气压力时相差较大，因此在该情况下加热金属，已可以避免气体的化合作用。进行金属（主要是黑色金属）的真空熔炼，脱气、浇铸和热处理具有很多优点。例如在低真空中冶炼或脱气的钢可以保证含氮、氢、氧和非金属夹杂物最少，完全消除小气泡造成的微孔而大大增强其机械性能。在真空中，油类即使在高温时也不易氧化，平均自由程逐步接近容器的线度时，可进行“真空蒸馏”。利用该法在医药、石油和食品工业方面可提炼维生素A、E、脂肪酸、鲸油，特种润滑油、转动真空泵油、扩散真空泵油，合成树脂原料、高分子化合物等。利用真空“冷冻脱水”，可制备干血浆，保存一些活组织如动脉、皮肤等。可生产抗生素、生物酶、水解蛋白、某些激素、类固醇和合成药物。在食品工业方面用这方法制造无水蔬菜、瓜果、味精、酵母、浓缩果汁等。由于火箭、导弹、喷气飞机的发展，研究高速空动力学必需的一种实验设备——低压风洞，是一个低真空装置。

（3）高真空 高真空时气体分子的浓度更加降低，在这空间的任何气体与残余气体分子的化学作用已十分微弱，因而可以进行稀有金属、超纯金属、超纯合金、半导体材料等的熔炼和精制。目前用真空熔炼的合金已经大量用于军械、精密机械和反应堆材料等方面，其中包括难熔合金、抗热震合金、高阻合金、无热胀合金以及各种优质磁钢，热电偶和高级焊料。

只有在高真空中，热电子发射才能够实现，否则阴极材料在尚未加热到发出足够的电子之前早已焚毁。

在高真空中，气体分子的平均自由程大于一般真空容器的线度，这意味着分子间碰撞机会十分少，因而在高真空中蒸发的材料，其分子将按直线方向飞行，这有助于得到可控制的蒸发物图形。且真空中材料沸点大为降低以及气化前不引入杂质，所以在真空中用蒸发法制备薄膜具有许多优点。例如在光学方面制备高反射膜，增透脱、冷光膜，集成电路使用的导电膜、绝缘膜和保护膜，其他还有透明导电膜、光导膜等。此外还广泛用于各种珠宝、钟表外壳及表面、纺织品金属花纹等饰用薄膜以及刀具和机械手的硬质合金敷层。

在高真空区间形成了整个电真空工业。这里包括各种电子管（整流管、发射管、收信管、行波管、磁控管、光电管、速调管等），各种离子管（汞弧整流管，引燃管、计数管、闸流管、雷达用天线开关等），各种电光源管（照明灯、光谱灯、仪器用灯等），各种电子束管（示波管、摄像管、显像管、X射线管、变像管等），电子衍射仪，电子显微镜，X射线显微镜，各种粒子加速器，质谱仪、核辐射仪等。此外还有中子管和气体激光器，它们在近代科学和工业中起重要作用。

（4）超高真空 其用途之一是得到纯净的气体。在可控热核聚变反应中可减低杂质对气体放电的严重影响。作为时间基准的氢分子钟需超高真空。其二可得到纯净的固体表面，有条件进行各种表面物理（如吸附、逸出功、表面电势、电子发射）和表面化学（腐蚀、催化）的研究。

火箭技术的发展使人类进入了宇宙空间，而这种空间事实上就是一个分子极为稀薄的地带，因此，宇宙空间的压强和成分探测，实际上就是超高真空的测量和分析问题。可直接观察原子位置的场致显微镜需要超高真空来保证电子发射和稳定图象的条件，现代大型同步质子加速器因为具有长达数百米的周界，需要超高真空来保证粒子具有足够大的平均自由程长而不受散射，超高真空的实现被认为是人类创造了地球上前所未有的、可供精密研究的无沾污条件。宇宙空间的超高真空环境也可被用作同样的目的，在“天空实验室”内已经作了初步的

尝试。

真空应用的范围很广泛，包括能源、微观世界探索、特殊加工手段，遍及化工、医药、建筑、纺织、食品加工、采矿、航空和某些轻工业，广泛合理使用这种技术，将对经济建设起很大的作用。

2. 真空系统的获得

2.1. 真空系统的构成

任何一个真空系统(进行某项真空工作的综合设备)包括一个待抽空的容器，一个获得真空的设备(真空泵)，连接它们的管道、阀门，测量真空的量具(真空规)和其他的附属设备，这些部件综合在一起，就成为真空系统的基本结构。对任何一个真空系统，都不可能得到绝对真空($P=0$)，而总是具有一个压强 P_0，称为极限压强(或极限真空)，这是系统在工作一个足够的、合理的时间后能达到的最低压强，这个数值决定了最后产生的真空度能否满足实际工作的需要，因此，极限压强是真空系统的重要指标之一。第二个主要指标是抽气速率 S，是在规定压强下单位时间内抽出的气体体积 V，它决定抽空所需要的时间 t。

$$S=-\frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}t}\ (P=\text{常数})=-\frac{V}{P}\frac{\mathrm{d}P}{\mathrm{d}t}$$

式中 $V=$常数(对理想气体而言)，S'为任何时间的实际抽气速率。

$$S'=S\left(1-\frac{P_0}{P}\right)$$

对真空系统内任一种抽气效应而言，某一压强下的抽气速率和气体流量有如下关系。

$$S=\frac{U}{P}$$

式中　P——压强，Pa；

S——抽气速率，L/s；

U——气体流量，L·Pa/s。

单位时间内通过真空系统任一截面的气体量就是截面上压强与抽气速率的乘积。U 也叫做排气能力。如果泵的抽气速率为 S'，连接一根气导率为 F(即气阻的倒数)的管道后的实际抽气速率 S_e 称为有效抽速或称纯抽速。它满足如下方程。

$$\frac{1}{S_e}=\frac{1}{S'}+\frac{1}{F}$$

当管道气阻很大时即 F 很小时，不论 S' 多大，都得不到很大的 S_e。如要使泵的抽气速率利用率(即 S_e/S')很大，则管道的气导率必须极大。例如当利用率为 80%时，$F=4S'$，即管道的气导率要比泵口的抽气速率大 4 倍，利用率 90%时，$F=9S'$。

低压气体的流动状态可以分为粘滞态，分子态和处于二者之间的过渡态，F 值区分 3 种典型的流动状态，可查阅有关资料[9]。

2.2. 机械泵

利用机械方法获得真空的设备称为机械泵。例如，转动泵、分子泵。转动泵又称容积压缩泵。它的原理是利用机械方法使一个工作室的体积周期性地扩大和缩小达到抽气目的。它是一种前级泵，一般在工作室容积最小时和抽气管的入口接通，于是气体就进入工作室，直到工作室容积最大并重新与抽气管隔断的时候才停止；以后工作室容积逐渐变小，气体就被压缩，直到压强大于 1atm 时排气阀就打开而驱出气体。转动泵可分为多叶片、活塞式、油封式等。其中油封式最为常用。油封式转动泵又可分为旋片式、定片式、滑阀式 3 种。旋片式转动泵极限真空为 5×10^{-2}Pa (5×10^{-4}Torr)，抽速为 $10^{-3}\sim10^{-1}$m^3/s (1～100L/s)。

2.3. 分子泵

分子泵与转动泵的根本不同，在于它是一种次级泵，即不能从大气开始工作，它也不是从压缩及膨胀原理出发来进行抽气的。而是利用动量传输作用，即碰撞于表面的分子，离开表面时获得了与表面速率相近的切向速率。最早用它来获得真空的是盖德(Gaede)分子泵，它包含一对间距很小的定子和同轴转子。当前级泵抽气至规定的预备真空，满足气体分子平均自由程 λ 大于间距时，开始使分子泵的转子旋转。由于气体分子相互碰撞的机会比碰到转子的机会少得多，结果大量的气体分子就因外摩擦而被转子表面所驱动，在前级端集结而被抽出，前级泵同时起了提供分子泵预备真空和抽除被分子泵压缩的气体等两个作用。50 年代末期，出现了涡轮分子泵，由于结构先进，目前已在科研生产上广泛应用。图 1 是这种泵的结构示意图。它用多片交错放置的叶轮作为定子和转子，每片叶轮上都刻有互为镜象的斜槽，如图 1b 所示。涡轮分子泵的工作压强范围为 $10^{-2}\sim10^{-9}$Pa，抽速为 0.005～5m^3/s (5～5000L/s)。

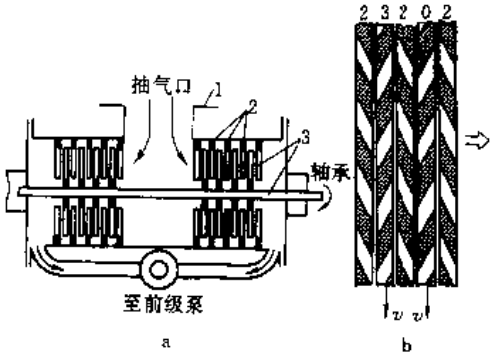


图 1　横式涡轮分子泵示意图

a. 结构；b. 叶轮

1—外壳；2—定子；3—转子

2.4. 蒸气流扩散泵

蒸气流扩散泵利用气体扩散现象来抽气。泵中有一股高速运动的蒸气流，气体扩散入蒸气流便被带往前级，达到抽气目的。蒸气流系由工作液体加热转化而来，工作液体有汞和扩散泵油两种。小型泵多用玻璃制造，大型的则由金属制成。扩散泵的结构原理如图2所示。底部为蒸发器，内贮有扩散泵油。上部为进气口，右侧旁管为出气口，在工作时出气口处由机械泵提供前置真空。当油被电炉加热时，产生的油蒸气沿着导流管经伞形喷嘴向下喷出。因喷嘴外面有机械泵提供的真空($1\sim10^{-1}$Pa)，故油蒸气流可喷出一长段距离，构成一个向出气口方向运动的射流。射流最后碰上有冷却水冰冷的器壁时，凝结为液体，流回蒸发器，重新被加热蒸发。由进气口进入泵内的气体分子，一旦落入蒸气流中，便获得向下运动的动量，往下飞去。由于射流具有高的定向速度(约200m/s)，高的蒸气密度(蒸气压为几百至几千帕)，且扩散泵油分子量(350～500)大，故能有效地带走气体分子，因此在射流的界面内，气体分子不可能长期停留，其浓度很小。换言之，在射流界面的两边，被抽气体有很大的浓度差，正是这个浓度差，使被抽气体源源不断地越过界面，扩散入射流中并被带往出口处，被机械泵抽走。一个喷嘴所能建立的压缩比有限，故近代的泵都用3～4个喷嘴相串联，以获得高的压缩比。这样的泵称为三或四级泵。扩散泵的主要优点是结构比较简单，没有转动部分不需要特殊的电源，成套设备价格相对比较便宜，它必须在前级泵达到一定的压强后才能插上电源。在使用时，注意要在扩散泵水冷套(或管)中通冷却水，油扩散泵工作范围为$1\sim10^{-6}$Pa，抽气速率0.005～10m³/s(5～10000L/s)。

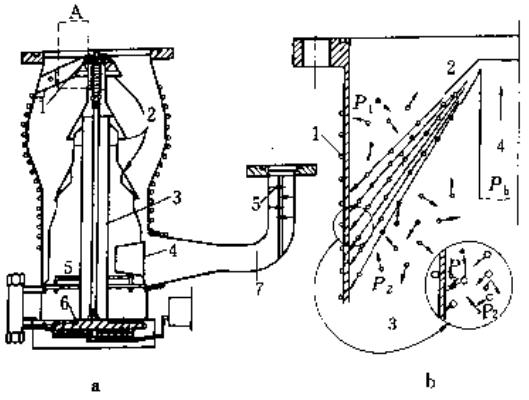


图2 扩散泵的结构原理

a. 多级扩散泵

1—挡油帽(大泵用水冷)；2—通气口；3—分馏管；4—喷射级；5—挡板；6—有翼的板；7—出气口

b. 喷口射流

1—水冷套；2—喷口；3—冷凝壁；4—加热工作液产生的蒸气

气体分子压强为P_1，喷口蒸气分子压强为P_2，加热工作液产生的蒸气压强为P_b

2.5. 离子泵

溅射离子泵降低容器空间的气体分子浓度可以用电离吸附的办法。利用快速电子e轰击气体分子A可以得到正离子A^+和电子e。如果A^+在电场的作用下被驱逐到负的电极上被中和，则再形成的气体分子，在某些条件下将由于分子之间存在范德华力被金属吸附而不再离开电极，这样实际上就降低了空间的气体分子数。对一个封闭容器而言，就是降低了压强。这种现象称为电清除。利用电清除达到抽气目的的工具称为离子泵。离子泵中最重要的部分是一个能吸附离子的表面，且鉴于电子碰撞而产生的气体离子大部分带正电荷，因而这表面必须是一个清洁的、冷的负电极。此外需一个电子源和一个能加速电子的正电极。离子泵的基本结构就是如此。为提高抽气速率、极限真空，使用冷阴极彭宁(Penning)放电式钛泵，通常称为溅射离子泵，图3是这种泵的结构示意图。该泵的钛持续蒸散到冷壁上，可以构成一种具有相当抽气速率的泵(升华泵)，阳极做成一薄壁不锈钢圆环，阴极是两块薄钛板，分置在阳极筒两方，阳极、阴极一同装在不锈钢外壳中，整个壳体置于一磁场中，磁力线方向平行于阳极筒轴向，工作时阳极、阴极间加有3～7kV直流电压，产生彭宁放电，这是一种在很低压强下仍能自持的放电，故能运用于高真空和超高真空。放电产生的离子轰击阴极时引起金属钛的溅射，溅射的钛沉积于阳极环内壁及阴极上离子轰击较少的部位，于是导致两个结果，一是形成新鲜的活性钛膜，二是连续掩埋吸附于阳极筒内壁及阴极边角部位的气体分子。可知这种泵的抽气作用基于活性钛膜的吸附作用和电清除作用，其钛膜的形成是由放电引起的阴极溅射实现。一般单室的结构，抽速只有$(1\sim3)\times10^{-3}$m³/s。实用的泵都是许多单室并联，阴极则共用一块钛极，组成一个单元，再由多个单元组成一个泵。抽气速率可达100m³/s。工作压强$10^{-2}\sim10^{-9}$Pa($10^{-4}\sim10^{-11}$Torr)。

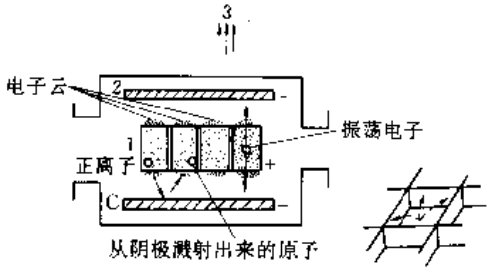


图3 溅射离子泵(冷阴极钛泵)

1—阳极；2—阴极(钛板)；3—磁场

2.6. 吸附泵

利用一个冷的多孔性表面来抽气，如用活性炭，分子筛甚至玻璃纤维在充分除气以后，用液氮冷却，可以代替转动泵，而得到无油的低真空，这种装置称为吸附泵。一个吸附泵排除大气所能得到的极限压强为 1Pa 左右，两个吸附泵串联后为 10^{-2}Pa 左右。

2.7. 低温泵

利用低温表面使气体分子在上面凝结或吸附，以实现抽气的一种泵。低温表面抽气的机制，主要是依据物质的饱和蒸气压随温度降低而降低的特性，同时还有冷捕集及低温吸附等作用，容易得到很低的极限真空和巨大的抽气速率。有贮槽式液氦低温泵和闭路气氦制冷机低温泵。工作压强 10^{-4}～10^{-10}Pa、抽速 0.3～5m³/s。

3. 真空的测量

在所有真空技术中，都要求有一个量具能可靠地探知工作容器内的压强值，以便判别在这种真空条件下能否进行所要求的工作。测量真空的量具称为真空规（vacuum gauge）或真空计（vacuum meter）。真空规可分为两类。能够从它本身测得的物理量直接算出气压大小的叫做绝对真空规，否则就叫做相对真空规。一个相对真空规所测得的量，只有在和绝对规校准以后才能指示相应的气压值。

3.1. 绝对真空规

常用的有 U 形管和压缩式真空规或称麦克劳德（Mcleod）真空规。最简单的用静力学方法测定压强的工具就是用玻璃吹制的、充以液体的（汞或油）U 形管。它可以直接用液柱两端的液面差表示压强差，液柱一端保持大气压或真空，可读出另一端所测空间的压强（mmHg）。压缩式真空规原理是压缩一已知体积、未知压强的气体是一较小的体积，从而用观察液面差的办法来测定较小体积内的压强，再推算至未压缩前的压强。麦克劳德真空规通常用硬质玻璃制成，典型结构如图 4 所示，A 是一根直接通真空系统的开管，B 是一个大玻璃泡，C 和 D 是相同直径的两根毛细管（但 C 的一端封没，D 的一端则与粗管 A 相连接）。A、B 的交叉面在 N 处，下面用玻璃管或橡皮管连到汞贮存器上。如果用提升贮存器或其他办法使汞面上升，复没交叉口，则 A、D 和 B、C 内的空气显然将被隔离为两个区域。如果汞面继续升高，则 B、C 内的空气将因体积被压缩而增加压强，但 A，D 内的空气则可自由通向真空系统，如果真空系统的总容积远比 B 和 C 的容积为大，则 A、D 内的气压可以认为基本上不改变，这样开管与闭管之间就必然产生压差而表现为汞柱高度的不同。设两边高度差为 $h$mm，如图 4b 所示。如果闭管从交叉面 N 以上的总容积为 V，测量时（压缩以后）留下的体积为 V_c，则因压缩后闭管内气压从原来的 PTorr 变为 $(P+h)$ Torr（1Torr＝133.322Pa），而存在下列关系：

$$PV\approx(P+h)V_c$$

或 $P=\dfrac{V_c}{V-V_c}h$，Torr。

此处 h 的单位为 mm。因为 V_c 和 V 都是事先可以量得的已知量，所以只要测出开管和闭管的汞柱高度差 h 就可以算得相应的 P 值，而这个 P 值实际上就是当汞面越过 N 时系统内的气压值。

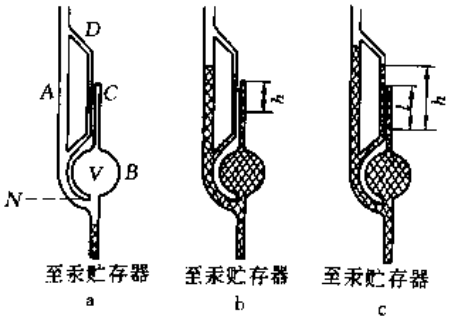


图 4　充汞压缩式真空规

a. 结构示意图；b. 平方定标法；c. 直线定标法

在实际工作中，使用下列近似的方法。

（1）由于 B 是一个大玻璃泡，其容积要比毛细管 C 大很多，因此可以认为 $V\gg V_c$，就可有下列近似式：

$$P=\frac{V_c}{V}h,\ \text{Torr}$$

此处 $\dfrac{V_c}{V}$ 的值可以直接刻在毛细管 C 的表面上，距闭管顶端为 l（见图 4c），h（单位 mm）则用可移动的、刻有长度的板或测高仪读出，这样就可以得到相应的 P 值。这叫做“直线定标法”。可以选择几个 l 值以得到不同的量程。

（2）如果以 h 的上端和闭管的顶端相重合，即开管的汞柱上升到闭管的毛细管尽头，然后读出 h 值，则 $V_c=Ah$，A 为毛细管的截面积，可得

$$P=\frac{A}{V}h^2,\ \text{Torr}$$

此处 A、V 和 h 的单位分别为 mm²、mm³ 和 mm。因为 P 与 h 的 2 次方成正比，所以称为“平方定标法”。通常情况下（$V=100$mL，$V_c=2\times10^{-3}$mL），直线定标法的测量下限为 10^{-3}Pa，平方定标法的测量下限为 5×10^{-4}Pa。

压缩式真空规精确性较高，而且是绝对量具，主要缺点在于使用大量的汞，人们不愿意用它来测量压强，而仅用它来校准各种相对真空规。

3.2. 相对真空规

它不能直接从测得的物理量算出气压的大小，需要外界引入能量（热能、电能、机械能等），将相对真空规测得的量在和绝对真空规校准以后才能指示相应的气压值。

在低真空区域，常以气体的导热性质用于真空测定。气体对热丝的冷却本领随气压而异。利用这个原理的真空规统称热导真空规。测定气体导热率的方法就是测定热丝温度随管内压强所起的变化[2]。一种直接用热电偶测量热丝温度随气压变化的真空规称热偶真空规。如图5所示。其中 F 为加热用的钨丝，E、N 为热偶。产生的

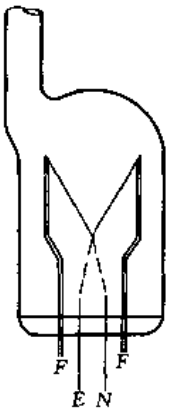


图5 热偶真空规

F—加热用钨丝；E，N—热电偶

电动势用内阻小的直流毫伏表来记录，量程约为 $1\sim10^{-1}$Pa。用于较高压强 13～67Pa 的热偶真空规也已出现。有一种型式是热端放在一个绕有电阻丝作固定加热的小玻璃管内，而冷端紧贴玻壳，在不同压强下热端的温度改变，因而改变电动势。它的量程是 1～133Pa。另一种测量热丝电阻随温度（气压）变化的真空规叫热阻真空规，又叫做皮喇尼（Pirani）真空规。如图6所示。所用的热丝一般用钨、铂或镍制成。为了保证稳定的工作性能，必须将表面进行仔细的清洁处理。如果进一步避免热丝表面在使用过程中发生变化，可以预先在热丝上敷一层极薄的玻璃或铷。测量热丝的电阻变化可用惠斯通电桥，电桥的一臂就是规管。一般先在较低压强下（约$\leqslant10^{-3}$Pa）调整使电桥平衡。通常用固定电压法进行测量。即维持规管两端的电势降为一常数（一般为6V），当规管内压强改变时，热丝温度改变，所引起的电阻改变使电桥平衡发生破坏，用电流计指示它的变化以作为压强的相对指示。热阻真空规的测量范围为 $10^{2}\sim10^{-1}$Pa。

在粗真空区域，常用压力表测量气压。它是利用金属薄膜的应变来测量膜两侧的压强差。如用膜盒、波纹管等仪表工业中常用的元件代替薄膜，则位移较大，可直接测出位移量经校正后读出压强值。在低压强下，可放大这种



图6 热阻真空规

F—热丝

静力学变化，可以采用光学或电学的方法，以电容测量的方法最为常用，即膜片在压差下的移动改为测量膜片与另一固定电极之间的电容变化，称为薄膜真空规。

在高真空区域，利用快速电子通过稀薄气体时可能产生非弹性碰撞形成电离。

$$A+\vec{e}\longrightarrow A^{+}+e+e$$

此处 $\vec{e}$ 是快速电子（或其他粒子），所具有的能量为 E。满足 $E\geqslant qVi$，此处 Vi 是气体分子 A 的电离电势，q 为电子电符，单位时间产生离子 A^{+} 的数目和气体分子（也就和压强）有关。利用这个特性作压强测定的仪器叫作电离真空规。以热阴极发射的电子作为电离源——热阴极电离真空规（简称热规），以场致、光致或次级电子发射作为电离源——冷阴极电离真空规（冷规）[3]，如图7所示。为了使热规工作压强范围从高真空扩展到超高真空区域。以贝亚德(Bayard-Alpert)-阿尔珀特设计的为最常用，如图8所示[4]。这里灯丝 F 有两根，都放在加速极 A 外面，收集极 C 则成为针状，放置在加速极中心，这可减少因电子轰击加速极而产生的 X 光照射在收集极上产生光电子（形成虚假的离子流）、BA 规的量程可扩展到 $10^{-11}\sim10^{-9}$Pa。

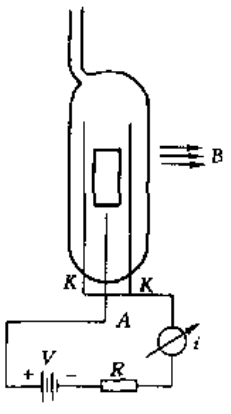


图7 冷规

A—阳极；K—阴极；B—磁场

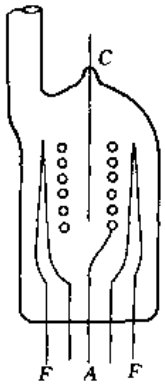


图 8　B-A 规
F- 灯丝；*A*—加速极；*C*—收集极

3.3.　分压强真空规

上述真空规均测量混合气体的总压强，在近代真空测量技术中，测出混合气体各组成成分的分压强愈来愈重要[5]。现代分压强真空规（计）都属于电离类型，由离子源，分析器和接收器 3 部分组成。即用电子撞击气体电离，将离子加速到一定能量，聚焦入分析器，在分析中利用磁偏转，高频电场或飞行时间的不同等技术，将离子按荷质比进行分离，将分离的离子用收集极检测出。在真空技术中质谱分析的对象是极其稀薄的气体，这就构成了特殊的要求，即具有小的容积及内表面，能够烘烤除气，样品收集面积大，灵敏度高；反应快速；质量轻。目前在气体分析方面最为常用的是不用磁场、体积小、质量轻、造价较低的四极质谱计（QMS，如图 9 所示）。测量的质量范围为1～500（原子质量单位），较可靠的测量下限为 10^{-11}Pa 以下。附加倍增器可测至 10^{-14}Pa，质量范围为 1～1000[6]。另外利用电场与磁场结合分析离子的回旋谐振现象的回旋质谱计[7]。利用能量相同的离子，因质量不同而具有不同速率的现象的飞行时间质谱计。

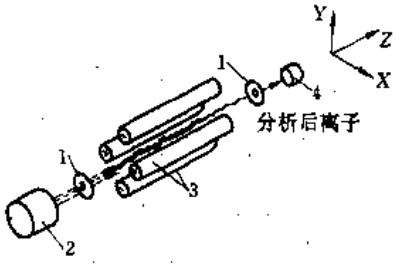


图 9　四级场质谱计示意图
1—孔阑；2—离子泵；3—分析器；4—接收器

4.　检　漏

一个理想的真空容器可假定为无漏气，但任何实际容器都或多或少地存在着漏气现象。特别是在压强越来越低时，漏气逐步成为真空过程中的主要矛盾。因此，真空技术中，漏孔（或漏隙）的检查十分重要[8]。实际的真空系统，如果抽不到预定的极限真空，必须首先排除结构材料、元件的放气和泵工作的不正常，然后开始寻找漏孔。最基本的确定漏气与否的方法是关闭试验。其具体操作步骤是，先将真空系统抽至一定的压强，然后把待测漏的部分和泵隔离。用真空规和停表读出 P-t 关系。系统压强 P 的变化有 4 种可能，如图 10 所示：(1) 压强保持不变（直线 a）。说明容器既不漏气，亦不放气。(2) 压强开始上升很快，然后逐渐呈现饱如状（曲线 b）。这说明容器主要是放气。(3) 压强直线上升（直线 c），这说明是漏气。(4) 压强开始上升很快，后来变得较慢，但不出现饱和现象（曲线 d），这时放气和漏气同时存在。

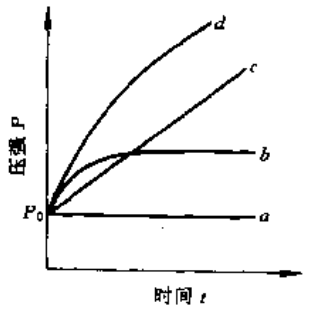


图 10　孤立系统的压强变化

漏孔位置的确定，一般采用两种方式，第一类是将某种气体或蒸气（称为探索气体）压缩至系统内部，然后用一个能对该种气体发生反应的指示器（称为灵敏元件）在系统外面游移，当系统存在漏孔时，探索气体将从漏孔逸出，使灵敏元件有所反应。这样就可以知道漏孔的位置。第二类方法是将灵敏元件和系统相连接。用探索气体的喷口在系统外面游移。当系统存在漏孔时，探索气体将从漏孔进入，灵敏元件产生反应。这样也可知道漏孔位置。压强在几百帕至 1Pa 范围常用卤素杆漏法。它利用含有卤素物质的气体混合物，对特制铂二极管正离子发射的影响来进行杆漏。

铂二极管的结构如图 11 所示。其发射极 FF 由铂丝组成，在它加热至高温时，将发射正离子，这些正离子被带有负电势的板极 C 所收集。当有卤素蒸气存在时，铂丝的正离子发射量将会剧烈增加，因而铂二极管的电流也将大大增加，这样就可以用含有卤素的气体作为探索气体，用铂二极管作为灵敏元件来检漏。

这种仪器可作为第一类，也可作为第二类方法使用，但通常较多的是用作第二类方法。铂二极管装在手枪形的吸气风扇前面，如图 12 所示。在进气口加上一个橡胶吸盘，就可以用来确定在吸盘范围之内有无漏孔。探索气体可以是空气加氯仿、四氯化碳、三氯乙烯等任何卤素气

体，但最好是用氟利昂-12，因为这种气体对人体无害，而且在室温下不太容易凝结。

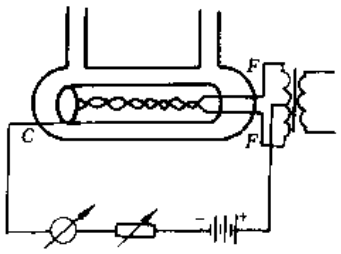


图 11 铂二极管

F—发射极；*C*—正离子收集极

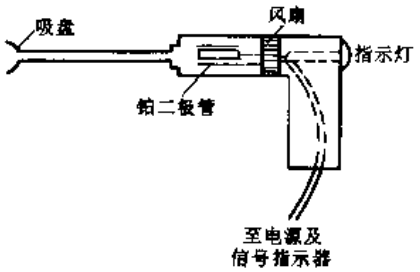


图 12 卤素检漏仪

为了提高灵敏度，离子流要经过放大。此外，为了避免本底同时放大，可以采用具有高通滤波器的放大器，使随时间作缓慢变化的部分不放大，这样就可以只放大随时间变化的信号部分，放大后的电信号要求转换为声音及闪烁的红光，以便引起检漏人员的注意。

很多相对真空规，特别是热阻真空规和电离真空规，对于相同压强，但不同种类的气体将给出不同的量值。利用这个特点可作为第二类杆漏器。将相对真空规和系统或待检漏容器接在一起，用导热系数和空气相差很大的气体（氢、乙醚）或电离系数和空气相差很大的气体（氦或氢）作为探索气体，而将热阻规或电离规作为灵敏元件，就得到相当显著的反应。一般，当平衡压强 $P>10^{-1}$ Pa 时，可使用热阻真空规，在 $P<10^{-1}$Pa 时，可使用电离规。

在漏孔特别小或系统的容积特别大时，压强随时间的变化十分有限，这时灵敏元件用质谱计，探测气体则大多采用氦。因为质谱室需要在较好的真空（至少要 10^{-4} Pa）下工作，故商品氦质谱仪都连接成一个高真空系统，供电电源，测量电路及真空泵控制线路组成一个整体。这种方法灵敏度高、反应迅速、检定可靠，因此，应用得极为普遍。

漏孔检出以后，要进行补漏。玻璃真空系统比较简单，可以用火焰熔封。金属真空系统较为困难，特别是不锈钢，往往不能烧焊，为此近年来出现了一些补漏剂。真空系统要补漏部分的使用温度在室温附近（ 45～120℃），可用环氧树脂，（商品名 Araldite，Epon，Torr Seal 等）。有一种有机硅的补漏剂可用气雾法涂布在漏孔上，对金属、玻璃、橡胶、塑料均适用。在室温下干燥，运用温度为液氦温度至 450℃。系统压强保持在 10^{-8}Pa。临时性的堵漏可以用真空泥（用于室温饱和蒸气压 10^{-2} Pa）和真空蜡（180℃时饱和蒸气压为 10^{-1}Pa），20℃时为 10^{-4}Pa。

5. 真空系统

真空系统是由真空泵、真空规及其他元件如阀门、冷阱、待抽容器等按一定要求组合而成的。具有所需抽气功能的装置，真空系统所用的材料有结构材料、辅助结构材料及真空密封物质 3 大类。结构材料是构成真空系统主体的材料，它将真空系统与大气隔开，承受大气压的压力，应具备气密性好、饱和蒸气压低、表面吸气量及体内含气量少、机械强度高、化学稳定性及热稳定性好等性能。主要是金属和玻璃。常用的金属有低碳钢、铜、铝及铝合金。生铁、青铜、铸铝合金等，由于它们的多孔性而不能采用。超高真空系统则多用不锈钢，对于小型真空系统，玻璃是很好的结构材料，玻璃的优点是，气密性好、饱和蒸气压极低、易加工、易烘烤除气、化学性能稳定、绝缘性好、价格便宜，但机械性能差、易炸裂、经不起温度的剧变。辅助结构材料是指一些弹性体、绝缘体等具有特殊性能的材料，它与结构材料相配合、起密封、绝缘等作用；这些材料主要有陶瓷、玻璃、橡皮、塑料等。真空密封物质是作为连续或漏气处辅助密封用的物质，如真空油脂、真空蜡等。

真空系统可视其工作真空度的高低分为低真空系统、高真空系统及超高真空系统。按其用途可分为排气系统、充气排气系统、真空镀膜系统、真空退火炉系统及各种特殊用系统如宇宙模拟系统、热核装置、加速器等的真空系统，如按结构材料分为玻璃系统和金属系统。典型的真空系统如下。

（1）低真空系统 这些系统的真空度不高，在 10^{-3}～10^{-1}Pa，只用机械泵抽气。真空度的测量用压力表、热偶真空规或皮喇尼真空规。对玻璃低真空系统，用火花检漏仪激发气体放电来估计真空度。

（2）高真空系统 极限真空度在 10^{-1}～10^{-5}Pa 之间，一般用机械泵串联扩散泵进行抽气。真空度的测量用热偶计、热阴极电离真空计。玻璃高真空系统的组成由图 13 所示。金属高真空系统如图 14 所示。

（3）超高真空系统 最常用的超高真空系统是由溅射离子泵钛升华器、两个吸附泵、以及相应的阀门、真空规等组成。如图 15 所示。

用吸附泵 1 将系统从大气压抽至 10^{2}Pa，启动吸附泵 2，将系统进一步抽至 10^{-2}Pa 数量级。此时就将溅射离子

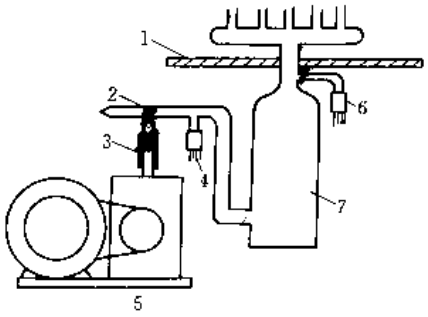


图 13　玻璃高真空系统

1—台面；2—三通阀；3—真空橡皮管；4—热偶规管；5—机械泵；6—电离规管；7—扩散泵

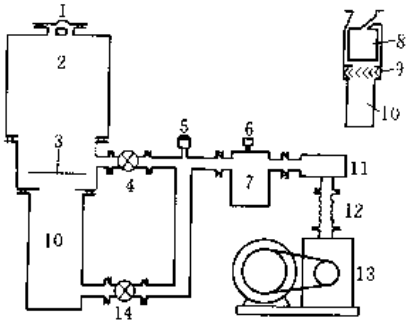


图 14　金属高真空系统

1—电离规管；2—真空室；3—挡板阀；4—预抽阀；5—热偶规管；6—放气阀；7—前置真空室；8—液氨；9—挡板；10—扩散泵；11—电磁阀；12—软管；13—机械泵；14—主轴阀

泵、被排真空容器、B-A 规、超高真空阀门等进行烘烤除气，所有烘烤及电极除气放出的气体，都由吸附泵 2 排走，烘烤完毕，就可关闭超高真空阀，利用溅射离子泵排气，可将系统抽至超高真空。

对任何一项真空工作而言，最关心的是工作压强和抽气时间。前者由极限真空（包括系统的抽空程序）所决定，后者决定于泵的抽气速率、待抽容器的大小、连接管道的气导以及它们的放气（和可能的漏气）情况。对真空系统的设计可参见参考文献［10］。

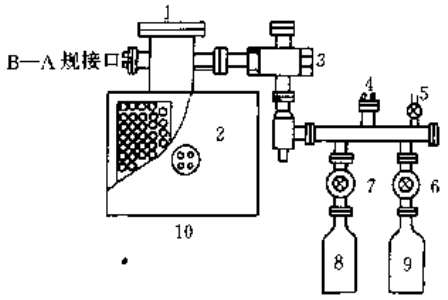


图 15　超高真空系统

1—真空室接口；2—插入钛升华器；3—超高真空阀；4—中真空规接口；5—放气阀；6—低真空阀 2；7—低真空阀 1；8—吸收泵 1；9—吸收泵 2；10—溅射离子泵

参考文献

［1］ Milleron, N., *IEEE Trans. Nucl. Sci.*, **14**(3), 794 (1967).

［2］ "Fast Response Vacuum Gauge: The Millisecond The-Rmovac Leyboeld-Heraeus", Vacoum Products Inc., Vacuum, p. 28, 1978.

［3］ Halmilton, A. R., "Trans 8th Vac. Symp. and 2rd Inter. Cougr", vol. 1, p. 388, 1961.

［4］ Katsuya Nakayama, Hisao Hojo, "6th Intern. Vacuum Congr", p. 113, 1974.

［5］ Drinkwine, M. J., Lichtman, D., "Partial Pressure Analysis", American Vacuum Society, New York, 1977.

［6］ Holland, L. et al., "Vacuum Manual", 1974.

［7］ 潘孝仁、杨惠新，复旦大学学报，**10**，213，221(1965)。

［8］ Wilson, N. G., Beavis, L. C., "Handbook of Vacuum Leak Detection", American Vacuum Society, New York, 1976.

［9］ 王欲知，《真空技术》，57～58 页，247～253 页，241～242 页，四川科学技术出版社，成都，1985 年。

［10］ 华中一主编，《真空实验技术》，上海市科学技术出版社，上海，1986 年。

zhenjingji

镇静剂　Sedatives

见安眠药、镇静药。

zhenkeyao

镇咳药　Antitussives

见祛痰、镇咳及有关药物。

zhentong, tuire, xiaoyanji

镇痛、退热、消炎剂　Analgesics, Antipyretics and Anti-inflammatory Agents

见镇痛药，解热镇痛和抗炎药。

zhentong yao, jiere zhentong he kangyan yao

镇痛药，解热镇痛和抗炎药 Analgesics, Antipyretics and Anti-inflammatory Agents

仉文升 北京医科大学药学院

1. **概述** …… 554
2. **镇痛药** …… 554
2.1. 发展概况 …… 554
2.2. 药理作用 …… 556
2.3. 药物 …… 557
2.3.1. 菲类 …… 558
2.3.1.1. 吗啡 …… 558
2.3.1.2. 可待因 …… 558
2.3.1.3. 氢吗啡酮 …… 559
2.3.1.4. 盐酸羟吗非酮 …… 559
2.3.1.5. 酒石酸氢可酮 …… 559
2.3.1.6. 盐酸羟考酮 …… 560
2.3.1.7. 盐酸纳布啡 …… 560
2.3.1.8. 盐酸丁丙诺啡 …… 560
2.3.1.9. 盐酸埃托啡 …… 562
2.3.1.10. 双氢埃托啡 …… 562
2.3.2. 苯基哌啶类 …… 562
2.3.2.1. 盐酸哌替啶 …… 562
2.3.2.2. 盐酸阿法罗定 …… 562
2.3.2.3. 凯托米酮 …… 563
2.3.2.4. 匹米诺定 …… 563
2.3.2.5. 阿尼利定 …… 563
2.3.2.6. 枸橼酸依索庚嗪 …… 563
2.3.2.7. 枸橼酸芬太尼 …… 564
2.3.2.8. 瑞芬太尼 …… 564
2.3.2.9. 羟甲芬太尼 …… 564
2.3.3. 苯基丙胺类 …… 565
2.3.3.1. 盐酸美沙酮 …… 565
2.3.3.2. 酒石酸右吗拉胺 …… 565
2.3.3.3. 盐酸右丙氧芬 …… 566
2.3.4. 吗啡喃类 …… 566
2.3.4.1. 酒石酸左啡诺 …… 566
2.3.4.2. 酒石酸布托啡诺 …… 566
2.3.5. 苯吗喃类(苯并吗啡烷类) …… 567
2.3.5.1. 喷他佐辛 …… 567
2.3.5.2. 氢溴酸非那佐辛 …… 568
2.3.6. 其他 …… 568
2.3.6.1. 盐酸奈福泮 …… 568
2.3.6.2. 盐酸曲马多 …… 568
2.3.6.3. 地佐辛 …… 569
2.3.7. 阿片类镇痛药拮抗剂 …… 569
2.3.7.1. 盐酸烯丙吗啡 …… 569
2.3.7.2. 酒石酸左洛啡烷 …… 569
2.3.7.3. 盐酸纳洛酮 …… 570
2.3.7.4. 盐酸纳曲酮 …… 570
3. **解热镇痛和抗炎药** …… 571
3.1. 发展概况及化学结构特征 …… 571
3.2. 药理作用 …… 571
3.3. 药物 …… 572
3.3.1. 水杨酸类 …… 572
3.3.1.1. 乙酰水杨酸 …… 572
3.3.1.2. 水杨酸钠 …… 572
3.3.1.3. 水杨酸镁 …… 573
3.3.1.4. 扑炎痛 …… 573
3.3.1.5. 水杨酸水杨酸酯 …… 573
3.3.1.6. 阿司匹林赖氨酸 …… 573
3.3.1.7. 双氟尼酸 …… 573
3.3.2. 乙酰苯胺类 …… 574
3.3.2.1. 非那西丁 …… 574
3.3.2.2. 醋氨酚 …… 574
3.3.3. 5-吡唑酮类 …… 574
3.3.3.1. 安乃近 …… 574
3.3.4. 3,5-吡唑烷二酮类 …… 575
3.3.4.1. 保泰松 …… 575
3.3.4.2. 羟基保泰松 …… 575
3.3.4.3. 非普拉宗 …… 575
3.3.4.4. 阿扎丙宗 …… 575
3.3.4.5. 琥保松 …… 576

3.3.4.6. 凯布宗 …… 576
3.3.4.7. 硫氧唑酮 …… 576
3.3.5. 邻氨基苯甲酸类 …… 577
3.3.5.1. 甲灭酸 …… 577
3.3.5.2. 氯灭酸 …… 577
3.3.5.3. 氟灭酸 …… 577
3.3.5.4. 甲氯芬那酸钠 …… 577
3.3.5.5. 双氯芬酸钠 …… 577
3.3.5.6. 尼氟灭酸 …… 578
3.3.5.7. 氯尼克辛 …… 578
3.3.6. 芳基乙酸类 …… 578
3.3.6.1. 吲哚美辛 …… 578
3.3.6.2. 舒林酸 …… 579
3.3.6.3. 托美丁钠 …… 579
3.3.6.4. 甲嗪酸 …… 579
3.3.6.5. 阿氯芬酸 …… 580
3.3.6.6. 芬氯酸 …… 580
3.3.6.7. 双氯芬酸钠 …… 580
3.3.6.8. 芬替酸 …… 580
3.3.6.9. 氯吡酸 …… 581
3.3.6.10. 佐美酸钠 …… 581
3.3.7. 芳基丙酸类 …… 581
3.3.7.1. 布洛芬 …… 581
3.3.7.2. 酮洛芬 …… 582
3.3.7.3. 氟比洛芬 …… 582
3.3.7.4. 非诺洛芬钙 …… 582
3.3.7.5. 吲哚洛芬 …… 582
3.3.7.6. 吡洛芬 …… 583
3.3.7.7. 舒洛芬 …… 583
3.3.7.8. 苯噁洛芬 …… 583
3.3.7.9. 卡洛芬 …… 583
3.3.7.10. 萘普生 …… 584
3.3.8. 芳基丁酸类 …… 584
3.3.8.1. 芬布芬 …… 584
3.3.8.2. 布替布芬 …… 584
3.3.8.3. 布替西雷 …… 585
3.3.8.4. 布马地宗钙 …… 585
3.3.9. 苯并噻嗪酰胺类 …… 585
3.3.9.1. 吡罗昔康 …… 585
3.3.9.2. 屈噁昔康 …… 585
3.3.9.3. 替诺昔康 …… 586
3.3.9.4. 伊索昔康 …… 586
3.3.10. 芳基羧酸类 …… 586
3.3.10.1. 酮咯酸氨丁三醇 …… 586
3.3.10.2. 环氯茚酸 …… 587
3.3.10.3. 替诺立定盐酸盐 …… 587
3.3.11. 吲哚-2-酮类 …… 587
3.3.11.1. 替尼达普 …… 587
3.3.12. 其他 …… 587
3.3.12.1. 氨普立糖盐酸盐 …… 587
3.3.12.2. 苄达明盐酸盐 …… 588
3.3.12.3. 依匹唑 …… 588
3.3.12.4. 塞拉米特盐酸盐 …… 588
3.3.12.5. 普罗喹宗 …… 589
3.3.12.6. 萘丁美酮 …… 589
3.3.12.7. 依托度酸 …… 589
参考文献 …… 589
基本参考文献 …… 594

1. 概 述

镇痛药 (analgesics) 是指一类通过提高痛阈减轻疼痛,但是并不影响意识或改变其他感觉方式的药物。通常指吗啡、吗啡衍生物及化学结构上与吗啡类似的合成镇痛药。此类药物作用于中枢神经系统,镇痛作用强、但是应用时易产生吗啡样的身体依赖性(成瘾性),亦称麻醉性镇痛药或成瘾性镇痛药,受国家麻醉药品条例管理。

解热镇痛药 (antipyretics),例如乙酰水杨酸 (阿司匹林) 具有解热和镇痛作用,能降低人体发烧时的体温。本类药物镇痛作用与吗啡不同,作用部位主要在外周,仅有中等程度的镇痛作用,对应用吗啡类镇痛药有效的各种创伤性剧痛及内脏平滑肌绞痛均无效。仅对头痛、牙痛、关节痛、神经痛、肌肉痛、月经痛等有效。无成瘾性,应用广泛。本类药物中除了扑热息痛、非那西丁外,都具有抗风湿作用,可用于治疗风湿性及类风湿性关节炎,通过炎症的改善而产生镇痛作用,因此亦称消炎镇痛药或抗炎药 (anti-inflammatorys),与属于甾体激素的糖皮质激素类抗炎药,如氢化可的松等(见甾族化合物)相区别,此类药物也常被称为非甾体抗炎药 (nonsteroidal anti-inflammatory drugs)。

以上两类药物,虽然均有镇痛作用,但是各有特殊性,它们的作用部位和作用机理互不相同,由于药理作用的差异,临床应用也不同。

2. 镇痛药

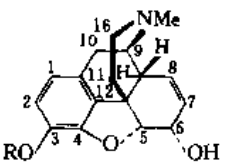
2.1. 发展概况

镇痛药可分为阿片生物碱类及对吗啡结构进行改造发展的合成镇痛药,统称为阿片类药物 (opioids)。

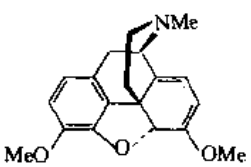
阿片（opium）俗称鸦片，是罂粟科植物罂粟（*Papaver Somniferum* Linne）的未成熟的蒴果被划破后流出的白色浆汁，干燥后呈棕黑色膏状物。含有 20 多种生物碱，其中以吗啡（morphine）(1) 含量最高（9%～17%），其他重要的有那可丁（noscapine，2%～9%，英文名原称 nacotine），可待因（codeine，0.3%～4%）(2)，蒂巴因（thebaine，0.1%～0.8%）(3)，和罂粟碱（papaverine，0.5%～1%，血管扩张药）等。吗啡 (1) 及可待因 (2) 为镇痛药，蒂巴因 (3) 虽无镇痛作用，但是它是半合成阿片受体激动剂［例如埃托啡（etorphine）］及阿片受体拮抗剂［例如纳洛酮（naloxone）］等的合成原料。1805 年，法国化学家 Serturner 首先从阿片中分离出吗啡[1]，1925 年 Gulland 和 Robinson 提出了吗啡的化学结构[2]，1955 年 Gates 和 Tschudi 完成了化学全合成工作[3]。吗啡具有强的镇痛作用，皮下注射 10～15mg，镇痛作用可以维持4～5h。但是，吗啡有一些严重的不良反应，治疗剂量时可引起呼吸抑制，晕眩、恶心或呕吐、便秘、排尿困难、嗜睡等，连续使用即可成瘾，并产生耐受性和依赖性。因此吗啡用于临床后，寻找成瘾性小、不良反应少的药物一直是研究开发新镇痛药的目标。这方面的工作包括早期开展的吗啡的结构修饰，简化吗啡结构发展的合成镇痛药及成瘾性小的拮抗性镇痛药的开发。

吗啡化学结构中有一些可被修饰的中心，3-位酚羟基烷基化常导致镇痛作用降低，例如可待因和乙基吗啡 (4)（ethylmorphine，dionin）镇痛作用为吗啡的 1/10。将 2 个羟基酯化，其二乙酸酯称为海洛因 (5)（heroin），镇痛作用增强，但更易成瘾，为禁用的毒品。吗啡结构中 7,8-双键氢化，6-位醇羟基氧化成酮，称为氢吗啡酮 (6)（hydromorphone）。在 (6) 分子中引入 14-OH 称为羟吗啡酮 (7)（oxymorphone），(6) 和 (7) 用于临床，镇痛作用强于吗啡，但副作用也增大。将 (6) 的 3-OH 甲基化，称为氢可酮 (8)（hydrocodone），将 (7) 的 3-OH 甲基化称为羟考酮 (9)（oxycodone）。(8) 和 (9) 的镇痛作用弱于吗啡，毒副作用较大，很少单独使用。将吗啡的 N-CH_3 用其他烃基，烯烃基和芳基烷烃基取代[4]，其中活性最强的为 *N*-（β-苯乙基）去甲吗啡［*N*-（β-phenylethyl）normorphine］，镇痛作用为吗啡的 14 倍。

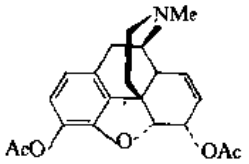
合成镇痛药的发展开始于20年代初吗啡的结构被阐明以后，第一个合成的镇痛药哌替啶 (10)



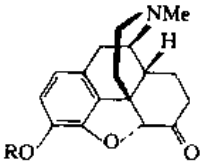
(1) R—H　吗啡
(2) R—Me　可待因
(4) R—C_2H_5　乙基吗啡



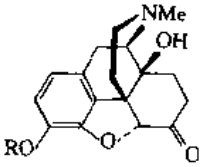
(3) 蒂巴因



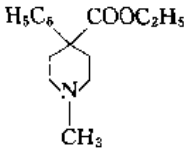
(5) 海洛因



(6) R—H　氢吗啡酮
(8) R—Me　氢可酮

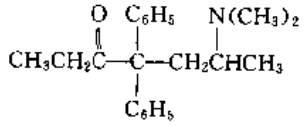


(7) R—H　羟吗啡酮
(9) R—Me　羟考酮

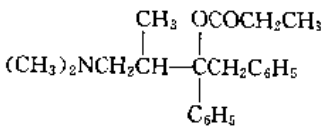


(10)

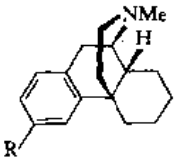
(pethidine）是在研究阿托品的类似物时发现的，镇痛作用弱于吗啡，依赖性与吗啡相似。美沙酮（methadone）(11) 于第二次世界大战后进入临床，镇痛作用强于吗啡，作用时间长，耐受性、成瘾性发生较慢，戒断症状略轻。右旋丙氧酚（propoxyphene）(12) 化学结构与美沙酮相近，但镇痛作用较弱。吗啡喃类（the morphinans）化学结构与吗啡很相似，仅是失去了 4,5-醚键，*N*-甲基吗啡喃（*N*-methylmorphnan）(13) 镇痛作用弱，在其结构中引入 3-OH，左旋体称为左啡烷（levorphanol）(14)，作用强于吗啡。苯吗喃类（the benzomorphans）结构与吗啡喃类相似，但是除掉了环 C，*N*-苯乙基衍生物称为非那佐辛（phenazocin）(15)，作用强于吗啡，也有成瘾性，临床应用较少。



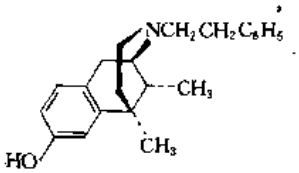
(11)



(12)



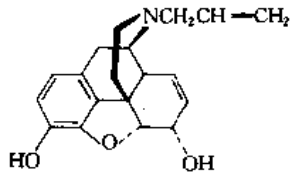
(13) R—H
(14) R—OH



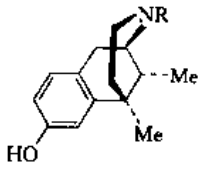
(15)

为将吗啡类药物的镇痛作用与身体依赖性分离，寻找新的成瘾性小的镇痛药的工作，在合成烯丙吗啡后才

有进展。烯丙吗啡(nalorphine)(16)为吗啡的拮抗剂,用于吗啡中毒的解救,但是它单独使用时,具有镇痛作用[5],几无成瘾性[6]。虽然因为烯丙吗啡有焦虑、致幻等精神症状,没能作为镇痛药用于临床,却使人们认识到对阿片受体既有激动作用又有拮抗作用的即具有双重作用的化合物有成瘾性小的特点,这一发现改变了镇痛药的研究方向,开始发展拮抗性镇痛药(antagonist analgesics)。吗啡、吗啡喃类和苯吗喃类化合物当氮原子上取代基为正丙基,烯丙基、取代的烯丙基、环丙烷甲基和环丁烷甲基时均具有拮抗阿片受体作用。苯吗喃类的环佐辛(cyclazocine)(17)和镇痛新(pentazocine)(18)经

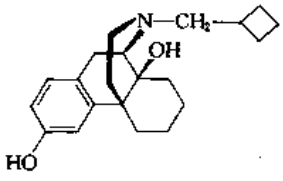


(16)

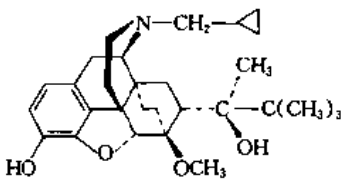


(17) R—CH_2—◁
(18) R—CH_2CH—CMe_2

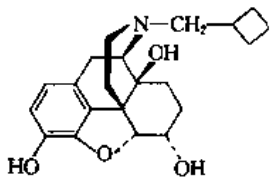
临床评价,环佐辛作用类似烯丙吗啡,而镇痛新的镇痛作用与不良反应能很好地分离[7],成瘾性很小,于1967年进入临床成为第一个拮抗性镇痛药。较新的拮抗性镇痛药有布托啡烷(butorphanol)(19)[8]、丁丙诺啡(buprenorphine)(20)[9]和纳布啡(nalbuphine)(21)[10]等。



(19)

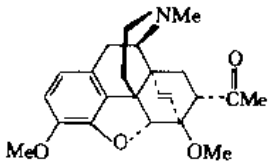


(20)

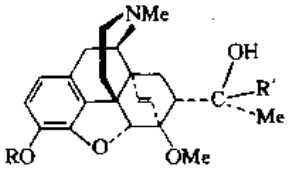


(21)

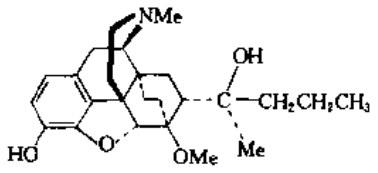
高效镇痛药埃托啡(etorphine)的发现是镇痛药的又一项重大进展。60年代Bentley认为如果合成比吗啡结构更为复杂的化合物,有可能更符合阿片受体的要求而防止了与产生不良反应受体部位的结合。以蒂巴因为原料与甲基乙烯酮经过Diels-Alder反应生成(22),其镇痛作用与吗啡相近。(22)与不同的的格氏试剂反应,转变为相应的醇(23),镇痛作用大于吗啡,作用随碳链增长而增大,其中以正丙基取代作用最强,为吗啡的59倍。再增长碳链,作用减弱。将(23)的3-位去甲基,当R′为正丙基时称为埃托啡(24)[11],动物试验,镇痛作用为吗啡的2000~10000倍,为目前镇痛作用最强的药物。主要用为研究阿片受体的工具药物,埃托啡的氢化物称双氢埃托啡(dihydroetorphine)(25),镇痛作用强于埃托啡[12]。中国国内已用于临床,但需按麻醉药品严格管理。



(22)



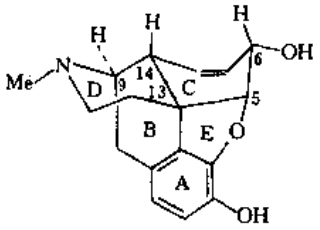
(23) R—Me, R′—烃基
(24) R—H, R′—n-C_3H_7



(25)

2.2. 药理作用

吗啡(1)分子是由5个环稠合而成的复杂立体结构,含有5个手性中心(5*R*,6*S*,9*R*,13*S* 和 14*R*),具有左旋光性。5个环构成立体的"T"形,环A、B构成"T"型的垂直部分,环C、D构成其水平部分,环D为椅式构象,由于7,8位间有双键,环C呈船式构象,合成镇痛药与吗啡构象相似,因此具有共同的药效构象。吗啡类镇痛药镇痛活性与其立体结构严格相关,镇痛作用强且有特异的拮抗

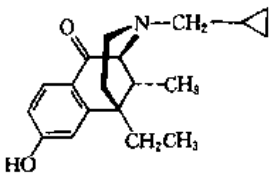


(1)

剂,这些说明了吗啡是通过与体内某些具有三度空间结构的受体部位相结合而表现镇痛活性。脑在疼痛的传导及对疼痛刺激反应性的改变方面看来是最重要的,但是它不是吗啡等唯一的作用部位。通常,受体部位对外源性阿片类配基,例如吗啡,显示高度亲和力,同时还含有高浓度具有吗啡样镇痛作用的内源性多肽类物质,吗啡及合成镇痛药模仿这些内源性配基的作用,这些阿片受体的天然配基最早是由Hughes和kosterliz发现的,在

1975 年他们从猪脑内提取、分离、纯化得到亮氨酸脑啡肽(Leucine-enkephalin)和甲硫氨酸脑啡肽(methionine-enkephalin)[13]。这是两个结构相似的五肽，仅 C-端酸不同，一个为亮氨酸，另一个为甲硫氨酸，其余四个氨基酸依次均为酪氨酸，甘氨酸，甘氨酸，苯丙氨酸(见内源性类阿片物质)。后来又从人及动物的脑、脑垂体及血液中发现近 20 种内源性吗啡样肽，这些肽称为内啡肽(endorphin)例如 α-内啡肽(α-endorphin)为 16 肽，β-内啡肽(β-endorphin)为 31 肽，强啡肽(dynorphin)为 17 肽。还有从南美蛙皮提取得到的蛙皮啡肽(demorphin)和雨蛙啡肽(ceruletide)，均具有吗啡样的镇痛作用，也有成瘾性。这些肽类物质统称为阿片肽(opiopeptins)(见内源性类阿片物质)。脑啡肽和内啡肽包含在 3 种主要的前体肽中，它们是阿片皮质素前体(proopiomelanocortin，POMC)，脑啡肽前体(proenkephalin)(也称脑啡肽前体 A)和强啡肽前体(prodynorphin)(也称脑啡肽前体 B)。这些前体肽不仅存在在中枢神经系统，而且存在在很多其他组织中，这样一个体内天然存在的体系，针对疼痛和其他刺激选择性的释放多种阿片肽。

在神经系统和其他组织的多种部位，一些类型的阿片受体已被鉴定。已证实阿片受体不止一种，至少可分为 μ，κ 和 δ3 种亚型[14]、通过与阿片肽相互作用，调节多种生理效应。脑啡肽和强啡肽分别是 δ 受体和 κ 受体的内源性配基，多种内啡肽类似物选择性的作用于 δ 受体。多种非肽类阿片激动剂配基选择性的作用于 μ 或 κ 受体，例如吗啡和乙基酮佐辛(ethylketazocine)(26)分别选择性的作用于 μ 和 κ 受体。高选择性阿片激动剂作用于所有的 3 种受体[15]。因为吗啡类镇痛药在多重受体的每一种上可以作为激动剂、部分激动剂(partial agonist)或拮抗剂，因此近年来又提出每种受体可再分为亚型，例如 μ_1、μ_2 等[16]。



(26)

大多数阿片类镇痛药可经皮下和肌内部位以及鼻或胃肠道粘膜很好的吸收，但是由于肝的首过效应，使药物的强度减弱，为保证治疗作用，口服剂量通常高于非肠道给药剂量。药物被吸收后与血浆蛋白结合分布到肝、肾、脾、肺和脂肪组织中，带有游离羟基的镇痛药，例如吗啡，通过与葡萄糖醛酸结合被代谢，哌替啶、海洛因等酯类结构迅速被酯酶水解后与葡萄糖醛酸结合，这些结合代谢物均无活性，主要通过尿排出体外，少量药物原型也从尿排出。

阿片类镇痛药临床用于镇痛、止咳、腹泻、心原性哮喘及麻醉前给药，配合麻醉药用于镇静、抗焦虑和镇痛。主要不良反应为眩晕、恶心、呕吐、便秘、嗜睡和呼吸抑制等，并可产生耐受性和依赖性。本类药物急性中毒时可以用拮抗剂纳洛酮解救，其他拮抗剂尚有烯丙吗啡、左洛啡烷和纳曲酮。

2.3. 药　物

镇痛药按其与阿片受体的作用可分为：激动剂(agonist)(例如吗啡等)、拮抗剂(antagonist)(例如纳洛酮)及具有激动-拮抗双重作用的药物或称为拮抗性镇痛药(antagonist-analgesics)(例如镇痛新)等(见表 1)。如果按化学结构分类可分为非类、苯基哌啶类、吗啡喃类、苯吗喃类及苯基丙胺类(见表 1)。临床上常用的镇痛药及其药理作用列于表 2。

表 1　镇痛药的化学结构类型

对阿片受体的作用 / 化学结构类型	强激动剂	中等至弱激动剂	激动-拮抗双重作用(拮抗性镇痛药)	拮抗剂
非类	吗啡(morphine) 氢吗啡酮(hydromorphone) 羟吗啡酮(oxymorphone)	可待因(codeine) 氢可酮(hydrocodone) 羟考酮(oxycodone)	纳布啡(nalbuphine) 丁丙诺啡(buprenorphine)	烯丙吗啡(nalorphine) 纳洛酮(naloxone) 纳曲酮(naltrexone)
苯基哌啶类	哌替啶(pethidine) 芬太尼(fentanyl)			
吗啡喃类	左啡诺(levorphanol)		布托啡诺(butorphanol)	左洛啡烷(levallorphan)
苯吗喃类			喷他佐辛(pentazocine)	
苯基丙胺类	美沙酮(methadone)	右丙氧芬(propoxyphene)		

表2 常用镇痛药及其药理作用

药品名称	商品名	剂量 mg	镇痛作用时间 h	作用强度	成瘾性
吗啡(morphine)		10	4～5	强	高
可待因(codeine)		30～60	3～4	弱	中
氢吗啡酮(hydromorphone)	Dilaudid	1.5	4～5	强	高
羟吗啡酮(oxymorphone)	Numorphan	1.5	3～4	强	高
羟考酮(oxycodone)	Percodan	4.5①	3～4	中	中
纳布啡(nalbuphine)	Nubain	0.5～1	3～6	强	低
丁丙诺啡(buprenorphine)	Buprenex	0.3	4～8	强	低
哌替啶(pethidine)	Demerol	60～100	2～4	强	高
芬太尼(fentanyl)	Sublimaze	0.1	1～1.5	强	高
舒芬太尼(sufentanil)	Sufenta	0.02	1～1.5	强	高
美沙酮(methadone)	Dolophine	10	4～6	强	高
右丙氧芬(propoxyphene)	Darvon	60～120①	4～5	很弱	低
左啡诺(levorphanol)	Levo-Dromoran	2～3	4～5	强	高
布托啡诺(butorphanol)	Stadol	2	3～4	强	低
喷他佐辛(pentazocine)	Talwin	30～50①	3～4	中	低

① 此剂量与10mg吗啡的镇痛作用不相当。

2.3.1. 菲 类

2.3.1.1. 吗啡 吗啡(morphine)[57-27-2](1)，$C_{17}H_{19}NO_3$，分子量285.33。(5α，6α)-7,8-二去氢-4,5-环氧-17-甲基吗啡喃-3,6-二醇[(5α,6α)-7,8-didehydro-4,5-epoxy-17-methylmorphinan-3,6-diol]。无色或白色菱形细针状体或结晶性粉末，在空气中稳定，于254～256℃熔融分解。有多种制备方法，均从阿片中提取，近代多采用离子交换层析法[17～19]。吗啡已被全合成[3,20～24]。吗啡为阿片受体强激动剂，镇痛作用强，对意识及其他感觉无影响。小剂量至中等剂量可用于减轻持续性钝痛，中至大剂量可减轻创伤或内脏引起的锐痛，镇痛范围广泛，对各种疼痛都有效。静脉注射后20min，皮下注射后50～90min，肌内注射后30～60min均出现最大镇痛作用。镇痛作用可维持约4h。镇痛同时还有镇静作用能消除焦虑、紧张、恐惧等情绪。吗啡为有效的镇咳剂，但由于它口服吸收不规律及依赖性倾向，仅用于伴有严重疼痛不能为镇咳药控制的情况。吗啡可引起眩晕、呕吐、便秘、嗜睡和呼吸抑制等不良反应，连续使用即可成瘾，成瘾者对药物有耐受性和依赖性，成瘾后一旦停药可产生戒断症状，故需慎用。吗啡能通过胎盘或乳汁，能抑制新生儿的呼吸，故忌用于分娩止痛和哺乳妇女，由于吗啡抑制呼吸中枢，促进组织胺释放、血压下降、颅压增高，故禁用于支气管哮喘、肺心病人及颅脑损伤、颅内压增高的病人。

吗啡及阿片类镇痛药受国家麻醉药品管理条例管理。

吗啡常以其硫酸盐或盐酸盐用于临床。

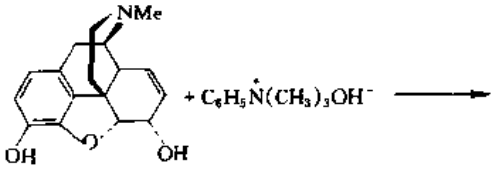
(1) 硫酸吗啡 硫酸吗啡五水合物(morphine sulfate pentahydrate)[6211-15-0]，$(C_{17}H_{19}NO_3)_2 \cdot H_2SO_4 \cdot 5H_2O$，分子量758.83。7,8-二去氢-4,5-环氧-17-甲基吗啡喃-3,6-二醇硫酸盐(2∶1)五水合物[7,8-didehydro-4,5-epoxy-17-methyl-morphinan-3,6-diol sulfate (2∶1)(salt)pentahydrate]。硫酸吗啡五水合物系白色羽毛状结晶或结晶性粉末，无臭，露置空气中逐渐失去结晶水，长期光照色变黑，药效与吗啡相同。

(2) 盐酸吗啡 盐酸吗啡(morphine hydrochloride)[52-26-6]，$C_{17}H_{20}ClNO_3$，分子量321.81。7,8-二去氢-4,5-环氧-17-甲基-吗啡喃-3,6-二醇盐酸盐(7,8-didehydro-4,5-epoxy-17-methyl-morphinan-3,6-diol hydrochlorate)。其三水合物[6055-06-7]为白色针状结晶或结晶性粉末，无臭，味苦。露置空气中逐渐失去部分结晶水，长期见光变黑，熔点约200℃(分解)。药效与吗啡相同。

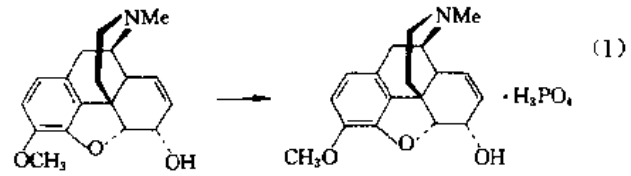
2.3.1.2. 可待因 可待因，甲基吗啡(codeine，morphine methylether)[76-57-3](2)，$C_{18}H_{21}NO_3$，分子量299.36。7,8-二去氢-4,5α-环氧-3-甲氧基-17-甲基吗啡喃-6α-醇(7,8-didehydro-4,5α-epoxy-3-methoxy-17-methylmorphinan-6α-ol)。其一水合物[6054-47-8]为无色或白色结晶或结晶性粉末，味苦，在干燥空气中缓缓风化，熔点154～156℃(80℃干燥后测定)。

可待因以其磷酸盐用于临床。可待因为阿片生物碱之一，含量较少(0.7%～2.5%)，通常由吗啡经甲基化制备，反应如式(1)所示。

可待因镇痛作用弱于吗啡，强于乙酰水杨酸，临床上用于中等疼痛时止痛，用于轻度疼痛时有诱导睡眠作用。口服吸收迅速，约1h可达血浆峰值，半衰期3.5h，生物利用度大于吗啡，呼吸抑制、便秘，耐受性和成瘾性均较



(1)



(2)　　(27)　　(1)

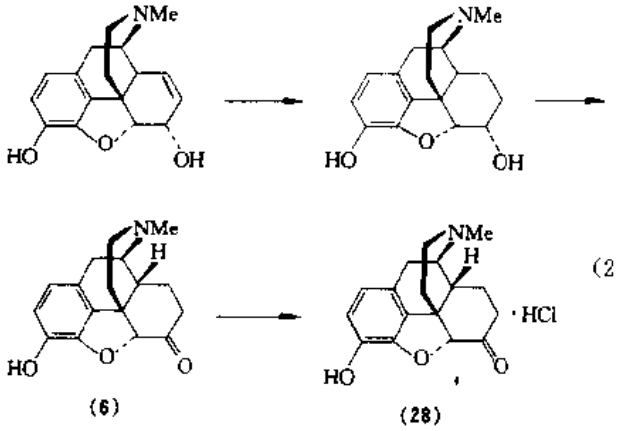
吗啡轻，纳洛酮为可待因急性中毒的特异拮抗剂。可待因为中枢性镇咳药，临床上用于剧烈干咳和刺激性咳嗽。

可待因以其磷酸盐用于临床。

磷酸可待因　磷酸可待因 (codeine phosphate) [52-28-8] (**27**)，$C_{18}H_{24}NO_7P$，分子量 397.37。7,8-二去氢-4,5α-环氧-3-甲氧基-17-甲基吗啡喃-6α-醇磷酸盐 (7,8-didehydro-4,5α-epoxy-3-methoxy-17-methylmorphinan-6α-ol phosphate)。为白色针状结晶或结晶性粉末，无臭。药效见可待因。

2.3.1.3.　氢吗啡酮　氢吗啡酮 (hydromorphone) [466-99-9] (**6**)，$C_{17}H_{19}NO_3$，分子量 285.33。4,5α-环氧-3-羟基-17-甲基吗啡喃-6-酮 (4,5α-epoxy-3-hydroxy-17-methylmorphinan-6-one)。系白色结晶性粉末，无臭，熔点 266～267℃。氢吗啡酮以其盐酸盐用于临床。

盐酸氢吗啡酮　盐酸氢吗啡酮 (hydromorphone hydrochloride) [71-68-1] (**28**)，$C_{17}H_{20}ClNO_3$，分子量 321.80。4,5α-环氧-3-羟基-17-甲基吗啡喃-6-醇盐酸盐 (4,5α-epoxy-3-hydroxy-17-methylmorphinan-6-one hydrochloride)。系白色结晶性粉末，无臭，熔点 305～315℃ (分解) 为半合成镇痛药。以吗啡为原料，经催化还原，oppenauer反应制备[25]，如式 (2) 所示。

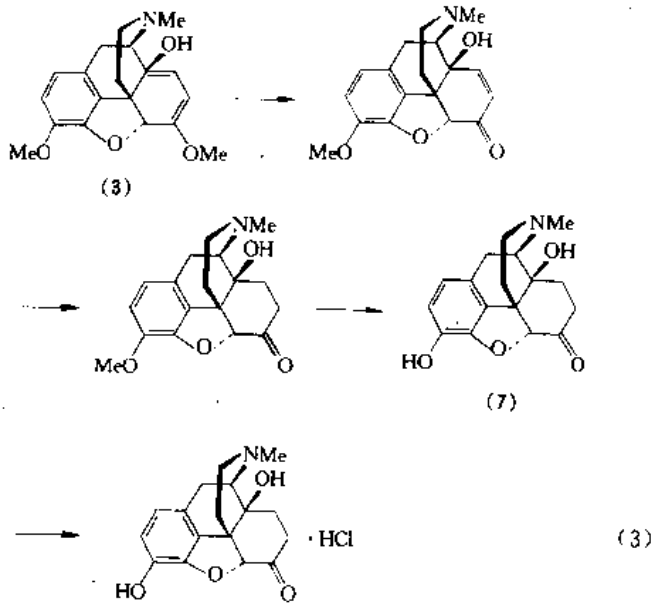


(6)　　(28)　　(2)

药理作用与吗啡相似，临床用于中度至重度疼痛止痛，同样镇痛剂量较吗啡引起的呕吐、便秘、欣快等不良反应轻，但易引起耐受性和依赖性。口服镇痛作用相当于肌内注射的 1/5，口服约 30min 后显效，非肠道给药后 15min 显效，可维持 5h。

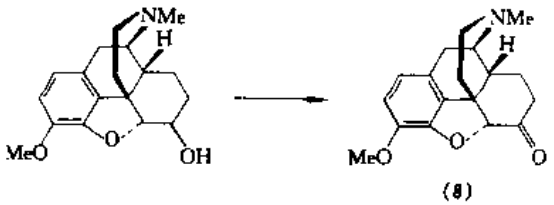
2.3.1.4.　盐酸羟吗啡酮　盐酸羟吗啡酮 (oxymorphone hydrochloride) [357-07-3] (**29**)，$C_{17}H_{20}ClNO_4$，分子量 337.80。4,5α-环氧-3,14-二羟基-17-甲基吗啡喃-6-酮盐酸盐 (4,5α-epoxy-3,14-dihydroxy-17-methylmorphinan-6-one hydrochloride)，白色针状结晶或粉末，长期遇光变色。游离碱熔点 248～249℃ (分解) 以蒂巴因 (**3**) 为原料制备盐酸羟吗啡酮[26]的反应如式 (**3**) 所示。

盐酸羟吗啡酮除无显著镇咳作用外，作用及副作用与吗啡相似，非肠道给药 1mg 约相当 10mg 吗啡的镇痛活性，起效快，作用维持 3～6h。成瘾性与吗啡相似。

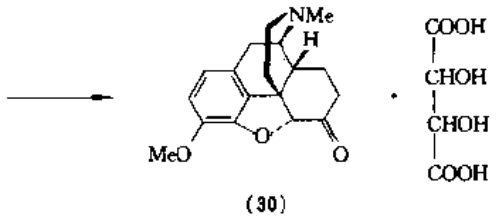


(3)　　(7)　　(28)　　(3)

2.3.1.5.　酒石酸氢可酮　酒石酸氢可酮 (hydrocodone bitartrate) [34195-34-1] (**30**)，$C_{22}H_{27}NO_9 \cdot 2\frac{1}{2}H_2O$，分子量 494.50；无水物 [143-71-5]，分子量 449.46。4,5α-环氧-3-甲氧基-17-甲基吗啡喃-6-酮 (4,5α-epoxy-3-methoxy-17-methylmorphinan-6-one) 酒石酸盐 (1∶1)，水合物 (2∶5)。系白色结晶或结晶性粉末。无水物熔点 146～148℃。它可由氢可酮 (**8**) 经 Oppenauer 反应来制备[27]，如式 (4) 所示。



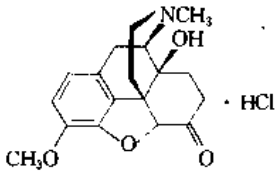
(8)



(30) (4)

用于中度至重度疼痛止痛和用于镇咳，成瘾性较可待因强。

2.3.1.6. 盐酸羟考酮 盐酸羟考酮，优可达(oxycodone hydrochloride，Eukodal)[124-90-3](**31**)，



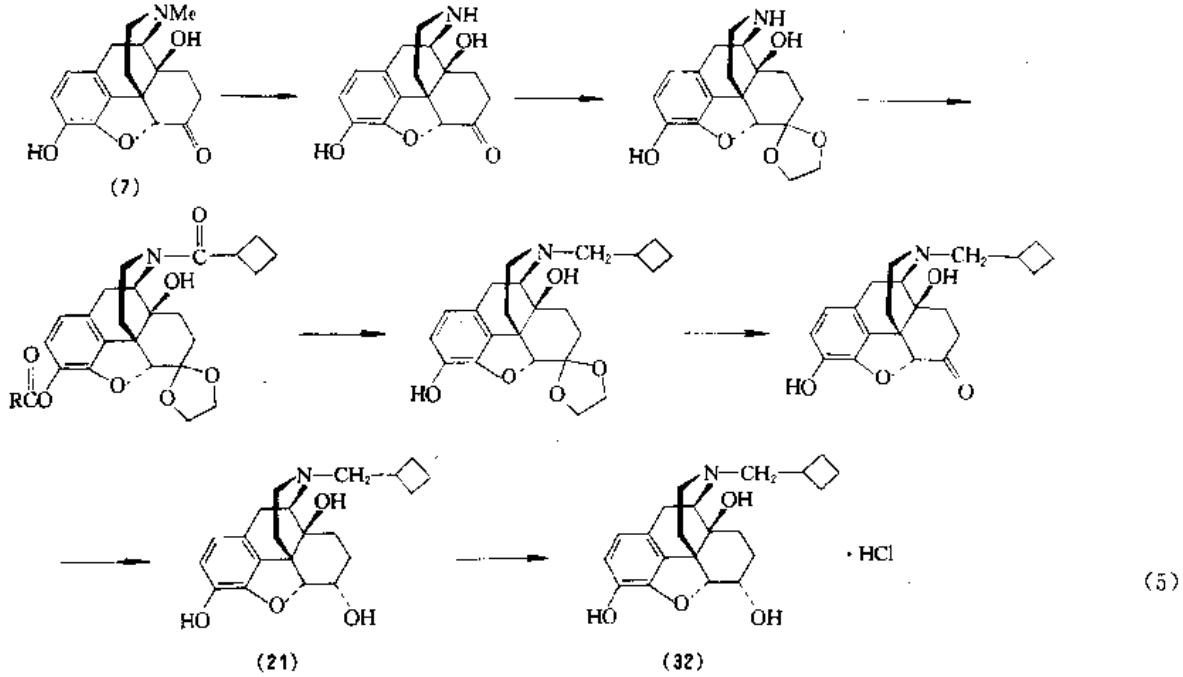
(31)

$C_{18}H_{21}NO_4$，分子量351.83，(−)-(5*R*，14*S*)-4,5-环氧-14-羟基-3-甲氧基-17-甲基吗啡喃-6-酮盐酸盐[(−)-(5*R*，14*S*)-4,5-epoxy-14-hydroxy-3-methyoxy-17-methylmorphinan-6-one hydrochloride]。白色结晶性粉末，味感苦。熔点约275℃，羟考酮(**9**)可以蒂巴因为原料制备[26]，合成路线可见羟吗啡酮制备[见式(3)]。

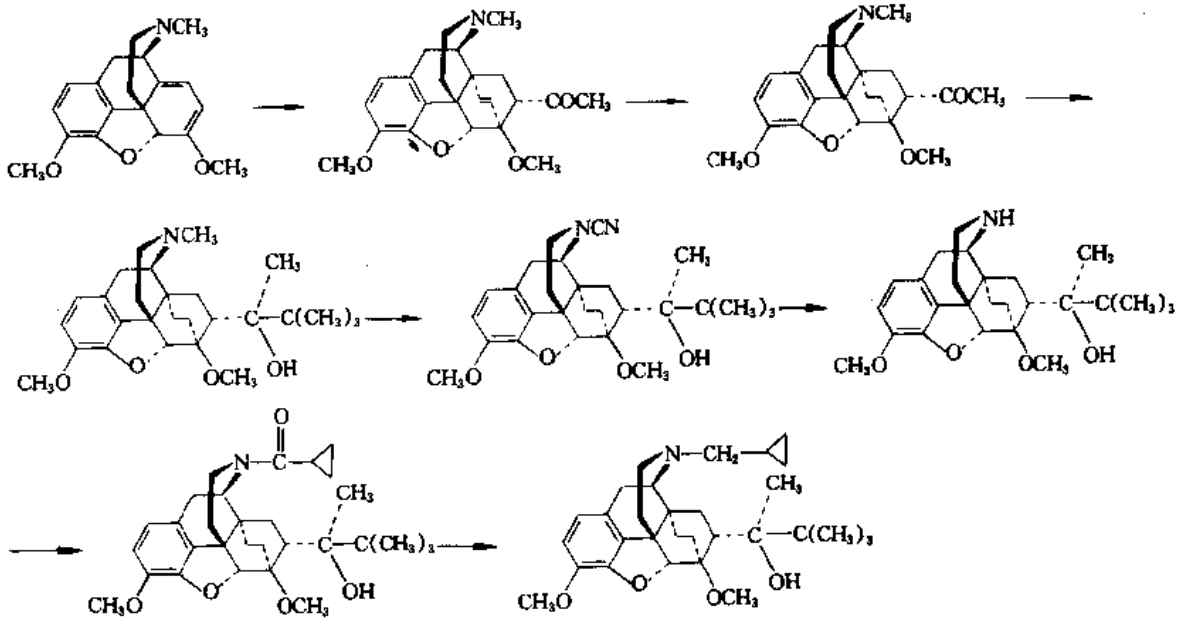
2.3.1.7. 盐酸纳布啡 盐酸纳布啡(nalbuphine hydrochloride)[23277-43-2](**32**)，$C_{21}H_{28}ClNO_4$，分子量393.91。(−)-(5*R*，6*S*，14*S*)-17-环丁烷甲基-4,5-环氧吗啡喃-3,6-14-三醇盐酸盐[(−)-(5*R*，6*S*，14*S*)-17-cyclobutylmethyl-4,5-epoxymorphinan-3,6,14-triol hydrochloride]。盐酸布纳啡系白色结晶。游离碱熔点230.5℃。可以蒂巴因(**3**)为原料，经羟吗啡酮(**7**)[26]中间体进行制备[10]，如式(5)所示。

盐酸纳布啡具有激动-拮抗双重作用，为μ-阿片受体拮抗剂，κ-阿片受体激动剂属拮抗性镇痛药[28~30]。药理作用与镇痛新类似，镇痛作用与吗啡相近，较镇痛新强3～4倍，它的拮抗作用为镇痛新的10倍，静脉给药2～3min内起效，肌内或皮下给药15min内起效，镇痛作用维持3～6h。临床用于中度至重度疼痛止痛，也可用于术前镇痛，手术中辅助麻醉及产科分娩止痛。不良反应与吗啡相似，呼吸抑制作用可以纳洛酮对抗。长期服药而突然停药时能引起阿片样戒断症状，但较吗啡轻。

2.3.1.8. 盐酸丁丙诺啡 盐酸丁丙诺啡(buprenorphine hydrochloride)[53152-21-9](**33**)，$C_{29}H_{42}ClNO_4$，分子量504.10。(6*R*，7*R*，14*S*)-17-环丙烷甲基-7,8-二氢-7-[(1*S*)-1-羟基-1,2,2-三甲基丙基]-6-*O*-甲基-6,14-桥亚乙基-17-降吗啡盐酸盐[(6*R*，7*R*，14*S*)-17-cyclopropylmethyl-7,8-dihydro-7-[(1*S*)-1-hydroxy-1,2,2-trimethylpropyl]-6-*O*-methyl-6,14-

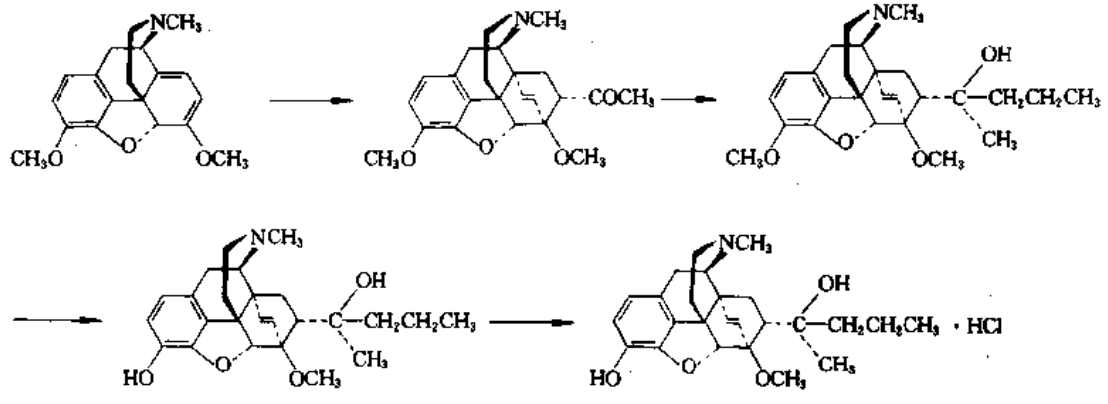


(7) (21) (32) (5)



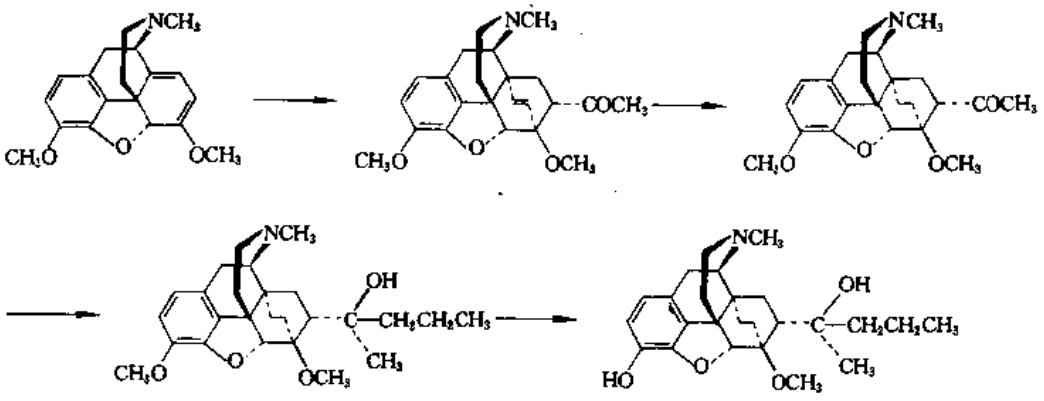
(6)

(33)



(34)

(7)



(35)

(8)

ethano-17-normorphine hydrochloride)，系白色结晶性粉末，游离碱熔点209℃。可以蒂巴因为原料来制备[19]，如式（6）所示。

盐酸丁丙诺啡为具有激动-拮抗双重作用的拮抗性镇痛药，动物实验镇痛作用为吗啡的50倍[31]，有弱的拮抗作用。为μ受体部分激动剂[32]。肌内注射后30～60min出现镇痛作用，可维持6～8h。舌下给药效果类似，作用时间长的原因是由于它从μ受体上缓慢解离的结果。丁丙诺啡用于中至重度疼痛止痛，对呼吸抑制作用低，使用安全，未发现成瘾性，近来研究表明丁丙诺啡像美沙酮一样能用于戒除对海洛因的成瘾。

2.3.1.9. 盐酸埃托啡　盐酸埃托啡（etorphine hydrochloride）[13764-49-3]（**34**），$C_{25}H_{34}ClNO_4$，分子量448.00。(6*R*, 7*R*, 14*R*)-7,8-二氢-7-(1-羟基-1-甲基丁基)-6-*O*-甲基-6,14-亚乙烯基吗啡盐酸盐[(6*R*,7*R*,14*R*)-7,8-dihydro-7-(1-hydroxy-1-methylbutyl)-6-*O*-methyl-6,14-ethenomorphine hydrochloride]。白色或类白色微晶形粉末，熔点266～267℃。可以蒂巴因（**3**）为原料进行制备[33,34]，如式（7）所示。

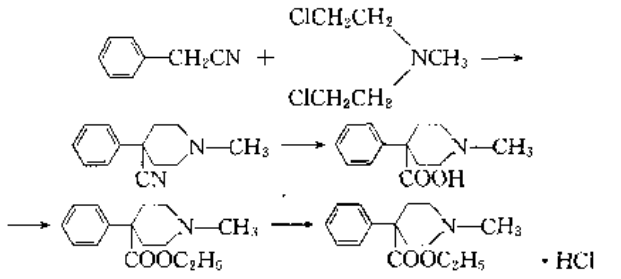
盐酸埃托啡为高效镇痛药，动物实验结果其作用为吗啡的2000～10000倍，临床试验为吗啡的200倍，长时间使用可导致吗啡样的依赖性[35]。埃托啡具有使大的温血动物产生麻醉和木僵的作用，已用于大动物（例如大象）的捕捉。另外埃托啡也是研究阿片受体的工具药物。埃托啡治疗指数低，它的吸呼抑制作用难被阿片受体拮抗剂逆转。因此未能用于临床。

2.3.1.10. 双氢埃托啡　双氢埃托啡（dihydroetorphine）[16614-52-1]（**35**），$C_{25}H_{35}NO_4$，分子量413.56。熔点116℃。可以蒂巴因为原料来制备[36]。如式(8)所示。

双氢埃托啡为高效镇痛药，镇痛作用为吗啡的12000倍[36]。动物试验表明，双氢埃托啡的毒性安全系数较大，呼吸抑制作用相对的轻于吗啡[37]，身体依赖性也比吗啡轻[12]。具有较强的木僵作用，但略小于埃托啡。中国1991年上市，作为非麻醉性镇痛药用于临床，但是在临床使用中发现有较强的精神依赖性和躯体依赖性，耐受性形成快，成瘾性强，滥用潜力大。1992年开始按麻醉药品管理。

2.3.2. 苯基哌啶类

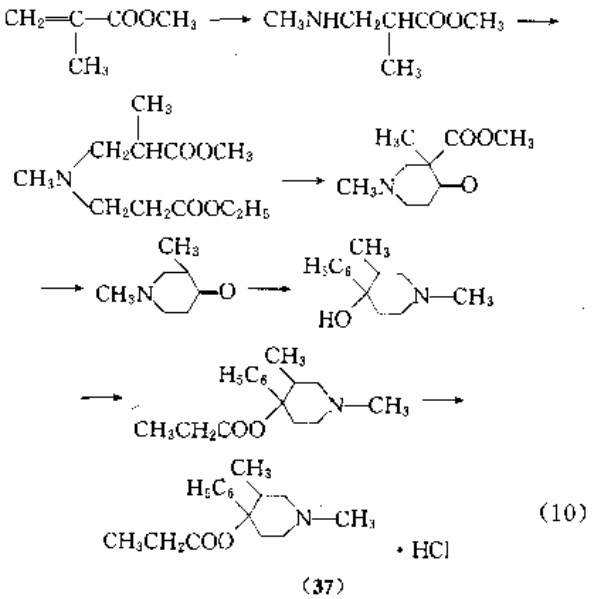
2.3.2.1. 盐酸哌替啶　盐酸哌替啶又名度冷丁、盐酸唛啶（pethidine hydrochloride；Dolantin；meperidine，Demerol hydrochloride）[50-13-5]（**36**），$C_{15}H_{22}ClNO_2$，分子量283.80。1-甲基-4-苯基-4-哌啶甲酸乙酯盐酸盐（1-methyl-4-phenyl-4-piperidinecarboxylic acid ethyl ester hydrochloride）。系白色结晶性粉末，无臭，常温下在空气中稳定，熔点186～189℃。制备方法之一是以苄氰为原料按式（9）制备[38]。



（**10**）　（**36**）　（9）

盐酸哌替啶为全合成镇痛药，是μ-阿片受体激动剂多种作用与吗啡类似，镇痛作用约为吗啡的1/6～1/8，起效稍快于吗啡但作用时间短（2～4h），口服给药显著弱于非肠道给药。用于中度至重度疼痛止痛，用于手术前后具有止痛和镇静作用，对各种剧痛如创伤，内脏绞痛，晚期癌痛都有止痛作用，本品有成瘾性但比吗啡轻，不宜长期使用，由于能穿过胎盘导致新生儿呼吸抑制，禁用于临产妇女。不良反应与吗啡相似，产生平滑肌痉挛及便秘副作用较吗啡轻。

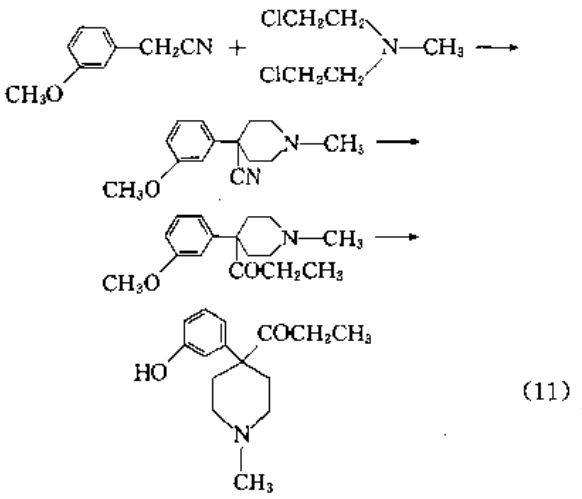
2.3.2.2. 盐酸阿法罗定　盐酸阿法罗定又名α-普鲁丁、安那度（alphaprodine hydrochloride，α-prodine；anadol，Nisentil hydrochloride）[561-78-4]（**37**），$C_{16}H_{24}ClNO_2$，分子量297.82。1,3-二甲基-4-苯基-4-哌啶醇丙酸酯盐酸盐（1,3-dimethyl-4-phenyl-4-piperidinol propionate hydrochloride）。系白色结晶性粉末，臭微，熔点220～221℃。可以甲基丙烯酸甲酯为原料按式(10)制备[39]。



（**37**）　（10）

镇痛作用介于吗啡和哌替啶之间。生效快但维持时间短，静脉给药1～2min生效，维持0.5～1h，皮下给药5～10min生效，可维持2h。主要适用于短暂镇痛如术前镇痛、泌尿科检查、产科及五官科小手术、矫形外科、肾科等，但不能用于慢性疼痛，因反复给药易成瘾。副作用与哌替啶相似，但成瘾性较轻。

2.3.2.3. 凯托米酮　凯托米酮（ketobemidone）[469-79-4]（**38**），$C_{15}H_{21}NO_2$，分子量 247.33。1-[4-(3-羟基苯基)-1-甲基-4-哌啶基]-1-丙酮{1-[4-(3-hydroxyphenyl)-1-methyl-4-piperidyl]-1-propanone}。系结晶形，熔点 156～157℃，盐酸盐熔点 201～202℃。可以 3-甲氧基苄氰为原料按式(11)制备[40]。

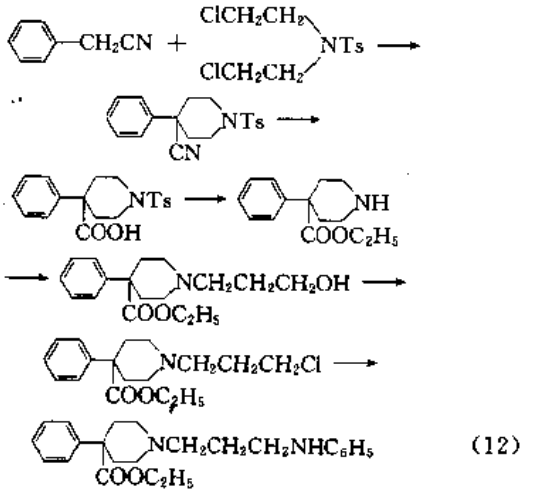


(11)

(**38**)

镇痛作用为哌替啶的 2 倍，但成瘾性也强[41,42]。临床应用与哌替啶相似。

2.3.2.4. 匹米诺定　匹米诺定又名去痛定（piminodine）[13495-09-5]（**39**），$C_{23}H_{30}N_2O_2$，分子量 366.49。4-苯基-1-[3-(苯胺基)丙基]-4-哌啶甲酸乙酯（4-phenyl-1-[3-(phenylamino) propyl]-4-piperidinecarboxylic acid ethyl ester）。二盐酸盐的熔点为 219.4～222.2℃。匹米诺定可以苯乙氰为原料按式（12）制备[43]。

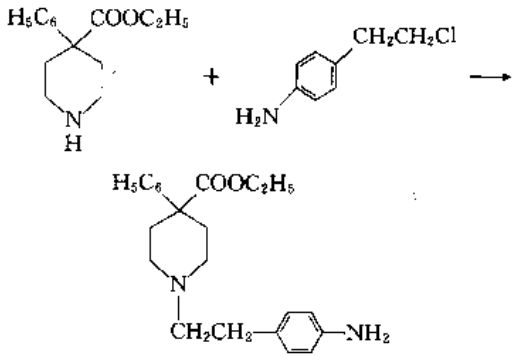


(12)

(**39**)

通常以匹米诺定乙基磺酸盐（piminodine ethanesulphonate）[7081-52-9]用于临床。为无色结晶性粉末，味微苦，熔点 128～135℃。镇痛作用强于哌替啶，用途类似于吗啡，可用于癌症、胰腺炎、胆囊炎合并胆石等引起的剧痛。

2.3.2.5. 阿尼利定　阿尼利定（anileridine）[144-14-9]（**40**），$C_{22}H_{28}N_2O_2$，分子量 352.46。1-[2-(4-氨基苯基)乙基]-4-苯基-4-哌啶甲酸乙酯{1-[2-(4-aminophenyl) ethyl]-4-phenyl-4-piperidinecarboxylic acid ethyl ester)}。以 4-苯基-4-哌啶甲酸乙酯为原料按式（13）制备[44]。

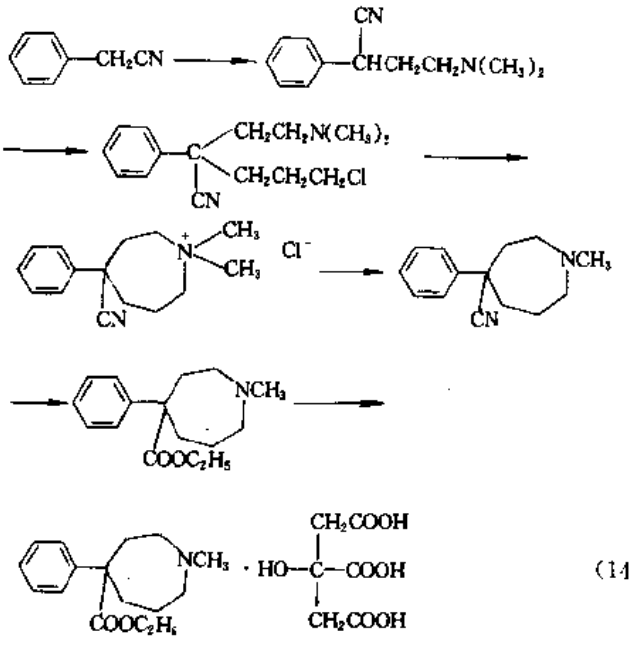


(13)

(**40**)

盐酸阿尼利定（anileridine dihydrochloride）[126-12-5]，$C_{22}H_{30}Cl_2N_2O_2$，分子量 425.39。为白色或类白色结晶性粉末，无臭，熔点约 270℃并分解。常以盐酸阿尼利定用于临床，镇痛作用类似于哌替啶。

2.3.2.6. 枸橼酸依索庚嗪　枸橼酸依索庚嗪（ethoheptazine citrate）[6700-56-7]（**41**），$C_{16}H_{23}NO_2 \cdot C_6H_8O_7$，分子量 453.50。1-甲基-4-苯基全氢化吖庚因-4-甲酸乙酯二氢枸橼酸盐（ethyl 1-methyl-4-phenylperhydroazepine-4-carboxylate dihydrogen citrate）。系白色或类白色粉末，无臭，熔点约 140℃。可以苯乙腈为原料按式（14）制备[45]。

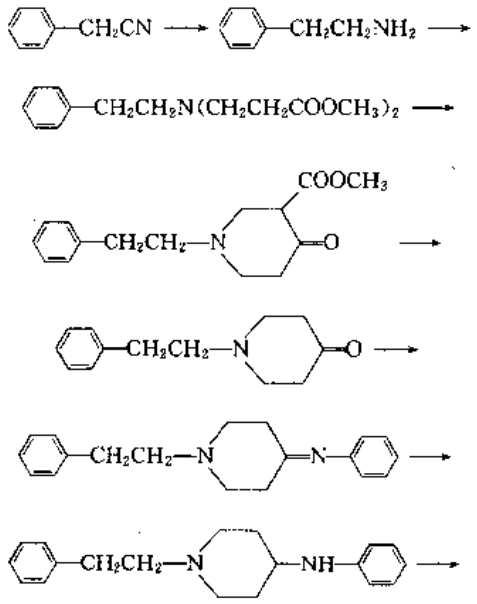


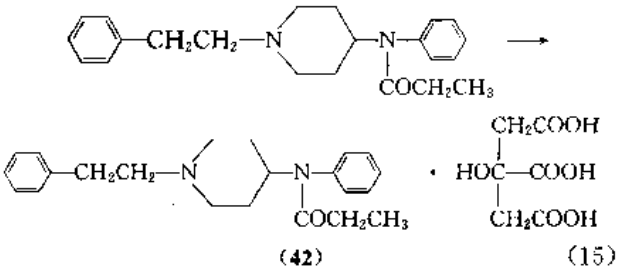
(14)

(**41**)

化学结构上依索庚嗪为哌替啶类似物，用于轻度及中等疼痛止痛，常与乙酰水杨酸、或扑热息痛配成复方应用。不良反应有恶心、呕吐、嗜睡、上腹不适、瘙痒等，大剂量时对中枢神经系统有刺激作用[46]。

2.3.2.7. 枸橼酸芬太尼 枸橼酸芬太尼(fentanyl citrate)[990-73-8](**42**)，$C_{28}H_{36}N_2O_8$，分子量528.60。*N*-(1-苯乙基-4-哌啶基)丙酰苯胺[*N*-(1-phenethyl-4-piperidyl)propionanilide]。系无色结晶性粉末，无臭，味苦，在空气中稳定，熔点149～151℃，最早由Janssen合成[47]。可按式(15)路线制备[48]。





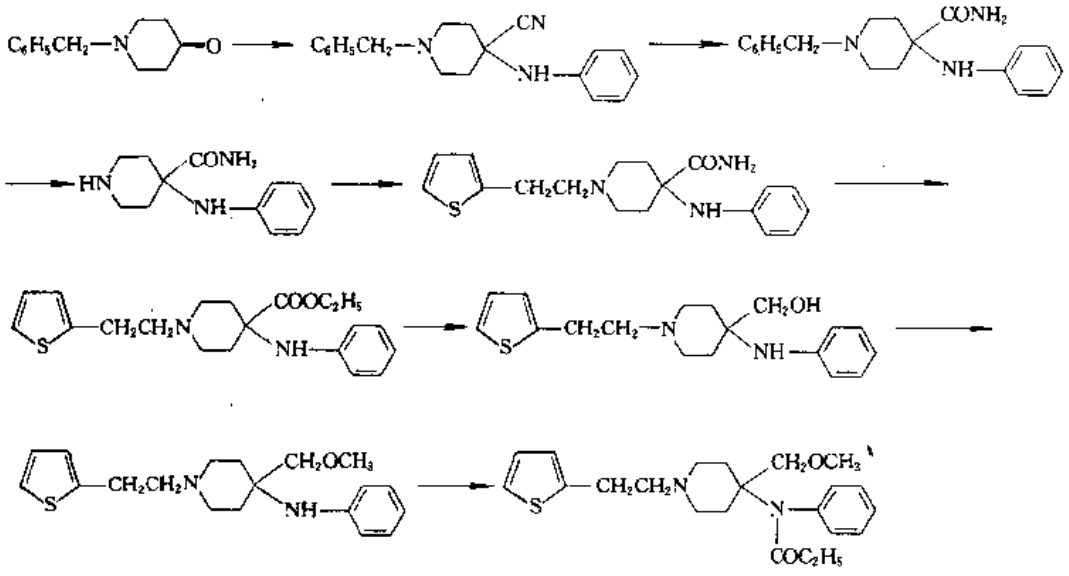
(42) (15)

枸橼酸芬太尼为强效麻醉性镇痛药，是μ-阿片受体激动剂。起效快但是作用时间短，药理作用与吗啡类似，镇痛效力为吗啡的80倍，动物实验约为吗啡的300倍[49]。静脉给药后3～5min达镇痛作用高峰，可维持30～60min，芬太尼主要用于各种疼痛及外科手术的镇痛，还可与全麻或局麻药合用，作为辅助麻醉用药。

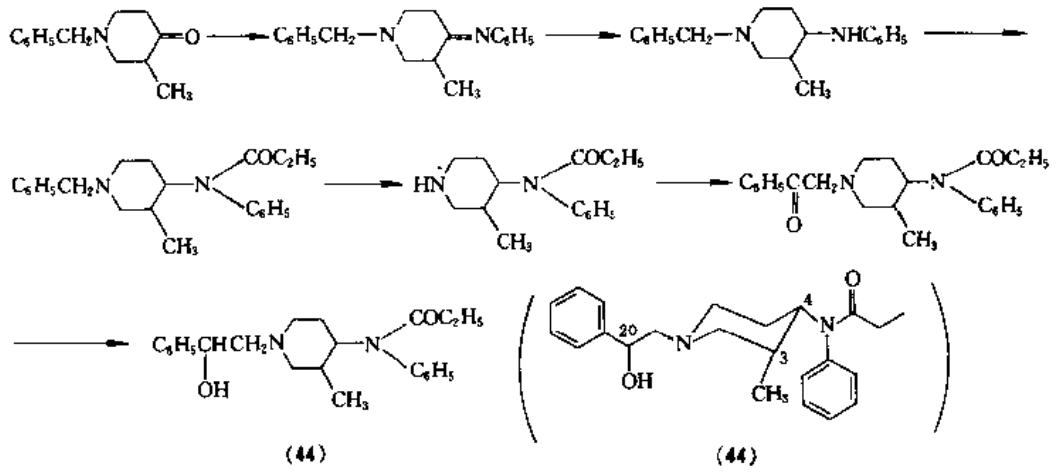
2.3.2.8. 噻芬太尼 噻芬太尼(sufentanil)，[56030-54-7](**43**)，$C_{22}H_{30}N_2O_2S$，分子量386.60。*N*-{4-(甲氧基甲基)-1-[2-(2-噻吩)乙基]-4-哌啶基}丙酰苯胺[(*N*-{4-(methoxymethyl)-1-[2-(2-thienyl)ethyl]-4-piperidyl}propionanilide]。系结晶形，熔点96.6℃。可以*N*-苄基哌啶酮为原料按式(16)制备[50]。

噻芬太尼为麻醉性镇痛药[50]，镇痛作用为芬太尼的5～7倍，比芬太尼起效快，作用时间短。

2.3.2.9. 羟甲芬太尼 羟甲芬太尼(ohmefentanyl)[78995-14-9](**44**)，$C_{23}H_{30}N_2O_2$，分子量366.49。*N*-[1-(2-羟基-2-苯乙基)-3-甲基-4-哌啶基]-*N*-苯基-丙胺[*N*-[1-(2-hydroxy-2-phenylethyl)-3-methyl-4-piperidinyl]-*N*-phenyl-propanamide]。中国发现的一个



(43) (16)



(17)

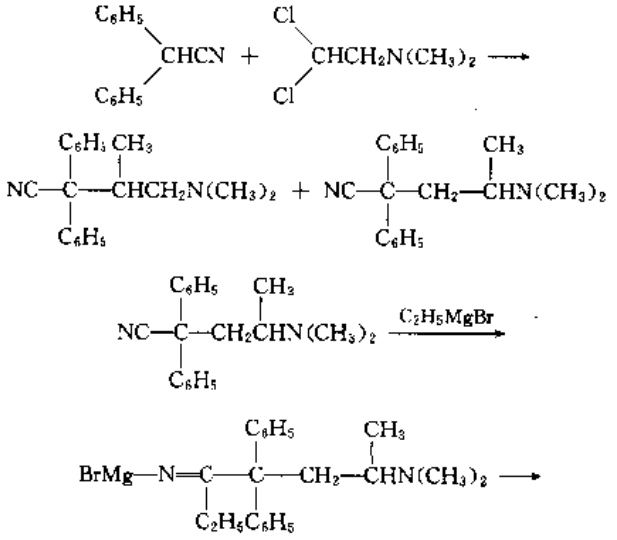
(44)　　(44)

合成强效镇痛剂[51,52]为 3-甲基芬太尼衍生物，它是以 1-苄基-3-甲基-4-哌啶酮为原料按式（17）制备的[52,53]。

在芬太尼结构中哌啶环 3-位引入甲基后其镇痛活性显著提高。在一系列 3-甲基芬太尼衍生物中（3*R*，4*S*，20*S*），羟甲芬太尼（**44**）活性最强，其镇痛作用（小鼠热板法）为芬太尼的 58 倍，吗啡的 15000 多倍。羟甲芬太尼分子中含有 3 个手性中心，应有 4 对对映异构体。对羟甲芬太尼异构体的合成、分离及镇痛活性的构效关系，中国均已进行了很多研究[54~57]。羟甲芬太尼是研究镇痛原理和药物-受体相互作用的工具药物[58]。

2.3.3. 苯基丙胺类

2.3.3.1. 盐酸美沙酮　盐酸美沙酮又名美散痛（methadone hydrochloride，amidone hydrochloride，phenadone，dolophine hydrochloride）[1095-90-5]（**45**），$C_{21}H_{28}ClNO$，分子量 345.90。6-（二甲氨基）-4,4-二苯基-3-庚酮盐酸盐 [6-(dimethylamino)-4,4-diphenyl-3-heptanone hydrochloride]。无色结晶或白色结晶性粉末，无臭，味苦，熔点 235℃。以二苯乙腈为原料按式（18）制备[59]。

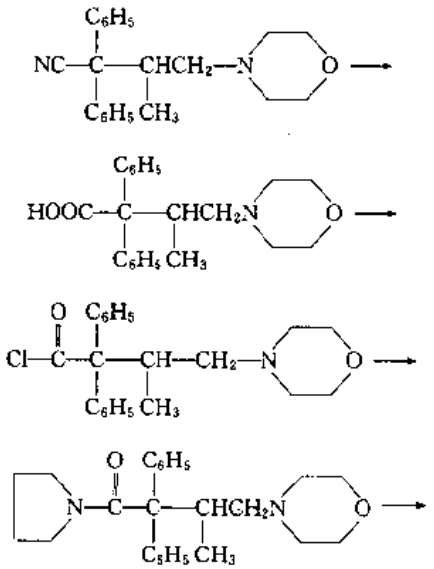


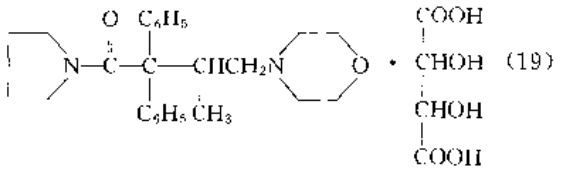
$$CH_3CH_2\overset{\overset{OC_6H_5}{|}}{\underset{\underset{C_6H_5}{|}}{C}}-CH_2\overset{\overset{CH_3}{|}}{CH}N(CH_3)_2 \cdot HCl \qquad (18)$$

(45)

为阿片 μ-受体激动剂，用于临床的为外消旋体混合物，仅左旋体有镇痛作用，镇痛作用与吗啡相当。皮下给药后 15min，口服给药后 45min 产生镇痛作用，可维持 3～4h。临床用于创伤、癌症剧痛及外科手术后止痛。耐受性、成瘾性发生较慢，戒断症状略轻，可用于对吗啡、海洛因成瘾的戒毒。

2.3.3.2. 酒石酸右吗拉胺　酒石酸右吗拉胺（dextromoramide bitartrate）[2922-44-3]（**46**），$C_{25}H_{32}N_2O_2 \cdot C_4H_6O_6$，分子量 542.6。（+）-1-（3-甲基-4-吗啉代-2,2-二苯基丁酰）吡咯烷酸性酒石酸盐 [(+)-1-(3-methyl-4-morpholino-2,2-diphenylbutyryl)pyrrolidine acid tartrate]。白色结晶或无定形粉末，无臭，味苦。熔点 189～192℃（分解）。以 3-甲基-4-吗啉代-2,2-二苯基丁腈 [参见 2.3.3.1. 盐酸美沙酮制备式（18）] 为原料按式（19）制备[60,61]。

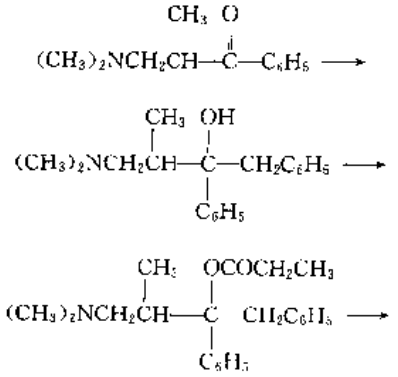


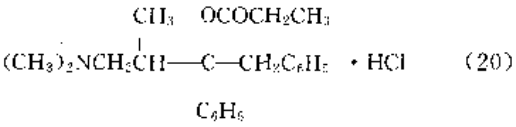


(46)

右旋体有强镇痛作用，为吗啡的10～40倍，镇痛作用强于美沙酮。用于中度至重度疼痛止痛，但不推荐用于分娩止痛。可以口服或注射给药，镇痛作用相同，服药后10min起效，镇痛作用维持约4h。虽成瘾性较小，但不宜久用于慢性疼痛，否则可产生吗啡样依赖性。

2.3.3.3. 盐酸右丙氧芬 盐酸右丙氧芬又名达尔丰 (dextropropoxyphene hydrochloride，Darvon) [1639-60-7] (**47**)，$C_{22}H_{30}ClNO_2$，分子量375.9。(1*S*，2*R*)-1-苄基-3-二甲胺基-2-甲基-1-苯基丙基丙酸酯盐酸盐 [(1*S*，2*R*)-1-benzyl-3-dimethylamino-2-methyl-1-phenylpropyl propionate hydrochloride]。白色或微黄色粉末，无臭，味苦，熔点在163℃和168.5℃，熔点范围不得超过3℃。以二甲氨甲基苯丙酮为原料按式(20)制备[62,63]。





(47)

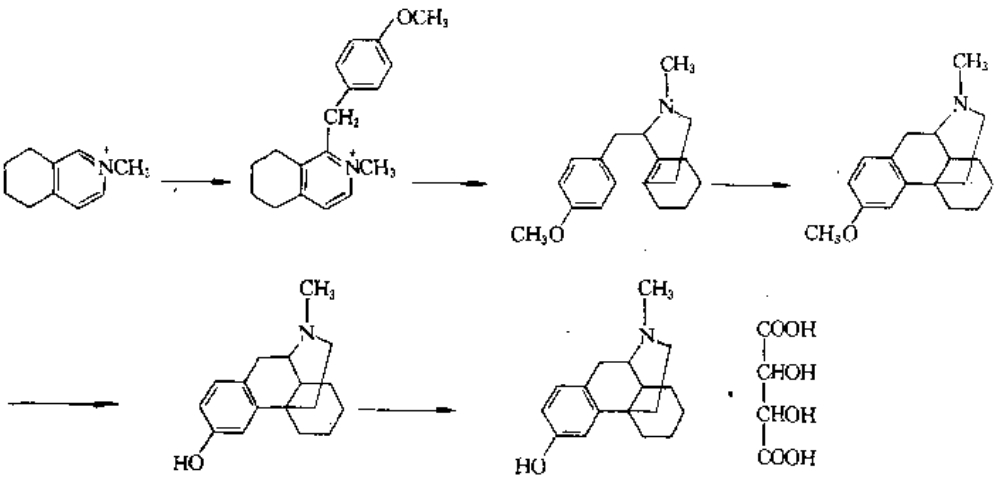
右丙氧芬为美沙酮类似物，通常用其盐酸盐或2-萘磺酸盐，口服用于轻度至中度疼痛止痛[61]。常与其他镇痛药、消炎解热镇痛药(例如阿司匹林、扑热息痛)结合应用。不良反应与吗啡类似，但通常剂量小，不良反应较吗啡少，长时间使用可致成瘾，过量时可用纳洛酮解救。

2.3.4. 吗啡喃类

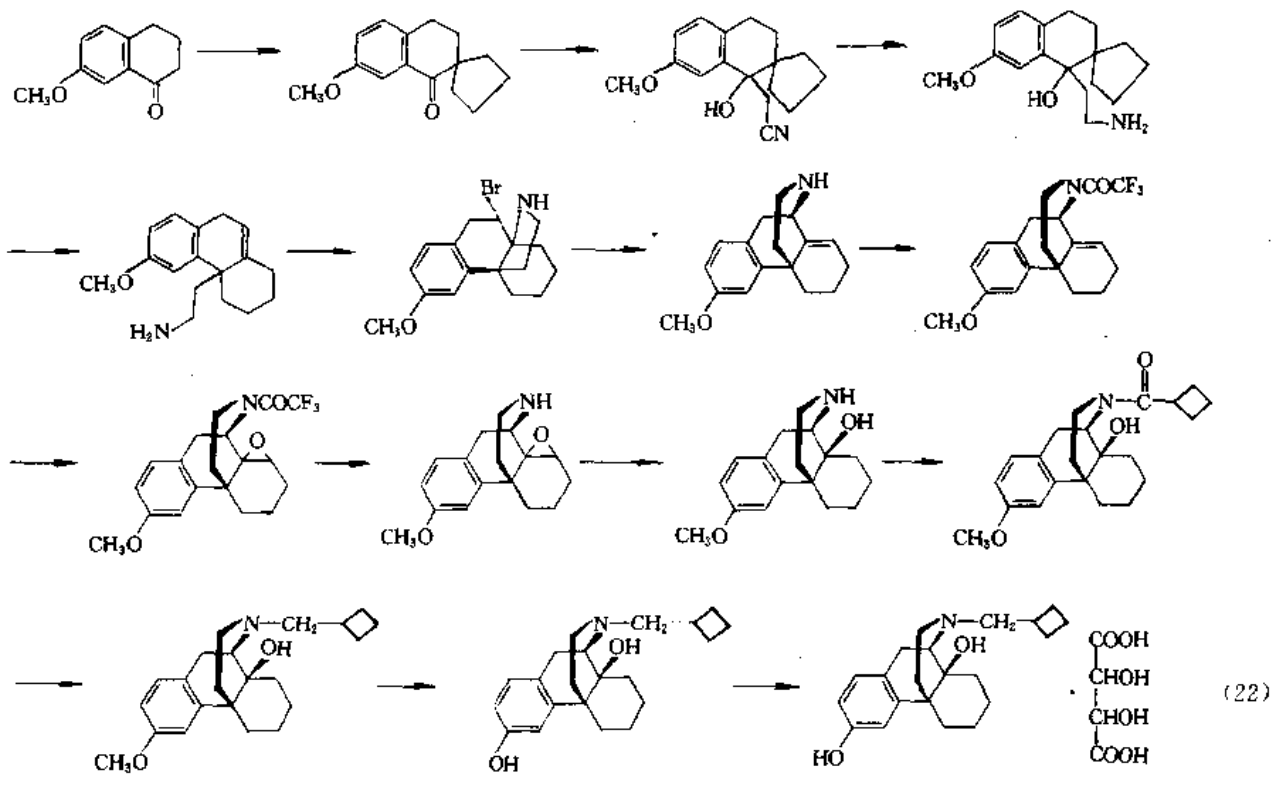
2.3.4.1. 酒石酸左啡诺 酒石酸左啡诺又名酒石酸纳洛菲尔、左吗喃 (levorphanol tartrate，levo-dromoran) [5985-38-6] (**48**)，$C_{17}H_{23}NO \cdot C_4H_6O_6 \cdot 2H_2O$，分子量443.49。(－)-17-甲基吗啡喃-3-醇酒石酸氢盐二水合物 [(－)-17-methylmorphinan-3-ol hydrogen tartrate dihydrate]。白色结晶性粉末，味苦，熔点113～115℃。以碘化甲基四氢异喹啉为原料，按式(21)制备[65]。

酒石酸左啡诺镇痛作用与吗啡相似，强于哌替啶。口服与非肠道给药作用相同，镇痛作用可维持6～8h。用于中度至重度疼痛止痛。成瘾性类似于吗啡，恶心、呕吐及便秘等副作用较吗啡小。

2.3.4.2. 酒石酸布托啡诺 酒石酸布托啡诺(butorphanol tartrate) [54965-23-0] (**49**)，$C_{21}H_{29}NO_2 \cdot C_4H_6O_6$，分子量477.55。(－)-17-(环丁烷甲基)吗啡喃-3,14-二醇酒石酸盐 [(－)-17-(cyclobutylmethyl) morphinan-3,14-diol tartrate]。白色结晶性粉末，熔点217～219℃(分解)。以7-甲氧基-1-四氢萘酮为原料按



(48)



(22)

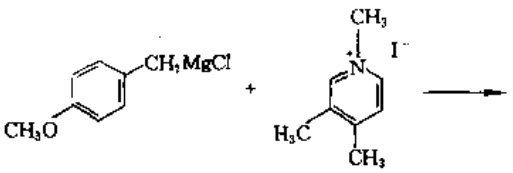
(49)

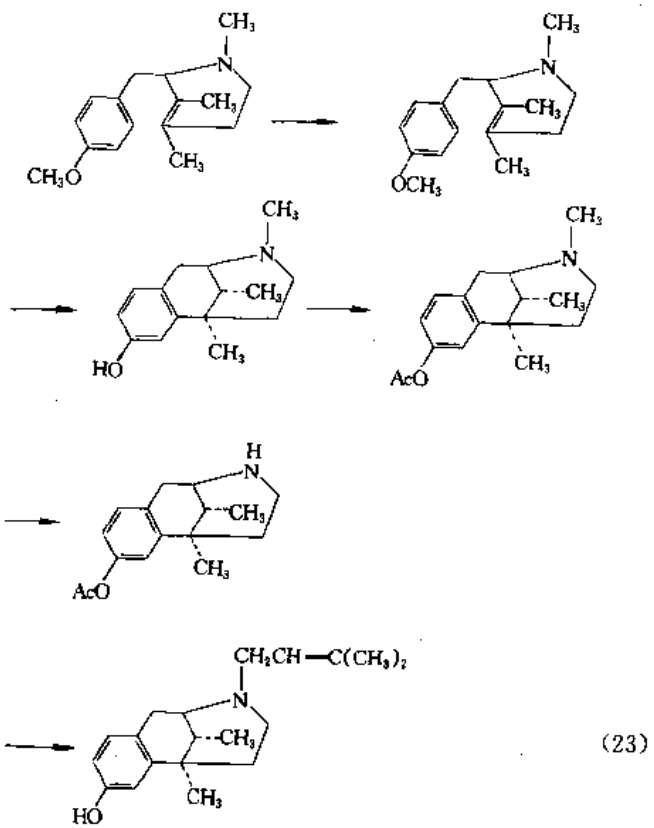
式（22）制备[8,66,67]。

布托啡诺为具有激动-拮抗双重作用的拮抗性镇痛药，为 μ-阿片受体拮抗剂，而在 κ-阿片受体为强激动剂，作用及应用与吗啡相似[68,69]。在相同剂量时，镇痛作用与纳布啡及丁丙诺啡相当。成瘾性较吗啡低。用于中度至重度疼痛止痛。2mg 肌内给药相当于 10mg 吗啡的镇痛作用，可维持 3～4h。不良反应与吗啡类似，呼吸抑制及其他作用可被纳洛酮逆转。

2.3.5. 苯吗喃类（苯并吗啡烷类）

2.3.5.1. 喷他佐辛　喷他佐辛又名镇痛新（pentazocine，talwin）[359-83-1]（**50**），$C_{19}H_{27}NO$，分子量 283.43。（2*R*，6*R*，11*R*）-1,2,3,4,5,6-六氢-6,11-二甲基-3-（3-甲基-2-丁烯基）-2,6-亚甲基-3-苯并庚因-8-醇［（2*R*，6*R*，11*R*）-1,2,3,4,5,6-hexahydro-6,11-dimethyl-3-(3-methyl-2-butenyl)-2,6-methano-3-benzazocin-8-ol］。白色或类白色结晶性粉末，无臭，味微苦，熔点 145.4～147.2℃。临床常用其盐酸盐[64024-15-3]，$C_{19}H_{28}ClNO$，分子量 321.89。以 3,4-二甲基吡啶和对甲氧基氯化苄为原料按式（23）制备[70,71]。





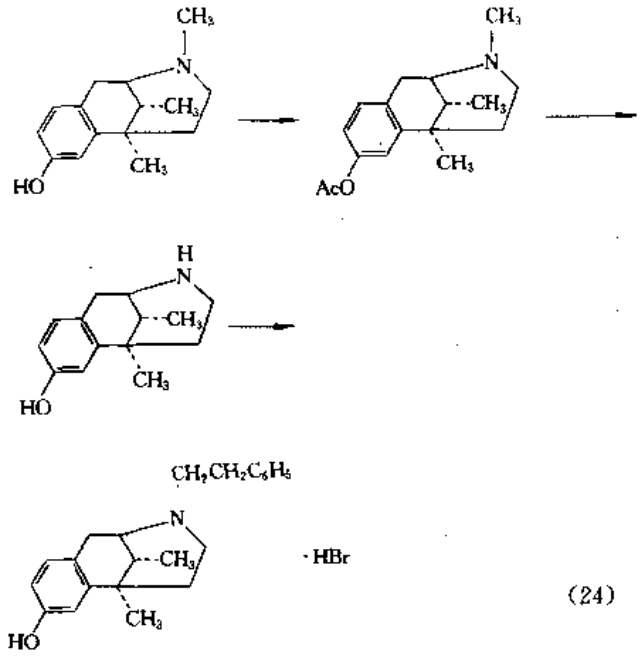
(23)

(50)

喷他佐辛为具有激动-拮抗双重作用的拮抗性镇痛

药，为 κ-阿片受体激动剂并有弱的 μ-阿片受体拮抗作用。作用及应用类似于吗啡，但成瘾性小。用于中度至重度疼痛止痛。30mg 镇痛新肌注相当于 10mg 吗啡肌注的镇痛作用。口服给药后 15～30min，肌注后 15～20min，静脉给药后 2～3min 出现镇痛作用，作用时间约 3～4h[72]。不良反应有恶心，头晕、呕吐、欣快、出汗等较少，有呼吸抑制。已有报道口服或非肠道给药出现心理和身体依赖性，此更常见于有药物滥用史的病人。

2.3.5.2. 氢溴酸非那佐辛　氢溴酸非那佐辛 (phenazocine hydrobromide)　[1239-04-9]　(**51**)，$C_{22}H_{28}BrNO$，分子量 402.38。1,2,3,4,5,6-六氢-6,11-二甲基-3-苯乙基-2,6-亚甲基-3-苯并吖辛因-8-醇氢溴化物。(1,2,3,4,5,6-hexahydro-6,11-dimethyl-3-phenethyl-2,6-methano-3-benzazocine-8-ol hydrobromide)。无色结晶，外消旋体熔点 166～170℃。制法与喷他佐辛（镇痛新）相似[73]，如式 (24) 所示。



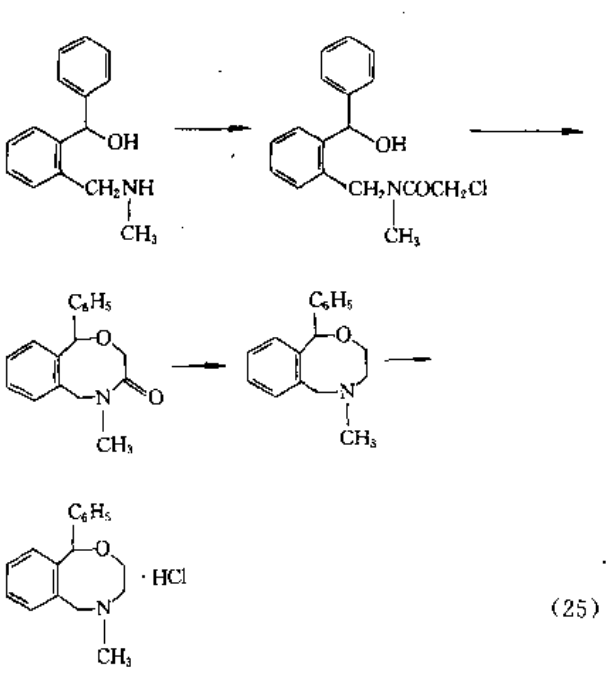
(24)

(**51**)

氢溴酸非那佐辛的药理作用及用途与吗啡相似，镇痛作用为吗啡的 3～4 倍，成瘾性较小。口服、肌注或舌下给药后 20min 内起作用，镇痛作用可维持 6h。不良反应与吗啡类似，易引起呼吸抑制，长期应用可导致吗啡样的依赖性。

2.3.6. 其　他

2.3.6.1. 盐酸奈福泮　盐酸奈福泮又名平痛新 (nefopam hydrochloride, benzoxazocine, fenazoxine) [23327-57-3](**52**)，$C_{17}H_{20}ClNO$，分子量 289.8。3,4,5,6-四氢-5-甲基-1-苯基-1*H*-2,5-苯并氢杂吖辛因盐酸盐 (3,4,5,6-tetrahydro-5-methyl-1-phenyl-1*H*-2,5-benzoxazocine hydrochloride)。白色结晶性粉末，味苦，熔点 238～242℃。以甲氨甲基二苯甲醇为原料制备[74]，反应式如式 (25) 所示。

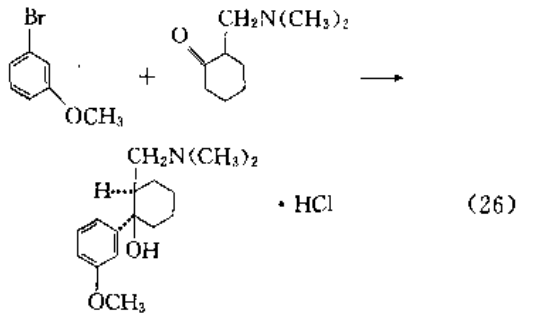


(25)

(**52**)

奈福泮与阿片类镇痛药结构不同，具有镇痛作用，无耐受性和依赖性，作用机理尚不清楚，它还具有抗胆碱和拟交感神经作用[75]。临床用于急性和慢性疼痛镇痛，例如急性外伤、术后止痛、癌痛等，也用于局麻针麻辅助用药及急性胃炎等内脏平滑肌绞痛。

2.3.6.2. 盐酸曲马多　盐酸曲马多 (tramadol hydrochloride) [36282-47-0] (**53**)，$C_{16}H_{25}NO_2 \cdot HCl$，分子量 299.8。(±)-反式-2-二甲氨基甲基-1-(3-甲氧苯基)环己醇盐酸盐 [(±)-*trans*-2-dimethylaminomethyl-1-(3-methoxyphenyl) cyclohexanol hydrochloride]。系白色结晶性粉末，无臭，味苦，熔点 180～181℃，以间甲氧基溴苯为原料制备[76]，见式 (26)。



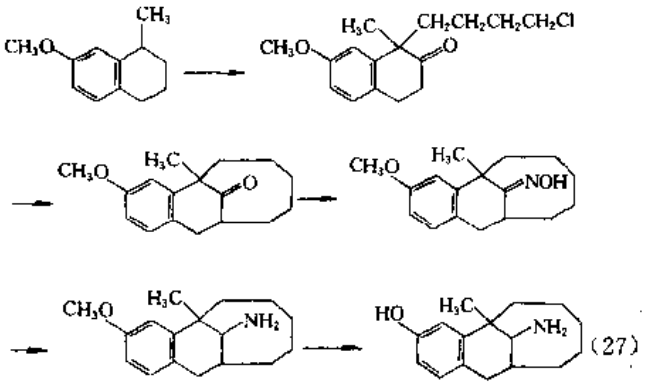
(26)

(**53**)

盐酸曲马多为麻醉性镇痛药[77]，镇痛作用约与可待因或右丙氧酚相当，口服与注射给药效果相同，治疗剂量

时不良反应很少，无明显耐受性，依赖性低，临床用于中度至重度急慢性镇痛，误用大剂量出现中毒反应，可用纳洛酮解救。

2.3.6.3. 地佐辛　地佐辛（dezocine）[53648-55-8]（**54**），$C_{16}H_{23}NO$，分子量 245.4。（－）-13β-氨基-5,6,7,8,9,10,11α-12-八氢-5α-甲基-5,11-亚甲基苯并环癸烯-3-醇［（－）-13β-amino-5,6,7,8,9,10,11α-12-octahydro-5α-methyl-5,11-methanobenzocyclodecen-3-ol］。地佐辛以 1-甲基-7-甲氧基四氢萘-2-酮为原料制备[78]，反应如式（27）所示。



(27)

(54)

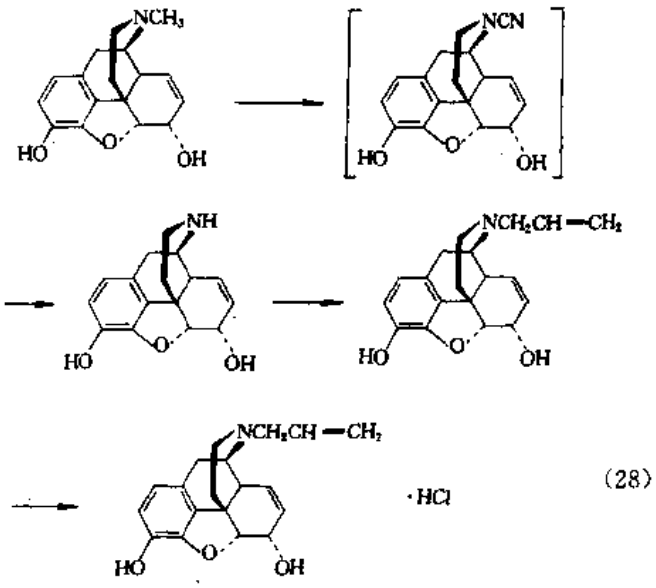
其氢溴酸盐为结晶性粉末，熔点 269～270℃。

地佐辛化学结构与镇痛新类似，具有激动-拮抗双重作用，对 μ-受体有高的亲和性而对 κ-受体作用较弱。在动物模型中显示烯丙吗啡样的拮抗作用，其阿片受体激动作用可被纳洛酮逆转。用于中度至重度剧痛镇痛，如术后止痛、癌痛及内脏绞痛等。术后肌注 10mg 的镇痛作用与 10mg 吗啡或 50～100mg 哌替啶等效，无明显呼吸抑制作用，长期应用成瘾性比吗啡低。不良反应如恶心、呕吐、嗜睡、厌食等较轻[79]。

2.3.7. 阿片类镇痛药拮抗剂

2.3.7.1. 盐酸烯丙吗啡　盐酸烯丙吗啡又名那诺啡（nalorphine hydrochloride）[57-29-4]（**55**），$C_{19}H_{21}NO_3 \cdot HCl$，分子量 347.84。17-烯丙基-7,8-二去氢-4,5-环氧吗啡喃-3,6-二醇盐酸盐（17-allyl-7,8-didehydro-4,5-epoxymorphinan-3,6-diol hydrochloride）。白色或类白色结晶性粉末，无臭，熔点 260～263℃。可以吗啡为原料来制备[4,80]，反应如式（28）所示。

盐酸烯丙吗啡对阿片受体具有激动-拮抗双重作用，对未服用过吗啡或其他麻醉性镇痛药的病人，其作用类似于吗啡，且长期服用停药后不产生戒断症状，但由于其副作用，不适宜用做镇痛剂。烯丙吗啡主要用于拮抗吗啡及其他麻醉性镇痛药的呼吸抑制等多种生理作用，用于麻醉性镇痛药急性中毒的抢救，并用于分娩前，可以防止由于使用哌替啶等所致的新生儿呼吸抑制。烯丙吗啡还可用于麻醉性镇痛药成瘾者的诊断。

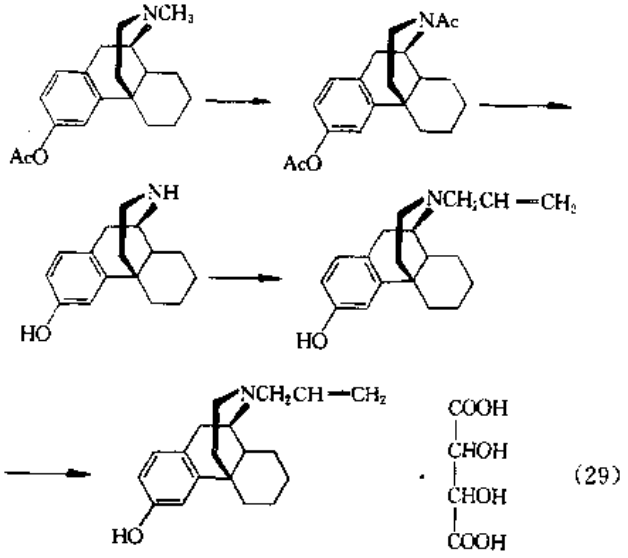


(28)

(55)

2.3.7.2. 酒石酸左洛啡烷　酒石酸左洛啡烷（levallorphan tartrate）[71-82-9]（**56**），$C_{19}H_{25}NO \cdot C_4H_6O_6$，分子量 433.50。17-烯丙基吗啡喃-3-醇酒石酸盐（17-allylmorphinan-3-ol tartrate）。白色或类白色结晶性粉末，无臭，熔点 176～177℃。以 3-羟基-*N*-甲基吗啡喃为原料制备[81]，反应如式（29）所示。

酒石酸左洛啡烷作用类似于盐酸烯丙吗啡，小剂量时拮抗麻醉性镇痛药的呼吸抑制作用，较大剂量时可同时拮抗镇痛作用[82]。用于阿片类镇痛药引起的呼吸抑制和误用过量时的解救，但对巴比妥类、乙醚等引起的呼吸抑制无效。不良反应有焦虑、瞳孔缩小、嗜睡、头晕、胃肠不适等。



(29)

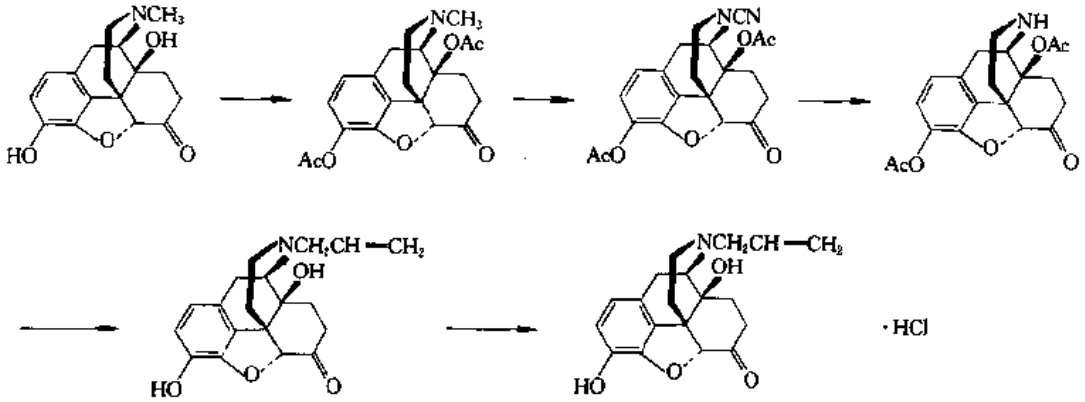
(56)

2.3.7.3. 盐酸纳洛酮 盐酸纳洛酮(naloxone hydrochloride) [357-08-4] (**57**)，$C_{19}H_{21}NO_4 \cdot HCl$，分子量 363.84。17-烯丙基-4,5-环氧-3,14-二羟基吗啡喃-6-酮盐酸盐(17-allyl-4,5-epoxy-3,14-dihydroxymorphinan-6-one hydrochloride)。为结晶形固体，熔点200～205℃。以蒂巴因为原料，经羟吗啡酮[26]中间体进行制备[83～86]。反应如式(30)所示。

盐酸纳洛酮为 μ-阿片受体特异拮抗剂，与烯丙吗啡不同，无吗啡样的作用。临床上首选用于麻醉性镇痛药引起的呼吸抑制，也用于诊断急性麻醉性镇痛药过量，对非麻醉性镇痛药引起的呼吸抑制无效[87]。静脉给药2min内起效，皮下或肌注2～3min起效，半衰期30～81min。作用时间短为其缺点，不良反应较少见，通常包括恶心和呕吐等。

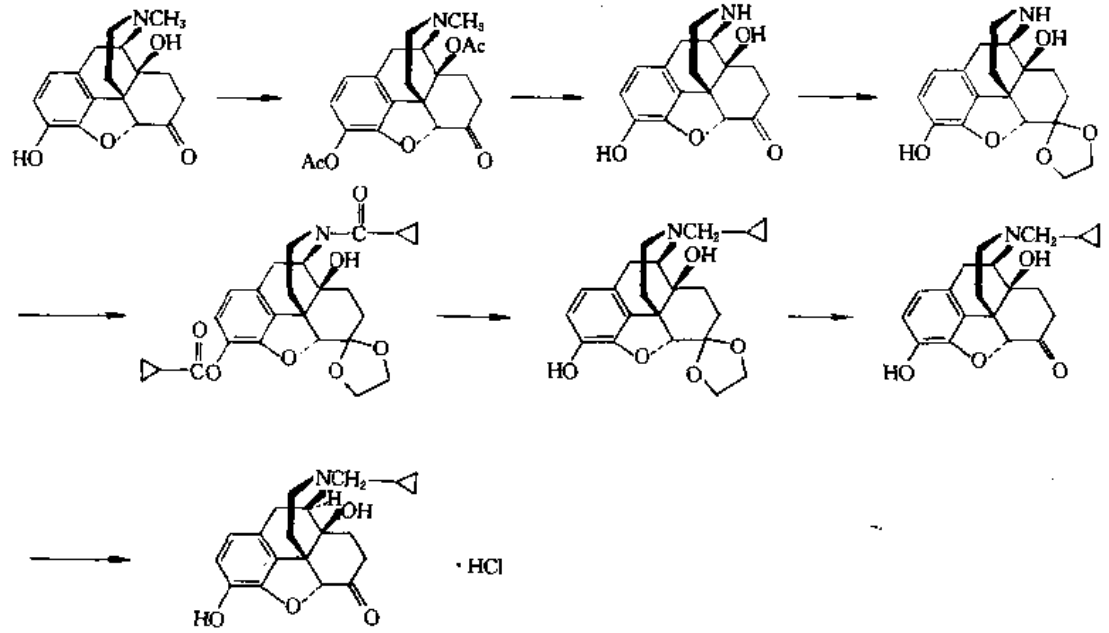
2.3.7.4. 盐酸纳曲酮 盐酸纳曲酮(naltrexone hydrochloride) [16676-29-2] (**58**)，$C_{20}H_{23}NO_4 \cdot HCl$，分子量377.87。17-环丙烷甲基-4,5$\alpha$-环氧-3,14-二羟基吗啡喃-6-酮盐酸盐[17-(cyclopropylmethyl)-4,5α-epoxy-3,14-dihydroxymorphinan-6-one hydrochloride]。结晶形，熔点274～276℃。以蒂巴因为原料经羟吗啡酮(7)中间体进行制备[88,89]，反应如式(31)所示。

盐酸纳曲酮为 μ-阿片受体拮抗剂，拮抗作用比烯丙吗啡强17倍且不引起焦虑副作用，它实际上缺少激动活性。可以口服，胃肠道内能很好吸收，1h出现血浆高峰浓度，半衰期96h，作用时间比纳洛酮长，副作用、耐受性及滥用倾向均较小[90,91]，临床用于解救吗啡类药物中



(30)

(57)



(31)

(58)

表3　临床常用的解热镇痛抗炎药

药名　中文名 英文名	pK_a	治疗风湿性关节炎		血浆半衰期 h	商品名
		每日总剂量 mg	每日服药次数		
乙酰水杨酸 acetylsalicylic acid	3.5	3000～4800	4	12	Aspirin
保泰松 phenylbutazone	4.6	300～400	3	72	Butazolidin
阿扎丙宗 apazone(azapropazone)	6.6	1200	2	14	Prolixan, Prolix, Rheumox, Cinnamin
甲氯灭酸钠 meclofenamate sodium		400	4	2	Meclomen, Etoclofene, Arquel
二氯芬酸钠 diclofenac sodium		75～150	3～4	1～2	Voltaren, Voltarol
吲哚美辛(消炎痛)indomethacin	4.6	75～150	3	5	Indocin, Amuno, Inteban, Indacin, Inacid, Indocid
舒林酸 sulindac	4.5	300～400	2	16	Clinoril, Arthrocine, Imbaral, Sulindal
托美汀钠 tolmetin sodium		600～1800	3	1	Tolectin
布洛芬 ibuprofen	5.3	1600～2400	3～4	2	Brufen, Motrin
酮洛芬 ketoprofen	3.7	150	3	1.5	Orudis, Alrheumun, Lertus, Alrheumat, Profenid
氟比洛芬 flurbiprofen	4.9	150～300	3～4	3	Froben, Cebutid, Ansaid
非诺洛芬 fenoprofen	4.5	1800～2400	3～4	2	Nalfon, Fenopron, Feprona, Nalgesic
卡洛芬 carprofen		300	2	13～27	Imadyl, Ridamyl
萘普生 naproxen	4.1	500～1000	2	13	Naprosyn, Naxen, Naixan, Xenar, Proxen
芬布芬 fenbufen	4.3	900	2	10	Cinopal, Lederfen, Cincopal, Bufemid, Napanol
吡罗昔康(炎痛喜康)piroxicam	5.3	20	1	45	Feldene, Felden

毒。还是研究吗啡受体的工具药物。

3. 解热镇痛和抗炎药

3.1. 发展概况及化学结构特征

解热镇痛和抗炎药是一类具有解热镇痛作用而且多数具有抗炎、抗风湿作用的药物。本类药物有多种化学结构类型，水杨酸类的乙酰水杨酸(阿司匹林)是最早应用于临床的解热镇痛药，它还具有抗炎作用。其他结构类型还有乙酰苯胺类、吡唑酮类，较新发展的有邻氨基苯甲酸类(例如双氯灭酸等)、芳基乙酸类(例如消炎痛等)、芳基丙酸类(例如布洛芬等)、苯并噻嗪酰胺类(例如炎痛喜康等)。临床常用的解热镇痛抗炎药见表3。上述芳基-或杂环芳基乙酸类抗炎药是近些年来新发展的非甾体抗炎药，主要用于控制炎症，由于炎症改善同时起到镇痛解热作用，临床用于治疗风湿性关节炎及类风湿性关节炎等。它们具有一些共同的结构特点：一个羧基或与之相当的基团例如烯醇式酸、异羟肟酸、磺酰胺基等，一般本类药物 pK_a 3～6之间。羧基通过一个碳原子与一个平坦的芳核相连结，芳乙酸 α-碳上有一个甲基取代，可以增强抗炎活性，与乙酸侧链相隔2～4个碳原子处的芳核上，通常带有一个或几个大的亲酯性基团。这些结构特点同样也存在于水杨酸类、邻氨基苯甲酸类结构中，因此可以总结本类药物结构的一般特征：分子结构中有一个平坦的芳香基团、一个酸性基团和一个侧链，芳香核及酸性基团对药物与受体有效结合是必需的，而侧链在调整分子的整体体积及药物的亲水性和亲脂性的分配上是必需的。

3.2. 药理作用

阿司匹林(乙酰水杨酸)具有解热镇痛作用，能降低发热病人的体温，而对正常人的体温几无影响。解热作用机理的研究认为感染发热主要是两种作用的结果[92]，一种是当机体受到病原体毒素作用后能使吞噬细胞，特别是中性粒细胞释放内热原性致热物质，中枢神经系统对内热原的反应，引起前列腺素的生物合成和释放增加，已经实验证实前列腺素是参与发热的重要因子，它作用于体温调节中枢引起发热；另一种作用是当炎症发生时，巨噬细胞产生白细胞介素-1，白细胞介素-1作用于下丘脑体温调节中枢引起发热。乙酰水杨酸能阻断这两种作用，它通过抑制前列腺素生物合成中的环加氧酶(cyclo-oxy-

genase),阻止了前列腺素和血栓素 A_2(thromboxane A_2)的生成,同时也阻断中枢神经系统对白细胞介素-1的反应,因而恢恢下丘脑对体温的控制,通过表浅血管扩张,大量出汗,使排出热量增加,体温下降。

本类药物中除乙酰苯胺类的非那西丁、扑热息痛外均有抗炎作用,抗炎作用机理主要是抑制前列腺素和白三烯类等炎症介质的生物合成,通过减少炎症介质的释放使炎症减轻。非甾体抗炎药能降低脉管对缓激肽和组织胺的敏感性,缓激肽是致痛和致炎物质,非甾体抗炎药能抑制它的生成,阻断它对痛觉感受器的刺激,减轻炎症的疼痛反应。所有的非甾体抗炎药都是凝血酶原合成抑制剂,具有镇痛、消炎、解热和抑制血小板凝聚作用。

抗炎药在胃肠道能被很好的吸收,一般 2h 内可以达血浆峰值。多数抗炎药广泛的与血浆蛋白结合并分布在多种组织中,芳酸类抗炎药以其未解离的形式被吸收和分布而局部的蓄积由化合物的解离程度所决定,解离程度又决定于化合物的 pK_a 值及细胞外液的 pH 值。在酸性较强的胃液(pH 约等于 2)中和炎症组织中($pH \leqslant 6.8$),弱酸性的芳酸抗炎药主要以未解离的形式存在,所以易被吸收,一旦进入近中性的组织间隙时便解离为相应的负离子并蓄积下来,这使芳酸类抗炎药有蓄积在胃壁细胞和炎症组织的倾向。这种组织分配模式可以解释抗炎药物的有效作用及对胃肠道的刺激性。非酸性的药物将不可能以同样方式在胃粘膜中蓄积芳酸的非酸性衍生物,例如代谢过程中不稳定的芳酸的酯或酰胺类药物,在胃肠道吸收后游离出活性的酸的分子可以重新分布到胃肠道,因此仅有局部刺激性。而无系统的致溃疡作用,减小了副作用。

多数抗炎药物易在肝、肾、肠或其他组织被代谢,从尿和胆汁排出体外。

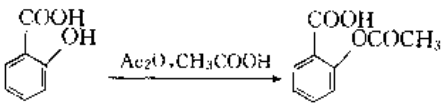
抗炎药物共同的副作用包括胃肠道刺激及对肾和肝脏的毒性等,本类药物长期应用时,可以产生不同程度的胃溃疡及出血,其原因包括多种因素,例如减弱粘液保护层,损伤粘液分泌细胞,释放组织胺和增加毛细血管通透性。已经认识到乙酰水杨酸造成溃疡的生化作用是抑制粘液糖蛋白及前列腺素的生物合成。PGE_2 和 PGI_2 二者调节胃酸分泌和维持粘膜血流,所以 PGE_2 和 PGI_2 的稳定的类似物可以减低解热镇痛和抗炎药的胃肠道刺激。近年来研究发现一种前列腺素衍生物,米索前列醇(misoprostol)[93]可用于本类药物引起的胃溃疡,美国 Selrle 公司已上市米索前列醇与萘普生的复方制剂 Napratec。此外 H_2-受体拮抗剂雷尼替丁和质子泵抑制剂奥美拉唑(omeprazole)[94]和粘膜保护剂硫糖铝等对缓解本类药物的胃肠道不良反应均有良好效果。本类药物作为环氧合酶抑制剂,阻断前列腺素的合成,降低肾血流和钠离子及水的排泄,这种作用对肾功能损伤的病人更为明显。

3.3. 药 物

3.3.1. 水杨酸类

水杨酸类的阿司匹林(乙酰水杨酸)于 1853 年被 Gerhardt 合成,但是直至 1899 年以后才广泛应用,目前仍为生产量最大的解热镇痛药,世界年产量约为 40kt。乙酰水杨酸的游离羧基转变为酯、酰胺或盐后,可减小毒副作用,用于临床的有水杨酸钠、水杨酸镁,扑炎痛(苯乐来),双氟尼酸,阿司匹林赖氨酸等。

3.3.1.1. 乙酰水杨酸 乙酰水杨酸,又名阿司匹林(acetylsalicylic acid,aspirin)[50-78-2](**59**),$C_9H_8O_4$,分子量 180.16。2-(乙酰氧基)苯甲酸[2-(acetyloxy)benzoicacid]。白色片状或针状结晶或白色结晶性粉末,无臭,味微酸,在干燥空气中稳定,在潮湿空气中逐渐水解成水杨酸和醋酸后有明显醋酸味,熔点约 135℃。以水杨酸为原料直接酰化制备,反应如式(32)所示。

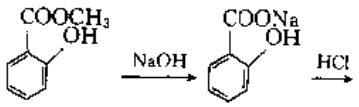


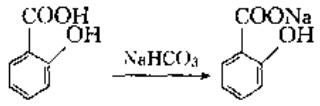
(59) (32)

乙酰水杨酸为解热镇痛药,对感冒、流感引起的发热、头痛、肌肉痛有效,但对发热的儿童应慎用,由于有中毒和代谢紊乱的危险,所以不推荐用于 1 岁以下的婴儿,对 1 岁以上的儿童如需使用对应注意给药剂量。乙酰水杨酸通过阻断血栓素 A_2 的合成,影响血小板的功能,因此可用于预防性的减少心肌梗塞,动脉血栓,及动脉粥样硬化等。乙酰水杨酸还具有抗炎作用,可用于急性及慢性风湿性关节炎、类风湿性关节炎及痛风的治疗。本品口服后在胃肠道内易被吸收,1～2h 内达到血浆浓度高峰水平、维持 4～6h,在体内组织及血液中可被酯酶水解后转变为葡萄糖醛酸结合物等经肾排出。

通常剂量下,不良反应较小,有时可见恶心、呕吐、上腹不适,长时间服用大剂量(每日 3.6g)可发生隐蔽性胃出血而导致贫血,胃及十二指肠溃疡病患者应慎用,乙酰水杨酸与保泰松、羟基保泰松同时服月,可增加胃肠溃疡的危险。与非诺洛芬、布洛芬、消炎痛或萘普生同时使用时,可使后者血药浓度降低,作用减小应予以注意。

3.3.1.2. 水杨酸钠 水杨酸钠(sodium salicylate)[54-21-7](**60**),$C_7H_5NaO_3$,分子量 160.10。2-羟基苯甲酸一钠盐(2-hydroxy benzoic acid monosodium salt)。无色或微具粉红色的无定形或微晶粉末,微有特异臭。可以冬青油为原料制备,反应如式(33)所示。



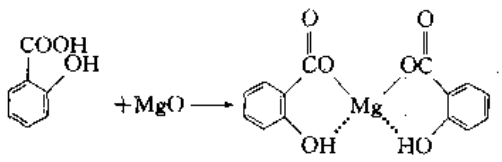


(33)

(60)

作用与乙酰水杨酸类似，用于急性风湿热，痛风及类风湿性关节炎。作用强度为乙酰水杨酸的 1/3。由于受胃液作用，有部分游离的水杨酸析出引起对胃的刺激，因此应同时服用碳酸氢钠。

3.3.1.3. 水杨酸镁　水杨酸镁 (magnesium salicylate)[18917-89-0] (**61**)，$C_{14}H_{10}MgO_6$，分子量 298.54。2-羟基苯甲酸镁盐 (2-hydroxybenzoic acid magnesium salt)。白色或微带粉红色结晶性粉末，无臭或微具特异臭。用水杨酸与氧化镁反应制备，反应如式 (34) 所示。

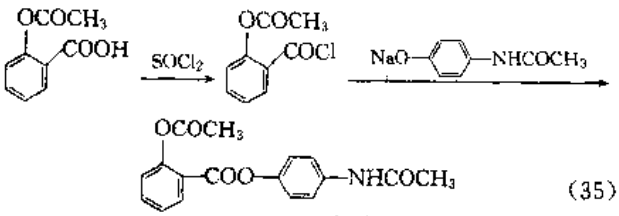


(34)

(61)

作用与乙酰水杨酸类似，适用于治疗风湿性关节炎、骨关节炎、粘液囊炎等。

3.3.1.4. 扑炎痛　扑炎痛又名苯乐来 (benorylate, fenasprate) [5003-48-5] (**62**)，$C_{17}H_{15}NO_5$，分子量 313.5。4-乙酰氨基苯基邻乙酰水杨酸酯，(4-acetamidophenyl-*o*-acetylsalicylate)。白色结晶化合物，熔点 175～176℃，无臭，无味。可将乙酰水杨酸转变为酰氯后，再与对乙酰氨基酚反应来制备，反应如式 (35) 所示。

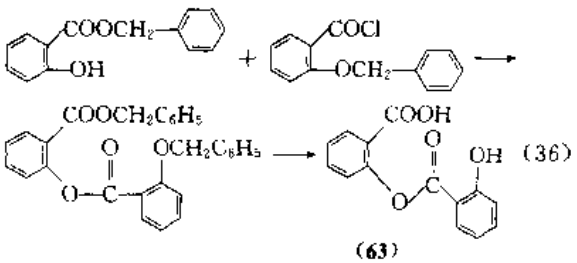


(35)

(62)

扑炎痛具有解热镇痛、抗炎作用，用于解热和治疗风湿症。口服在胃肠道被吸收后，迅速被代谢为乙酰水杨酸和对乙酰氨基酚。主要以水杨酸和对乙酰氨基酚从尿排出，作用时间较乙酰水杨酸或对乙酰氨基酚长，胃肠道刺激性小。

3.3.1.5. 水杨酸水杨酸酯　水杨酸水杨酸酯(salsalate, salicylosalicylic acid, salicyl salicylate, salysal)。[552-94-3] (**63**)，$C_{14}H_{10}O_5$，分子量 258.22。邻 (2-羟基苯甲酰) 水杨酸 [*o*-(2-hydroxybenzoyl) salicylic acid]。白色结晶或粉末，熔点约 148～149℃。由水杨酸苯酯与水杨酸苯醚的酰氯反应制备[95]，反应如式 (36) 所示。

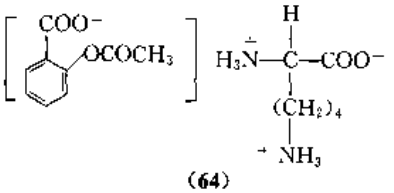


(36)

(63)

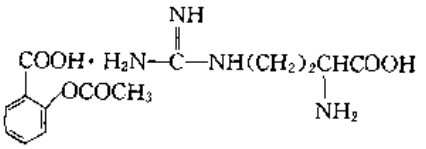
用于减轻风湿性关节炎、骨关节炎和有关风湿性疾病的体征和症状。本品不溶于胃液，可溶于小肠液中后，部分水解为两分子水杨酸。在使用抗炎剂量时，半衰期达 16h。因此每日服用两次即可维持治疗血药浓度。与乙酰水杨酸相比，胃肠道刺激性小，不引起胃肠道出血，并可用于对乙酰水杨酸过敏的病人。

3.3.1.6. 阿司匹林赖氨酸　阿司匹林赖氨酸 (aspirin-DL-lysine, DL-lysine acetylsalicylate) [62952-06-1] (**64**)，$C_9H_8O_4 \cdot C_6H_{14}N_2O_2$，分子量 326.35。为乙酰水杨酸与赖氨酸的复盐。作用与乙酰水杨酸相同[96～99]，但是易溶于水，适用于制备水溶性制剂，供肌注或静脉给药。同等剂量时镇痛效果比乙酰水杨酸强 4～5 倍，可用于手术后刀口疼痛、癌痛及内脏绞痛等镇痛，部分代替麻醉性镇痛药，无成瘾性。本品具有解热作用，注射给药比口服起效快，作用强，特别适用于儿童高热。注射给药很少引起胃肠道不良反应，毒性较低。



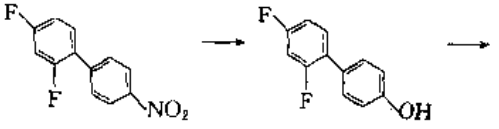
(64)

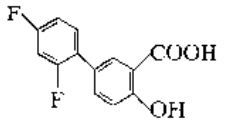
阿司匹林精氨酸 (aspirin-arginine) (**65**)，为乙酰水杨酸与精氨酸的复盐。作用及应用与阿司匹林赖氨酸相似。



(65)

3.3.1.7. 双氟尼酸　双氟尼酸 (diflunisal) [22494-42-4] (**66**)，$C_{13}H_8F_2O_3$，分子量 250.20。2′,4′-二氟代-4-羟基-(1,1′-联苯)-3-羧酸 [2′,4′-difluoro-4-hydroxy-(1,1′-biphenyl)-3-carboxylic acid]。白色结晶，熔点约 210～211℃。以 2′,4′-二氟代-4-硝基-1,1′-联苯为原料制备[100]，反应如式(37)所示。





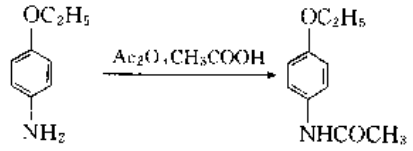
(66)　(37)

双氟尼酸为前列腺素抑制剂，具有解热镇痛、抗炎作用[101]。用于轻至中度疼痛镇痛、镇痛作用比乙酰水杨酸强。口服在胃肠道能很好吸收，2～3h内出现血浆高峰浓度，半衰期8～12h，比乙酰水杨酸作用时间长。也用于骨关节炎、类风湿性关节炎的治疗，消炎镇痛作用强于乙酰水杨酸。胃肠道出血副作用也较少。不良反应有恶心、腹泻、头晕、皮疹等，发生率3%～9%。

3.3.2. 乙酰苯胺类

乙酰苯胺(俗称退热冰)具有解热镇痛作用，1886年用于临床，由于在体内水解为苯胺，严重破坏血红素，毒性太大而被停用。1887年非那西丁用于临床，解热镇痛作用较好，曾与阿司匹林、咖啡因制成复方制剂APC片广泛应用。近年来由于发现非那西丁长期使用，对肾脏及膀胱有致癌作用[102]，已被一些国家限制使用或停止使用。1949年发现醋氨酚(对乙酰氨基酚)为乙酰苯胺及非那西丁在体内的活性代谢物，解热镇痛作用与阿司匹林相似，为临床常用的解热镇痛药。1983年Flaks等报道[103]用高剂量对乙酰氨基酚喂大鼠引起肝细胞肿瘤，引起人们的关注。本类药物均无抗炎作用。

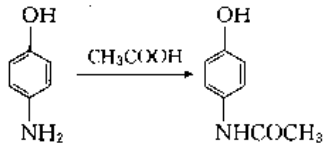
3.3.2.1. 非那西丁　非那西丁(phenacetin)[62-44-2](**67**)，$C_{10}H_{13}NO_2$，分子量179.22。*N*-(4-乙氧苯基)乙酰胺[*N*-(4-ethoxyphenyl)acetamide]。白色闪光的鳞片状结晶或结晶性粉末，无臭，味微苦。熔点134～136℃。由对氨基苯乙醚经乙酰化制备[104,105]。反应如式(38)所示。



(67)　(38)

具有与乙酰水杨酸类似的解热镇痛作用，毒性较大，易引起高铁血红蛋白症和溶水性贫血症。长期使用非那西丁或其复方制剂，患肾盂肿瘤、尿道膀胱癌机率增加[102]。已被一些国家停用或限制使用。

3.3.2.2. 醋氨酚　醋氨酚又名扑热息痛(acetaminophen，paracetamol)[103-90-2](**68**)，$C_8H_9NO_2$，分子量151.16。对乙酰氨基酚(*p*-acetamidophenol)。白色结晶性粉末，无臭，味微苦。熔点169～170.5℃。合成方法有多条路线。先合成对氨基酚，再经乙酰化制备[106～109]，反应如式(39)所示。

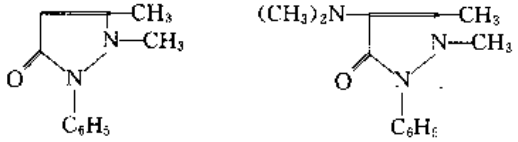


(68)　(39)

醋氨酚为乙酰苯胺及非那西丁的体内代谢物，具有解热镇痛作用[110]，用于感冒头痛、神经痛、肌肉痛、风湿痛等，作用与乙酰水杨酸类似，但无抗炎作用，不良反应较少。剂量过大，可引起肝脏损害，已有长时间大剂量喂养大鼠引起肝细胞肿瘤的报告[103]。

3.3.3. 5-吡唑酮类

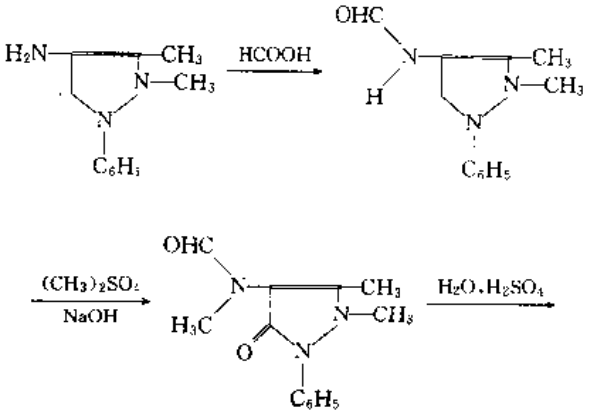
5-吡唑酮类衍生物的作用与乙酰水杨酸类似，具有解热镇痛作用。1884年发现安替比林(antipyrine)(**69**)具有强的解热镇痛作用，在其分子结构中4位引入二甲氨基得到氨基比林(aminopyrine)(**70**)，解热镇痛作用增强，曾用于临床。在氨基比林分子中引入亲水性基团得到安乃近(analgin)(**71**)，以上三个药物由于毒性大，尤其对血液系统，易引起白细胞减少或颗粒性白细胞缺乏症，安替比林及氨基比林均已被停用。

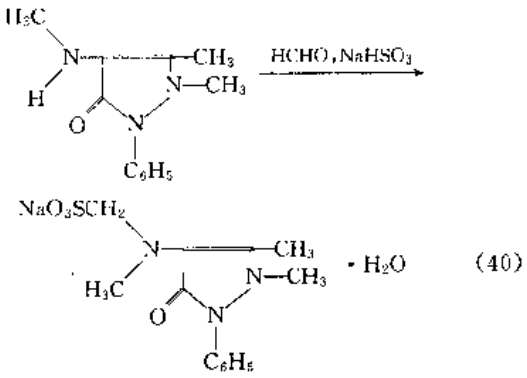


(69)　(70)

3.3.3.1. 安乃近　安乃近一水合物(metamizole sodium monohydrate，analgin，dipyrone，novalgin)，[5907-38-0]　(**71**)，$C_{13}H_{16}N_3NaO_4S \cdot H_2O$，分子量351.35。[(2,3-二氢-1,5-二甲基-3-氧代-2-苯基-1*H*-4-吡唑基)甲氨基]甲烷磺酸钠盐一水合物[(2,3-dihydro-1,5-dimethyl-3-oxo-2-phenyl-1*H*-pyrazol-4-yl) methylamino]methanesulfonic acid sodium salt monohydrate]。白色或略带微黄色结晶或粉末，无臭，味微苦。

制法如式(40)所示。





(40)

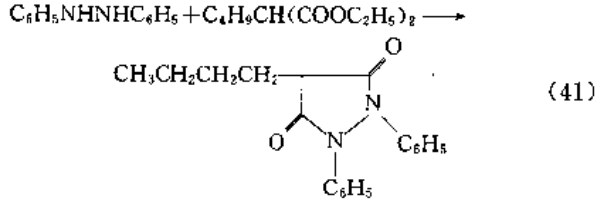
(71)

安乃近解热、镇痛作用较强，主要用于高热病人退热，也用于头痛、风湿痛、牙痛、肌肉痛。不良反应较严重，注射部位可能产生局部红肿，少数呈毒血症症状，有皮下出血点或有紫黑色脓液。较长时间使用可引起粒细胞缺乏症，血小板减少性紫癜，严重者可致再生障碍性贫血，甚至导致死亡。需慎用并控制给药剂量。

3.3.4.　3,5-吡唑烷二酮类

3,5-吡唑烷二酮类的保泰松于 1946 年被合成，它的解热镇痛作用与氨基比林相似。1949 年一种含有保泰松的复方针剂上市，对风湿症有较好疗效，从而发现了保泰松的抗炎作用，1961 年发现保泰松在人体内代谢产物羟基保泰松具有消炎抗风湿作用，毒性较低用于临床。另外两个代谢产物，凯布宗 (kebuzone) 作为抗炎药，主要用于欧州，硫氧唑酮 (sulfinpyrazone) 已作为促尿酸尿药应用。保泰松等也有引起粒细胞缺乏症严重不良反应。非普拉酮 (feprazone) 及阿扎丙宗 (azapropazone) 较保泰松作用好，毒性小，已上市。

3.3.4.1.　保泰松　保泰松 (phenylbutazone，azolid，butazolidin) [50-33-9] (**72**)，$C_{19}H_{20}N_2O_2$，分子量 308.38。4-丁基-1,2-二苯基-3,5-吡唑烷二酮 (4-butyl-1,2-diphenyl-3,5-pyrazolidinedione)。白色或类白色结晶粉末，无臭。熔点 104～107℃。以二苯肼和丁基丙二酸二乙酯为原料制备[111,112]，反应如式 (41) 所示。

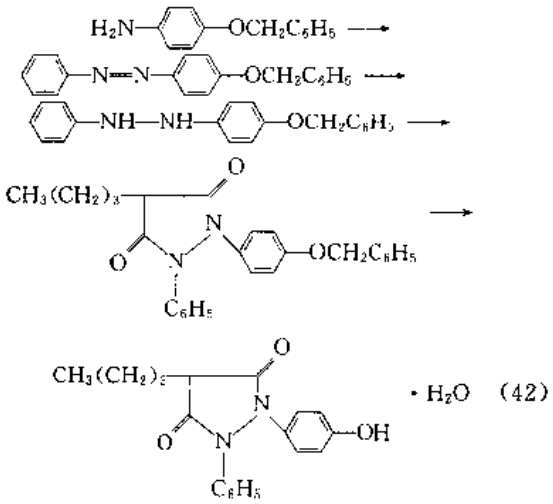


(41)

(72)

用于治疗类风湿性关节炎，类风湿性脊椎炎及急性痛风，抗炎作用较强，减轻炎症疼痛效果较好。主要严重不良反应为粒细胞缺乏症，再生障碍性贫血，但短程使用发生较少。

3.3.4.2.　羟基保泰松　羟基保泰松一水合物 (oxyphen butazone monohydrate) [7081-38-1] (**73**)，$C_{19}H_{20}N_2O_3 \cdot H_2O$，分子量 342.39。4-丁基-1-(4-羟基苯基)-2-苯基-3,5-吡唑烷二酮一水合物 [4-butyl-1-(4-hydroxyphenyl)-2-phenyl-3,5-pyrazolidinedione monohydrate]。白色或几乎白色的结晶或结晶性粉末，无臭。一水合物熔点 96℃，无水物熔点 124～125℃，以对氨基苄醚为原料制备[113]，反应如式 (42) 所示。

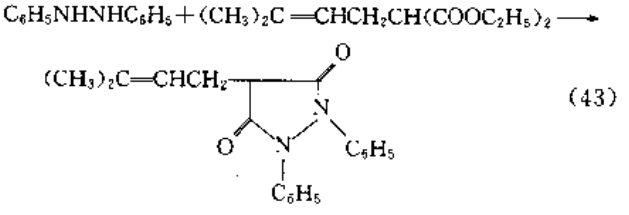


(42)

(73)

羟基保泰松为保泰松的代谢产物，具有与保泰松相同的解热镇痛抗炎活性和缓和的促尿酸尿作用，除胃肠道副反应小外，作用、应用及副作用与保泰松相同。

3.3.4.3.　非普拉宗　非普拉宗 (feprazone，prenazone，phenylprenazone) [30748-29-9] (**74**)，$C_{20}H_{20}N_2O_2$，分子量 320.39。4-(3-甲基-2-丁烯基)-1,2-二苯基-3,5-吡唑烷二酮 [4-(3-methyl-2-butenyl)-1,2-diphenyl-3,5-pyrazolidine dione)]。白色结晶性粉末，无臭，无味，熔点约 156.5℃。以二苯肼和 3-甲基-2-丁烯基丙二酸二乙酯为原料制备[114]，反应如式(43)所示。

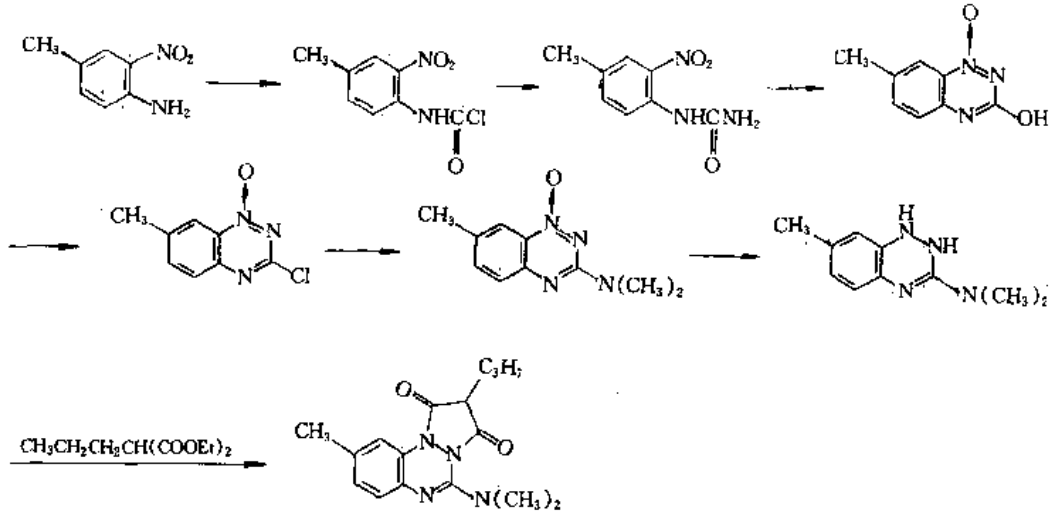


(43)

(74)

具有镇痛、抗炎和解热作用，用于治疗风湿性关节炎和骨关节炎，作用及副作用与保泰松类似，但致胃溃疡副作用较小[115～117]。

3.3.4.4.　阿扎丙宗　阿扎丙宗 (azapropazone，apazone) [13539-59-8] (**75**)，$C_{16}H_{20}N_4O_2$，分子量 300.37。5-(二甲氨基)-9-甲基-2-丙基-1*H*-吡唑烷并-[1,2-*a*]



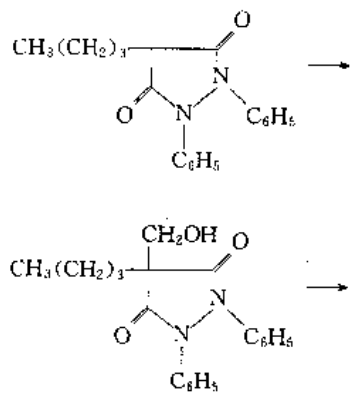
(44)

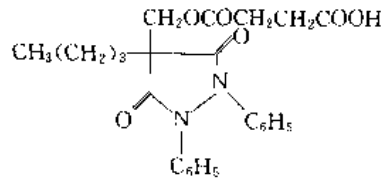
(75)

[1,2,4]苯并三嗪-1,3(2*H*)-二酮[5-(dimethylamino)-9-methyl-2-propyl-1*H*-pyrazolo-[1,2*a*][1,2,4]benzotriazine-1,3(2*H*)-dione]。二水合物为几乎无色的结晶，熔点247～248℃。无水物在228℃时熔化。以2-硝基-4-甲基苯胺为原料制备[118]，反应如式（44）所示。

本品具有镇痛、抗炎和解热镇痛作用，用于治疗类风湿性关节性，骨关节炎、痛风等，作用及副作用与保泰松类似，但较少引起粒细胞缺乏症。口服后胃肠道吸收，血浆半衰期14～17h，每日口服剂量1200mg可以达到相当高的血浆浓度水平（30～70μg/mL），可以有效的治疗多种炎症疾患[119-121]。

3.3.4.5. 琥保松 琥保松（suxibuzone）[27470-51-5]（**76**），$C_{24}H_{26}N_2O_6$，分子量438.5。4-丁基-4-（羟甲基）-1,2-二苯基-3,5-吡唑烷二酮琥珀酸单酯[4-butyl-4-(hydroxymethyl)-1,2-diphenyl-3,5-pyrazolidine dione hydrogen succinate (ester)]。白色结晶性粉末，味苦，熔点126～127℃，以1,2-二苯基-4-丁基-3,5-吡唑烷二酮为原料制备[122]，反应如式（45）所示。



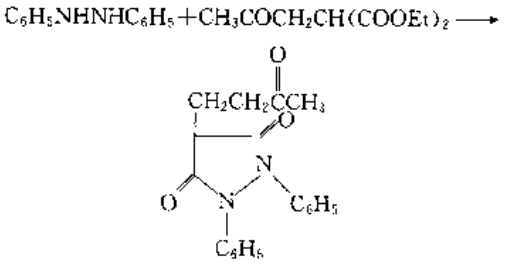


(45)

(76)

琥保松为保泰松的前体药物，口服后很快的转变为保泰松和它的有用的代谢产物，作用和保泰松相似，不良反应较少[123]。

3.3.4.6. 凯布宗 凯布宗（kebuzone，ketophenylbutazone）[853-34-9]（**77**），$C_{19}H_{18}N_2O_3$，分子量322.35。4-(3-氧代丁基)-1,2-二苯基-3,5-吡唑烷二酮[4-(3-oxobutyl)-1,2-diphenyl-3,5-pyrazolidinedione]。结晶形，熔点115.5～116.5℃或127.5～128.5℃，取决于晶形。以二苯肼为原料制备[124]。反应如式（46）所示。



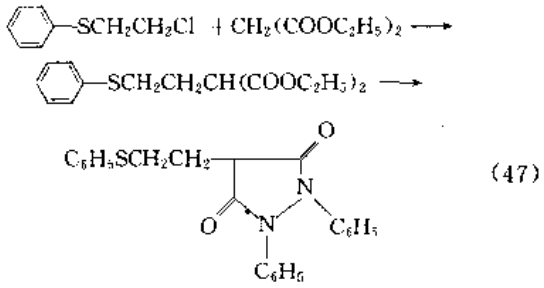
(46)

(77)

用于类风湿性关节炎的治疗，作用与副作用与保泰松类似。

3.3.4.7. 硫氧唑酮 硫氧唑酮（*sulfinpyrazone*，anturane）[57-96-5]（**78**），$C_{23}H_{20}N_2O_3S$，分子量404.48。1,2-二苯基-4-[2-（苯亚磺酰）乙基]-3,5-吡唑烷二酮

(1,2-diphenyl-4-[2-(phenylsulfinyl)ethyl]-3,5-pyrazolidinedione)。白色或类白色粉末，熔点在 130.5～134.5℃之间。以苯基-2-氯乙基硫醚与丙二酸二乙酯为原料制备[125]，反应如式（47）所示。



(47)

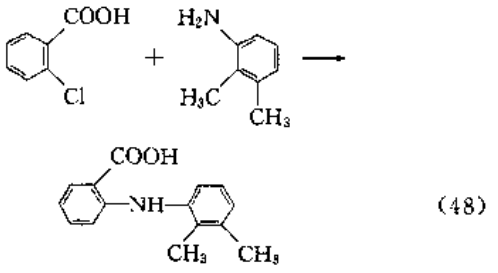
(78)

具有促进尿酸盐的排泄作用，为强促尿酸尿药，用于治疗慢性痛风，镇痛作用弱，对急性痛风无效[126]。

3.3.5.　邻氨基苯甲酸类

本类药物例如甲灭酸、氯灭酸、氟灭酸等副作用较多，可引起粒细胞缺乏症等，而甲氯灭酸、二氯芬酸钠、尼氟灭酸，氯尼克辛等抗炎作用强，副作用较小。

3.3.5.1.　甲灭酸　甲灭酸又名扑湿痛 (mefenamic acid) [61-68-7] (**79**)，$C_{15}H_{15}NO_2$，分子量 241.29。*N*-(2,3-二甲苯基) 邻氨基苯甲酸 [*N*-(2,3-dixylyl)-*o*-anthranilic acid]。白色结晶性粉末，长期露置日光下色变深、熔点 230～231℃。以邻氯苯甲酸为原料制备[127]，反应如式（48）所示。

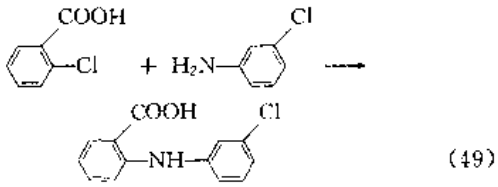


(48)

(79)

为最初引入临床的邻氨基苯甲酸类药物，具有镇痛、抗炎和解热作用。用于治疗类风湿性关节炎[128]，也用于治疗痛经和牙齿摘除后的疼痛，抗炎作用较乙酰水杨酸弱而毒性大。连续用药不得超过一周，通常不良反应有胃肠道紊乱，胃溃疡和胃肠道出血等。

3.3.5.2.　氯灭酸　氯灭酸又名抗炎灵、抗风湿灵 (clofenamic acid) [4295-55-0] (**80**)，$C_{13}H_{10}ClNO_2$，分子量 247.7。*N*-(间氯苯基) 邻氨基苯甲酸 [*N*-(*m*-chlorophenyl)anthranilic acid]。黄色有光泽结晶性粉末，无味，有刺激臭，熔点 168～172℃。以邻氯苯甲酸为原料制备，反应如式（49）所示。

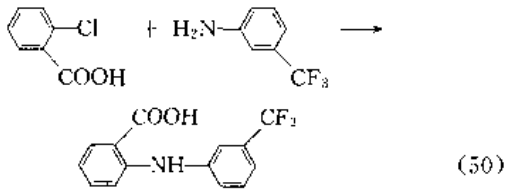


(49)

(80)

有消炎、镇痛、解热作用，用于类风湿性关节炎等。

3.3.5.3.　氟灭酸　氟灭酸 (flufenamic acid) [530-78-9] (**81**)，$C_{14}H_{10}F_3NO_2$，分子量 281.2。*N*-(*α*,*α*,*α*-三氟间甲苯基) 邻氨基苯甲酸 [*N*-(*α*,*α*,*α*-trifluoro-m-tolyl) anthranilic acid]。浅黄色结晶性粉末，无臭，熔点 125℃。以邻氯苯甲酸为原料制备[129]，反应如式（50）所示。

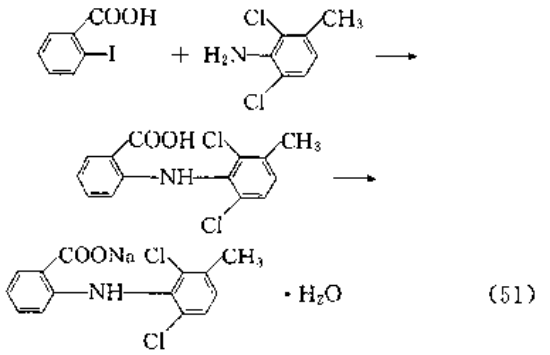


(50)

(81)

具有镇痛抗炎和解热作用，用于风湿症；亦用于痛经。抗炎作用强于甲灭酸。主要副作用为胃肠道紊乱。

3.3.5.4.　甲氯芬那酸钠　甲氯芬那酸钠一水合物 (meclofenamate sodium monohydrate)　[6385-02-0] (**82**)，$C_{14}H_{10}Cl_2NNaO_2 \cdot H_2O$，分子量 336.15。2-[(2,6-二氯-3-甲基苯基)氨基]苯甲酸单钠盐一水合物 (2-[(2,6-dichloro-3-methylphenyl) amino] benzoic acid monosodium salt monohydrate)。甲氯芬那酸钠一水合物系白色结晶，熔点 289～291℃。以邻碘代苯甲酸和 2,6-二氯-间甲苯胺为原料制备[130]，反应如式(51)所示。



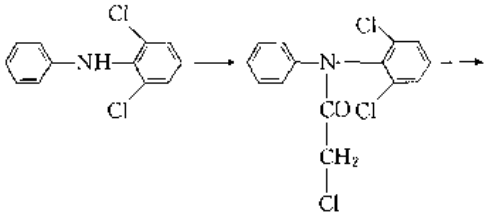
(51)

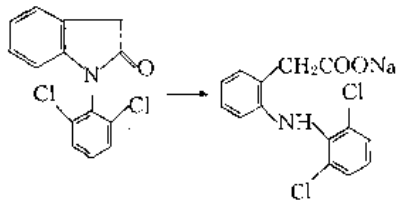
(82)

用于急性和慢性类风湿性关节炎和骨关节炎的治疗[131]。口服后 30～60min 达血浆高峰浓度，半衰期 2h，大部分以葡糖苷酸结合物由尿排出。主要不良反应为胃肠道刺激和腹泻。

3.3.5.5.　双氯芬酸钠　双氯芬酸钠 (diclofenac sodium) [15307-79-6] (**83**)，$C_{14}H_{10}Cl_2NNaO_2$，分子量

318.1。[2-(2,6-二氯苯胺基)苯基]乙酸钠 {sodium [2-(2,6-dichloroanilino) phenyl)] acetate}。结晶性固体，熔点283～285℃。以*N*-苯基-2,6-二氯苯胺为原料制备[132]，反应如式(52)所示。



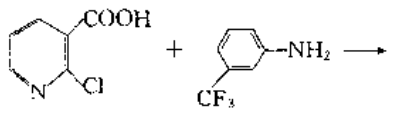


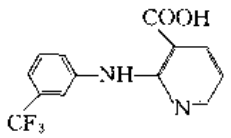
(52)

(83)

具有强的消炎、解热、镇痛作用，作用强于萘普生。口服迅速被吸收，血浆半衰期1～2h。用于类风湿性关节炎、骨关节炎及急性肌肉骨骼疼的治疗[133]。约20%的病人出现不良反应，包括胃肠道紊乱，隐蔽胃肠道出血和胃溃疡。

3.3.5.6. 尼氟灭酸 尼氟灭酸(niflumic acid)[4394-00-7](**84**)，$C_{13}H_9F_3N_2O_2$，分子量282.2。2-(α,α,α-三氟代间甲苯氨基)烟酸[2-(α,α,α-trifluoro-*m*-toluidino) nicotinic acid]。结晶性固体，熔点204℃。以2-氯代吡啶-3-羧酸与间三氟甲基苯胺反应制备[134,135]，反应如式(53)所示。



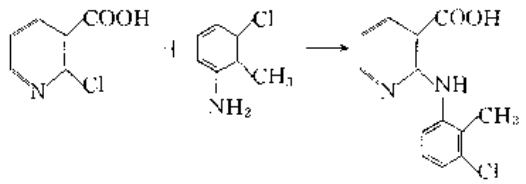


(53)

(84)

具有镇痛和抗炎活性，用于治疗类风湿性关节炎[136]、骨关节炎[137]和炎症疼痛。不良反应包括胃肠道紊乱、肾损伤和头痛。

3.3.5.7. 氯尼克辛 氯尼克辛(clonixin)[17737-65-4](**85**)，$C_{13}H_{11}ClN_2O_2$，分子量262.7。2-(3-氯-邻甲苯氨基)烟酸[2-(3-chloro-*o*-toluidino) nicotinic acid]。无色或奶油色固体、味极苦，熔点234℃。由2-氯烟酸与3-氯-2-甲基苯胺反应制备[138]，反应如式(54)所示。



(54)

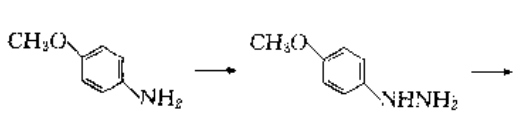
(85)

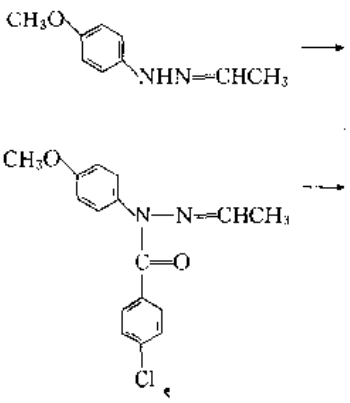
药性实验表明氯尼克辛为有效的抗炎剂和镇痛剂，作用强度约与保泰松和氟灭酸相当[139]。用做镇痛剂，用于手术和产后镇痛，口服600mg氯尼克辛相当于注射10mg硫酸吗啡的作用。副作用较少，包括恶心、头晕、头痛、欣快等[140]。

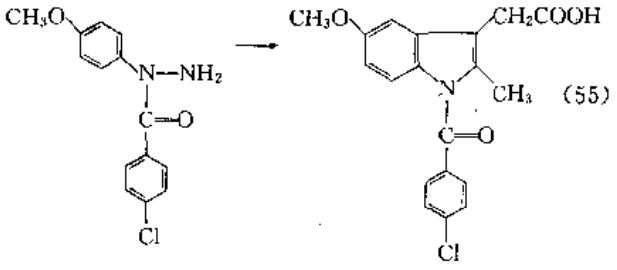
3.3.6. 芳基乙酸类

芳基乙酸类是一类重要的非甾体抗炎药。吲哚美辛(消炎痛)(**86**)为吲哚乙酸衍生物，1961年被T.Y.Shen合成[141]，1963年用于临床，它的毒性较大，但在某些情况下比其他非甾体抗炎药更有效，它抑制前列腺素合成的作用很强。对它的构效关系研究表明，吲哚环3-位乙酸基对其抗炎作用是必要结构，2-位有甲基取代时较芳基取代为好，5-位当有甲氧基或二甲氨基、甲基、乙酰基、氟等取代时活性好，位于1-位氮原子上的对氯苯甲酰基部分，可以通过C—N单键自由旋转，有多种构象。研究结果认为对氯苯基处于与吲哚环上甲氧基呈顺式构象，但是由于对高活性必需的2-甲基及7-位氢原子的立体效应的影响，使对氯苯基与吲哚环不共平面。这种挠性的吲哚美辛的立体结构与活性的抗炎药立体结构相似。对吲哚美辛系统的构效关系研究导致了舒林酸(**87**)的发现，从吲哚美辛的化学结构中除去杂环N原子，减小了母环的中枢神经系统及胃肠道刺激的副作用。托美汀钠(**89**)为吡咯乙酸衍生物，它的分子结构中包含了与吲哚美辛相似的3个活性必需的结构部分即羧基，与吲哚环相当的平面的吡咯环及与其不共平面的苯环。属于本类的药物尚有阿氯芬酸、芬氯酸、双氯芬酸钠、甲嗪酸、芬替酸、芬布芬、氯吡酸及佐美酸钠等。

3.3.6.1. 吲哚美辛 吲哚美辛又名消炎痛(indomethacin)[53-86-1](**86**)，$C_{19}H_{16}ClNO_4$，分子量357.79。1-(4-氯苯甲酰基)-5-甲氧基-2-甲基-1*H*-吲哚-3-乙酸[1-(4-chlorobenzoyl)-5-methoxy-2-methyl-1*H*-indole-3-acetic acid]。浅黄至黄棕色结晶性粉末，无臭或微有臭味，味微苦。本品为多晶形，熔点一种约为155℃，另一种约162℃。以对氨基苯甲醚为原料制备[142]，反应如式(55)所示。



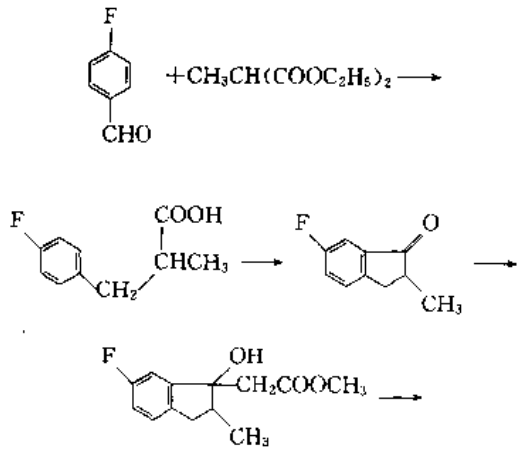


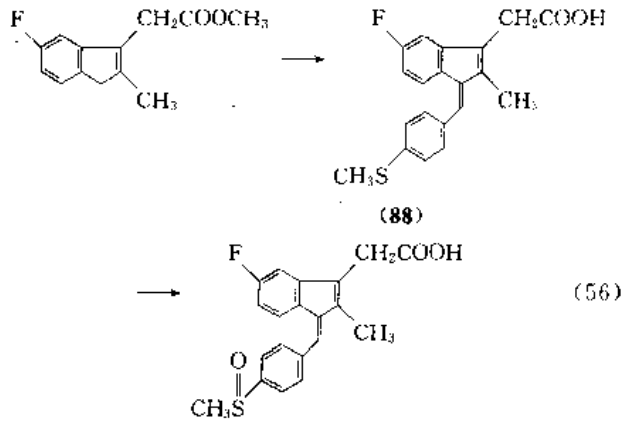


(86)

用于治疗急性痛风性关节炎，类风湿性脊椎炎和骨关节炎，也用于关节外的炎症例如心包炎和胸膜炎等。是最强的前列腺素合成抑制剂，抗炎作用强，但毒性也较乙酰水杨酸及其他抗炎药大[141]。不良反应与剂量相关，高剂量水平至少有 1/3 的病人因不良反应需中断治疗。不良反应包括腹痛，腹泻，胃肠道出血，头晕、头痛，血小板减少症，偶有再生障碍性贫血。忌用于妊娠期妇女，溃疡病患者及儿童。

3.3.6.2. 舒林酸　舒林酸 (sulindac) [38194-50-2] (**87**)，$C_{20}H_{17}FO_3S$，分子量 356.41。(*Z*) -5-氟-2-甲基-1-[对 (甲基亚磺酰) 苯亚甲基] 茚-3-乙酸 {(*Z*) -5-fluoro-2-methyl-1-[*p*- (methylsulfinyl) benzylidene] indene-3-acetic acid}。黄色结晶，熔点约 183℃同时分解。以对氟苯甲醛和甲基丙二酸二乙酯为原料进行合成[143]，反应如式 (56) 所示。



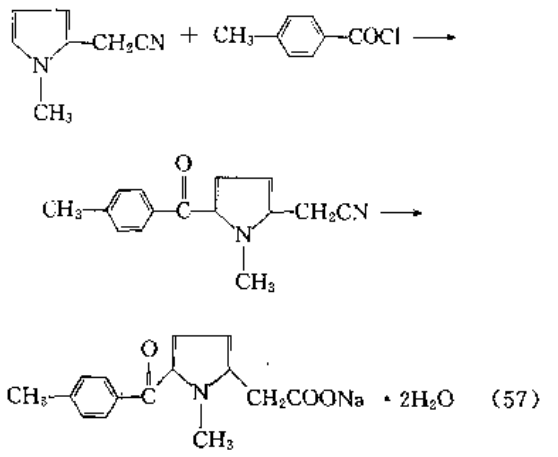


(88)

(87)

舒林酸是一个前体药物，在肝中被酶作用转变为 Sulfide (**88**) 才有活性，由于 Sulfide 从胆汁中排出后，在肠中被重新吸收，这样一种肝-肠循环延长了作用时间，可以长达 16h[141]。适应症和不良反应与其他非甾体抗炎药相似。抗炎的平均剂量为 200mg，每日服 2 次[144]。本品 *Z*-型异构体较相应的 *E*-型异构体作用强 5 倍。

3.3.6.3. 托美丁钠　托美丁钠二水合物 (tolmetin sodium dihydrate) (**89**) [64490-92-2]，$C_{15}H_{14}NNaO_3 \cdot 2H_2O$，分子量 315.31。1-甲基-5-对甲基苯甲酰基吡咯-2-乙酸钠盐二水合物 (sodium 1-methyl-5-*p*-toluoylpyrrole-2-acetate dihydrate)。托美丁钠二水合物系淡黄色结晶性粉末。合成方法是以 1-甲基-2-氰甲基吡咯为原料制备[145]。反应如式 (57) 所示。其他合成路线见参考文献 [146]。

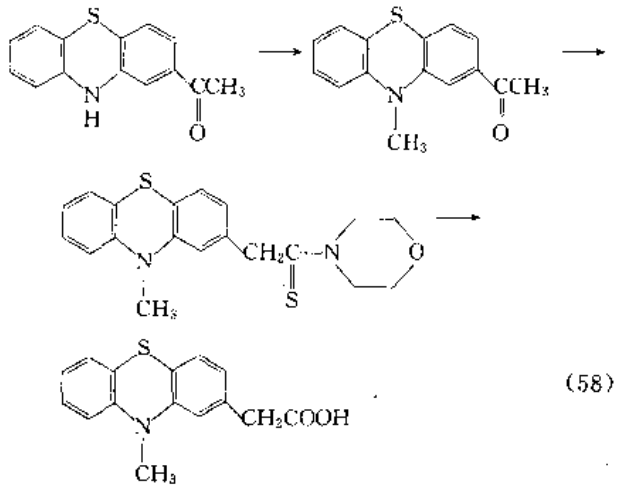


(89)

用于治疗青少年及成人类风湿性关节炎及骨关节炎[147]，作用类似乙酰水杨酸和吲哚美辛。但是胃肠道不良反应小于乙酰水杨酸，对中枢神经系统不良反应小于吲哚美辛，具有短的半衰期 (约 60min) 需反复给药。

3.3.6.4. 甲噻酸　甲噻酸 (metiazinic acid) [13993-65-2] (**90**)，$C_{15}H_{13}NO_2S$，分子量 271.3。10-甲

苯吩噻嗪-2-乙酸（10 methylphenothiazine-2-acetic acid）。淡黄色结晶，无味，熔点146℃。以2-乙酰基吩噻嗪为原料制备[148]。反应如式（58）所示。

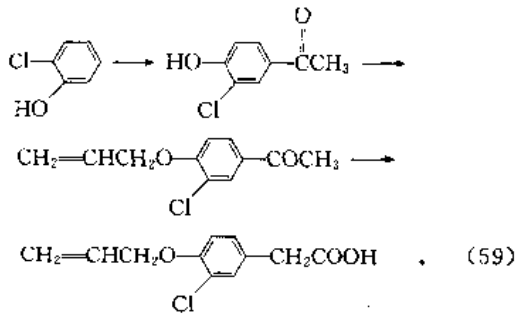


(58)

(90)

具有镇痛和抗炎作用，用于风湿症，动物试验表明抗炎作用类似保泰松[149]。

3.3.6.5. 阿氯芬酸 阿氯芬酸（alclofenac）[22131-79-9]（**91**），$C_{11}H_{11}ClO_3$，分子量226.7。[4-（烯丙氧基）-3-氯苯基]乙酸（[4-(allyloxy)-3-chlorophenyl]acetic acid）。白色或微黄白色结晶性粉末，无臭或几乎无臭，味辛辣。熔点92～93℃。以邻氯苯酚为原料制备[150]，反应如式（59）所示。

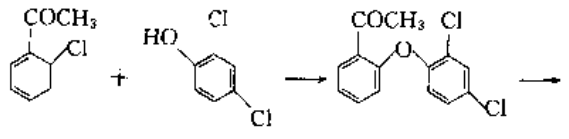


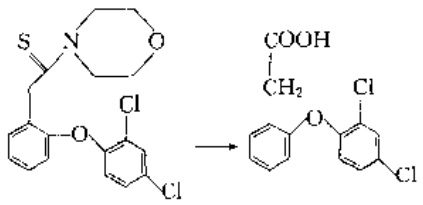
(59)

(91)

具有镇痛、解热抗炎作用，用于风湿性关节炎和其他风湿症[151]。不良反应与布洛芬类似，由于其尿代谢物具有诱变活性，英国药典1988年版已删除。

3.3.6.6. 芬氯酸 芬氯酸（fenclofenac）[34645-84-6]（**92**），$C_{14}H_{10}Cl_2O_3$，分子量297.13。2-（2,4-二氯苯氧基）苯乙酸[2-(2,4-dichlorophenoxy) benzeneacetic acid]。白色或类白色粉末，熔点约136℃。以邻氯化苯乙酮和2,4-二氯苯酚为原料制备[152]，反应如式（60）所示。



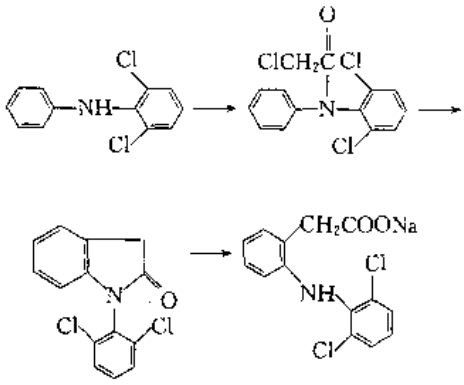


(60)

(92)

具有解热、镇痛抗炎作用，用于类风湿性关节炎和其他风湿症[153]。由于它的不良反应，近年来芬氯酸已从市场上撤除。

3.3.6.7. 双氯芬酸钠 双氯芬酸钠又名双氯灭痛，（diclofenac sodium，diclophenac sodium）[15307-79-6]（**93**），$C_{14}H_{10}Cl_2NNaO_2$，分子量318.1。[2-(2,6-二氯苯基)氨基]苯乙酸单钠盐(2-[(2,6-dichlorophenyl)amino] benzeneacetic acid monosodium salt)。无色结晶性粉末、熔点283～285℃。以*N*-苯基-2,6-二氯苯胺为原料制备[154]，反应如式（61）所示。

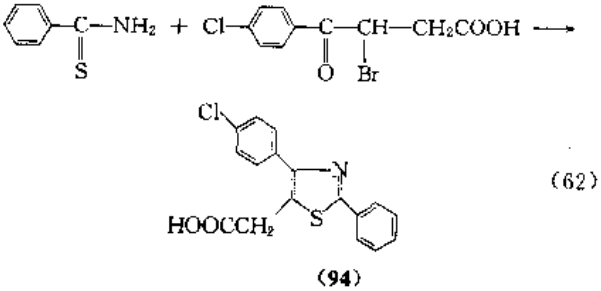


(61)

(93)

双氯芬酸钠是一种强的环氧合酶抑制剂，具有抗炎和解热镇痛作用，口服迅速被吸收，半衰期1～2h，抗炎作用强于萘普生。用于类风湿性关节炎，骨关节炎和肌肉骨骼痛的治疗。不良反应主要为胃肠道紊乱等，发生率占20%。有关双氯酚酸的药理及临床已有综述[155]。

3.3.6.8. 芬替酸 芬替酸（fentiazac）[18046-21-4]（**94**），$C_{17}H_{12}ClNO_2S$，分子量329.8。4-(4-氯苯基)-2-苯基-5-噻唑乙酸[4-(4-chlorophenyl)-2-phenyl-5-thiazol acetic acid]。无色针状结晶，熔点161～162℃。以硫代苯甲酰胺为原料制备[156,157]，反应如式（62）所示。

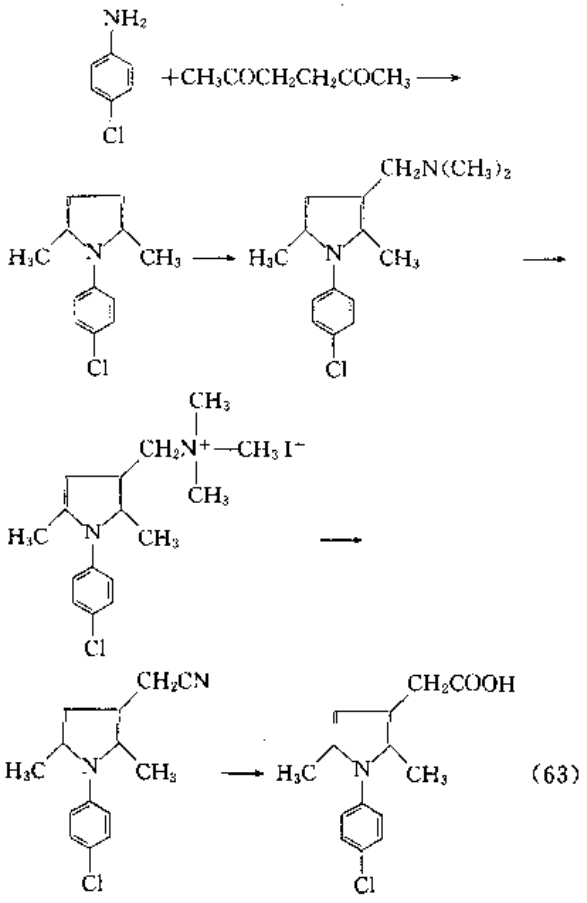


(62)

(94)

具有解热、镇痛及抗炎作用[156]，用于各种风湿症[159]和儿童的炎症疾患[160]。

3.3.6.9. 氯吡酸　氯吡酸又名氯匹酸（clopirac）[12779-82-8]（**95**），$C_{14}H_{14}ClNO_2$，分子量 263.7。1-（4-氯苯基）-2,5-二甲基-1*H*-吡咯-3-乙酸［1-（4-chlorophenyl）-2,5-dimethyl-1*H*-pyrrole-3-acetic acid］。以对氯苯胺为原料制备[161,162]，反应如式（63）所示。

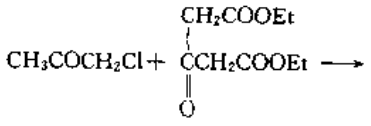


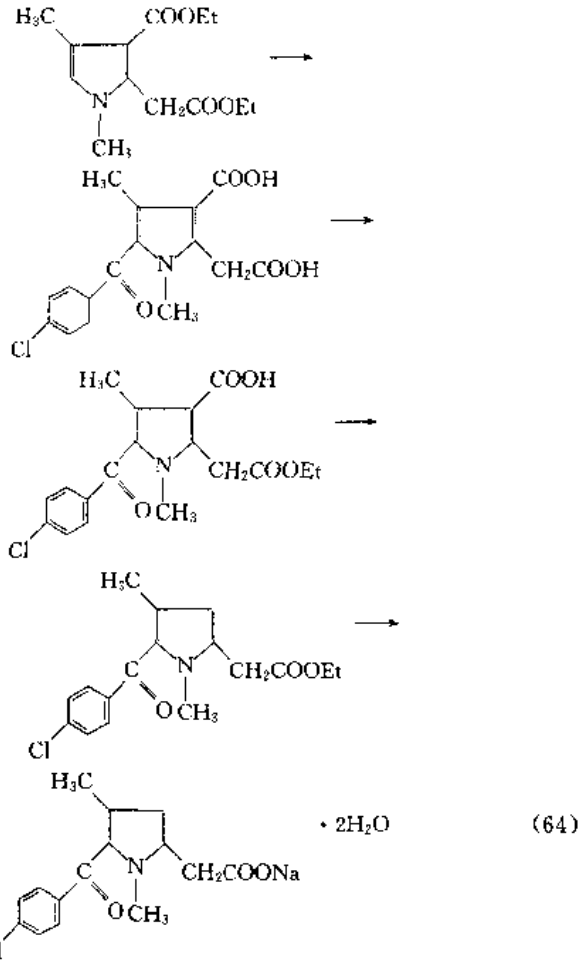
（63）

（**95**）

氯吡酸是一个弱的前列腺素合成酶抑制剂，动物实验表明具有与保泰松相似的抗炎和镇痛作用[163]。每日剂量 300～600mg，对类风湿性关节炎和骨关节炎有效。

3.3.6.10. 佐美酸钠　佐美酸钠二水合物（zomepirac sodium dihydrate）[64092-49-5]（**96**），$C_{15}H_{13}ClNNaO_3 \cdot 2H_2O$，分子量 349.7。［5-（4-氯苯甲酰基）-1,4-二甲基-2-吡咯］乙酸钠盐二水合物［sodium［5-（4-chlorobenzoyl）-1,4-dimethylpyrrol-2-yl］acetate dihydrate］。系结晶形，熔点 295～296℃。以氯代丙酮和丙酮二羧酸二乙酯为原料制备[164]，反应如式（64）所示。





（64）

（**96**）

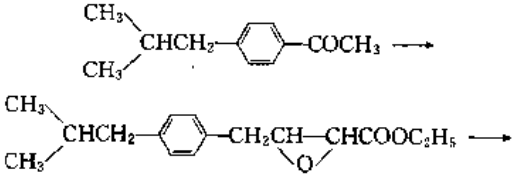
具有解热镇痛和抗炎作用[165]。镇痛作用类似托美丁钠，用于轻至中度疼痛镇痛[166]。

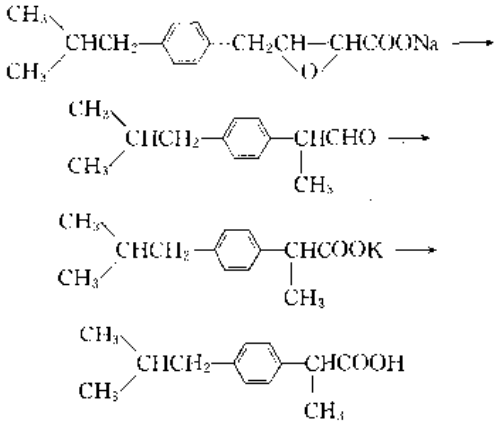
由于一些病人接受佐美酸钠治疗出现过敏反应，美国于 1983 年已暂停销售。

3.3.7. 芳基丙酸类

本类药物在解热镇痛抗炎药物中占有重要地位，例如布洛芬的世界年产量为 10kt。从化学结构上，布洛芬、非诺洛芬、卡洛芬、氟比洛芬、酮布洛芬和萘普生等都具有抗炎药物的化学结构特征，即一个芳香基团、一个酸性基团和一个侧链。但是不含有氮原子，因为氮原子的存在常表现一些副反应。

3.3.7.1. 布洛芬　布洛芬（ibuprofen）[15687-27-1]（**97**），$C_{13}H_{18}O_2$，分子量 206.27。α-甲基-4-（2-甲基丙基）苯乙酸［α-methyl-4-（2-methylpropyl）benzene acetic acid］。白色结晶性粉末，熔点 75～77℃。有多条制备路线[167～169]，其中之一如式（65）所示。

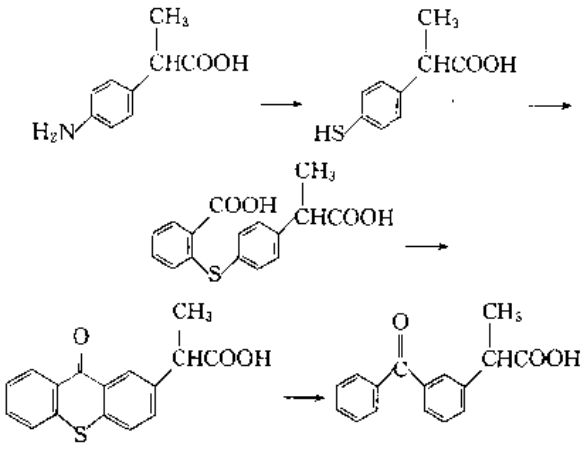




(97)

供药用为外消旋体，实验结果表明，在体内左旋体可以转变为有活性的右旋体起作用[170~172]。布洛芬为第一个用于临床的芳基烷酸类药物，具有镇痛、抗炎作用，用于治疗类风湿性关节炎和骨关节炎和急性痛风[173~174]。每天2400mg的布洛芬相当于4g乙酰水杨酸的抗炎作用。口服胃肠道吸收后，1～2h内出现血浆高峰浓度，半衰期约2h，主要以代谢物及结合物形式由尿排出。主要不良反应包括胃肠道紊乱、胃溃疡和胃肠道出血，发生率小于1%。

3.3.7.2. 酮洛芬 酮洛芬又名酮基布洛芬、优洛芬 (ketoprofen, profenid) [22071-15-4] (**98**)，$C_{16}H_{14}O_3$，分子量254.3。2-(3-苯甲酰苯基)丙酸 [2-(3-benzoylphenyl) propionic acid]。白色或类白色结晶性粉末，熔点94℃。以对氨基苯异丙酸为原料制备[175]。反应如式(66)所示。

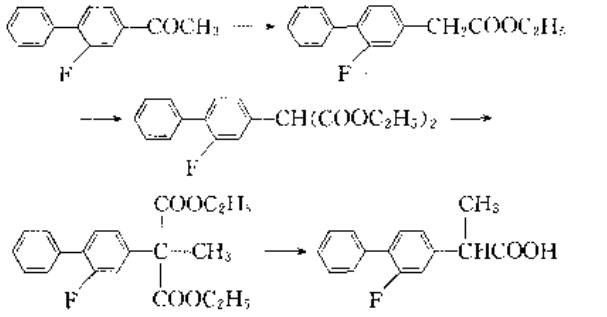


(66)

(98)

具有解热镇痛及抗炎作用，用于治疗类风湿性关节炎和骨关节炎[176]。抗炎作用与乙酰水杨酸相当，副作用小。体内迅速被吸收，半衰期1～2h。主要不良反应与布洛芬类似。

3.3.7.3. 氟比洛芬 氟比洛芬 (flurbiprofen) [5104-49-4] (**99**)，$C_{15}H_{13}FO_2$，分子量244.3。2-(2-氟代-4-联苯基)丙酸 [2-(2-fluoro-4-biphenyl) propionic acid]。无色结晶，熔点110～111℃。以4-苯基-3-氟代苯乙酮为原料制备[177]，反应如式(67)所示。

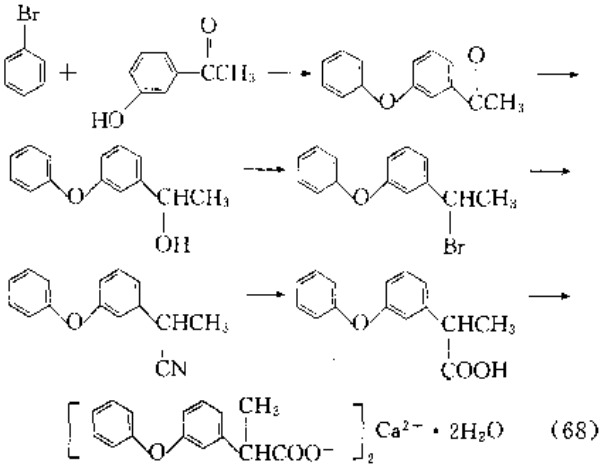


(67)

(99)

具有解热镇痛、抗炎作用，作用与乙酰水杨酸及其他非甾体抗炎药相当。用于治疗类风湿性关节炎和其他风湿症[178]。不良反应与布洛芬相似。

3.3.7.4. 非诺洛芬钙 非诺洛芬钙二水合物 (fenoprofen calcium dihydrate) [53746-45-5] (**100**)，$(C_{15}H_{13}O_3)_2Ca \cdot 2H_2O$，分子量558.6。(±)-2-(3-苯氧基苯基)丙酸钙二水合物 [calcium (±)-2-(3-phenoxyphenyl) propionate dihydrate]。白色结晶性粉末，无臭，熔点105～110℃。以溴苯及3-羟基苯乙酮为原料制备[179]，反应如式(68)所示。

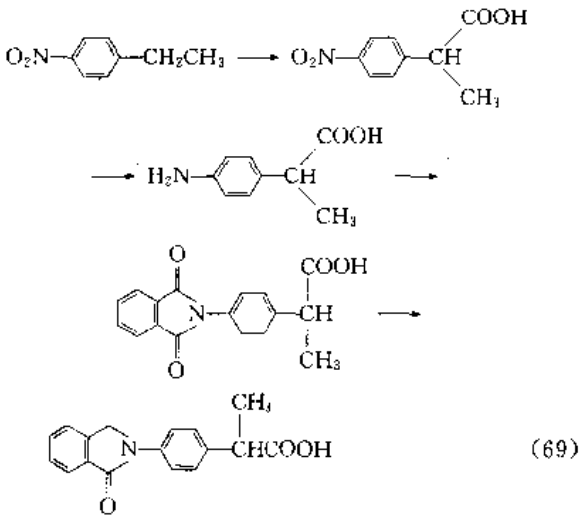


(68)

(100)

具有镇痛、抗炎和解热镇痛作用，用于治疗轻度至中度疼痛和风湿症，可长时间用于治疗类风湿性关节炎和骨关节炎[180]。

3.3.7.5. 吲哚洛芬 吲哚洛芬 (indoprofen, isindone) [31842-01-0] (**101**)，$C_{19}H_{15}NO_3$，分子量281.32。4-(1,3-二氢-1-氧代-2*H*-2-异吲哚基)-α-甲基苯乙酸 [4-(1,3-dihydro-1-oxo-2*H*-isoindol-2-yl)-α-methylbenzeneacetic acid]。无色结晶，熔点213～214℃。以对硝基乙苯为原料制备[181]，反应如式(69)所示。其他合成路线见参考文献[182]。

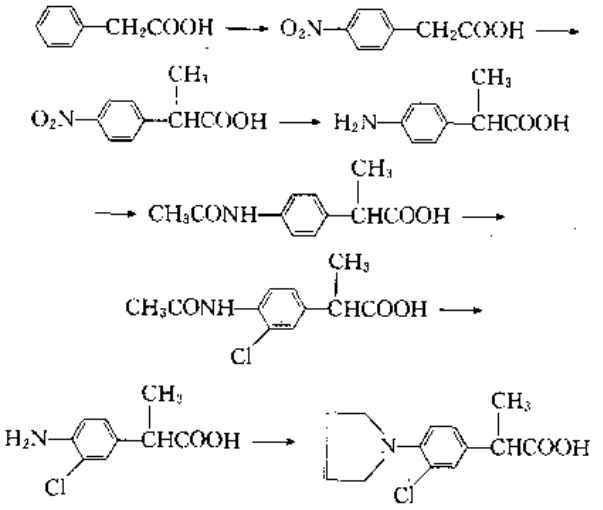


(69)

(101)

具有镇痛和抗炎作用[183~184]，低剂量（每日 100～300mg）可用于减轻多种疼痛，较高剂量（每日 600～800mg）用于治疗类风湿性关节炎和骨关节炎。由于吲哚洛芬的不良反应高发生率和与药物有关的死亡病例，80 年代初本药已在英国市场撤销。

3.3.7.6. 吡洛芬　吡洛芬 (pirprofen) [31793-07-4] (**102**)，$C_{13}H_{14}ClNO_2$，分子量 251.7。3-氯-4-（2,5-二氢-1*H*-吡咯-1-基）-α-甲基苯乙酸 [3-chloro-4-(2,5-dihydro-1*H*-pyrrol-1-yl)-α-methylbenzeneacetic acid]。结晶性固体，熔点 98～100℃。以苯乙酸为原料制备[185]，反应如式 (70) 所示。

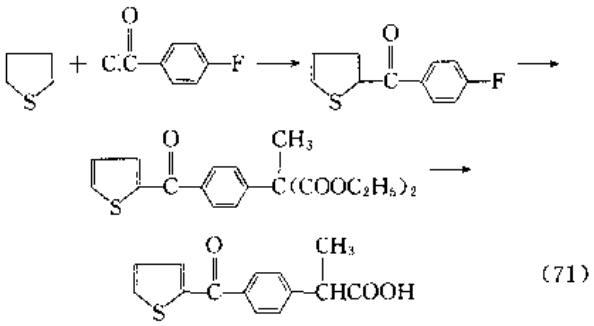


(70)

(102)

具有镇痛、抗炎作用，每日剂量 600mg 用于治疗风湿症[186]，每日 200mg 用于痛经镇痛[187]。

3.3.7.7. 舒洛芬　舒洛芬 (suprofen, sutoprofen) [40828-46-4] (**103**)，$C_{14}H_{12}O_3S$，分子量 260.3。α-甲基-4-（2-噻酚基羰基）苯乙酸 [α-methyl-4-(2-thienylcarbonyl)benzeneacetic acid]。白色至淡黄色微细结晶性粉末，熔点 124.3℃。合成路线之一是以噻吩及 4-氟苯甲酰氯为原料制备[188]，反应如式 (71) 所示。



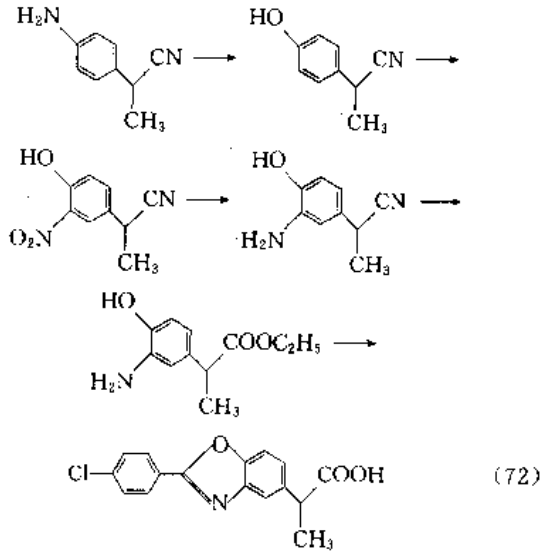
(71)

(103)

多种炎症模型实验表明舒洛芬具有强的抗炎和镇痛作用[189~193]。口服 200mg，药物血浆浓度水平 19～25μg/mL，血浆半衰期 2h[194]。舒洛芬的药性及临床研究已有综述[195]。

有的病人服用舒洛芬后，产生胁腹痛和肾损害，但可在短期内恢复。有关专家认为，可将本品作为二线药物，用于其他非甾体消炎镇痛药难治的疼痛[196]。

3.3.7.8. 苯噁洛芬　苯噁洛芬 (benoxaprofen) [51234-28-7] (**104**)，$C_{15}H_{12}ClNO_3$，分子量 301.7。2-[2-(4-氯苯基）苯并噁唑-5-基] 丙酸 [2-[2-(4-chlorophenyl) benzoxazol-5-yl] propionic acid]。奶油色固体，熔点 189～190℃。以 2-对氨基苯丙腈为原料制备[197]，反应如式 (72) 所示。



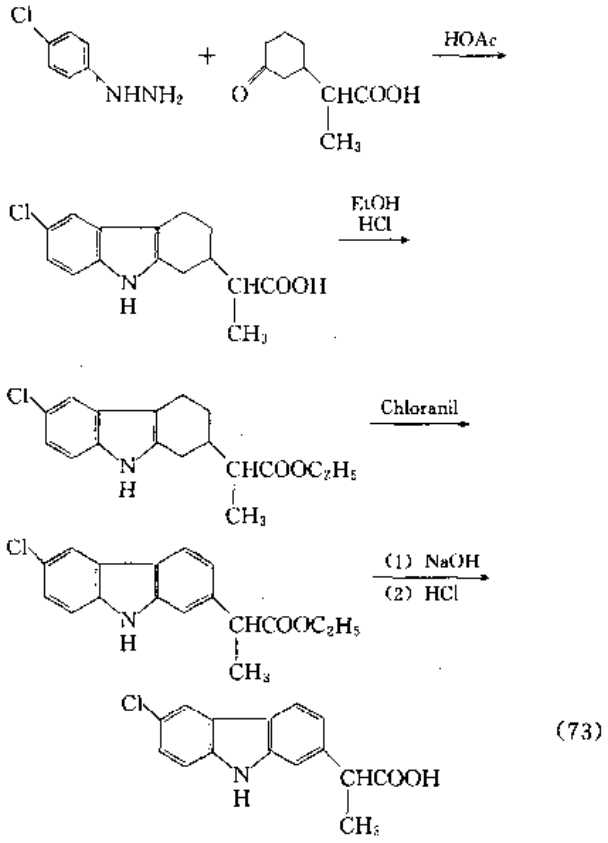
(72)

(104)

具有镇痛、抗炎作用和解热镇痛作用，每日 600mg 用于治疗风湿性关节炎和骨关节炎[198]。由于本品的严重不良反应及死亡病例，英国已于 1982 年 8 月严格限制苯噁洛芬的使用，制造厂已停止生产[199]。

3.3.7.9. 卡洛芬　卡洛芬 (carprofen) [53716-49-7] (**105**)，$C_{15}H_{12}ClNO_2$，分子量 273.7。(±)-2-(6-氯咔唑-2-基）丙酸 [(±)-2-(6-chlorocarbazol-2-yl) propi-

onic acid]。结晶性固体，熔点197～198℃。以对氯苯肼为原料制备[200]，反应如式（73）所示。

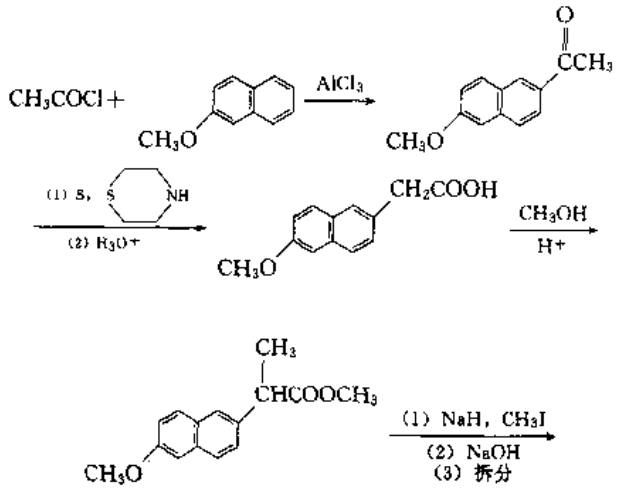


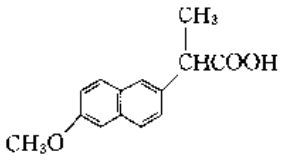
(73)

(105)

具有抗炎、镇痛和解热镇痛作用[201]，用于类风湿性关节炎，每日225mg的卡洛芬作用小于每日75mg的吲哚美辛[202]，高剂量每日600mg的卡洛芬的作用强于每日150mg的吲哚美辛[203]。

3.3.7.10. 萘普生 萘普生（naproxen）[22204-53-1]（**106**），$C_{14}H_{14}O_3$，分子量230.26。（+）6-甲氧基-α-甲基-2-萘乙酸［（+）6-methoxy-α-methyl-2-naphthaleneacetic acid］。白色结晶性粉末，味苦，熔点152～154℃。以2-甲氧基萘为原料制备[204]。反应如式（74）所示。





(74)

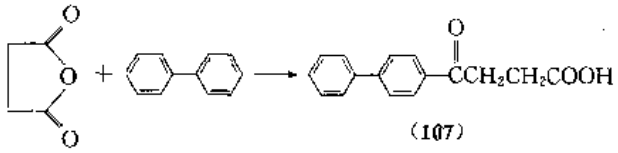
D（+）-异构体

(106)

具有镇痛、抗炎和解热镇痛作用[205]。萘普生钠盐（naproxen sodium）[26159-34-2]）有相似作用。本品用于治疗类风湿性关节炎、骨关节炎、关节、肌肉及腱的慢性变性疾病、痛经和急性痛风。右旋体的抗炎作用约为保泰松的11倍。左旋体活性很低。口服后胃肠道可完全吸收，给药后2～4h达到血浆浓度峰值，半衰期12～15h，给药剂量的约95%以原型及其代谢物6-去甲基萘普生从尿排出[206]。本品治疗风湿症作用与乙酰水杨酸相似，但神经系统及胃肠道不良反应较少。

3.3.8. 芳基丁酸类

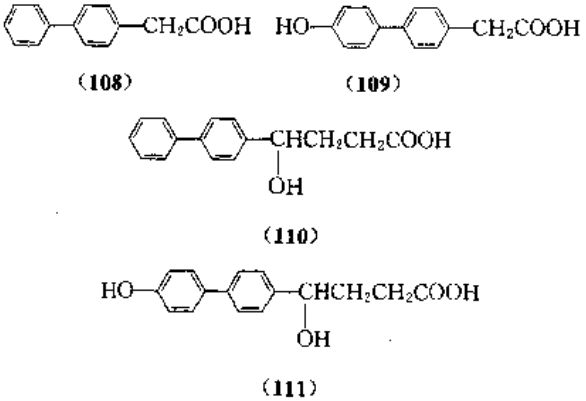
3.3.8.1. 芬布芬 芬布芬（fenbufen）[36330-85-5]（**107**），$C_{16}H_{14}O_3$，分子量254.3。4-（4-联苯）4-氧代丁酸［4-（4-biphenyl）4-oxobutyric acid］。结晶形、熔点185～187℃。以琥珀酸酐和联苯为原料制备[207]，反应如式（75）所示。



(107)

(75)

具有解热镇痛和抗炎作用，用于治疗类风湿性关节炎和骨关节炎[208]。芬布芬为一种前体药物，在体内被代谢为具有抗炎活性的代谢物，例如联苯乙酸（**108**）及羟基化衍生物（**109**）、（**110**）及（**111**）。实验证实联苯乙酸可抑制前列腺素的合成，而芬布芬无此作用[209]。



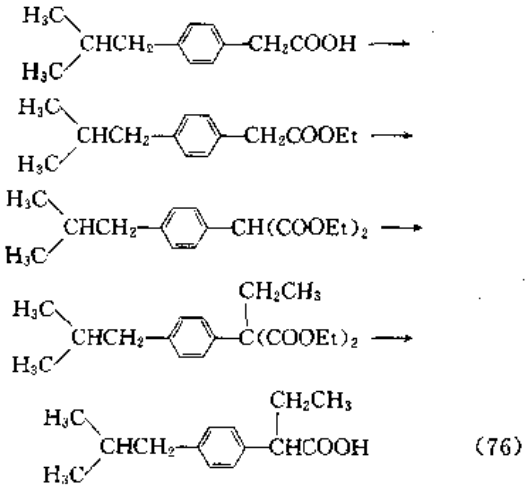
(108) (109)

(110)

(111)

3.3.8.2. 布替布芬 布替布芬（butibufen）[55837-18-8]（**112**），$C_{14}H_{20}O_2$，分子量220.3。2-（4-异

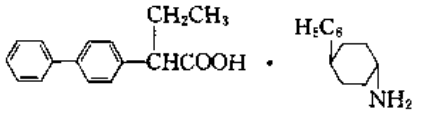
丁基苯基）丁酸［2-（4-isobutylphenyl）butyric acid］。为固体，熔点 51～53℃。以 4-异丁基苯基乙酸为原料制备[210]，反应如式（76）所示。



(112)

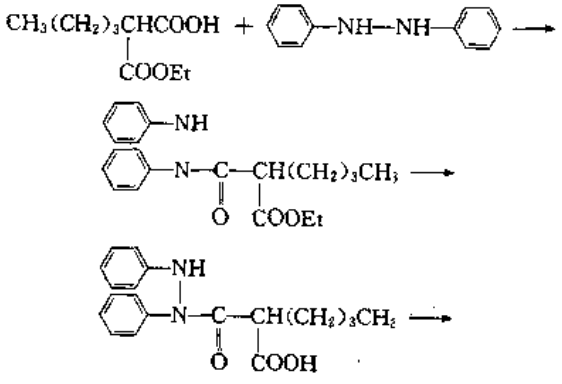
布替布芬是布洛芬的同系物，用于治疗类风湿性关节炎[211]。

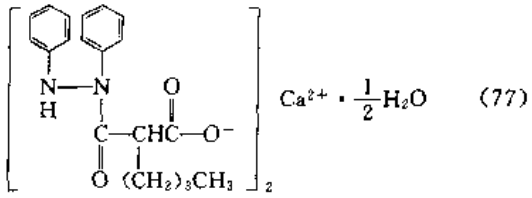
3.3.8.3. 布替西雷　布替西雷（butixirate）［19992-80-4］(**113**)，$C_{28}H_{33}NO_2$，分子量 415.6。2-（4-联苯基）丁酸反式-4-苯基环己胺盐（1∶1）［2-（4-biphenylyl）butyric acid *trans*-4-phenylcyclohexylamine salt（1∶1）］。结晶形，熔点 224～227℃。将 2-（4-联苯基）丁酸与反式-4-苯基环己胺在丙酮中成盐制备[212]。为镇痛消炎药[213]。用于多种炎症和水肿性病症。



(113)

3.3.8.4. 布马地宗钙　布马地宗钙半水合物（bumadizone calcium hemihydrate）［34461-73-9］(**114**)，$C_{38}H_{42}CaN_4O_6 \cdot \frac{1}{2}H_2O$，分子量 699.9。2-（1,2-二苯基肼基羰酰）己酸钙半水合物［calcium 2-（1,2-diphenylhydrozinocarbonyl）hexanoate hemihydrate］。熔点 154℃时分解。以正丁基丙二酸单乙酯及二苯肼为原料制备[214]，反应如式（77）所示。





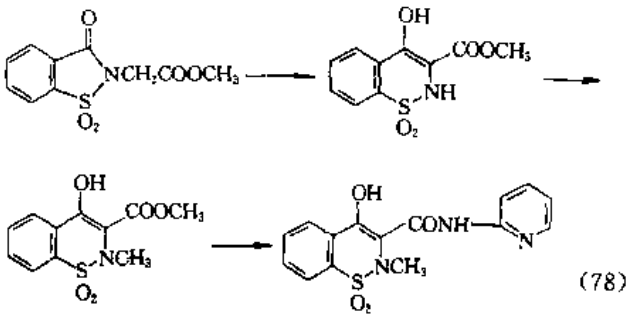
(114)

布马地宗可以看作为保泰松的开环衍生物。具有消炎、镇痛作用，用于风湿性关节炎和其他风湿症[215~216]。

3.3.9. 苯并噻嗪酰胺类

本类为近年来发现的新结构类型，吡罗昔康为长效抗炎药，其他尚有舒多昔康、伊索昔康、屈嗯昔康等。

3.3.9.1. 吡罗昔康　吡罗昔康又名炎痛喜康（piroxicam）［36332-90-4］(**115**)，$C_{15}H_{13}N_3O_4S$，分子量 331.35。4-羟基-2-甲基-*N*-（2-吡啶基）-2*H*-1,2-苯并噻嗪-3-甲酰胺-1,1-二氧化物［4-hydroxy-2-methyl-*N*-（2-pyridyl）-2*H*-1,2-benzothiazine-3-carboxamide-1,1-dioxide］。白色结晶，熔点 198～200℃。吡罗昔康的制备方法[217]及本类药物的化学文献[218]已有综述，并发展了新的合成方法[219]。制法的反应如式（78）所示。



(115)

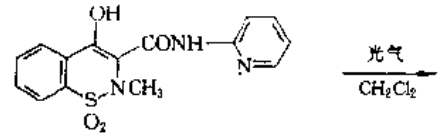
具有强的抗炎、镇痛和解热镇痛作用[220,221]，为长效抗风湿药，用于治疗类风湿性关节炎、骨关节炎和急性痛风。抗炎镇痛作用强于乙酰水杨酸和吲哚美辛。每日给药 20mg 的本品可有效的减轻骨关节炎疼痛和改进关节活动。达到同样作用需每日给 3.9g 乙酰水杨酸或每日 75mg 的吲哚美辛。本品口服后于胃肠道迅速吸收，3～5h 出现血浆高峰浓度，半衰期 35～45h，作用时间长，抗炎作用强，每日给药一次 20mg 即可，不良反应较少，但长期服用应注意胃溃疡及出血症状。

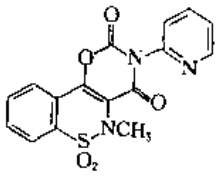
3.3.9.2. 屈嗯昔康　屈嗯昔康（droxicam）［90101-16-9］(**116**)，$C_{16}H_{11}N_3O_5S$，分子量 357.34。5-甲基-3-（2-吡啶基）-2*H*，5*H*-1,3-嗯嗪并［5,6-*c*］［1,2］苯并噻嗪-2,4-（3*H*）-二酮-6,6-二氧化物［5-methyl-3-（2-pyridyl）-2*H*，5*H*-1,3-oxazino［5,6-*c*］

[1,2] benzothiazine-2,4 (3*H*) -dione-6,6-dioxide]。结晶形，熔点259～261 C。可由吡罗昔康或制备吡罗昔康的中间体为原料制备[222,223]，反应如式(79)和(80)所示。

屈唑昔康为吡罗昔康的前体药物，口服后在体内转化为吡罗昔康，抗炎活性大于保泰松、舒洛芬，与吡罗昔康相当，本品胃肠道不良反应小，但对肝脏有毒性。本品1990年首先于西班牙上市。

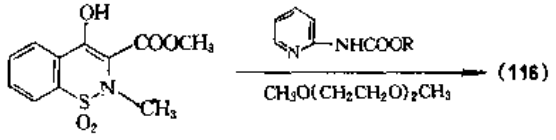
3.3.9.3. 替诺昔康 替诺昔康 (tenoxicam) [59804-37-4] (**117**)，$C_{13}H_{11}N_3O_4S_2$，分子量337.37。4-羟基-2-甲基-*N*-2-吡啶基-2*H*-噻吩并[2,3-*e*]-1,2-噻嗪-3-甲酰胺 1,1-二氧化物 (4-hydroxy-2-methyl-*N*-2-pyridinyl-2*H*-thieno[2,3-*e*]-1,2-thiazine-3-carboxamide 1,1-dioxide)。结晶形，熔点209～213 C (分解)。有几种制备方法[224,225]，其中之一如式(81)所示。



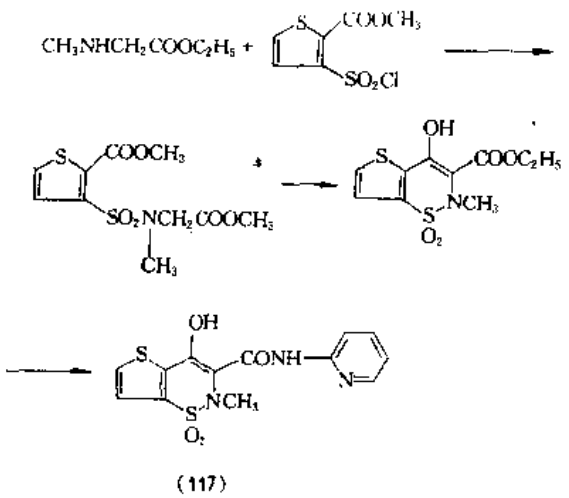


(79)

(**116**)



(80)



(81)

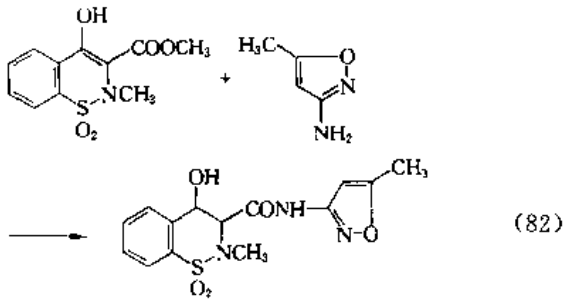
(**117**)

具有抗炎和镇痛作用[227]，半衰期70～75h，每日服药一次20mg，可以有效的治疗类风湿性关节炎[228]和骨关节炎[229]。7%～28%的病人出现胃肠道不良反应[229]。

3.3.9.4. 伊索昔康 伊索昔康(isoxicam)[34552-84-6] (**118**)，$C_{14}H_{13}N_3O_5S$，分子量335.33。4-羟基-2-甲基-*N*-(5-甲基-3-异噁唑基)-2*H*-1,2-苯并噻嗪-3-甲酰胺 1,1-二氧化物 [4 hydroxy-2-methyl-*N*- (5-methyl-3-isoxazolyl) -2*H*-1,2-benzothiazine-3-carboxamide-1,1-dioxide]。结晶形，熔点265～271 C (分解)。制备方法[230]如式(82)所示。

用于治疗风湿性关节炎和骨关节炎[231]，每日给药20mg的抗炎作用与每日20mg的吡罗昔康相当。

由于本药严重的不良反应，引起皮肤发炎、脱落甚至死亡，Warner-Lambert公司已暂停在市场出售。

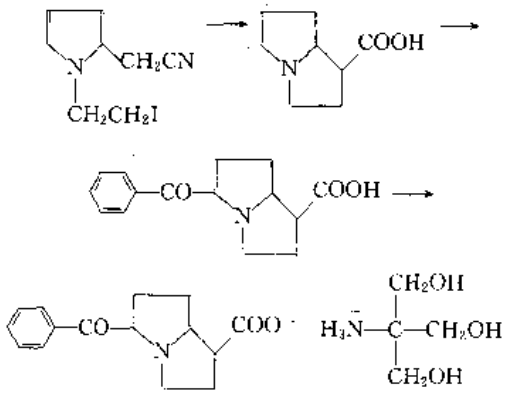


(82)

(**118**)

3.3.10. 芳基羧酸类

3.3.10.1. 酮咯酸氨丁三醇 酮咯酸氨丁三醇 (ketorolac tromethamine) [74103-06-3] (**119**)，$C_{19}H_{24}N_2O_6$，分子量376.41。消旋-5-苯甲酰-1,2-二氢-3*H*-吡咯并[1,2-*a*]吡咯-1-羧酸2-氨基-2-羟甲基-1,3-丙二醇盐 (*dl*-5-benzoyl-1,2-dihydro-3*H*-pyrrolo [1,2-*a*] pyrrole-1-carboxylic acid-2-amino-2- (hydroxy methyl) -1,3-propanediol salt)。以1-碘乙基-2-氰甲基吡咯为原料制备[232]，反应如式(83)所示。

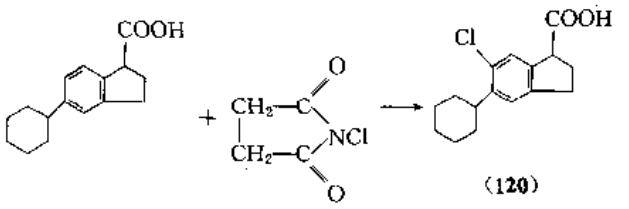


(**119**) (83)

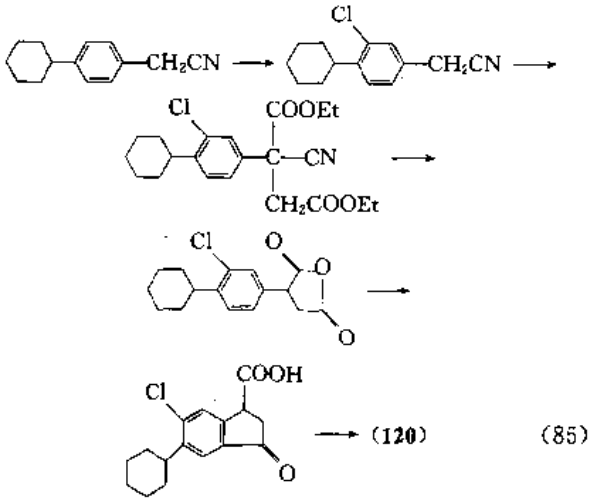
酮咯酸氨三丁醇通过抑制前列腺素生物合成，具有解热镇痛、抗炎活性[233,234]。抗炎作用与消炎痛相当，强于萘普生。本品低剂量应用具有强镇痛作用，30～90mg

肌注可代替吗啡类麻醉性镇痛药，治疗中度至重度疼痛，为强效镇痛剂，无抑制呼吸、便秘等副作用，无成瘾性。副作用主要为胃肠不适。

3.3.10.2. 环氯茚酸　环氯茚酸（clidanac）[28968-07-2]（**120**），$C_{16}H_{19}ClO_2$，分子量 278.78。6-氯-5-环己基-2,3-二氢-1*H*-茚-1-羧酸（6-chloro-5-cyclohexyl-2,3-dihydro-1*H*-indene-1-carboxylicacid）。无色的结晶，熔点 150.5～152.5℃。以（±）-5-环已基-1-茚满羧酸或以 4-环已基苯已腈为原料制备[235~237]，反应如式（84）和（85）所示。



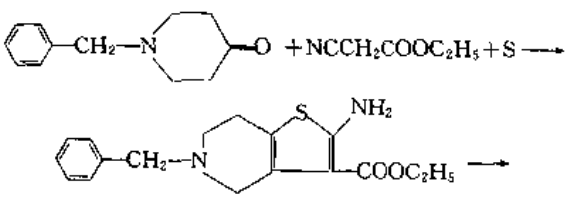
(120)　(84)

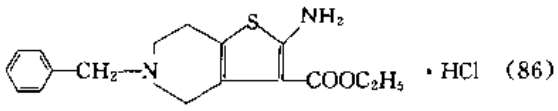


(120)　(85)

本品抑制前列腺素生物合成[238]，具有抗炎和解热镇痛作用[236,237]，右旋体抗炎活性及镇痛活性大于左旋体[239]。

3.3.10.3. 替诺立定盐酸盐　替诺立定盐酸盐（tinoridine hydrochloride，tienoridine hydrochloride）[25913-34-2]（**121**），$C_{17}H_{20}N_2O_2S \cdot HCl$，分子量 352.9。2-氨基-6-苄基-4,5,6,7-四氢噻酚并[2,3-*c*]吡啶-3-羧酸乙酯盐酸盐（2-amino-6-benzyl-4,5,6,7-tetrahydrothieno [2,3-*c*] pyridine-3-carboxylic acid ethyl ester hydrochloride）。浅黄白色至黄色粉末，熔点 234～235℃（分解）。无臭、味苦。以 1-苄基-4-哌啶酮为原料制备[240]，反应如式（86）所示。



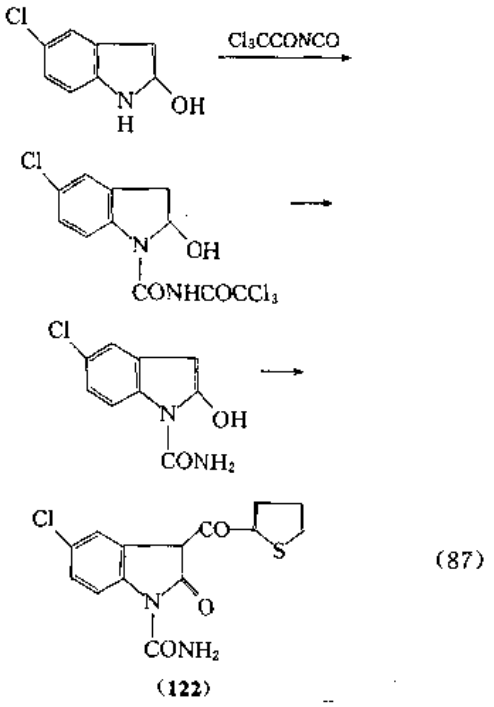


(121)　(86)

具有镇痛、抗炎和解热镇痛作用[241]，用于减轻多种类型疼痛和治疗风湿症。

3.3.11. 吲哚-2-酮类

3.3.11.1. 替尼达普　替尼达普（tenidap，CP66248）[100599-27-7]（**122**），$C_{14}H_9ClN_2O_3S$，分子量 320.75。5-氯-2,3-二氢-2-氧代-3-（2-噻吩基羰基）-1*H*-吲哚-1-甲酰胺［5-chloro-2,3-dihydro-2-oxo-3-（2-thienylcarbonyl）-1*H*-indole-1-carboxamide］。黄色结晶，熔点 230℃（分解）。以 5-氯-2-羟基吲哚为原料制备[242]，反应如式（87）所示。

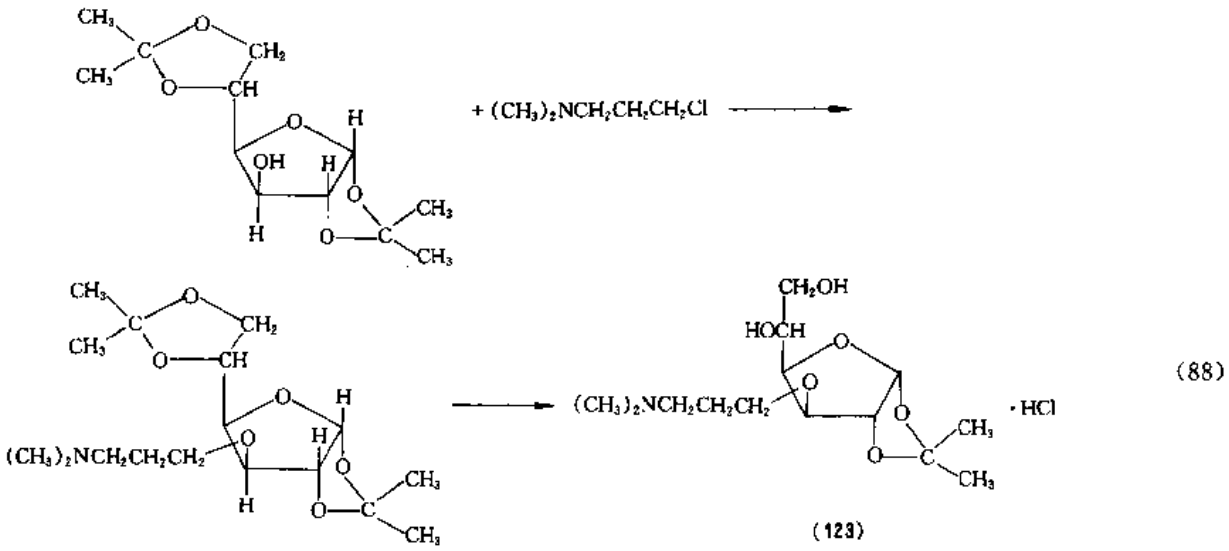


(122)　(87)

本品为美国辉瑞（Pfizer）公司研究开发的非甾体消炎镇痛药。对脂氧合酶（lipoxygenase）和环氧合酶有双重抑制作用[243]，并对白细胞介素-1 有拮抗作用[244]。为一种免疫调节剂。用于治疗类风湿性关节炎、骨关节炎和镇痛。较其他新的非甾体抗炎药疗效高，有重要发展前景。

3.3.12. 其　他

3.3.12.1. 氨普立糖盐酸盐　氨普立糖盐酸盐（amiprilose hydrochloride，therafectin）[60414-06-4]（**123**），$C_{14}H_{28}ClNO_6$，分子量 341.83。3-*O*-［3-（二甲基氨基）丙基］-1,2-*O*-（1-甲基亚乙基）-*α*-*D*-呋喃葡萄糖盐酸盐｛3-*O*-［3-（dimethylamino）propyl］-1,2-*O*-（1-methylethylidene）-*α*-*D*-glucofuranose hydrochloride｝。结晶



(88)

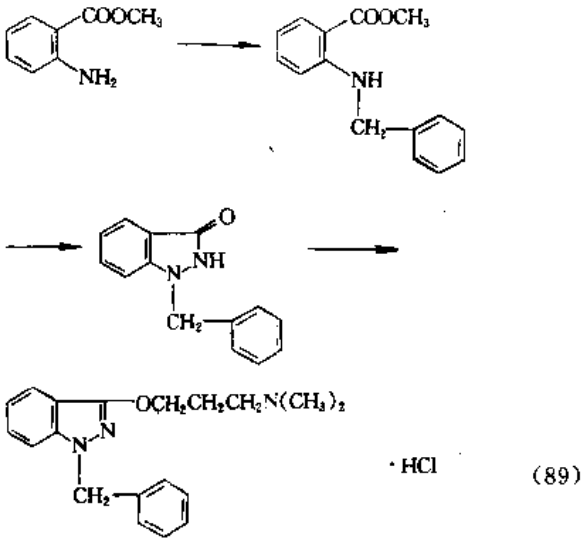
(123)

形固体，熔点181～183℃。以1,2∶5,6-双-*O*-异亚丙基-*D*-呋喃葡萄糖为原料制备[245,246]，反应如式（88）所示。

氨普立糖原作为抗感染药，近年来发现它能抑制磷脂酶 PLA_2，影响磷脂释放花生四烯酸，对前列腺素、白三烯等的生物合成起调节作用，减少炎症介质的生成，具有抗炎作用，已进入Ⅱ期临床，是一个有发展前途的类风湿性关节炎治疗药物。

3.3.12.2. 苄达明盐酸盐 苄达明盐酸盐（benzydamine hydrochloride）[132-69-4]（**124**），$C_{19}H_{24}ClN_3O$，分子量345.9。1-苄基-3-[3-（二甲氨基）丙氧基]-1*H*-吲唑盐酸盐（1-benzyl-3-[3-(dimethylamino)propoxy]-1*H*-indazole hydrochloride）。白色结晶性粉末，无臭，味苦，熔点160℃。以邻氨基苯甲酸甲酯为原料制备[247]，反应如式（89）所示。

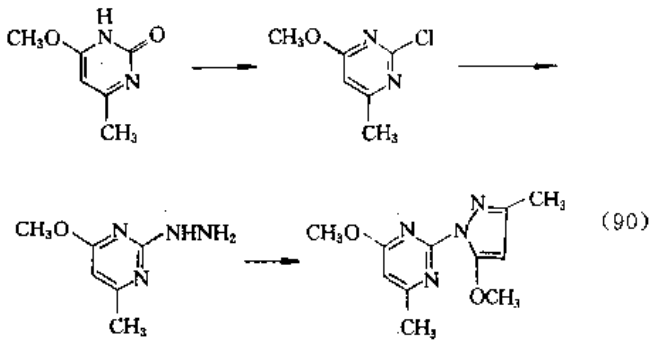
具有镇痛、抗炎和解热镇痛作用，常用于手术及外伤所致的各种炎症以及关节炎、气管炎、咽炎等。



(89)

(124)

3.3.12.3. 依匹唑 依匹唑（epirizole，mepirizole）[18694-40-1]（**125**），$C_{11}H_{14}N_4O_2$，分子量234.3。4-甲氧基-2-（5-甲氧基-3-甲基-1-吡唑基）-6-甲基嘧啶[4-methoxy-2-(5-methoxy-3-methyl-1-pyrazolyl)-6-methylpyrimidine]。白色或淡黄色结晶性粉末，有特异臭，味苦，熔点90～92℃，以4-甲基-6-甲氧基-2-羟基嘧啶为原料制备[248]，反应如式（90）所示。

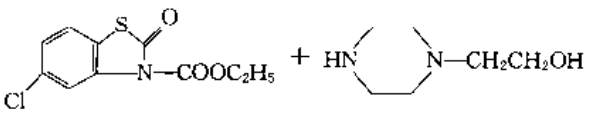


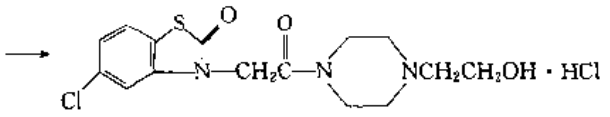
(90)

(125)

具有镇痛、抗炎和解热镇痛作用，常用于镇痛。

3.3.12.4. 塞拉米特盐酸盐 塞拉米特盐酸盐（tiaramide hydrochloride，tiaperamide hydrochloride）[35941-71-0]（**126**），$C_{15}H_{19}Cl_2N_3O_3S$，分子量392.3。4-[(5-氯-2-氧代-3-(2*H*)-苯并噻唑基）乙酰基]-1-哌嗪乙醇盐酸盐{4-[(5-chloro-2-oxo-3(2*H*)-benzothiazolyl)acetyl]-1-piperazine ethanol hydrochloride}。白色结晶性粉末，无臭，味苦，熔点159～161℃。制备[249]方法按式（91）进行。



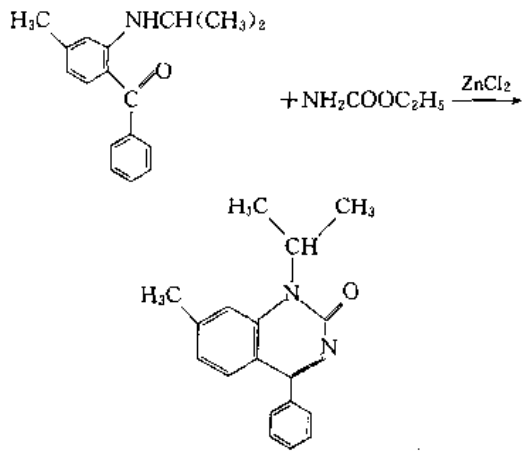


(91)

(126)

用作镇痛、抗炎药。

3.3.12.5.　普罗喹宗　普罗喹宗（proquazone）[22760-18-5]（**127**），$C_{18}H_{18}N_2O$，分子量 278.35。1-异丙基-7-甲基-4-苯基-2（1*H*）-喹唑啉酮［1-isopropyl-7-methyl-4-phenyl-2（1*H*）-quinazolinone］。黄色结晶，熔点 137～138℃。制备[250]方法如式（92）所示。

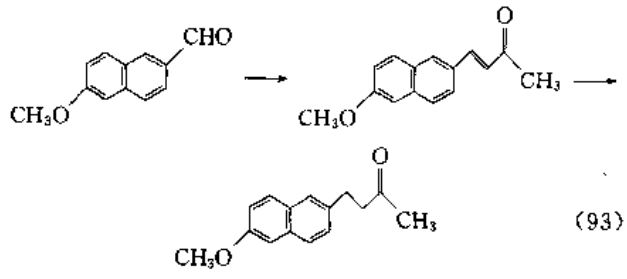


(92)

(127)

具有消炎、镇痛作用，用于治疗风湿症[251]。

3.3.12.6.　萘丁美酮　萘丁美酮（nabumetone）[42924-53-8]（**128**），$C_{15}H_{16}O_2$，分子量 228.29。4-（6-甲氧基-2-萘基）-2-丁酮［4-（6-methoxy-2-naphthalenyl）-2-butanone］。结晶固体，熔点 80～81℃。制备[252]方法如式（93）所示。

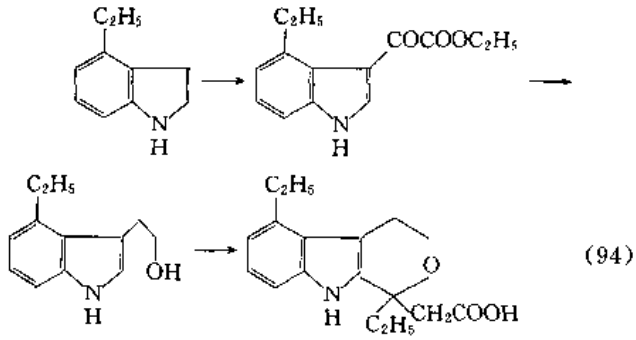


(93)

(128)

萘丁美酮是一个新的非甾体抗炎药[253]，与其他酸性抗炎药不同，它是非酸性的。在体内吸收后生成一种活性代谢物，因此属于前体药物。每日给药 1～2g 萘丁美酮，用于治疗风湿性关节炎、骨关节炎和急性软组织损伤引起的疼痛和炎症，可与乙酰水杨酸、双氯芬酸、布洛芬、吲哚美辛、萘普生等相比。比乙酰水杨酸副作用小。是一个有发展前途的抗炎药物。

3.3.12.7.　依托度酸　依托度酸（etodolac）[41340-25-4]（**129**），$C_{17}H_{21}NO_3$，分子量 287.37。1,8-二乙基-1,3,4,9-四氢吡喃并［3,4*b*］吲哚-1-乙酸（1,8-diethyl-1,3,4,9-tetrahydropyrano［3,4*b*］indole-1-acetic acid）。从己烷/氯仿中析出为结晶形固体，熔点 145～148℃。制备方法[254,255]如式（94）所示。



(94)

(129)

依托度酸为吡喃羧酸衍生物，为一种新结构类型，具有镇痛活性的非甾体抗炎药，它的多数药理作用与抑制前列腺素的合成有关。依托度酸通过抑制环加氧酶催化的花生四烯酸转化前列腺素内过氧化物一步反应，抑制前列腺素的生物合成。依托度酸可用于有效的治疗风湿性、类风湿性关节炎、骨关节炎、关节强硬性脊椎炎和减轻手术后疼痛，也用于减轻痛风及外伤引起的疼痛等[256]。对胃肠道副作用小，为一有效和耐受性好的非甾体抗炎药。

参考文献

[1] Sertürner, F. W., Trommsdorff, S., *J. Pharmazie*, **13**, 234 (1805).

[2] Gulland, J. M. et al., *Men. Proc. Manchester Lit. Philos. Soc.*, **69**, 79 (1925).

[3] Gates, M. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 1380 (1956).

[4] McCawley, E. L. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **63**, 314 (1941).

[5] Lasagna, L. et al., *J. Pharmacol. Exp. Ther.*, **112**, 356 (1954).

[6] Isbell, H., *Fed. Proc.*, *Fed. Am. Soc. Exp. Biol.*, **15**, 442 (1956).

[7] Keats, A. S., Telford, J., in Gould, R. F. (ed.), "Molecular Modification in Drug Design", p. 162, Am. Chem. Soc., Washington, D. C., 1964

[8] Monkovic, I. et al., *Can. J. Chem.*, **53**, 3094 (1975).

[9] GB 1136214 (1968), Bentley, K. W. et al, (Reckitt and Sons Ltd.); *CA*, 70, 78218s (1969).

[10] US 3332950 (1967), Blumberg, H. et al. (Endo Laboratories, Inc.); *CA*, **67**, 100301 (1967).

[11] Blane, G. F., *J. Pharm. Pharmacol.*, **19**, 367 (1967).

[12] 黄矛，中国药理学报，**3**，81 (1982)。
[13] Hughes, J. et al., *Nature*, **258**, 577 (1975).
[14] Portoghese, P. S., *J. Med. Chem.*, **34**, 1757 (1991).
[15] Zimmerman, D. M. et al., *J. Med. Chem.*, **33**, 895 (1990).
[16] Pasternak, G. W., *Life Sci.*, **33** (suppl. 1), 167 (1983).
[17] Leete, E., *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 3948 (1959).
[18] US 2740787 (1956), Mehltretter, C. et al. (U. S. A.); *CA*, **50**, 8973f (1956).
[19] McGuire, T. A. et al., *J. Am. Pharm. Assoc.*, **46**, 247 (1957).
[20] Gates, M. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 1109 (1952).
[21] Ginsburg, D. et al., *J. Chem Soc.*, 938, (1951).
[22] Ginsburg, D. et al., *J. Chem Soc.*, 1524 (1953).
[23] Ginsburg, D. et al., *J. Chem. Soc.*, 2664 (1953).
[24] Ginsburg, D. et al., *J. Chem Soc.*, 3052 (1954).
[25] Rapoport, H. et al., *J. Org. Chem.*, **15**, 1103 (1956).
[26] Weiss, U., *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 5891 (1955).
[27] US 2715626 (1955), Pfister, K., Tishler, M. (Merck & Co.).
[28] Romagnoli, A. et al., *Clin Pharmac. Ther.*, **27**, 478 (1980).
[29] Beaver, W. T. et al., *Clin. Pharmac. Ther.*, **29**, 174 (1981).
[30] Stambaush, J. E., *Clin. Pharmac. Ther.*, **29**, 284 (1981).
[31] Cowan, A. et al., *Br. J. Pharmacol.*, **60**, 537 (1977).
[32] Martin, W. R. et al., *J. Pharmacol. Exp. Ther.*, **197**, 517 (1976).
[33] Bently, K. W. et al., *Proc. Chem. Soc.*, 220 (1963).
[34] 迟传金、刘懋勤，医药工业，(12)，2 (1980)。
[35] Jasinski, P. R. et al., *Clin. Pharmac. Ther.*, **17**, 267 (1975).
[36] Bentley, K. W. et al., *J. Am Chem. Soc.*, **89**, 3281 (1967).
[37] 黄矛、秦伯益，中国药理学报，**3**，9 (1982)。
[38] Morrisson, A. L. et al., *J. Chem. Soc.*, 1469 (1950).
[39] Ziering, A. et al., *J. Org. Chem.*, **22**, 1521 (1957).
[40] Aridon, A. W. D. et al., *J. Chem. Soc.*, 1471 (1950).
[41] Avison, W. D. et al., *J. Chem. Soc.*, 1469 (1950).
[42] Kagi, H. et al., *Helv. Chim. Acta*, **32**, 2489 (1949).
[43] Elpern, B. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 3784 (1959).
[44] Weijlard, J. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 2342 (1956).
[45] Diamond, J. et al., *J. Org. Chem.*, **22**, 399 (1957).
[46] Bauer, R. O. et al., *Pharmacologist*, **7**, 163 (1965).
[47] US 3141823 (1964), Janssen, P. A. J. et al. (Janssen).
[48] 北京大学制药厂，医药工业，(4)，32 (1971)。
[49] Van Bever, W. F. M. et al., *J. Med. Chem.*, **17**, 1047 (1974).
[50] Van Bever, W. F. M. et al., *Arzneim-Forsch.*, **26**, 1548 (1976)
[51] Jin, Wangiao et al., *Scientia Sinica*, **24**, 710 (1981).
[52] 朱友成等，药学学报，**16**，97 (1981)。
[53] 朱友成等，药学学报，**18**，900 (1983)。
[54] 徐珩等，中国科学 (B辑)，**8**，733 (1984)。
[55] 朱友成等，药学学报，**20**，267 (1985)。
[56] 王智贤等，药学学报，**28**，905 (1993)。
[57] 王红武等，中国药物化学杂志，**4**，269 (1994)。
[58] 周德和等，药学学报，**17**，656 (1982)。
[59] Schultz, E. M. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **69**, 188 (1947).
[60] Janssen, P. A. J., *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 3862 (1956).
[61] GB 822055 (1959), (Janssen, P. A. J.); *CA*, **54**, 3461 (1960).
[62] Pohland, R. A. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 3400 (1955).
[63] Pohland, R. A. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 4458 (1953).
[64] Miller, R. R., *Am. J. Hosp. Pharm.*, **34**, 413 (1977).
[65] Schider, O. et al., *Helv. Chim. Acta*, **32**, 821 (1949).
[66] Monkovic, I. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 7910 (1973).
[67] Monkovic, I. et al., *Can. J. Chem.*, **53**, 2515 (1975).
[68] Heel, R. C. et al., *Drugs*, **16**, 473 (1978).
[69] Lewis, J. R., *J. Am. Med. Ass.*, **243**, 1465 (1980).
[70] Mey, E. L. et al., *J. Org. Chem.*, **24**, 1432 (1959).
[71] Archer, S. et al., *J. Med. Chem.*, **7**, 123 (1964).
[72] Bragden, R. N. et al., *Drugs*, **5**, 6 (1973).

[73] May, E. L. et al., *J. Org. Chem.*, **24**, 295 (1959).
[74] NL-A 6606390 (1966), (Rexall Drug and Chemical Co.); *CA*, **66**, 55535w (1967).
[75] Heel, R. C. et al., *Drugs*, **19**, 249 (1980).
[76] GB 997399 (1965), (Chemie Gruenenthal GmbH); *CA*, **63**, 9871f (1965).
[77] 杜敬长，国外医学·药学分册，**19**，21 (1992)。
[78] Freed, M. E. et al., *J. Med. Chem.*, **16**, 595 (1973).
[79] Hoskin, P. J. et al., *Drugs*, **41**, 326 (1991).
[80] Weijland, J. et al., *J. Am Chem. Soc.*, **69**, 869 (1942).
[81] Schider, O. et al., *Helv. Chim. Acta*, **34**, 2211 (1951).
[82] Reidt, W. U. et al., *Am. Rev. Resp. Dis.*, **83**, 481 (1961).
[83] GB 955493 (1964), Lowenstein, M. J.; *CA*, **61**, 4410c (1964).
[84] US 3254088 (1966), Lowenstein, M. J..
[85] 刘懋勤、迟传金，医药工业，(3)，1 (1980)。
[86] 刘懋勤等，药学学报，**17**，546 (1982)。
[87] Martin, W. R., *Ann. Intern. Med.*, **85**, 785 (1976).
[88] US 3332950 (1967), Blumberg, H. et al. (Endo); *CA*, **67**, 100301 (1967).
[89] 迟传金等，上海第一医学院学报，**11**，474 (1984)。
[90] Martin, W. R. et al., *Archs. Gen. Psychiat.*, **28**, 784 (1973).
[91] Gold, M. S. et al., *Med. Res. Rev.*, **2**, 211 (1982).
[92] Payan, D. G., in Katzung, B. G. (ed.), "Basic and Clinical Pharmacology", 5th ed., p. 493, Appleton & Lange, Norwalk, Conn, 1992.
[93] Graham, D. Y. et al., *Lancet*, **2**, 1277 (1988).
[94] Clissold, S. P. et al., *Drugs*, **32**, 15 (1986).
[95] Cavallito, C. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **65**, 2140 (1943).
[96] 代本卓正，米田史朗，新薬と臨床，**27** (15)，737 (1978).
[97] 伊藤文雄，新薬と臨床，**27** (5)，789 (1978).
[98] 百瀬隆，新薬と臨床，**27** (5)，799 (1978).
[99] 新井真澄，薬局，**28** (1)，49 (1977).
[100] FR 1522570 (1968), Ruyle, W. et al. (Merck & Co.); *CA*, **71**, 30241u (1969).
[101] Brogden, R. N. et al., *Drugs*, **19**, 84 (1980).
[102] 屠曾宏，国外医学·药学分册，**15**，357 (1988)。
[103] Flaks, A. et al., *Carcinogenesis*, **4**, 363 (1983).
[104] 山东新华药厂，医药工业，(3)，14 (1973)。
[105] US 2887513 (1959), Eaker, C. M. et al., (Monsanto Chemical Co.); *CA*, 54, 2252i (1960).
[106] 黄文魁，化学学报，**19**，156 (1953)。
[107] US 2998450(1961), Wilbert, G. et al. (Warner-Lambert Pharmaceutical Co.).
[108] DE-OS 2026039 (1970), Lawson, D. W. et al. (Constructors John Brown Ltd.).
[109] Freifelder, M., *J. Org. Chem.*, **27**, 1092 (1962).
[110] Greenblatt, D. J., *Ann Intern. Med.*, **87**, 202 (1977).
[111] US 2562830 (1951), Stenzl, H. (Geigy).
[112] 徐开堃等，化学世界，**12**，400 (1957)。
[113] Pfister, R. et al., *Helv. Chim. Acta*, **40**, 395 (1957).
[114] US 3703528 (1972), Casadio, S. et al., (Instituto de Angeli Spa).
[115] Casadio, S. et al., *Arzneim-Forsch.*, **22**, 171 (1972).
[116] Bianchi, C., *Arzneim-Forsch.*, **22**, 249 (1972).
[117] Harris, P. G., *J. Int. Med. Res.*, **8**, 276 (1980).
[118] US 3349088 (1966), 3482024 (1969), Molnar, I. et al. (Siegfried).
[119] Breuing, K. H. et al., *Arzneim-Forsch.*, **29**, 971 (1979).
[120] Gikalov, I. et al., *Arzneim-Forsch.*, **32**, 423 (1982).
[121] Jones, C. J., *Curr. Med. Res. Opin.*, **4**, 3 (1976).
[122] DE 1936747 (1970), Esteve, A. (Lab. Esteve).
[123] Yasuda, T. et al., *J. Pharm. Sci.*, **71**, 565 (1982).
[124] US 2910481 (1959), Denss, R. et al. (Geigy); *CA*, **54**, 3456a (1960).
[125] Pfister, R. et al., *Helv. Chim. Acta*, **44**, 232 (1961).
[126] Margulies, E. H. et al., *Drugs*, **20**, 179 (1980).
[127] Winder, C. V. et al., *J. Pharmacol. Exp. Ther.*, **138**, 405 (1962).
[128] Mavrikakis, M. E. et al., *Curr. Med. Res. Opin.*, **4**, 535 (1977).
[129] Wilkinson, J. H. et al., *J. Chem. Soc.*, 32 (1948).
[130] Juby, P. F. et al., *J. Med. Chem.*, **11**, 1009 (1968).
[131] Robinson, C., *Drugs of Today*, **17**, 250 (1981).
[132] US 3558690 (1971), Sallmann, A. P. (Geigy).
[133] Brogden, R. N. et al., *Drugs*, **20**, 24 (1980).
[134] Hofmann, C. et al., *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 2316 (1966).
[135] US 3415834 (1968), Hoffmann, C. et al. (Lab. U. P. S. A.).
[136] Kennedy, A. C. et al., *Curr. Med. Res. Opin.*, **2**, 32 (1974).

[137] Frankhof, W. et al., *Therapiewoche*, **23**, 1424 (1973).
[138] NL-A 6603357 (1967), Scherico. Ltd; *CA*, **68**, 59439g (1968).
[139] Watnick, A. S. et al., *Arch. Int. Pharmacodyn.*, **190**, 78 (1971).
[140] Finch, J. S. et al., *J. Chin. Pharmac.*, **11**, 371 (1971).
[141] Shen, T. Y., Winter, C. A., in Harper, N., Simmonds, A. (ed.), "Advances in Drug Research", vol. 12, p. 89, Acadamic, New York, 1979.
[142] US 3161654 (1964), Shen, T. Y. (Merck & Co.).
[143] DE 3039426 (1971), Shen, T. Y. (merck & Co.); *CA*, **74**, 141379x (1971).
[144] Brogden, R. N. et al., *Drugs*, **16**, 97 (1978).
[145] Carson, J. R. et al., *J. Med. Chem.*, **14**, 646 (1971).
[146] Artico, M. et al., *J. Heterocycl. Chem.*, **19**, 1493 (1982).
[147] Brogden, R. N. et al., *Drugs*, **15**, 429 (1978).
[148] US 3424748 (1969), Farge, D. et al., (Rhone-Poulenc).
[149] Julou, L. et al., *Arzneim-Forsch.*, **19**, 1198 (1969).
[150] ZA 6805495 (1969), Bouhoi, N. P. (Madan); *CA*, **71**, 101554e (1971).
[151] Brogden, R. N. et al., *Drugs*, **14**, 241 (1977).
[152] Atkinson, D. C. et al., *J. Pharm. Pharmacol.*, **26**, 357 (1974).
[153] Goldberg, A. A. J. et al., *Clin. Rheum. Dis.*, **6**, 647 (1980).
[154] US 3558690 (1971), Sallmann, A., *Pfister*, R. (Geigy, J. R., A. G).
[155] Brogden, R. N. et al., *Drugs*, **20**, 24 (1980).
[156] US 3476766 (1969), Brown, K. (Wyeth).
[157] Brown, K. et al., *J. Med. Chem.*, **17**, 1177 (1974).
[158] Brown, K. et al., *Nature*, **219**, 164 (1968).
[159] Teixeira, M. A. et al., *Curr. Med. Res. Opin.*, **6** (suppl. 2), 97 (1979).
[160] Nespoli, L. et al., *J. Int. Med. Res.*, **10**, 183 (1982).
[161] DE 2261965 (1973), Lambelin, G. et al., (Continental Pharma); *CA*, **79**, 78604a (1973).
[162] Gillet, C. et al., *Eur. J. Med. Chem. Chim. Ther.*, **11**, 173 (1976).
[163] Roba, J. et al., *J. Belg. Rheum. Med. Phys.*, **30** (special issue), 3 (1975); *CA*, **87**, 96098h (1977).
[164] Carson, J. R. et al., *J. Med. Chem.*, **16**, 172 (1973).
[165] Nakamura, H. et al. *Fol. Pharmacol. Japan*, **79**, 509 (1982); *CA*, **97**, 49415f (1982).
[166] Beaver, W. T., Lasagna, L. (eds), *J. Clin. Pharmacol*, **20**, No. 4, part 2, pp. 231~308 (1980).
[167] FR 1545270 (1968), (Boots Pure Drug Co., Ltd.); *CA*, **72**, 21492p (1970).
[168] FR 1549728 (1968), (Boots Pure Drug Co. Ltd.); *CA*, **72**, 12388g (1970).
[169] Stiller, E. J. et al., *J. Med Chem.*, **15**, 1029 (1972).
[170] Adams, S. S. et al., *Curr. Med. Res. Opin.*, **3**, 552 (1975).
[171] Adams, S. S. et al., *J. Pharm. Pharmacol.*, **28**, 256 (1976).
[172] Kaiser, D. G. et al., *J. Pharm. Sci.*, **65**, 269 (1976).
[173] Davies, E. F. et al., *Drugs*, **2**, 416 (1971).
[174] Kantor, T. G., *Ann. Intern. Med.*, **91**, 877 (1979).
[175] US 3641127 (1972), Farge, D. et al. (Rhone-Poulenc).
[176] Brogden, R. N. et al., *Drugs*, **8**, 168 (1974).
[177] US 3755427 (1973), Adams, S. S. et al. (Boots Co., Ltd.).
[178] Brogden, R. N. et al., *Drugs*, **18**, 417 (1979).
[179] US 3600437 (1971), Winston, M. S. (Tolilly).
[180] Brogden, R. N., *Drugs*, **13**, 241 (1977).
[181] Nannini, G., et al., *Arzneim Forsch*, **23**, 1090 (1973).
[182] Kametani, T. et al., *J. Heterocycl. Chem.*, **15**, 369 (1978).
[183] Ventafridda, V. et al., *Clin. Pharmacol. Ther.*, **17**, 284 (1975).
[184] Bruni, G. et al., *Clin. Rheum. Dis.*, **6**, 499 (1980).
[185] DE 2012237 (1970), Camey, R. W. et al. (Ciba).
[186] Saykaly, R. J. et al., *J. Clin. Pharmac.*, **19**, 56 (1979).
[187] Elsner, C. W. et al., *Clin. Pharmac. Ther.*, **27**, 25 (1980).
[188] Van Daele, P. G. H. et al., *Arzneim-Forsch.*, **25**, 1495 (1975).
[189] Niemegeers, C. J. E. et al., *Arzneim-Forsch.*, **25**, 1505 (1975).
[190] Awouters, F. et al., *Arzneim-Forsch.*, **25**, 1509 (1975).
[191] Niemegeers, C. J. E. et al., *Arzneim-Forsch.*, **25**, 1512 (1975).
[192] Niemegeers, C. J. E. et al., *Arzneim-Forsch.*, **25**, 1516 (1975).
[193] Awouters, F. et al., *Arzneim-Forsch.*, **25**, 1526 (1975).

[194] Alton, K. B. et al., *J. Pharm. Sci.*, **67**, 985 (1978).
[195] Rosenthale, M. E., *Eur. J. Rheum. Inflamm.*, **4**, 469 (1981).
[196] 沙静姝，国外医药·合成药，生化药，制剂分册，**10**, 138 (1989)。
[197] Dunwell, D. W. et al., *J. Med. Chem.*, **18**, 53 (1975).
[198] Ridolfo, A. S. et al., *Clin. Pheum. Dis.*, **5**, 393 (1979).
[199] Reynolds, J. E. F., "Martindale The Extra Pharmacopoeia", 28th ed., p. 247, The Pharmaceutical Press, London, 1982.
[200] US 3896145 (1975), Berger, L et al., (Hoffmann-La Roche).
[201] Janiak, P. St., *Drugs of Today*, **18**, 172 (1982).
[202] Kirchheiner, B. et al., *Curr. therap. Res.*, **28**, 875 (1980).
[203] Jansen, E. M. et al., *Curr. Therap. Res.*, **28**, 882 (1980).
[204] Harrison, I. T. et al., *J. Med. Chem.*, **13**, 203 (1970).
[205] Brogden, R. N. et al., *Drugs*, **18**, 241 (1979).
[206] Runkel, R. et al., *J. Pharm. Sci.*, **61**, 703 (1972).
[207] Hey, D. H. et al., *J. Chem. Soc.*, 1030 (1940).
[208] Brodgen, R. N. et al., *Drugs*, **21**, 1 (1981).
[209] Tolman, E. L. et al., *Prostagladins*, **9**, 349 (1975).
[210] Carretero, J. M. et al., *Eur. J. Med. Chem. -Chim. Ther.*, **13**, 77 (1978).
[211] Aparicio, L., *Arch. Int. Pharmacodyn.*, **227**, 130 (1977).
[212] GB 1168542 (1969); *CA*, **72**, 43197y (1970).
[213] Croce, P., *Clin. Ther.*, **50**, 241 (1969).
[214] US 3455999 (1969), Pfister, R. et al. (Geigy Chemical Corporation).
[215] Widhammer, M. et al., *Arzneim-Forsch.*, **23**, 1813 (1973).
[216] Riedel, R. et al., *Arzneim-Forsch.*, **23**, 1215 (1973).
[217] Lombardino, J. G. et al., *J. Med. Chem.*, **15**, 848 (1972).
[218] Lombardino, J. G. et al., *Adv. Heterocyc. Chem.*, **28**, 73 (1981).
[219] US 4376204 (1983), Weeks, P. D. (Pfizer Inc.); *CA*, **98**, 198258e (1983).
[220] Brogden, R. N. et al., *Drugs*, **22**, 165 (1981).
[221] Brogden, R. N. et al., *Drugs*, **28**, 292 (1984).
[222] DE-OS 3521722 (1985), Lombardino, J. G. (Pfizner Inc.); *CA*, **104**, 186434p (1986).
[223] FR 2528433 (1983), Soler, J. E. (Provesan SA); *CA*, **100**, 191893j (1984).
[224] Lombardino, J. G. et al., *J. Med. Chem.*, **16**, 493 (1973).
[225] Lombardino, J. G. et al., *J. Heterocycl. Chem.*, **13**, 333 (1976).
[226] DE 2537070 (1976), Hromatka, O. et al. (Hoffmann-La Roche); *CA*, **85**, 63077 (1976).
[227] Gonzalez, J. P. et al., *Drugs*, 34, 289 (1987).
[228] Valdes, E. F. et al., *Curr. Therap. Res.*, **31**, 402 (1982).
[229] Kircheiner, B. et al., *Curr. Therap. Res.*, **32**, 627 (1982).
[230] DE 2208351 (1972), Zinnes, H. et al. (Warner-Lambert); *CA*, **77**, 164722c (1972).
[231] Dipasquale, G., *Drugs of Today*, **19**, 119 (1983).
[232] US 4232038 (1980), Kluge, A. F. et al. (Syntex (U. S. A.) Inc); *CA*, **94**, 103156 (1981).
[233] Rooks, W. H. et al., *Agents Actions*, **12**, 684 (1982).
[234] Rooks, W. H. et al., *Drugs Exp. Clin. Res.*, **11**, 479 (1985).
[235] US 3565943 (1971), Juby, P. F. et al. (Bristal-Myers Co.).
[236] Allen, G. R. et al., *J. Med. Chem.*, **15**, 934 (1972).
[237] Juby, P. F. et al., *J. Med. Chem.*, **15**, 1279 (1972).
[238] Tamura, S. et al., *J. Pharm. Pharmacol.*, **33**, 29 (1981).
[239] Kuzuna, S. et al., *Jpn. J. Pharmacal.*, **24**, 695 (1974); *CA*, **82**, 80297h (1975).
[240] DE-OS 1812404 (1969), Nakanishi, M. et al. (Yoshitomi Pharmacutical Industries, Ltd.); *CA*, **71**, 124402t (1969).
[241] Michio, N. et al., *J. Pharm. Soc. Japan*, **90**, 272～334 (1970); *CA*, **73**, 54504t～54510s (1970).
[242] US 4556672 (1985), (Pfizer); *CA*, **105**, 24187 (1986).
[243] Fogh, k. et al., *Arch. Dermatol. Res.*, **280**, 430 (1988).
[244] McDonald, B. et al., *Arthritis Rheum.*, **31** (suppl.), 52 (1988).
[245] DE-OS 2409654 (1974), Gordon, P. (Strategic Mrdical Research Corp.); *CA*, **81**, 169765m (1974).
[246] US 3939146 (1976), Gordon, P. (Strategic Med Res.).
[247] FR 1382855 (1964), (Aziende Chimiche Angelini Francesco); *CA*, **62**, 13154f (1965).
[248] JP-Kokai 7372176 (1973), Morita, Y. et al. (Daiichi Seiyaku Co., Ltd.); *CA*, **79**, 137187s (1973).
[249] US 3661921 (1972), Umio, S. (Fujisawa Pharmaceutical Co., Ltd. Japan); *CA*, **77**, 114407h (1972).
[250] US 3925548 (1975), Ott, H. (Sandoz Inc).
[251] Clissold, S. P. et al., *Drugs*, **33**, 478 (1987).
[252] Goudie, A. C. et al., *J. Med. Chem.*, **21**, 1260 (1978).

[253] Fridel, H. A. et al., *Drugs*, **35**, 504(1988).
[254] DE 2226340(1973), Demerson, C. A. et al. (American Home Products Corp.); *CA*, **78**, 159581x(1973).
[255] Demerson, C. A. et al., *J. Med. Chem.*, **19**, 391(1976).
[256] Balfour, J. A. et al., *Drugs*, **42**, 274~299(1991).

基本参考文献

1. Gennao, A. R. et al., "Remington's Pharmaceutical Sciences", 18th ed., Philadelphia College of Pharmacy and Science, 1990.
2. Reynolds, J. F. F., "Martindal the Extra Pharmacopeia", 28th ed., The Pharmaceutical Press, London, 1982.
3. Katzung, B. G., "Basic and Clinical Pharmacolog", 5th ed., Appleton & Lange, Norwalk, Conn, 1992.
4. Budavari, S., "The Merck Index", 11th ed., Merck & Co., 1989.
5. 上海医药工业研究院主编,《药品集·第九分册·神经系统药物》,上海科学技术出版社,上海,1985年。

zhengfa

蒸 发 Evaporation

胡修慈 河北工业大学

1. **蒸发过程** …… 596
1.1. 单效蒸发 …… 597
1.1.1. 连续蒸发 …… 597
1.1.2. 分批蒸发 …… 598
1.2. 多效蒸发 …… 599
1.2.1. 并流（顺流）加料流程 …… 599
1.2.2. 逆流加料流程 …… 599
1.2.3. 其他流程 …… 600
1.2.4. 多效蒸发的计算 …… 600
1.3. 热泵蒸发 …… 601
1.3.1. 蒸汽喷射热泵 …… 602
1.3.2. 机械压缩式热泵 …… 602
1.4. 减压闪蒸 …… 603
1.5. 蒸发系统的热能利用 …… 604
1.5.1. 料液的分级预热 …… 604
1.5.2. 浓缩液热量的利用 …… 604
1.5.3. 冷凝液热量的利用 …… 604
1.5.4. 额外蒸汽的利用 …… 604
1.6. 蒸发系统的优化 …… 604
2. **蒸发器的类型与优缺点** …… 605
2.1. 夹套釜式蒸发器 …… 605
2.2. 立式短管蒸发器 …… 605
2.2.1. 中央循环管蒸发器 …… 605
2.2.2. 悬筐蒸发器 …… 605
2.2.3. 带搅拌的中央循环管蒸发器 …… 606
2.2.4. 优缺点 …… 606
2.3. 立式长管蒸发器 …… 606
2.3.1. 长管自然循环蒸发器 …… 606
2.3.2. 升膜蒸发器 …… 607
2.3.3. 降膜蒸发器 …… 607
2.3.4. 优缺点 …… 608
2.4. 强制循环蒸发器 …… 608
2.5. 板式蒸发器 …… 609
2.5.1. 板式降膜蒸发器 …… 609
2.5.2. 螺旋板蒸发器 …… 610
2.6. 刮膜蒸发器 …… 610
2.7. 直接加热蒸发器 …… 611
2.8. 蒸发器的选型 …… 611
2.8.1. 选型考虑因素 …… 611
2.8.2. 设备选型 …… 611
3. **蒸发器的组成** …… 612
3.1. 加热室 …… 612
3.2. 汽液分离室 …… 613
4. **辅助装置** …… 614
4.1. 直接式冷凝器 …… 614
4.1.1. 多孔板冷凝器 …… 614
4.1.2. 安装高度——大气腿高度 …… 615
4.2. 真空泵 …… 615
4.2.1. 排气量的确定 …… 616
4.2.2. 排气体积 …… 616
5. **应用** …… 616
5.1. 真空制盐 …… 616
5.2. 蔗汁制糖 …… 617
5.3. 牛奶浓缩 …… 617
5.4. 电解液浓缩 …… 617
5.5. 氧化铝生产中循环母液的浓缩 …… 618
5.6. 合成纤维纺丝浴的循环回收 …… 620
5.7. 造纸黑液的浓缩 …… 621
参考文献 …… 621
基本参考文献 …… 621

广义上蒸发是泛指液态物料中的液相转变为气相的过程。例如田地、水库中水分的汽化，水在锅炉中的汽化，热水在凉水塔中的部分汽化而降温等等，都是蒸发过程。但在化学工程中，蒸发却是指从溶液或悬浮液中用沸腾

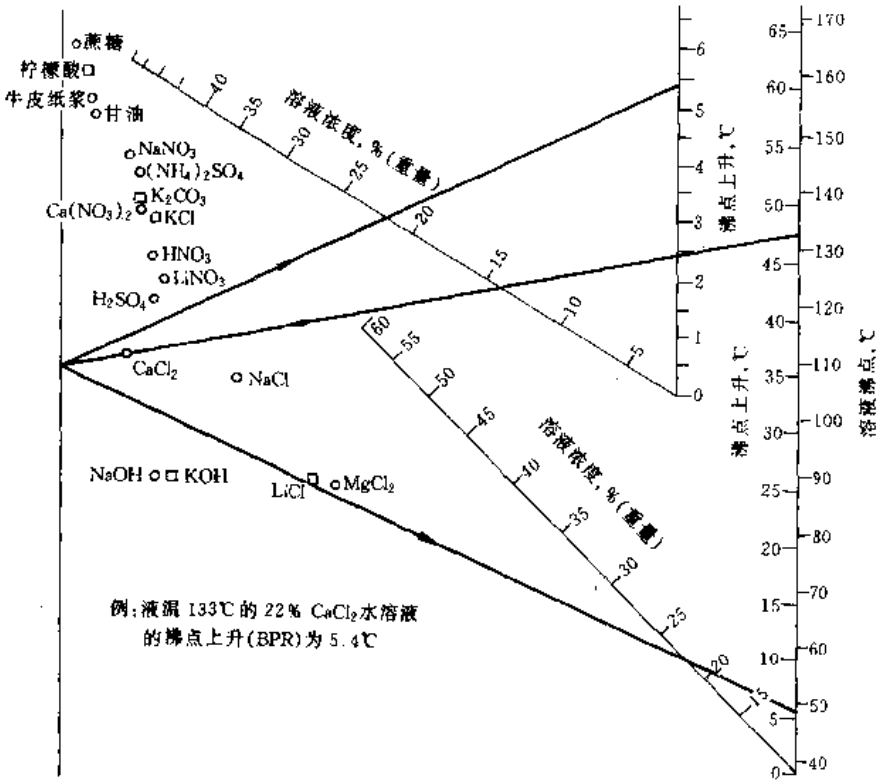


图 1 各种水溶液的沸点升高值

汽化的办法移除挥发性溶剂，从而使溶液增浓的过程。本条目所讨论的蒸发，是针对狭义的化学工程通称的蒸发，而在沸点以下由液相转化为蒸气的过程则称为汽化。

溶液包括溶剂与被溶解的固体物质（溶质）。溶剂通常是挥发性的，而大多数溶质是非挥发性的。因此可以用沸腾汽化溶剂的办法使溶液浓缩，这就是蒸发过程。工业中的溶液大多以水为溶剂。汽化所得的水蒸气，除了用作加热介质回收其热量外，一般不回收使用，但也有些非水溶剂的蒸气是要回收循环使用的。

蒸发也可用于从饱和溶液中提取溶质，这时要注意结晶析出时，加热面的结垢问题。

蒸发区别于蒸馏是在于蒸馏产生的蒸汽不是单组分的，要进一步利用其蒸汽分压的差别进行分离。而蒸发产生的蒸汽基本上是一种物质（大多数情况下是水），不用继续分离。

蒸发区别于干燥是在于蒸发后的剩余物质是液相的，整个传热过程是对液体（有时是对固液悬浮液）进行加热。而干燥最终产物是固体。

蒸发与结晶两种过程很难截然区分，饱和溶液的蒸发必然伴有结晶过程。但结晶过程的目的往往是为了获得纯净、颗粒均匀的固体。而蒸发过程的目的则侧重于溶液的浓缩。

由于蒸发溶液中含有不挥发的溶质，与纯溶剂相比，在相同温度下溶液的蒸气压较低，因此在相同压力下，溶液的沸点比纯溶剂要高。人们把溶液沸点 t_1 高出纯溶剂（在相同压力下）沸点 t 的差值 Δ'，叫做沸点升高（boiling point rise 或 BPR）。

$$t_1 = t + \Delta' \tag{1}$$

其值随溶质的种类、溶质的浓度和溶液在该压力下的沸腾温度而定。许多常见水溶液的沸点升高值 Δ'，可由图 1[1] 查得。

这样，在知道溶液的二次蒸汽压后，先可由饱和水蒸气表确定水的沸点 t_{H_2O}，据此估计溶液的沸点 t_{sol}。从图右边的溶液沸点线上，通过相应的溶质点引一直线交于图左侧的参考线得一点，过此点，经溶液浓度［%（重量）］线引一直线交于沸点上升线可读得沸点上升值 Δ'，用（1）式即可求得在该条件下的溶液沸腾温度 t_1。

1. 蒸发过程

蒸发可以在常压、加压或减压下进行。

敞口锅熬盐是最简单的常压蒸发，蒸发过程是在大气压下进行的，蒸发产生的二次蒸汽自由释放到大气中。

当需要利用较高压力的二次蒸汽时，可以采用加压蒸发。此时的蒸发在高于常压之下的密闭容器中进行，所产生的高于常压的二次蒸汽由容器引出后加以利用。由于此时的溶液沸腾温度较高，在加热蒸汽温度相同时，传热温差必然较低。

图 2 为简单的真空蒸发装置。蒸发过程是在低于大气压下进行的，由真空泵与冷凝器来维持整个系统的负

压，二次蒸汽在蒸发器上部的蒸发室与液滴分离后，引到冷凝器，与冷却水直接接触而被冷凝，冷凝液由冷凝器底部，依靠液柱静压力（俗称大气腿）自动排出。二次蒸汽中的不凝性气体，经分离器和缓冲罐，由真空泵排入大气。所以蒸发器实际上是具有汽液分离器的换热器，大多数情况下是用饱和水蒸气为加热介质。

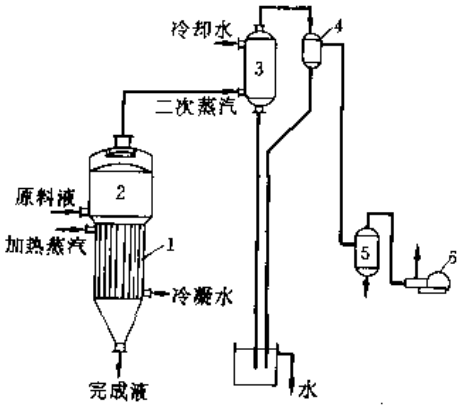


图 2　单效真空蒸发流程

1—加热室；2—蒸发室；3—混合冷凝器；4—分离器；5—缓冲罐；6—真空泵

真空蒸发的优点如下。

(1) 在减压下溶液的沸点下降，当加热蒸汽压力相同时，蒸发的传热推动力增大，因而可以减少所需的传热面积。

(2) 适于处理在较高温度下容易分解、聚合或变质的物料。

(3) 可以采用低压蒸汽或乏汽做加热介质。

(4) 蒸发器在较低温度下操作，对材料的腐蚀和对外界的热损失都较小。

真空蒸发的缺点如下。

(1) 因溶液在较低温度下沸腾，粘度增大，溶液侧的换热系数下降。

(2) 要有造成减压的装置（由冷凝器、分离器、缓冲罐与真空泵所组成），并消耗一定冷却水与能量。

蒸发器的操作可以分批间歇进行，但大多数蒸发过程是稳定和连续的。

图 2 的蒸发流程，所产生的二次蒸汽直接冷凝（或排空），热量只在单个蒸发器内利用一次，称为单效蒸发。为了提高蒸汽的经济性，降低蒸发的单位蒸汽消耗，把在较高压力下沸腾产生的二次蒸汽送入另一台在较低压力下操作的蒸发器中，用作该蒸发器的加热蒸汽。如此类推，可以把多个操作压力大小不同、并循压力大小排列的蒸发器串联起来，称为多效蒸发器组。

热泵蒸发是把产生的二次蒸汽压缩，提高压力后，送回加热室再次用作加热介质，提供溶剂蒸发汽化所需的热量。

减压闪蒸是把热溶液送入低压空间，使其在绝热条件下急骤汽化，适宜于回收热溶液的热量，或处理容易在加热面结垢的料液。

1.1.　单效蒸发

图 3 是一台中央循环管蒸发器，其下半部是竖管加热器，加热蒸汽在管外冷凝，使管内液体沸腾，汽泡在管内形成后，与液体一起从管上端排出。管束中央有一个大口径的下降循环管，与加热管的上升液流组成循环通道。所产生的蒸汽在蒸发器上部蒸发室与液体分离后，从顶部引出。

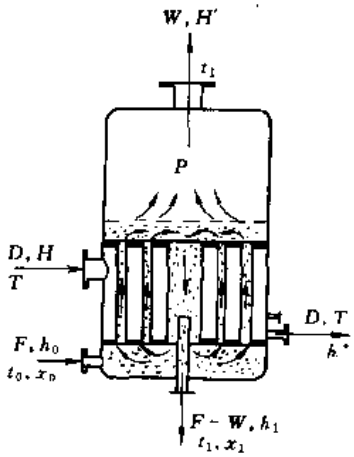


图 3　单效连续蒸发器

1.1.1.　连续蒸发

蒸发过程中，各项操作参数维持不变，以连续操作的单效蒸发为例，流量为 F (kg/h)；浓度为 x_0 的稀料液（见图 3），稳定地进入蒸发器。与此同时，以 $F-W$ (kg/h) 的流量，稳定地排出浓度为 x_1 的浓缩料液，同时还排出 W (kg/h) 的二次蒸汽。在加热室的壳程，有 D (kg/h) 的加热蒸汽冷凝，并有等量的冷凝液连续排出，蒸发室内的压力为 P (MPa)。整个蒸发过程中，蒸发器内的溶液浓度应与排出的浓缩液浓度一致，始终保持为 x_1。

方程 (2) 给出料液流量与浓度之间的关系。

$$W=F\ (1-x_0/x_1) \tag{2}$$

所需的加热蒸汽流量 D (kg/h)，由热平衡给出

$$D=\frac{W(H'-h_1)+F(h_1-h_0)+Q_l}{H-h^*} \tag{3}$$

式中　H，H'——分别为加热蒸汽、二次蒸汽的焓，kJ/kg；

h_0，h_1，h^*——分别为料液、浓缩液、蒸汽冷凝液的焓，kJ/kg。

蒸发器的传热面积 A (m^2) 可按传热方程确定。

$$A=\frac{Q}{K\Delta t} \tag{4}$$

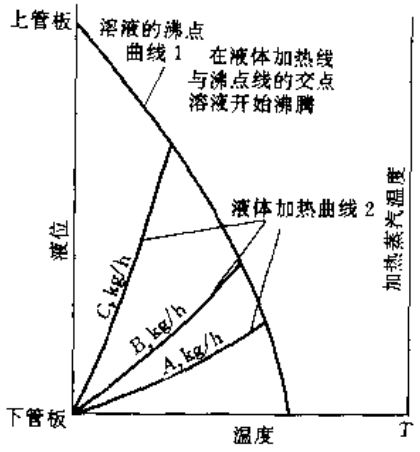
式中 Q——传递热量，J/s；

$$Q=D\ (H-h^*) \tag{5}$$

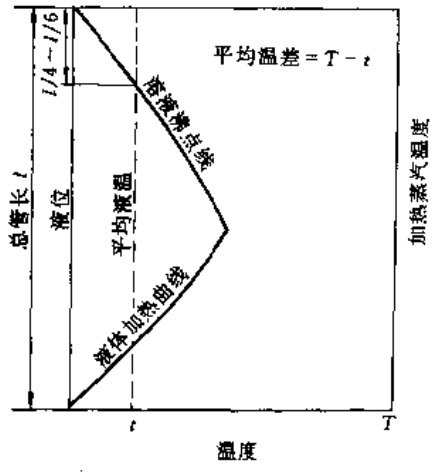
K——传热系数，W/（m²·K）（受内外壁的对流换热系数及管壁热阻、积垢热阻各项的影响）；

Δt——有效传热温差，为加热蒸汽温度 T 与溶液实际温度之差。

已经指出，在蒸发室的汽液分界面上，溶液的沸腾温度为 t_1，低于液面料液的沸点，但由于还承受了上面液柱的静压，比界面上的沸点还要高一些。由液柱静压引起的沸点升高值 Δ''，既随液柱的增高而加大，亦随二次蒸汽压力的降低而加大。在真空蒸发条件下有时可高达 20～30℃。



a. 无相变加热区与沸腾区



b. 有效平均传热温差

图 4 蒸发器中溶液温度与液位的关系

图 4 可用来描述加热室中的传热过程。图 4a 中的曲线 1 是描述不同深度下溶液的沸点线，循环料液返回加热室底部的温度等于二次蒸汽压力下液面的饱和温度，它低于由液柱静压引起的沸腾温度。因此在加热室下部形成了一个无相变加热区，该区的长度取决于热导率、静压头和溶液的循环速度（图中的 A、B、C 线各表示从小到大不同的循环速度）。一只液体被加热到它的沸点，就进入沸腾区。沸腾后形成的汽液两相混合物改变了液柱静压力，又对沸点线 1 的斜率产生影响。一般说来，沸腾传热比无相变传热的传递速率高很多，在处理很少结垢的料液时，从增强传热的角度，要尽量使管子的大部分处在沸腾区操作。

静液柱引起的沸点上升 Δ''，使溶液的沸点线 1 沿管长而变化。在无相变加热区，液体的温度沿管长上升，直到与线 1 相交的沸腾温度。所以溶液在管内上升时的实际温度有一最高值（见图 4b）。只有知道这一温度分布曲线，才能精确计算平均有效传热温差。作为粗略估计，当总液位高度为 l 时，可按液面下 $\frac{l}{5}$ 处的溶液沸腾温度，作为溶液的平均温度 t_1 来计算。这比一般[1-3]的推荐值“液下 $l/2$ 处”更接近实际。这样，求取溶液平均温度的饱和压力 p'，将由下式给出。

$$p'=p+\Delta p\doteq p+\frac{1}{5}l\rho g \tag{6}$$

用 p' 下的水的饱和温度 t_m，与该效料液浓度 x，按图 2 查得沸点升高值 Δ' 之后，再按（1）式求得的温度 t_1，才是溶液的平均温度。

$$t_1=t_m+\Delta'=t+\Delta''+\Delta' \tag{7}$$

1.1.2. 分批蒸发[4]

连续操作的各项参数如温度、压力、流量、浓度等是稳定不变的，易于自动控制。所以大多数工业规模的蒸发装置都是连续操作的。但正如在 1.1.1. 节所介绍的，整个蒸发过程是在料液最终排出浓度 x_1 下进行的。众所周知，高浓度溶液的粘度比低浓度的大，因而其溶液侧的对流传热系数较小。而高浓度下溶液具有较高的沸点升高值又导致较小的有效传热温差。所以连续操作实际上是在传热系数小、有效传热温差也小的较差的条件下进行传热。

如果是分批间歇操作，蒸发器内一次性充满料液，则蒸发是在初始浓度 x_0 到终了浓度 x_1 的连续变化过程中进行的，其传热条件也由较好到较差逐渐变化。这当然比稳定操作的从始至终全部过程都在较差条件下进行要好一些。

分批操作的实施方法可分两种。

（1）一次性加入全部料液，蒸发到所需浓度后全部排空，此后再周而复始地进行下一批加料，这需要蒸发器有很大的存液量，而在浓缩终了时却要保证加热面仍浸没在溶液中，以免暴露的加热面蒸干结垢。

(2) 在器内料液因蒸发而减少后，连续或分批补充新鲜料液，直到蒸发器内全部料液达到所需浓度，停车排空，再进行下一批加料。这需要连续调整加料流量，保持蒸发器液面，控制比较困难。

此外分批蒸发还需要一定容量的料液贮槽与浓缩液贮槽。因此在大中型规模生产中，多采用连续操作方法，而在小规模生产中，分批蒸发仍然有其生命力。

分批蒸发的物料平衡计算与连续操作相同。而其传热计算比较复杂，在浓度因蒸发而变化的同时，还引起沸点的变化和传热系数的变化，所以只能根据所建立的微分方程积分求解各时段的传热量与蒸发量，有关计算可见参考文献 [4]。

1.2. 多效蒸发

在工业生产中要蒸发大量水分，为了减少加热蒸汽消耗量，可采用多效蒸发。多效蒸发是由两台以上的蒸发器组成，每一台蒸发器常称之为一效，后一效的操作压力和溶液沸点均较前一效低，仅在压力最高的第一效加入新鲜的加热蒸汽，所产生的二次蒸汽作为后一效的加热蒸汽，也就是后一效的加热室成为前一效二次蒸汽的冷凝器，最末效往往是在真空下操作的，只有末效的二次蒸汽才用冷却介质冷凝。因此多效蒸发不但明显地减少了加热蒸汽的耗量，而且同时也明显地减少了冷却水的耗量。表 1 为多效蒸发蒸汽与冷却水的消耗量。

表 1　多效蒸发蒸汽与冷却水的消耗量

项　目	单效	双效	三效	四效	五效
单位蒸汽消耗量 $(D/W)_{min}$，kg/kg	1.1	0.57	0.4	0.3	0.27
冷却水消耗量① G/W，kg/kg	13.5	6.75	4.5	3.38	2.7

① 按冷却水允许温升 40℃计算。

由表 1 可以看到，效数增加，汽耗量与水耗量同时下降。但效数要受以下两方面的限制。

(1) 设备投资与设备折旧费的限制　设备投资几乎与效数成正比增加，而能耗的减少(蒸汽耗量与水耗量的减少)却与效数成弱比例。当因节能而省下的开支不足以补偿设备折旧费的增加时，增加效数就失去经济价值。此外在投资有限时，其效数也受限制。

(2) 温度差的限制　首效的加热蒸汽压力和末效的真空度都有一定限制。所以装置的总温差是一定的。多效蒸发器组的每一效中都有沸点升高引起的温差损失 Δ' 以及其他温差损失。而各效的有效温差与各效的温差损失之和等于总温差，因此各个单效的有效温差就要比总温差小得多。虽然 n 效蒸发器组的总传热面积 n 倍于单效蒸发器，但在相同总温差下，其生产能力却要低于单效蒸发器。

对于图 19、图 20、图 22 所示的自然循环蒸发器，当有效温差过小时，不能维持稳定的自然循环，这也限制了效数的增加。

多效蒸发的操作流程根据加热蒸汽与料液的流向关系，可分为各种流程，下面以三效为例，分别加以说明。

1.2.1. 并流（顺流）加料流程

溶液流向和蒸汽流向相同，都由第一效依次流到末效。原料液用泵送入第一效，依靠效间的压差，自动流入下一效，浓缩液（或称完成液）自末效（一般是在真空下操作）用泵抽出。这是最常见的流程，见图 5。因为后一效的压力低，溶液的沸点也低，故溶液从前效进入后一效时，会因过热而自行蒸发，称为闪蒸。因而后一效有可能比前效产生较多的二次蒸汽。但因为后效的溶液浓度比前效高，而操作温度又较低，所以后效的传热系数要比前效低，往往第一效的传热系数比末效要高很多。并流流程适宜处理在高浓度下为热敏性的溶液。

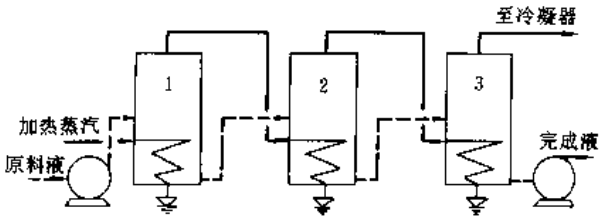


图 5　并流加料三效蒸发装置流程示意图
1，2，3—1～3 效蒸发装置

1.2.2. 逆流加料流程

原料液由末效加入，用泵依次送到前一效，完成液由第一效排出。料液与蒸汽逆向流动，见图 6。随着溶剂的蒸发，溶液浓度逐渐提高的同时，溶液的蒸发温度也逐效上升，因此各效溶液的粘度比较接近，各效的传热系数也大致相同。但因为溶液从后一效送到前一效时，液温低于送入效的沸点，有时需要补充加热，否则产生的二次蒸汽量将逐效减少。一般说来，逆流加料流程宜于处理粘度随温度和浓度变化较大的溶液，而不宜处理热敏性溶液。

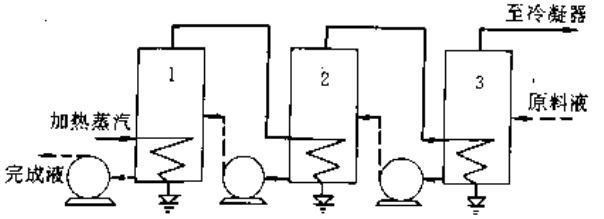


图 6　逆流三效蒸发装置流程
1，2，3—1～3 效蒸发装置

1.2.3. 其他流程

(1) 错流加料流程 亦称混流流程，它是并流、逆流流程的结合（见图7）。例如五效蒸发流程中，蒸汽还是沿Ⅰ—Ⅱ—Ⅲ—Ⅳ—Ⅴ效流向。而料液的供料方式，可以采用Ⅲ—Ⅳ—Ⅴ—Ⅰ—Ⅱ效或Ⅲ—Ⅳ—Ⅴ—Ⅱ—Ⅰ效的循序。错流的特点是兼有并流与逆流的优点而避免其缺点。但操作复杂，要有完善的自控仪表才能实现其稳定操作。中国当前主要用于造纸工业的碱回收系统。

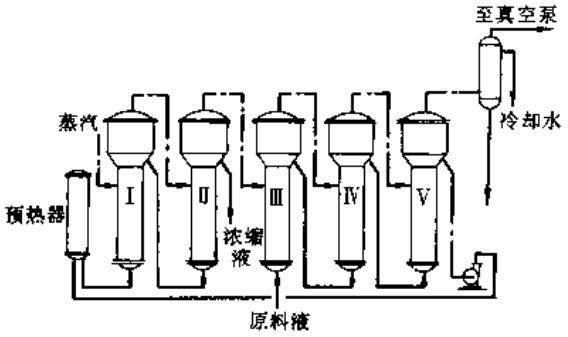


图7 五效错流流程

Ⅰ，Ⅱ，Ⅲ，Ⅳ，Ⅴ—分别为1～5效蒸发装置

(2) 平流流程 各效都加入新鲜料液，又都引出完成液（见图8）。此流程用于饱和溶液的蒸发，各效都有结晶析出，可及时分离结晶。此法还可同时浓缩两种或多种水溶液。

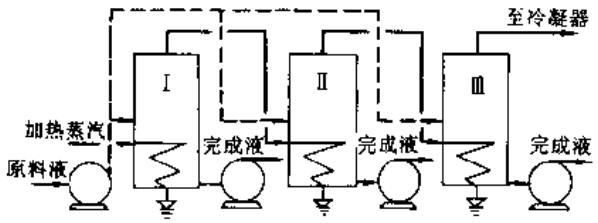


图8 平流加料三效蒸发装置流程

Ⅰ，Ⅱ，Ⅲ—分别为1～3效蒸发装置

1.2.4. 多效蒸发的计算

在稳定操作的多效蒸发中，已知量包括：进料量 F、进料温度 t_0、进料浓度 x_0、最终浓缩液浓度 x_n、加热蒸汽压力 p_0 和冷凝器中（即末效二次蒸汽）的压力 p_n。各效的传热系数 K_i 可引用生产或实验测得的数据，也可用经验公式估算。

未知量包括：水分蒸发量 W、加热蒸汽消耗量 D 和各效蒸发器的传热面积 A_i。此时仍可根据总的以及各效的物料衡算、热量衡算和传热方程，建立相互关系。但由于效数多时，各效的上述诸未知量很多，相应的关系式也很多。需要根据经验，先给定初值，进行迭代求解。

(1) 物料衡算和热量衡算 以常见的并流流程为例进行讨论。图9中：

W ——蒸发水分，kg/h；

H' ——二次蒸汽的焓，kJ/kg；

D ——加热蒸汽量，kg/h；

H ——加热蒸汽的焓，kJ/kg；

T ——加热蒸汽饱和温度，℃；

E ——引出的额外蒸汽量，kg/h；

F ——料液量，kg/h；

x ——溶液浓度，%（重量）；

t ——溶液温度，℃；

c ——溶液比热容，kJ/(kg·℃)；

c^* ——水的比热容，4.187kJ/(kg·℃)。

下标1，2，…，i，…，n 表示效数序号。

与单效蒸发相同，总的蒸发水量仍可按物料平衡(2)式计算。

$$W = F\left(1 - \frac{x_0}{x_n}\right); W = \sum_{i=1}^{n} W_i \qquad (8)$$

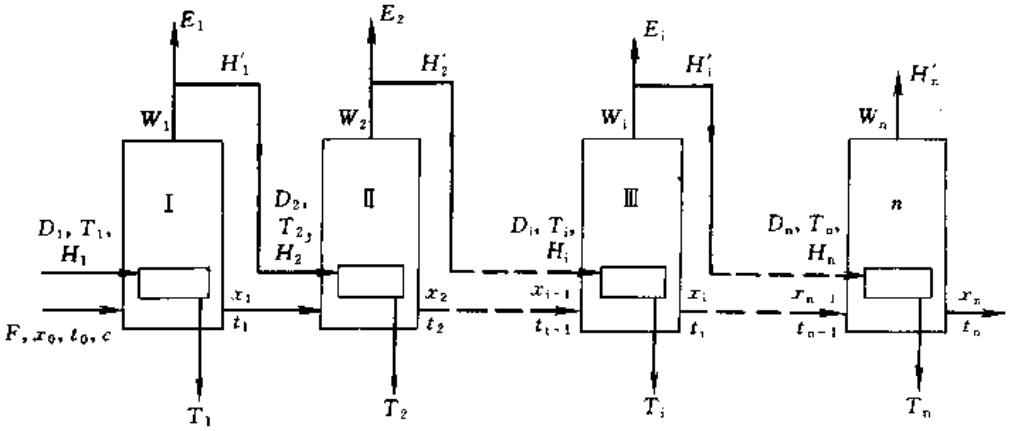


图9 并流加料多效蒸发的物料衡算、热量衡算示意图

Ⅰ，Ⅱ，Ⅲ，n—分别为1～3及 n 效蒸发装置

任意效（第 i 效）的溶液浓度

$$x_i = \frac{Fx_0}{F - \sum_{i=1}^{n} W_i} \tag{9}$$

根据对任意效（第 i 效）的热量平衡，可得第 i 效的蒸发水量

$$W_i = [a_i D_i + (F_c - c^* W_1 - \cdots - c^* W_{i-1})\beta_i]\eta_i \tag{10}$$

式中

$$a_i = \frac{H_i - c^* T_i}{H'_i - c^* t_i} \tag{11}$$

a_i 为 i 效的蒸发系数，考虑加热蒸汽与二次蒸汽蒸发潜热之差别；

$$\beta_i = \frac{t_{i-1} - t_i}{H'_i - c^* t_i} \tag{12}$$

β_i 为 i 效的自蒸发系数，是并流加料流程所特有的系数；

η_i ——计及热损失及浓缩热的热利用系数，对于一般溶液可取 $\eta_i = 0.96 \sim 0.98$。

当 $i \geqslant 2$ 时，前效二次蒸汽量与后效加热蒸汽量之间有下列关系：

$$D_i = W_{i-1} - E_{i-1} \tag{13}$$

（2）传热面积的确定和有效温差在各效中的分配

求得各效的加热蒸汽量 D_i 之后，可根据各效的传热量 Q_i，利用传热方程，求各效的传热面积。

$$Q_i = D_i(H_i - c^* T_i) = D_i r_i \tag{14}$$

$$A_i = \frac{Q_i}{K_i \Delta t_i} \tag{15}$$

$$\Delta t_i = T_i - t_i \tag{16}$$

在第一效新鲜加热蒸汽温度 T_1 及末效二次蒸汽温度 T'_k 已知条件下，总有效温差 Δt_{eff} 按下式计算。

$$\Delta t_{eff} = T_1 - T'_K - \sum_{i=1}^{n} \Delta'_i - \sum_{i=1}^{n} \Delta''_i \tag{17}$$

式中　Δ'_i ——为各效溶液的沸点升高（图 2）；

Δ''_i ——为各效的其他温差损失，包括静液柱引起的温差损失和二次蒸汽在效间管道输送的阻力损失。

采用（18）式的关系来分配各效的有效传热温差，可得到各效计算传热面积相等的结果：

$$\Delta t_i = \frac{Q_i/K_i}{\sum_{i=1}^{n} Q_i/K_i}\left(T_1 - T'_k - \sum_{i=1}^{n} \Delta'_i - \sum_{i=1}^{n} \Delta''_i\right) \tag{18}$$

用（19）式的关系来分配各效的传热温差，可得到总传热面积（各效蒸发器传热面积之和）为最小的结果。在必需用较贵金属做传热面时，应加以考虑。

$$\Delta t_i = \frac{\sqrt{Q_i/K_i}}{\sum_{i=1}^{n} \sqrt{Q_i/K_i}} \Delta t_{eff} \tag{19}$$

1.3. 热泵蒸发

蒸发所产生的二次蒸汽流量与加热蒸汽量相差无几，但它的温度、压力都比加热蒸汽的低。如果能设法提高二次蒸汽的压力，则其饱和温度也将相应提高，于是就可以将这压力提高后的蒸汽代替新鲜蒸汽，重新用来加热。

以消耗一部分高质能（机械能、电能）或高温位热能为代价，通过热力循环，输入机械能使低温位蒸汽转变为高温位蒸汽的装置称为“热泵”。它的工作原理与致冷装置相同，但使用目的不是致冷而是致热（见热泵）。

图 10 是压缩式热泵的作用原理图，通过热泵的循环，消耗高质能 W，使温度为 T_2 的低温蒸汽升温到 T_3，获得热量 $Q_1 = Q_0 + W$。

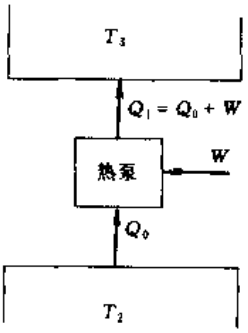


图 10　热泵工作原理图

如果热泵作逆卡诺循环，则加入的理论功最小，即：

$$W = \frac{T_3 - T_2}{T_3} Q_1 \tag{20}$$

式中　T_2，T_3 ——以热力学温度表示的低温与高温热源的温度，K。

通常用供热系数 COP（coefficient of performance）——单位外功所能提供的热量，来衡量热泵系统的能量利用率。

$$\mathrm{COP} = Q_1/W \tag{21}$$

则按逆卡诺循环运行的热泵，其最大供热系数为：

$$\mathrm{COP}_{max} = Q_1/W = \frac{T_3}{T_3 - T_2} \tag{22}$$

蒸发器产生的二次蒸汽就是低温热源，其温度为 T_2，而所需的加热蒸汽就是高温热源，其温度为 T_3。高低温热源的温差 $T_3 - T_2$，也就是蒸发器加热室的名义传热温差（包括有效传热温差与沸点升高等温差损失 $\Delta' + \Delta''$），其值往往不大（8～20K）。所以在蒸发中采用热泵技术的条件是非常优越的，可以得到较高的 COP 值（当 $T_3 = 373$K、$T_3 - T_2 = 15$K 时，COP≈25）。

在工业实践中，蒸汽就是热泵循环的工质，可以采用热力喷射泵或机械式压缩机来提高二次蒸汽的压力。

1.3.1. 蒸汽喷射热泵

图11是蒸汽喷射泵（热力喷射泵），高温T_1、高压p_1的蒸汽D_A在绝热条件下通过一种先收缩后扩张的喷管1膨胀到低压p_2，可以得到速度很高的汽流。如果在与蒸发所得的压力为p_2的二次蒸汽D_B混合，并使混合后速度仍然较大的汽流（D_A+D_B）进入一个截面逐渐变大的扩压管3，则可在扩压管出口处得到压力p_3、速度很低的蒸汽流$D=D_A+D_B$。而$p_1>p_3>p_2$。

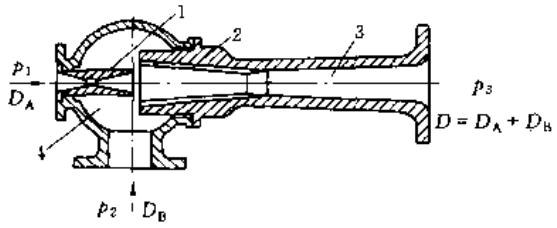


图11 蒸汽喷射泵

1—喷管；2—混合室；3—扩压管；4—吸入室

图12是蒸汽喷射泵与蒸发器组合成的热泵蒸发装置。高温高压新鲜蒸汽（最好是过热蒸汽）是喷射泵的动力蒸汽，蒸发器一般在低于常压下操作，低压二次蒸汽的压力被增加到略高于常压，进加热室。剩余的二次蒸汽从系统排出，或进行冷凝。

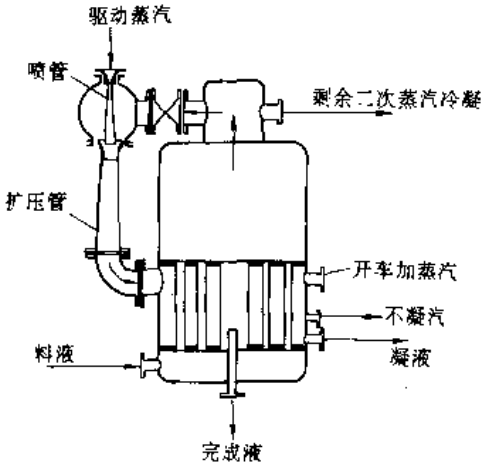


图12 蒸汽喷射泵与蒸发器的组合

图13是当压缩后出口混合蒸汽温度为105℃时某蒸汽喷射器的泵送性能。纵坐标ϕ为：

$$\phi=\frac{D_B}{D_A} \tag{23}$$

式中 ϕ——携带比；

D_B——驱动蒸汽量，kg/h；

D_A——二次蒸汽量，kg/h。

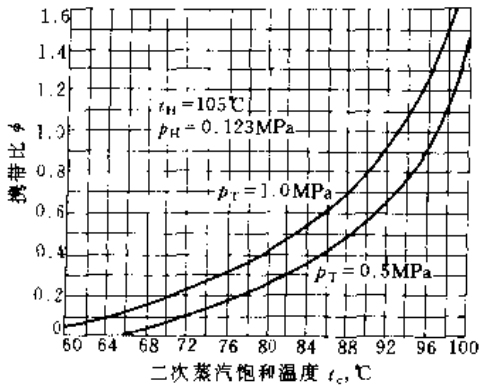


图13 蒸汽喷射器的泵送性能

p_T—驱动蒸汽的压力；p_H—出口混合蒸汽压力

横坐标是二次蒸汽饱和温度（℃），两条曲线各指驱动蒸汽的压力。由图可见，当二次蒸汽饱和温度与加热蒸汽温度（$t_H=105℃$）的差值较大时，ϕ值下降，也就是所需的驱动蒸汽耗量增加。在此需要说明的是蒸汽喷射器的性能，与设计和制造的质量有密切关系。

由于蒸汽喷射泵的结构简单，没有运动部件，不易出故障，购置费用很低，而且其结构材料的选择不受限制，所以适合于中小型规模的热泵蒸发装置。但应指出，其效率很低，而且如果所用的驱动蒸汽中含有液滴，容易使喷管磨损，使效率更为下降，同时工作时噪音较大。

从能量的合理利用考虑，蒸汽喷射器适用于较低的蒸发压力。当要求加热蒸汽（标准状态）流量超过5000m³/h时，用机械式压缩机比较适宜，此时可用电动机驱动压缩机，也可用蒸汽透平或其他发动机来驱动。

1.3.2. 机械压缩式热泵

从理论上说，凡是能提高气体压力的机械，诸如罗茨鼓风机，往复式、螺杆式以及离心式压缩机等等，都可用作热泵。它们可以用电动机驱动，也可以用汽轮机或其他动力机械驱动。用电动机驱动的热泵蒸发如图14所示。辅助加热器2是装置开车时所必需的，如果加入的料液温度较低，也用来在操作中补充热量。

图14下图的蒸汽焓熵图有助于说明压缩过程。设二次蒸汽是压力为p_2的饱和蒸汽（状况d），所需的加热蒸汽压力为p_3，理想的可逆压缩沿等熵线d-c′交等压线p_3于c′点，其等熵焓增为$h_{c'}-h_d$。实际压缩过程是d-c的多变过程，其焓增（h_c-h_d）为：

$$h_c-h_d=\frac{h_{c'}-h_d}{\eta_{sc}} \tag{24}$$

式中 η_{sc}——压缩机的等熵效率，kW（离心压缩机的η_{sc}一般高于0.8）。

为了压缩D（kg/h）的蒸汽，压缩机所需的拖动功率N_c为：

$$N_c=\frac{D}{3600}\frac{h_c-h_{d'}}{\eta_{mc}}=\frac{D}{3600}\frac{h_{c'}-h_d}{\eta_{sc}\cdot\eta_{mc}}=\frac{D}{3600}\frac{h_{c'}-h_d}{\eta_c} \quad (25)$$

式中 $\eta_c=\eta_{sc}\cdot\eta_{mc}$，包括压缩机多变熵增和机械损失（$\eta_{mc}$）的压缩机总效率，$\eta_r=0.75\sim0.80$。

由上可见，无论是热力喷射泵的携带比 ϕ［见（23）式与图 13］或是电机驱动的热泵压缩机的单位能耗 N_c/D［见（25）式］，都与被压缩蒸汽的等熵焓增（$h_{d'}-h_c$）成正比。而等熵焓增则是与被压缩蒸汽的压缩比 p_3/p_2，或者更直接地与加热蒸汽的冷凝温度和被蒸溶液沸腾温度之差 θ 成正比。θ 值过大，则能耗增大。经济合理的 θ 值为 10～20℃。

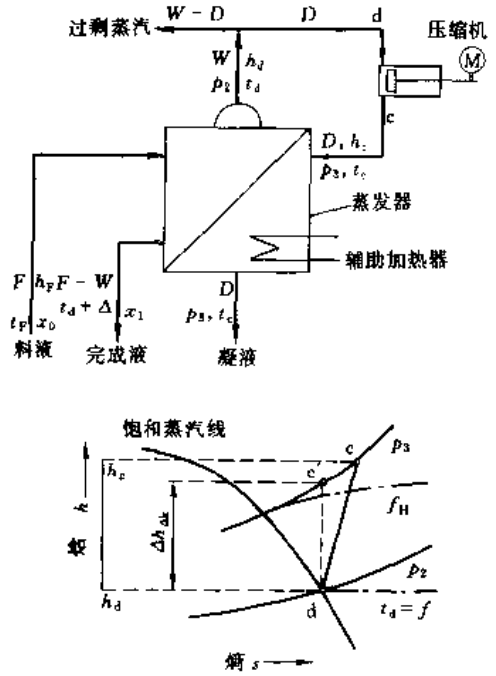


图 14　电动机带动的热泵蒸发

在蒸汽喷射热泵蒸发中，一般说来二次蒸汽都有剩余，这时就要设法利用剩余的二次蒸汽。可以用来预热料液，或用以供给另一台操作压力较低的蒸发器作加热用（即设置加热面积较小的第二效蒸发器），或者专设辅助冷凝器冷凝。在电动机驱动的热泵蒸发中，都要设辅助加热器。这是在蒸发器启动时，用以加热料液并产生蒸汽的。只有在产生的蒸汽足以供给压缩机时，才停用辅助加热器。多数情况下，尤其在加入的料液预热不足时，在整个蒸发过程中，都要从辅助加热器补充热量。

辅助冷凝器或是辅助加热器的能力，可从热量平衡求得。

1.4.　减压闪蒸

如使热溶液的压力，降到低于溶液温度下的饱和压力，则部分溶剂（水）将在压力降低的瞬间沸腾汽化，叫做闪蒸。溶剂（水）汽化时带走的热量，等于原来溶液温度 t_s 超过降低后的压力下饱和温度 t_b 所放出的显热。

$$W\cdot r=F\cdot c(t_s-t_b) \quad (26)$$

式中　W——蒸发水量，kg/h；

r——水的汽化潜热，kJ/kg；

F——溶液流量，kg/h；

c——溶液的比热容，kJ/(kg·℃)。

闪蒸后溶液的浓度 x_1 仍可按（2）式计算：

$$x_1=\frac{Fx_0}{F-W} \quad (27)$$

减压闪蒸的具体实施办法有二：一是直接把溶液分散喷入一个压力较低的大空间，使闪蒸在瞬间完成；二是从一个与降压压差相当的液柱底部引入热溶液，使降压汽化过程在溶液上升过程中逐步实现。两者的目的都是为了在闪蒸后减少汽流的雾沫夹带，容易实现汽液分离。

在闪蒸过程中，溶液被浓缩，当浓度达到饱和时，将有部分溶质析出。但因为在闪蒸过程中不需要加热，所以不存在一般蒸发过程最讨厌的加热面结垢问题。而在闪蒸前的加热过程中，因为溶液处于较高压力下没有沸腾汽化，也没有浓缩，所以加热面结垢问题不突出。因此闪蒸蒸发适用于处理易结垢溶液的浓缩问题。

减压闪蒸常与多效逆流蒸发配合应用，把从第一效引出的高温高压浓缩液逐级闪蒸，不但可以继续使溶液浓缩，而且闪蒸出来的蒸汽还可以用于低压效的加热。在这里常采用上述第二种闪蒸办法。闪蒸器结构如图 15 所示，中央汽化管呈倒锥形，回流循环液与闪蒸液在底部混合后，可以降低闪蒸液的温度，缓解闪蒸的剧烈程度。

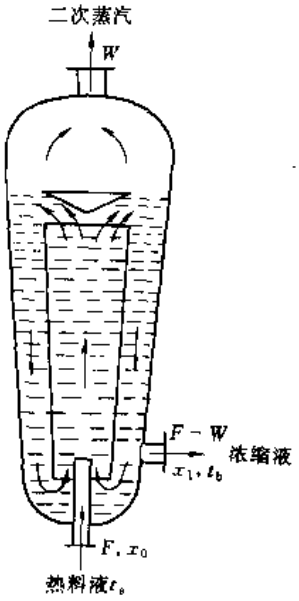


图 15　闪蒸器

多效蒸发各效排出的凝液，也可以逐级闪蒸出蒸汽，补充到各效二次蒸汽中，为下一效加热用。图 16 是用二

次蒸汽预热料液的四级闪蒸流程。料液经四级预热后进入加热器，用生蒸汽加热到温度 t_0，经四级逐级降压，闪蒸到 t_4。各级闪蒸出的二次汽通入相应的冷凝预热器，以逐级加热料液。在不同压力下所得的凝液也在凝液闪蒸室蒸出二次汽，并将此二次汽补充到紧邻的下一级闪蒸汽中。用这种办法来处理易结垢的料液，既避免了加热面因沸腾浓缩而引起的结垢，又充分利用热量提高了加热蒸汽的经济性。常用于海水脱盐以制取淡水(即凝液)。当把海水从25℃加热到100℃，而闪蒸的级数为20级时，每制取单位淡水的汽耗 $D/W=0.108$，也就是说每消耗1t蒸汽，可制取的淡水量(即造水比)为 $W/D=\frac{1}{0.108}=9.26$t。

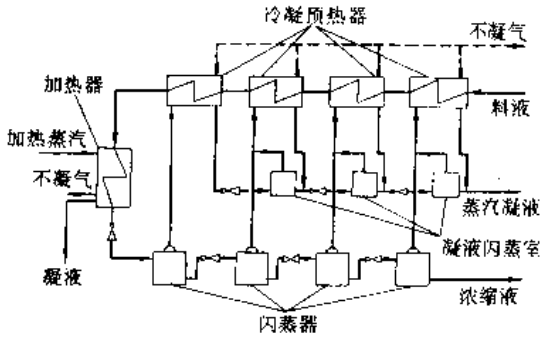


图16 四级闪蒸流程

1.5. 蒸发系统的热能利用

以上介绍的多效蒸发、热泵蒸发以及多级闪蒸等都是提高蒸发系统蒸汽经济性，降低单位蒸汽耗量的有效措施。此外，下面几种措施均可降低单位蒸汽耗量。

1.5.1. 料液的分级预热

被蒸发的料液量很大，有时料液的温度比较低。如果直接把低温料液送入蒸发器，不但占用了蒸发器的热负荷容量，而且还要消耗焓含量较高的加热介质。如果合理利用本系统排放的低温热量，循序逐级预热料液，使料液在接近沸腾温度下进入蒸发器，则可以避免上述两方面的弊端。

1.5.2. 浓缩液热量的利用

在表面式换热器中用热的浓缩液来预热料液，由于腐蚀、结垢等原因而有困难。工业上多采用分级减压闪蒸的办法，使闪蒸蒸汽补充到相应各效的二次蒸汽系统加以利用。由于水分的闪蒸，还可以使浓缩液继续浓缩，提高排出浓度。

1.5.3. 冷凝液热量的利用

冷凝液完全可以在表面式换热器中对料液进行分级预热。但由于各效间预热器热量不一定能够平衡，而使流程与设备复杂化。所以实际上多采用使冷凝液减压到本效二次蒸汽的压力，使其闪蒸汽补充到本效二次蒸汽系统中，再从二次蒸汽中抽取所需的量作为额外蒸汽，来预热料液。这样做虽然在闪蒸过程中有焓的损失，但对流程的控制与简化却是有利的。

1.5.4. 额外蒸汽的利用

多效蒸发器组各效排出的二次蒸汽，主要是用作本系统下一效的加热蒸汽和预热本系统的料液。但如果生产的其他装置中，二次蒸汽的压力符合其要求，完全可以抽出一部分供作它用。这部分蒸汽就叫额外蒸汽。可以证明，自多效蒸发器的第 n 效，抽出量为 E_n (kg/h) 的额外蒸汽，大约只需要增加 $E_n/(n+1)$ 的生蒸汽量[3]。当低温低压蒸汽需要量很大时，甚至可以把蒸发器作为蒸汽压力减压器，来代替减压阀，把压力温度合适的二次蒸汽，完全供给工艺生产用[4]。这时生蒸汽既在蒸发器中浓缩了溶液，又以二次蒸汽的形式提供了所需的减压蒸汽。

1.6. 蒸发系统的优化

无论是多效蒸发、蒸汽压缩蒸发、还是蒸发系统的热能利用，在提高蒸汽经济性的同时，都要以增加传热面积、增加流程与设备的复杂性为代价。人们对一套蒸发设备的评价，总是期望其处理单位产品所花费的总成本为最低，或是蒸发单位水分所花费的总成本为最低。上面所指的总成本，既包括为维持日常生产的能耗(包括汽、水、电等)，维修、运行的材料与人工费用，又包括设备、厂房等基建投资的折旧费用。蒸发1t水的折旧费(元)可按下式计算：

$$\text{蒸发1t水的折旧费}=\frac{\frac{\text{基本投资(元)}}{\text{设备寿命(a)}}+\text{年大修费用(元/a)}}{\text{设备年蒸发量(t/a)}} \tag{28}$$

单效蒸发器的能耗指标很高，每蒸发1t水要消耗1t多生蒸汽，还大约需要13.5t冷却水，但其设备与厂房投资却是最少的。双效蒸发器的蒸汽消耗量与冷却水的消耗量只占单效的一半(见表1)，但在相同的总温差下，为完成既定任务，两台蒸发器各自的传热面积，都要比单效的面积大，再加上厂房设施、管线、泵、控制仪表等，投资要超过一倍多。三效蒸发的单耗更低，而基本投资更高。需要注意的是，随着效数的增长，单耗下降的趋势逐渐减缓，而投资却是直线上升。当因增加效数而使基建投资的折旧费的上升超过单耗的下降时，继续增加效数就会使总成本上升。而总成本为最小的效数，就是最优效数(见图17)。

最优效数不但随蒸汽单价、设备造价等因素而定，设备的生产规模往往还起很大作用。大规模装置的最优效

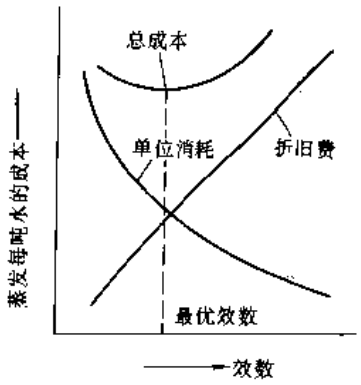


图 17　多效蒸发的效数与蒸发总成本的关系

数往往较高。

强制循环蒸发器的循环速度也有一个最优值。高的流速需要大流量的循环泵，要消耗较多的电能。另方面较大的流速又导致较高的传热系数，可以减少结垢，因而可以采用较小的传热面积。与此相同，热泵蒸发如采用较高的压缩比，就要消耗较多的外功，而较高的压缩比说明有较大的传热温差，可以减少蒸发器的传热面积。最佳循环速度、最佳压缩比就是系统的优化问题。

在同样的工艺要求下，是采用多效蒸发、热泵蒸发、还是多级闪蒸，这中间固然存在技术适应问题，但技术经济指标——单位蒸发量的总成本往往起了相当重要的作用，要善于据此作出判断。

2.　蒸发器的类型与优缺点[5]

按加热面的型式，可将蒸发器分成 3 大类。

① 加热介质与被蒸发的料液用管壁分隔，热量通过管壁传递。

② 加热介质被限制在螺旋通道、夹套、平板等非管状传热元件之内。

③ 加热介质直接引入被蒸发的料液中，并与之相互接触、相互混合，没有固定的传热表面。

上述 3 种类型中，具有管壳式加热元件的蒸发器占有统治地位。

液体流动的推动力，可以是由液体受热后沸腾汽化所引起的自然循环，也有用搅拌桨或泵等机械加力所进行的强制循环。液体的沸腾汽化，可以在加热区与加热同时产生，也可以在加热区之外的专设沸腾汽化区单独进行。

没有一种型式的蒸发器可以适应各种不同物料、不同操作条件、不同处理量的要求，下面列举几种常见蒸发器及其适用范围。

2.1.　夹套釜式蒸发器

当要处理的料液量不大时，可在夹套釜中完成。夹套的加热面积较小，可以在釜内增设蛇管加热器。为了强化传热，还可以设置搅拌器，见图 18。

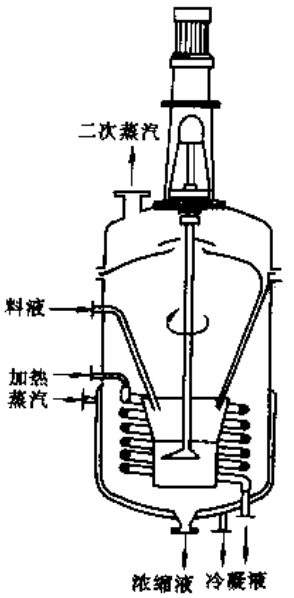


图 18　带搅拌的夹套釜式蒸发器

釜式蒸发器用在产品很粘、处理批量很小、需要很好混合时，或由于产品腐蚀性强，要求采用搪瓷衬里的场合。

2.2.　立式短管蒸发器

立式短管蒸发器在早期是最常用的蒸发器，因而被称为标准蒸发器。常用的管长为 1～3m，管径为 50～75mm。

2.2.1.　中央循环管蒸发器

在蒸发器中央有个截面积约等于全部加热管总截面积的下降管以组成循环回路。液体在加热管内被管外蒸汽加热后，在上半部管内沸腾，所形成的汽液混合物密度小于循环下降管中受热较少的溶液，使循环得以进行（见图 19），属自然循环蒸发器。

这种蒸发器的循环和传热受“液位”影响很大。液位可由设在加热室外侧，并与加热室管程上下空间联通的液位指示管读取。只有当液位处在加热管高的一半时，传热系数有最高值。液位低于此值时会增大结垢趋势，使蒸发能力显著下降。液位高时循环的推动力减小，循环减弱后，传热系数下降。但当用以蒸发易结垢料液时，要提高液位防垢。

2.2.2.　悬筐蒸发器

这种蒸发器与中央循环管式同样属于自然循环型。循环的下降通道是加热室与蒸发器外壳之间的环形空

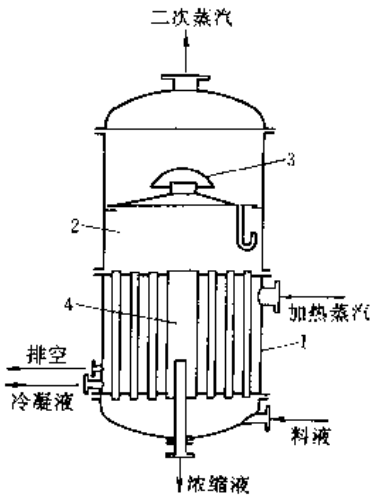


图19 中央循环管蒸发器
1—加热器；2—蒸发室；3—分离器；4—下降管

间，见图20。溶液在环形通道中受热条件比中央循环管差，因此循环情况较好。而且悬筐式加热室可以拿出来清洗检修。但其结构比较复杂，尤其是蒸汽引入管和凝液排出管，要考虑热膨胀的差异问题。

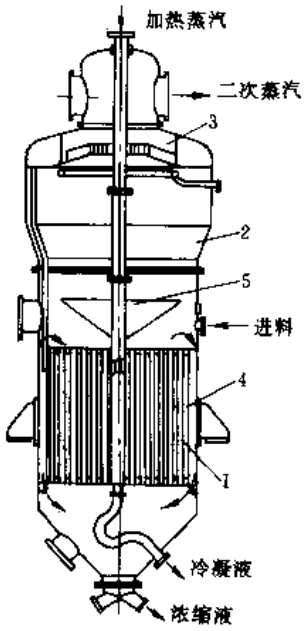


图20 悬筐蒸发器
1—加热室；2—蒸发室；3—分离器；
4—下降通道；5—挡板

2.2.3. 带搅拌的中央循环管蒸发器

为了强化循环，促进传热，防止固体颗粒的沉积，在中央循环管中设置推进式搅拌器，见图21。搅拌器从蒸发器的顶部或底部传动，这就增加了结构的复杂性。底部传动要考虑转轴在带有固体颗粒的液体中的密封困难；若采用顶部传动，由于要把搅拌桨放得尽量低些，以防止叶轮在沸腾溶液中产生空蚀，则必然使传动轴很长，要在蒸发器内增设中间轴承。这类蒸发器在欧洲用得比较多。

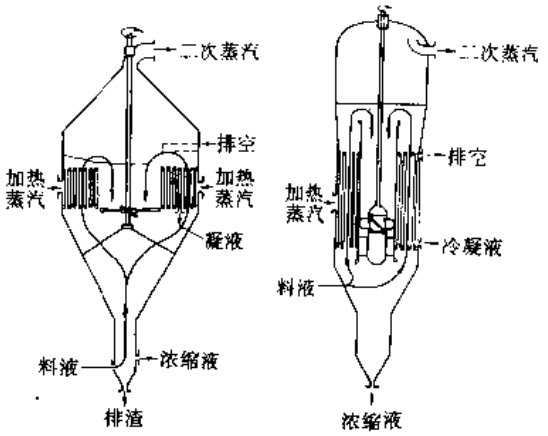


图21 带搅拌的中央循环管蒸发器

2.2.4. 优缺点

短管蒸发器的优点为所需厂房的高度较低；传热温差大时自然循环良好，传热系数较大，易于机械清洗；初始投资较低。缺点是占地面积大；设备的液容量大，液体在设备内的停留时间长；单位传热面的金属耗量大；温差小、溶液粘度大时传热不良；在真空条件下自然循环推动力减小，循环不好。立式短管蒸发器适用于蒸发洁净的低粘度溶液，处理有结晶析出的产品时要增设搅拌器。

2.3. 立式长管蒸发器

60年代以来长管蒸发器因其通用性、单位容量造价低而取代短管标准蒸发器，成为常见的结构型式。长管蒸发器常用的管径为25～50mm，管长4～10m。

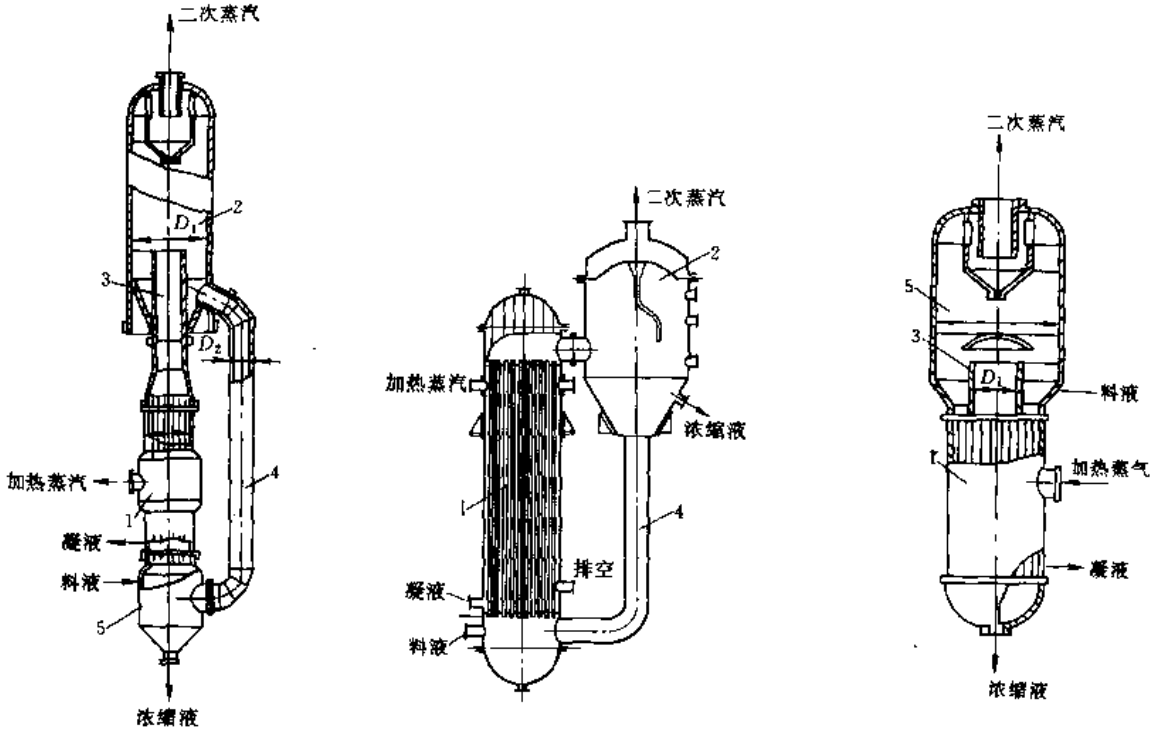
长管蒸发器既可以循环操作，也可以是直流型的。直流型蒸发器在蒸发室中不保持液面，料液在加热汽化分离后就达到浓缩要求，在器内的停留时间只有几秒钟。在循环型操作中，其自然循环的原理则与短管蒸发器相同。需要说明的是液体在管内的温度随高度而变化。

对于长管蒸发器，液柱静压力对沸点的影响比较突出。

2.3.1. 长管自然循环蒸发器

这种蒸发器可分为加热室与蒸发室同轴安置的内加热式（图22a）、加热室外置的外热式（图22b）和双程加热式（图22c）3种。

双程加热式在管板中心直径为D_1范围内的加热管是上升加热管，而图22c中D_1以外的环形管束和图22a



a. 同轴内热式　　b. 外热式　　c. 双程加热式

图 22　长管自然循环蒸发器

1—加热室；2—蒸发室；3—沸腾区；4—下降循环管；5—结晶分离室

中侧面直径为 D_2 的是下降加热管。液体在一次循环过程中既在下降管中又在上升管中都得到加热，所以加热室的高度可以降低。内热式（图 22a）和双程加热式（图 22c）在加热区之上都保持了较大的液面高度，在此区间专设有沸腾区，依靠溶液的静压使下层液体的沸点升高，并使溶液在加热管中流动时只受热而不发生汽化，从而减少加热面结垢。当溶液离加热管后上升，进入沸腾区内时，因静压减少才开始沸腾汽化，但此时溶液已离开加热区，虽有结晶析出已不影响加热面的传热。这种蒸发器中，循环液在加热区虽没有相变产生，但溶液得到的热量以显热形式储藏在溶液中，使其出口温度升高，有效传热温差下降。

外热式长管蒸发器中，虽未保持较高的液位，并专设沸腾区，但溶液加热后进入蒸发室的接管口径没有增加，其节流效应也起到抑制加热管内液体的沸腾作用，汽化大部分是产生在经过节流后的蒸发室之中。

外热式的结构便于加热室的拆洗与加热管的更换。

2.3.2.　升膜蒸发器

预热到饱和温度的料液送入加热室的底部，料液沿加热管上升时，其温度因被加热而上升。到管长约为一半处开始汽化，汽化后的蒸汽集中在加热管的芯部，以较高的上升汽速，携带溶液沿管壁呈膜状上升，故叫升膜蒸发。膜状流中液体湍动激烈，热导率很高。但这种被高速汽芯带动的升膜流动，必需在较强烈的沸腾条件下才能形成，所以要求有较大的传热温差。升膜蒸发器常用的加热管直径为 25～50mm，管子长度较大，一般来说管长和管径之比可达 100～150，见图 23。

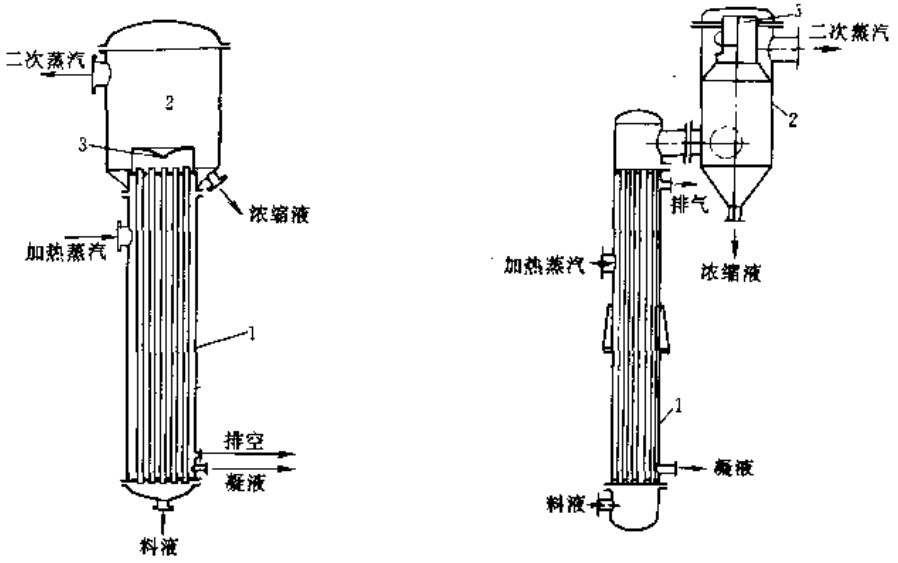
这种蒸发器要求控制较严，加料量、预热温度、加热蒸汽压的波动，都将影响成膜的稳定。主要用在直流型中。

2.3.3.　降膜蒸发器

料液从顶部进入料液分布器，把料液均匀地分布到每根加热管中，并使其呈膜状沿管内壁往下流，一边从管壁传入热量，一边蒸发汽化，见图 24。当传热温差不大时，汽化不是在加热管的内表面，而是在强烈扰动的膜表面出现，因此比升膜式的不易结垢。产生的蒸汽通常是与液膜并行往下流。由于汽化的表面很大，蒸汽中的液沫夹带量较少。为防止结垢，要求全部加热表面都被均匀湿润，必需有性能良好的、不易堵塞的料液分布器。

这种蒸发器消除了由静压引起的有效传热温差损失问题，蒸发器的压降也很小。在低温差下有较高的热导率，宜于用在多效蒸发系统之中。

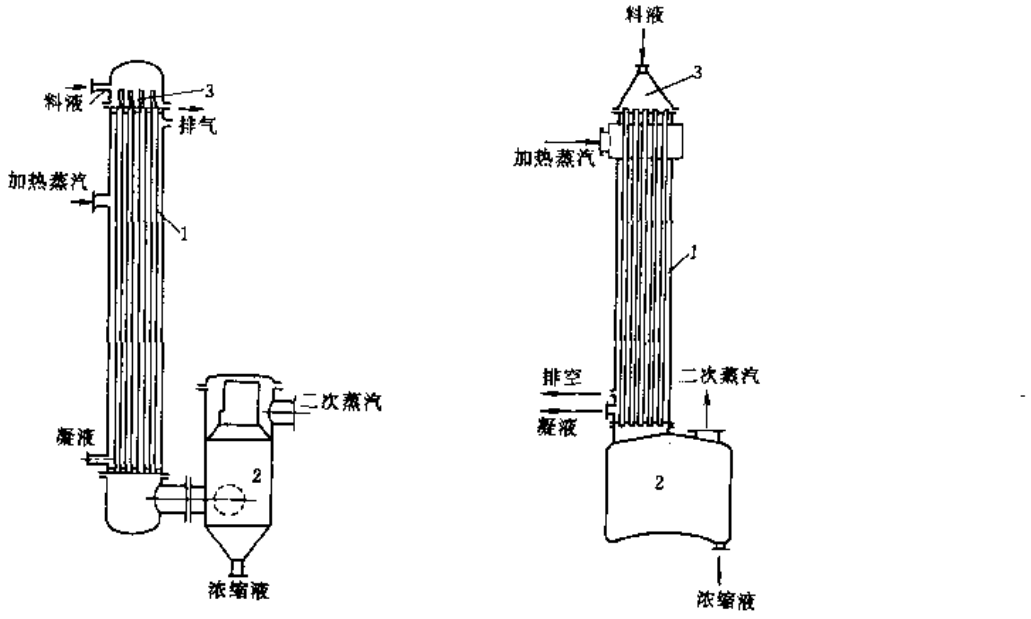
为了使被蒸发料液沿加热管壁得到均匀分布，要保持料液在管内壁单位周长上有一定的喷淋量，因此当传热面积已确定时，一般采用减少管数、增加管长的办法来保证必要的喷淋密度。



a. 同轴内热式　　b. 外热式

图 23　升膜蒸发器

1—加热室；2—蒸发室；3—分离器



a 型　　b 型

图 24　降膜蒸发器

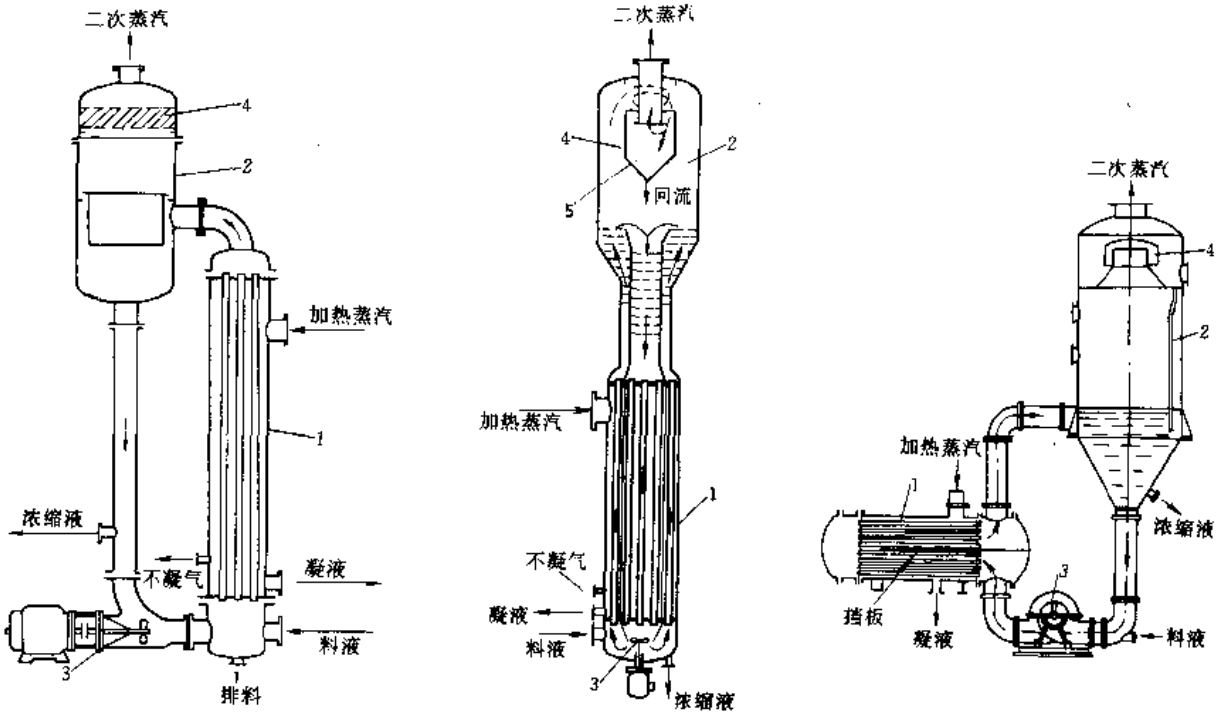
1—加热室；2—汽液分离室；3—料液分布器

2.3.4. 优缺点

长管蒸发器的优点为传热系数较高，单位蒸发能力的造价低，适用于大型装置，持液量少，占地面积少，适应范围广。缺点是要求厂房很高，一般地说不适合处理析出结晶和易于结垢的料液。直流型的升膜蒸发器与降膜蒸发器适合于处理热敏性物料，对易起泡物料，或在高真空下应用具有优势。

2.4. 强制循环蒸发器

在自然循环蒸发器中，液体通过加热元件的循环流速随热负荷增大而增加。当传热温差太小时，传热负荷减小，循环速度下降，而且还不稳定，可能出现脉冲现象。用泵输送液体，强制液体流过加热元件，使流动与传热、汽液分离等功能分开，见图 25。因而强制循环蒸发器的适应性就较强、但强制循环系统的造价较贵，运转与维护



a. 立式单程加热　　b. 立式双程加热　　c. 卧式双程加热

图 25　强制循环蒸发器

1—加热室；2—蒸发室；3—泵；4—分离器；5—旋风分离器

又要多付出代价，所以要在全面权衡利弊之后，才能作出决择。

液体在加热管内的循环流速，通常在 1.2~3.0m/s 范围之内（悬浮液中晶粒多，所用管材硬度低，液体粘度大的选低值），过高的流速因为要耗费过多的能量，增加系统的磨损而不推荐。

加热元件可以是立式单程加热（图 25a）或立式双程加热（图 25b），也可以是卧式双程加热（图 25c），后者的设备总高较小，但管子不易清洗，且容易被晶粒磨损。为抑制加热区内汽化，也采用类似于立式长管蒸发器的办法，在加热区之上保持一定液面高度（图 25b，图 25c），或如图 25a 那样采用出口节流的办法。

选择循环泵时，必需注意泵的扬程要与循环系统的阻力相匹配。一般是流量大扬程低。由于溶液的温度接近沸点，在循环管路的设计与泵的选型中要十分注意预防空蚀的发生。

有循环的降膜蒸发器和带搅拌的短管蒸发器，实际上也属强制循环型。但溶液在降膜蒸发器加热管内呈膜状流动，没有充满管子。所以循环量要小得多。带搅拌的蒸发器只是在中央循环管蒸发器中辅以搅拌，所需功率也较小。而此处所介绍的几种型式往往需要配备大流量的大功率循环泵（多采用轴流式或混流泵）。

强制循环蒸发器的优点是传热系数大、抗盐析、抗结垢、适用性能好、易于清洗。缺点是造价高，溶液停留时间长，要承担泵的运行与维修费用，泵轴不容易保持密封。为抑制加热区内汽化，传入的全部热量以显热形式从加热区移出，循环液的平均温度较高，从而降低了总的有效传热温差。

强制循环蒸发器用在处理粘性、析出结晶、容易结垢或浓缩程度较高的溶液，它在真空条件下操作的适应性很强。

2.5. 板式蒸发器

用金属板代替圆管作为传热元件是基于两方面的考虑：一是板材比管材价格便宜；二是聚结在平板上的垢层比聚结在圆管内的垢层容易成片剥落。但板的刚度与强度远小于圆管，这就要用各种办法增加其刚度与强度，也就出现了各种不同的结构。冲压成各种花纹的板式换热器就可以用作强制循环蒸发器的加热元件。

2.5.1. 板式降膜蒸发器

它的加热元件是由两块叠置的薄不锈钢板组成，将其周边焊接封闭起来，内充加热蒸汽。要浓缩的料液靠重力在加热元件的外侧自由流下，并受热而汽化。由于薄钢板的刚度与强度都很低，所以要在两块板之间，按固定间距，冲出泡钉，并用点焊的办法，将两板焊接在一起。然后在两板之间充入较高水压，使薄钢板鼓胀达到屈服极限，这时钢板将发生屈服变形。卸压后就得到了中间鼓起的扁平密封体，点焊处呈现为一个个酒窝状小坑（也叫波纹板加热元件），起加强作用，使密封体能承受一定的蒸

汽压强（见图 26）。

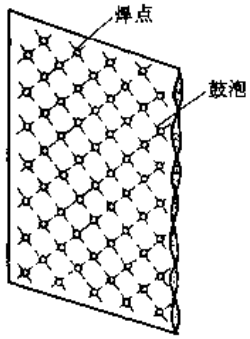


图 26 板式加热元件

图 27 所示为用于造纸废水处理的黑液蒸发器，一组几十个板式加热元件（每个宽 1m，长 6m）被固定在圆筒体之内，料液由设在上部的分配器分布到每个元件的两侧，由上而下呈膜状流下，产生的蒸汽通过设在顶部的液沫分离器分出液滴后由蒸发器顶部引到下一效蒸发器。由这种蒸发器组成的 5 效或 6 效黑液蒸发流程，已成功地在中国的大型纸厂运行[15,16]。

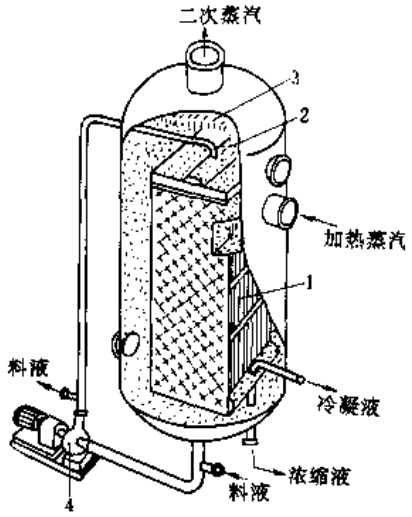


图 27 板式自流降膜黑液蒸发器

1—加热元件；2—分配器；3—液沫分离器；4—循环泵

2.5.2. 螺旋板蒸发器

在螺旋板换热器的一个通道内通入加热蒸汽，把另一个通道的两侧打开不封闭，使溶液可以沿换热器的轴向流过通道作自然循环，两螺旋板之间有焊在板上的多个定距撑支承，因而能保持两板间距，增加板的刚度。把这种侧向封闭通道作蒸汽冷凝用，侧向敞开通道作溶液沸腾用的螺旋板换热器，代替悬筐蒸发器的加热室，就成了螺旋板蒸发器。

2.6. 刮膜蒸发器

刮膜蒸发器是从外部加热的圆筒体（或圆锥体），在其中设有同轴旋转的刮板。料液加到设在上部的分布盘中，分布盘旋转时把料液均匀地甩到圆筒的内壁，料液沿筒壁靠重力往下流淌，被紧贴筒壁的刮板刮布成膜，并不断的受到刮板的推动、剪切、挤压，形成表面不断更新并高度扰动的料膜。在料液作螺旋状往下流淌的过程中，从筒壁传入的热量使溶液加热，溶剂汽化，蒸汽与液滴分离后从上部引出，浓缩液在下部收集。筒体外壁设夹套以引入蒸汽或其他加热介质加热，如图 28 所示。

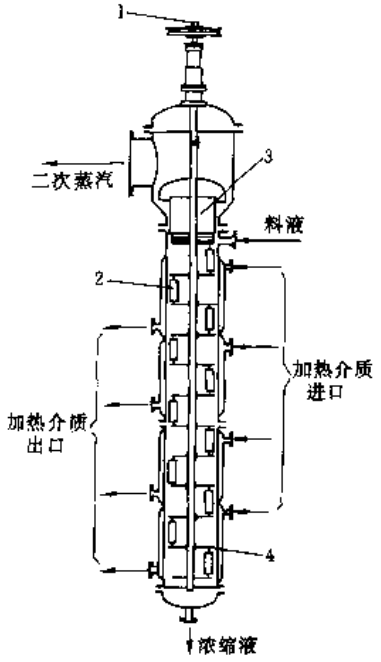


图 28 刮膜蒸发器

1—转子轴；2—刮板；3—分离器；4—夹套

图 29 是刮膜蒸发器转子刮板的几种型式：a. 固定间隙型 要求筒体内壁与转子都作精密的机械加工；b. 钟摆型 和 d. 导靴型 筒壁加工精度可较低；c. 弹性刮板型 加工精度介于两者之间。

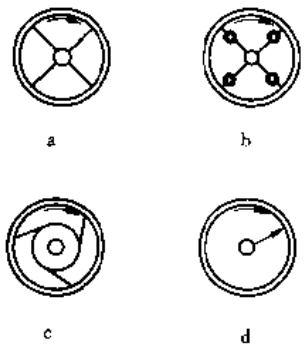


图 29 刮板型式

a. 固定间隙刮板；b. 钟摆型刮板；

c. 弹性刮板；d. 导靴型刮板

刮膜蒸发器的优点是非循环的直流型，料液在器中的停留时间较短、不怕结垢、可处理粘度很大的物料、物

料的浓缩比可以很高。其缺点是单位传热面的造价昂贵。适于处理热敏性、高粘度、易起泡的物料（粘度可高达100Pa·s），如中药的膏剂。多采用较大的传热温差，作最终的浓缩加工。

2.7. 直接加热蒸发器

直接加热蒸发器即浸没燃烧蒸发器，它是把气态或液态燃料与助燃空气分别送入浸没在料液下的燃烧器内燃烧，燃烧产生的高热气体带着全部燃烧热，以气泡状分散到周围液体中，立即把热量传递给液体，并使溶剂汽化。当气体上升到液面时，其温度已下降，与液温十分接近，所以热效率很高。但二次蒸汽与燃烧产生的烟气混合，很难再次利用其热量。

这种蒸发器如图 30 所示，其结构简单，不需要金属传热表面，而且外形尺寸较小，可以用抗腐蚀的材料制作，因此常用于强腐蚀性料液的蒸发。

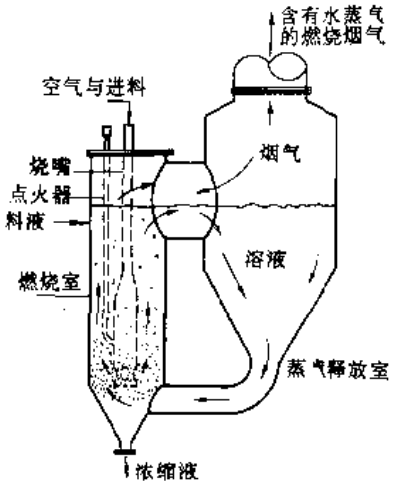


图 30　直接加热蒸发器

为防止燃烧产物的水汽进入溶液，溶液温度必需高于 60℃。烟气鼓泡通过液体，此时因为在排气总压中 N_2 等气体占有较大比例的分压，而使平衡所需的水蒸气分压下降（低于正常沸点下的压力），会使液体的正常沸点下降。当用天然气为燃料，过剩空气系数❶ $\alpha=8\%$ 时，已测得水的沸点约为 89℃[1]，α 越大，烟气量越多，沸点也就越低。但过大的 α 值将破坏燃烧的稳定性，容易导致熄火。

浸没燃烧蒸发器存在的问题是雾沫夹带量大和带有腐蚀性雾滴的烟气的排放问题。

直接加热蒸发器最适合于强腐蚀性，易结垢、盐析和高粘度溶液的浓缩，但不能处理与烟气起反应的、热敏性的或不能被烟气污染的料液。

2.8. 蒸发器的选型[6,7]

蒸发设备的选型是蒸发装置设计中的首要问题。为了使装置更紧凑些，在选型时首先要考虑选用传热系数高的型式，但料液的物理、化学性质常常限制了它们的使用。有时几种型式蒸发器，对相同的料液都能得到相同的效果。因此在选型时，要综合技术要求、现场条件、投资状况，甚至传统习惯等统一考虑。

2.8.1. 选型考虑因素

（1）料液性质　包括成分组成、粘度变化范围、热稳定性、发泡性、腐蚀性，是否易结垢、结晶，是否带有固体悬浮物等。

（2）生产要求　包括处理量，蒸发量，料液进出口浓度、温度，安装场地的大小和厂房高矮，设备投资限额，要求连续生产还是间歇生产等。

（3）公用工程条件　包括可以利用的热源和能吸收低温热量的冷却介质（如海水、江水、大气等）情况，供电情况，供应蒸汽的压力与量，能利用的冷却水的水量、水质和温度等。

2.8.2. 设备选型

除上述各种常用蒸发器的适用条件外，表 2 综述其操作性能。

选型的主要因素如下。

（1）料液的粘度　料液在蒸发过程中粘度的变化范围，是选型的关键因素之一，要加以关注，参见表 2。

（2）物料的热敏性　对热敏性的物料（即在较高温度下，或在较长时间受热条件下，物料容易发生分解、缩聚或异构等），一般应选用贮液量少、停留时间短的一次性通过的蒸发器，还要在真空下操作以降低其受热温度。

（3）物料的发泡性　粘度大，表面张力低，含有高分散度固体颗粒的溶液以及胶状液容易起泡，发泡严重时能使泡沫充满汽液分离空间，形成二次蒸汽的大量挟带。升膜式和强制循环式形成较高的汽速，与防冲板撞击时可以有消泡作用。降膜式的汽液蒸发界面很大（接近于加热管的内表面积），也不易起泡。

（4）有结晶析出的料液　饱和溶液蒸发时，由于溶剂汽化，形成过饱和，使结晶沉积在加热表面，阻碍传热。一般要采用管外沸腾型蒸发器，如强制循环式，长管带专设沸腾区的和多级闪蒸等形式，一方面在加热区抑制沸腾的发生，另方面加大循环流速以冲刷已沉积的盐垢。一般认为升膜式不能用于饱和溶液的蒸发。但在有一定循环量时，降膜蒸发器也可以成功地用于有结晶析出的料液，这是因为下降的液膜很薄，面积很大，汽化只发生在汽液界面上，金属表面不形成汽泡。

（5）结垢问题　蒸发器经长期使用后，传热面总是

❶ 与燃料完全燃烧所需的用氧量相对应的空气量叫理论空气量，供应空气超过理论空气量的百分比叫过剩空气系数。

表2　各种型式蒸发器的操作特性

蒸发器型式	适用粘度范围,Pa·s	蒸发容量	造　价	料液停留时间	浓缩比	盐析与结垢趋势	处理热敏性物料	处理易发泡物料
自然循环型								
夹套釜式	≤0.05	小	低	长	较高	大	不适	较差
中央循环管	≤0.05	中	低	长	较高	大	不适	较差
带搅拌中央循环管式	≤0.05	中	较低	长	较高	稍大	不适	尚适
长管自然循环型	≤0.05	中～大	较低	长	较高	稍大	不适	尚适
强制循环型								
管式	0.10～1.00	中～大	较高	长	较高	较小	不适	尚适
板式	0.10～1.00	中～大	较低	长	较高	较小	不适	尚适
降膜	0.01～0.1	小～很大	较低	长	一般或较高	稍大	不适	好
一次通过型								
板式(自流膜式)	0.10～1.00	中～大	较低	短	一般	稍大	适	好
膜式								
升膜	≤0.5	小～大	较低	短	一般	大	适	好
降膜	0.01～0.10	小～很大	较低	短	一般	稍大	适	好
刮膜	1.0～10.0	小～中	高	短	高	微小	适	适
浸没燃烧	≤0.5	小～中	低	长	较高	微小	不适	尚适
闪蒸型	≤0.01	中～大	高	较短或长	不高	微小	适	尚适

表3　各种蒸发器的总传热系数

蒸发器型式	总传热系数 W/(m²·K)	蒸发器型式	总传热系数 W/(m²·K)
夹套式	350～2330	强制循环型	1200～7000
盘管式	580～3000	倾斜管式	930～3500
水平管式(蒸汽管内冷凝)	580～2330	升膜式	580～5800
水平管式(蒸汽管外冷凝)	580～4700	降膜式	1200～3500
中央循环管式	580～3000	外加热式	1200～5800
带搅拌的中央循环管式	1200～5800	刮膜式(粘度 1～100mPa·s)	1750～7000
悬筐式	580～3500	刮膜式(粘度 1000～10000mPa·s)	700～1200
旋液式	930～1750	叠片离心式	3500～4700

有不同程度的结垢。垢层导热性差，明显地影响了蒸发效果。按结垢成因来分，主要的有过饱和溶质的晶析、有悬浮颗粒的沉积、也有局部过热引起的焦化。浸没燃烧式与刮膜式是防止结垢的两种不同典型，选用便于清洗的结构则是另外一类解决问题的途径。

3. 蒸发器的组成

蒸发器的型式各不相同，其总体结构也互有差异，但总的来说它是由加热器与蒸发室(汽液分离室)两个基本部分组成。

3.1. 加热室

蒸发器的主要组成部分——加热器是溶液获得热量的主要场所。大多数蒸发器都采用常见的管壳式换热器。要蒸发的溶液在管内被加热，有时在管内还伴有沸腾汽化。经常用水蒸气做加热介质，在管壳式换热器的壳程冷凝；80年代以来也有用板式换热器来加热溶液的。

加热室的总传热系数因蒸发器的型式与溶液的物性不同而不同，表3与图31提供了各种型式蒸发器的总传热系数大概范围。

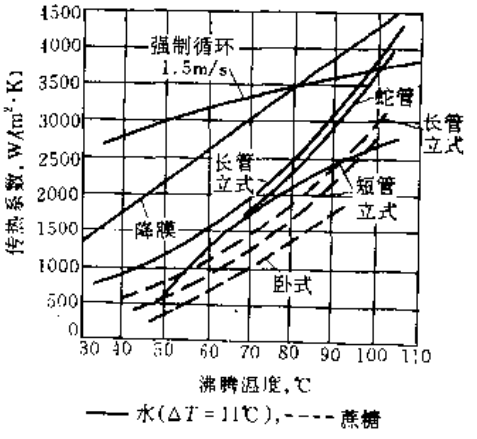


图31　各种蒸发器的传热系数

此外，操作条件对传热系数还有较大的影响。以管壳式加热室为例，分两方面来讨论。

(1) 壳程要注意不凝气与冷凝液的排除　蒸汽在壳程冷凝时，经常有一些不凝性气体（空气、CO_2、NH_3等）随加热蒸汽带入壳程。虽然带入的数量不大，但长期积聚，可在壳程的局部形成较高的浓度，使得传热速率明显下降。因此必须不断地从壳程排出不凝气。

不凝气从两方面使蒸汽冷凝侧的给热速率下降：一方面因为热量的传递必须透过集积在冷凝壁面的气膜，增大了传热阻力；另一方面当不凝气浓度较高时，因为水蒸气分压的下降而使冷凝温度降低，从而减少了有效传热温差。

不凝气可以是原来溶于料液中受热后释放出来的气体；可以是溶液加热后分解产生的气体；也可以是设备密闭不严，在负压下漏入的空气，多效蒸发装置的后效，真空度逐效增大，漏入的空气较多。

因此，必须设置不凝气排放口，连续定量地进行排放。但在排放时，总要带走一些混在一起的蒸汽。为了尽量排除不凝气，而又减少蒸汽损失，排放点要设在远离蒸汽流通主通道的死角。

凝液要及时排除，否则凝液积聚在下管板之上，使换热管的下端不能与热蒸汽接触，减少了传热面积。凝液排除口要尽量地低些。

(2) 管程要注意防垢　溶液在浓缩后必然要析出结晶。通常情况下，加热管壁是优先被晶相所附着的壁面，管壁上沉积的盐垢，即使其厚度很小，也将明显地增加传热阻力，使总传热系数大幅度下降。减少与阻滞管壁结垢的途径有如下几方面。

a. 抑制溶液在加热区内发生汽化　汽化是使溶液形成过饱和，促使溶质析晶的根本原因。长管自然循环蒸发器采用了在加热区之上专设沸腾区（图 22a，图 22c），依靠溶液的静压使下层液体的沸点升高，使溶液在加热管中流动时只受热而不汽化，从而减少加热面结垢。图 22b 则采用从加热室进入蒸发室时节流以抑制加热区内溶液沸腾的办法。在强制循环蒸发器中，也有类似的处理。

b. 加大管内流速　加大溶液在加热管内的流速，可以减少结垢，强制循环蒸发器就是针对这一考虑。在自然循环蒸发器中如有某些加热管内壁已经结了垢，则因其阻力增加而使循环速度下降，低的循环速度又增加了结垢倾向，如此反复，形成了恶性循环，最后导致加热管被垢所堵塞。

c. 在溶液中加入晶种　把与垢层的成分、结构相同的细晶粒加入溶液中，使大部分过饱和溶质在加入的细晶粒上析出，则可缓解加热管壁上结垢。

d. 抛光加热表面　光洁的金属表面不易结垢，在加热管内壁面进行抛光加工，使其具有光洁的镜面，这在浓缩牛奶的蒸发器中已是行之有效的办法。

e. 定期清洗　上述各种办法不能彻底地消除结垢，只能减少垢层的成长，所以必须要定期清洗。根据垢层的理化性质可以用水、酸、碱等作化学清洗，也可以采用机械清理。必须注意不能等到加热管已经被垢层堵塞住了再进行清理，此时所花费的工作量将是十分大的。

3.2. 汽液分离室

蒸发所产生的二次蒸汽中，往往携带着大小不等的液滴或泡沫。如不妥善分离，一则引起产品的损失，二则还将使下一效蒸发器的加热室或冷凝器在腐蚀、结垢等不良条件下工作，并引起污染。

夹带在二次蒸汽中的液滴，其成因有二：一是由于上升到液面的汽泡发生破裂，其液膜分裂成小的雾滴群，液滴直径约为几微米；二是由于从加热管中喷射出来的液柱分裂成较大的液滴，向四处飞溅，其直径可达几百微米。由汽泡膜分裂而成的细雾滴，其重力沉降速度可能小于二次蒸汽的上升速度，故而形成了夹带。而由液柱分裂而成的大液滴，因为具有较大的初速度，有可能飞溅较高。

通常分两步来实现汽液分离：初步分离是在蒸发室内进行的，二次蒸汽在较大容积的蒸发室内上升汽速较小，较大的液滴在重力作用下返回液面；进一步分离是在设在蒸发室上部或外部的分离器内进行的。

蒸发室的大小主要取决于汽液分离所需要的空间，包括直径和高度两个参数。直径的大小以能维持较低的汽速为宜，在此速度下保证上升汽流不致携带过量的雾滴。蒸汽速度 U_v 可按式 (29) 估算[8]。

$$U_v = K_v\left[\frac{\rho_L - \rho_v}{\rho_v}\right]^{1/2} \qquad (29)$$

式中　U_v ——蒸发室中蒸汽平均上升速度，m/s；

ρ_L，ρ_v ——溶液和蒸汽的密度，kg/m³；

K_v ——雾沫携带因子，对于水溶液可取最大值 $K_{v\,max} = 0.017$m/s。

在真空度较大的末效，由于二次蒸汽的容积流量很大，实际采用的上升速度往往比式 (29) 的计算值要大一些。

蒸发室的高度，即自液面以上的高度，主要是为了防止大液滴从二次蒸汽出口飞溅出去。在短管立式蒸发器中，二次蒸汽夹杂着液体向上喷射，因此蒸发室高度要在 2.5～3.5m[9]之间；在强制循环蒸发器和外热式蒸发器中，料液可从切向引入蒸发室，被迫作旋转运动，或被挡板引导向下喷射，则所需高度可以小一些。在某些蒸发器（如图 19，图 20，图 22a、b、c，图 23a，图 25）中，还装有各种除沫挡板，减少汽液两相流带入更多的液滴，所以高度也可以小一点。

在确定蒸发室的高度时，还要考虑到安装内部分离

器的高度，以及存液量的要求。

分离器的作用主要是使细小的雾滴集积，并与二次蒸汽分离。

常用在蒸发器中的分离器有装在蒸发室上部的惯性式、折流式、旋流板式、丝网式和单独设在蒸发器外部的旋风式分离器，其特性见表4。

表4 各种气液分离器的特性

型 式	捕集雾滴直径 μm	阻力降 Pa	分离效率 %	K_v	进口气速范围 m/s
惯性式	>50	100～600	80～90		常压 12～25 负压 >25
折流式	>15	200～800	90～99	0.085～0.10	3～10
旋流板式	>10	12～300	90～99		2～5
丝网式	>5	250～750	98～100	0.075～0.1	1～4
旋风式		3000～5000			20～30

比较常见的惯性式是改变汽流的速度与方向，使被携带的密度较大的液滴由于惯性附着在器壁上集积后，靠重力流回集液槽（图19，图20，图22，图25）。回流管设液封，用以防止汽流的短路。

折流式（图32）与惯性式的作用原理相同，使二次蒸汽通过许多并联的曲折通道（图33），液滴在曲折通道的垂直壁面以及设在曲折处的陷阱中集积后，顺壁下流，得以分离。由于液滴与壁面的碰撞机会多，分离效率较高，而气流的压降较小。用式（29）计算折流板的适宜气速时，可取 K_v 值为0.085～0.1[10]。

旋流板式[12]是借用气液传质的塔设备的外向旋流

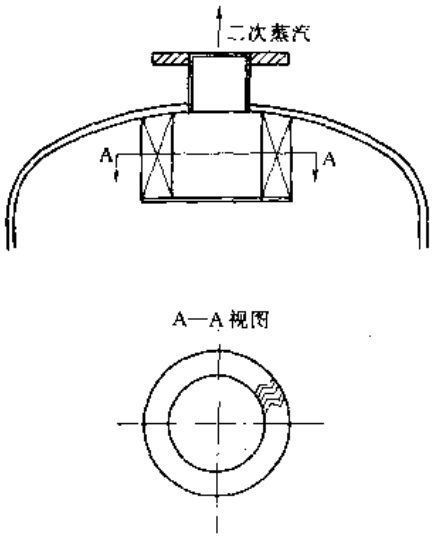


图32 装在蒸发室顶部的折流分离器

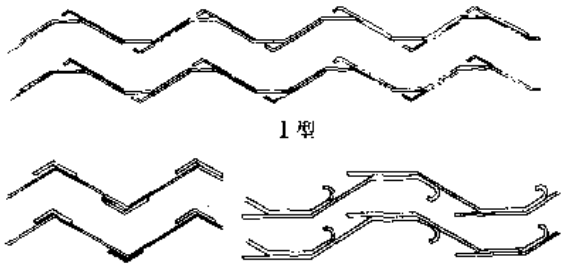


图33 折流分离器的几种折流元件[2]
（气流方向自左至右）

板，使带液汽流作螺旋上升运动，液滴被离心力甩到蒸发室的器壁，集积后在重力作用下下流，除沫效率可高达98%～99%[11]。

丝网适用于洁净气体的除雾，不宜用于液滴中含有或容易析出固体物质的场合，以免液体蒸发后留下固体堵塞丝网，并应设喷淋装置，经常冲洗。

4. 辅助装置

一个完整的蒸发系统，除蒸发器外，还包括闪蒸器、预热器、泵、气压冷凝器以及抽真空的装置。

预热器可采用管壳式或螺旋板式换热器。末效二次蒸汽的冷凝，如果是溶剂需要回收，或者二次蒸汽中含有能使冷却水受污染的物质时，要用表面式冷凝器，这时也多是采用管壳式换热器。但大多数场合，是用下述的直接式冷凝器。

系统中各设备之间所用的送料泵多采用离心泵。需要注意的是这里输送的液体大多数是在饱和温度下的溶液，必须把泵安装在液面以下并有一定深度的位置，使液体自灌入泵，以免发生空蚀。在强制循环蒸发器中循环泵的流量很大，而扬程则较低，这时就要选用比转数高的轴流泵或混流泵。

4.1. 直接式冷凝器

蒸汽冷凝器是用冷却水使低压的二次蒸汽冷凝。如果二次蒸汽是不需要回收的水蒸气，则可采用直接式冷凝器（也叫气压冷凝器、混合式冷凝器），由于它使二次蒸汽与冷却水直接接触进行热交换，冷凝效果好，加之结构简单，造价低廉，被广泛采用。

直接式冷凝器多采用逆流多孔板式结构。

4.1.1. 多孔板冷凝器

多层多孔板式冷凝器的结构如图34所示，这是最常用的型式，装有4～6块圆缺形多孔板，在缺口边缘设有不高的堰。板间距从上到下逐渐增大。冷却水从上层板加入，大部分水从板上通过小孔呈雨滴下落，剩余部分从堰

上溢流而下形成水帘。被冷凝的蒸汽从下部引入冷凝器，在圆缺形多孔板之间迂回曲折而上，与从上而下的液滴与水帘充分接触，达到良好的冷凝效果。未被冷凝的不凝气，从顶部引出，分离所携带液滴后，与真空系统相连。蒸汽凝液与冷却水混合，从下部排入大气腿。这种冷凝器已有系列规格，可供选用。

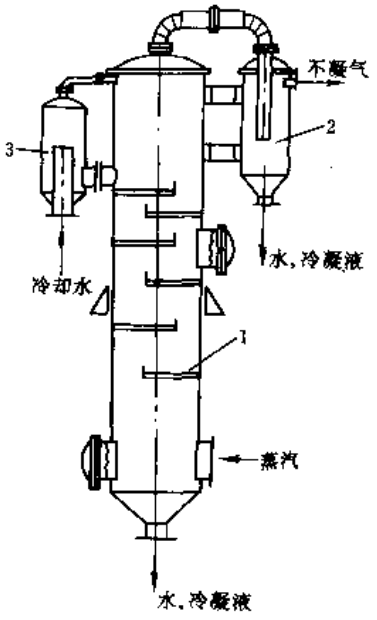


图 34　多孔板逆流冷凝器
1—带堰多孔板；2—气液分离器；3—冷却水平衡罐

冷凝器的冷却水量 G（kg/h）由冷凝器的热量衡算确定。

$$G=\frac{W(h-C_w t_k)}{C_w(t_k-t_w)} \tag{30}$$

式中　h ——进入冷凝器的二次蒸汽的焓，J/kg；
W ——进入冷凝器的二次蒸汽量，kg/h；
C_w ——水的比热容，4.187kJ/(kg·K)；
t_w ——冷却水的初始温度，℃；
t_k ——水、凝液混合物的排出温度，℃[取 $t_k=t_w-(3\sim5)$]。

蒸汽在冷凝器底部横截面上的汽速 U_v 一般取为 15～25m/s，可根据这一汽速选定冷凝器的适宜直径。

4.1.2.　安装高度——大气腿高度

为了保持冷凝器内的真空度，同时又能保证器内的混合水自动外排，要把冷凝器设在高位上，而且它的下部排水口，必需浸没在水封槽之中（见图 35）。

从冷凝器下出水口，到水封槽液面之间的垂直高度 H，也称为大气腿高度。它取决于冷凝器在真空条件下的静水柱，及冷却水流出时的摩擦阻力。为了保持一定的安全裕量，一般取 $H=11\sim11.5$m。此外混合水在大气腿中的流速不大于 1.0m/s，水封槽的容积要大于 1.5 倍大气腿的容积。

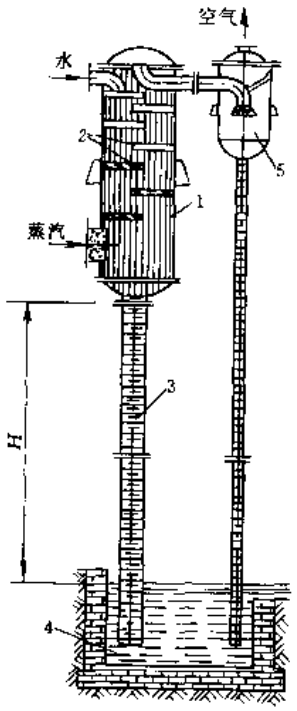


图 35　气压冷凝器的安装
1—逆流多孔板冷凝器；2—多孔淋降板；
3—大气腿；4—水封槽；5—除沫器

4.2.　真空泵

在真空蒸发时，为了维持系统内的负压，必须设置真空泵，以排除漏入器内的空气和其他不凝性气体。一般说来，蒸发所要求的真空度不高，约在 680～710mmHg（1mmHg=133.322Pa），属于低真空范围。

蒸发装置中所用的真空泵属机械类的有往复式和水环式。往复式能达到的真空度较高，而且效率也较高，但因为运动部件较多，容易损坏。水环式因为形成水环要消耗外功，效率较低，而且受水环的蒸气压的限制，能达到的极限真空度较低，但水环泵的运动部件较少，加工精度要求不高，对材质的要求也不高，而且对气体中夹带液体也没有严格的限制，液环对气体还有补充冷凝作用，因而采用较多。单台液环泵的吸入容积可达到 160m³/min。

在蒸发装置中最常采用的是喷射式真空泵。蒸汽喷射真空泵的作用原理与 1.3.1. 节所讨论的蒸汽喷射热泵完全相同，只是其吸入压力很低，为所需的真空，而排出压力为大气压。蒸汽喷射泵的结构简单，无运动部件，价格便宜。单台蒸汽喷射泵的吸入容积可高达 16000m³/min。但其效率比机械式的要低很多。

当所需的真空度较高时，可设两级或多级串联，即上一级的排出压力即为下一级的吸入压力。此时为了减少

下一级的吸入负荷，在级间设冷凝器，把上一级的驱动蒸汽冷凝下来，只剩不凝气进入下一级的吸入口。级间冷凝器的凝液排除也要设10m以上的大气腿。图39中的直接冷凝器后面，就设了三级蒸汽喷射真空泵，中间设两个级间冷凝器。

水喷射泵是用高速喷射水为动力，其原理与蒸汽喷射泵相似，只是喷嘴形状是收缩形（如图36所示），因为水是不可压缩流体。

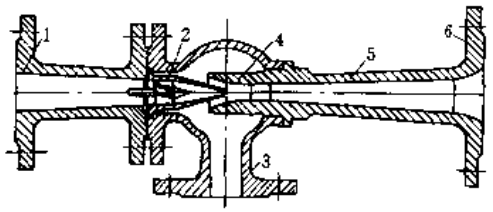


图36 水喷射泵

1—水进口接管；2—喷嘴；3—吸入口接管；4—混合室；5—扩压器；6—加压口接管

水喷射泵分高位和低位两种，一般认为高位的真空度较高而且稳定。但低位的因为没有10m以上安装高度的要求，易为小型装置所接受。

4.2.1. 排气量的确定

一个真空系统的气体流量，包括不凝气体和可凝汽两类。其中料液中溶解的气体量G_1一般可以忽略，过程化学反应产生的气体量G_2由化学反应确定。

漏进系统中的空气量G_3是真空系统中最主要的，也是最不容易确定的。因为它与各可拆密封面的紧密程度、密封周边长度和器内外压差有关。通常用系统容积和系统真空度两种参数与空气渗漏量G_a相关联。图37可用来查取G_a，而在设计中取$2G_a=G_3$。

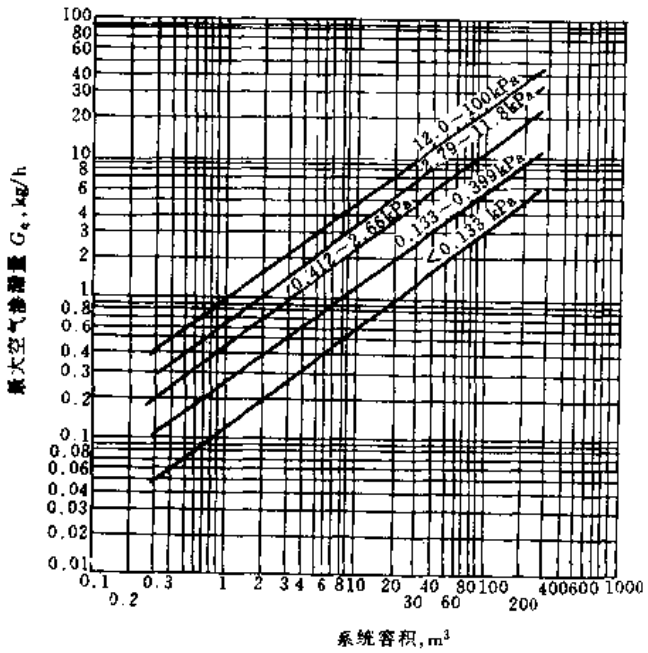


图37 系统容积与空气渗漏量[12]

冷却水放出的溶解空气量G_4与冷却水进口温度有关，进口温度低，空气溶解量大，加热时放出的空气就多。图38可用来查取G_4。

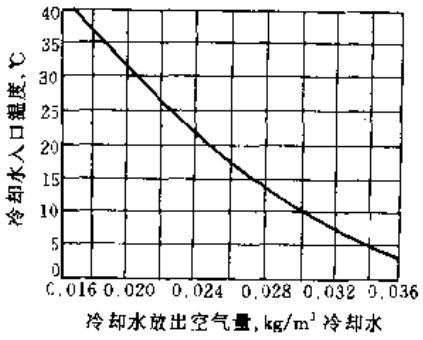


图38 冷却水放出空气量[12]

此外还有随不凝气一起排出的未冷凝蒸汽量G_5，取决于冷凝效果。正常情况下，$G_5=(0.2\sim1)\%$（以G_p为基准），G_p是每小时进入冷凝器的蒸汽量。

真空泵的排气量为$\sum_{i=1}^{5}G_i$(kg/h)。

4.2.2. 排气体积

真空泵的排气量应换算成在吸入状态下的体积V(m³/h)。

$$V=\left[\frac{(273+t)p_0}{273p}\right]\sum_{i=1}^{5}\frac{G_i}{\rho_i} \tag{31}$$

式中 p——真空泵的吸入压力，Pa；

p_0——常压，取$p_0=10^5$Pa；

t——吸入状态温度（取冷凝器出口温度），℃；

G_i——各种气体量，kg/h；

ρ_i——各种气体在标准状态下的密度，kg/m³。

所选真空泵的吸入能力V_a应大于V。

5. 应 用

举例以阐明蒸发过程在各种生产中的应用。

5.1. 真空制盐

图39所示为蒸发饱和食盐水溶液以制取食盐的四效蒸发流程[9]。浓度为25%～26%的精制原料盐水经预热后进入分级器K，在此与从蒸发器排出的盐浆直接接触而被加热。部分料液从分级器进入螺旋板换热器继续加热，另部分料液则作为A2、A3与A4蒸发器的给料。

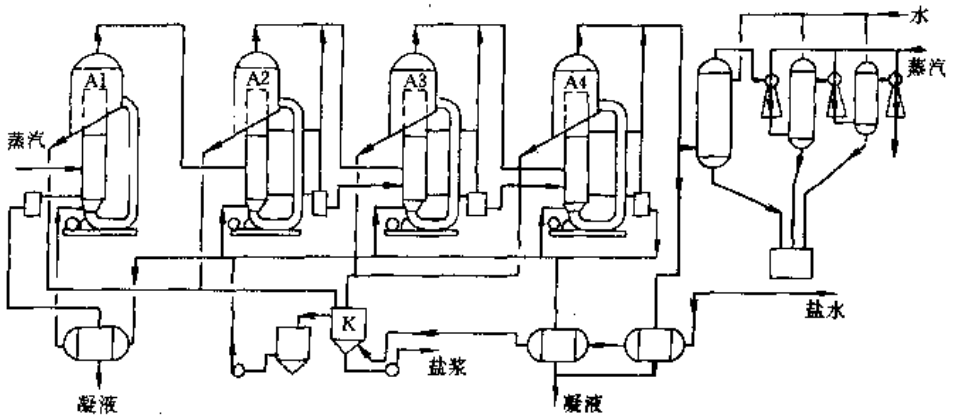


图 39　用于真空制盐的四效平流流程
A1，A2，A3，A4—蒸发器；K—分级器

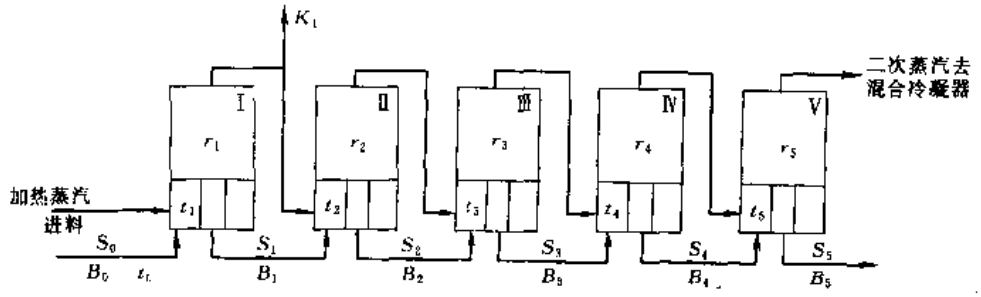


图 40　甘蔗制糖五效并流流程[13]
I～V—1～5 效蒸发器；S_0～S_5—各装置进料量；B_0～B_5—糖液浓度；t_1～t_5—蒸发器下部温度

由螺旋板预热器加热后的盐水送入 A1 蒸发器中，以新鲜蒸汽加热而蒸发水分。后几效的则用前效的二次蒸汽加热蒸发。因为蒸发时有结晶析出，蒸发器采用强制循环型，蒸发过程中析出的盐晶与母液一起由各效排出进入分级器。原料盐水由分级器下部送入，右液流上升时淘洗盐晶，使微粒溶解，并带走未溶的小粒盐晶。而大的结晶由分级器底部进入离心机分离。分离后的滤液重新引入蒸发装置。

5.2.　蔗汁制糖

图 40 是某中型甘蔗制糖厂的五效并流甘蔗清汁蒸发流程[13]。蒸发器为自然循环型（带中央循环管的“标准型”），1～3 效蒸发器的加热面积为 170m²，4、5 效各为 200m²。抽出 1 效的部分二次蒸汽用于加热料液，图中 t_i 为各效的操作温度，B_i 为各效的料液浓度[%(重量)]，S_i 为各效的料液流量(t/h)。对于此流程，如果把蒸发器传热面积的配置，改为前大后小，并抽用部分各效的二次蒸汽，循序依次加热料液，使料液达到沸点进料，则热利用率可以较好。

5.3.　牛奶浓缩

图 41 为用于牛奶蒸发浓缩的三效降膜蒸发器组。为了保持牛奶的营养成分不受高温破坏，蒸发过程必需在较低的温度下进行，加热蒸汽温度也要保持在 100℃以下，所以该流程有其特殊性，是蒸发果汁、抗菌素、葡萄糖等要求在低温下进行的料液的代表。采用一次性通过的降膜蒸发器也是为了缩短料液在较高温度下的受热时间，以利保鲜。杀菌后的鲜乳（12%）经预热到 75℃后从上部进入 I 效加热室的分布器，乳液沿加热管内壁呈膜状下流，同时吸收由管壁传入的热量使水分蒸发。I 效产生的二次蒸汽，有一部分引入 I 效蒸发器充作加热热源；剩余部分进入热力喷射泵，由压力较高的新鲜蒸汽使其增压后再用作 I 效的热源，这样既利用了高压蒸汽的有效能，又节省了新鲜蒸汽。鲜奶从 I 效一次性通过并浓缩后即进入 II 效蒸发器，而 II 效的浓缩液泵送到 II 效，最终浓缩到 48%左右后送去喷雾干燥工段以制取奶粉。浓缩液放在 II 效蒸发是因为 II 效操作温度最低，如果再用作浓缩液蒸发，势必使 II 效的传热系数下降过多。该机组每蒸发 1kg 水的蒸汽耗量为 0.267kg，冷却水耗量为 7kg。

5.4.　电解液浓缩

图 42 为电解食盐制烧碱生产中的电解液蒸发系统流程[16]。它是三效并流，第三效有两台蒸发器并联，所

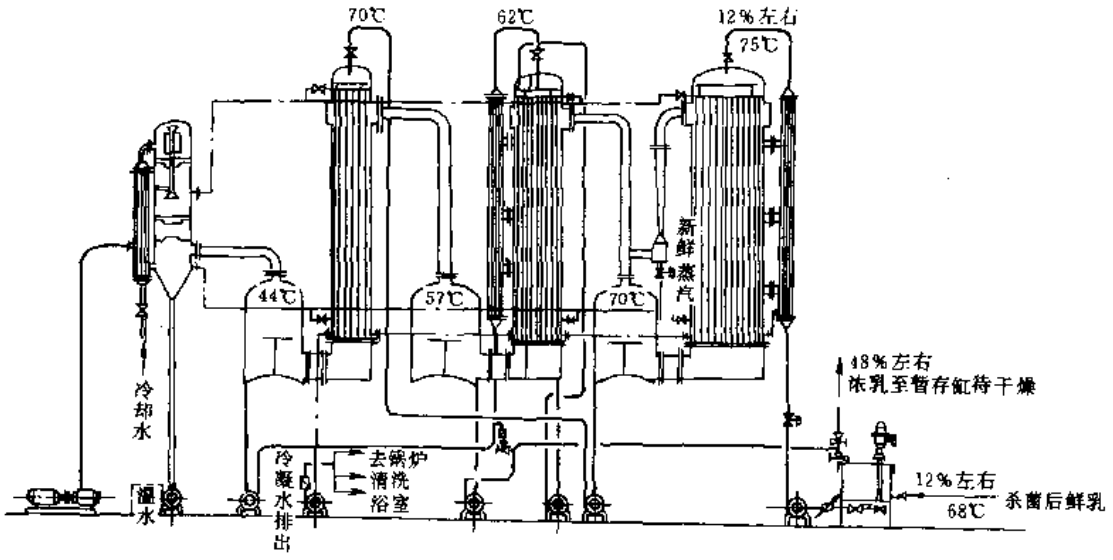


图 41 带热力喷射的三效错流牛奶蒸发流程[14]

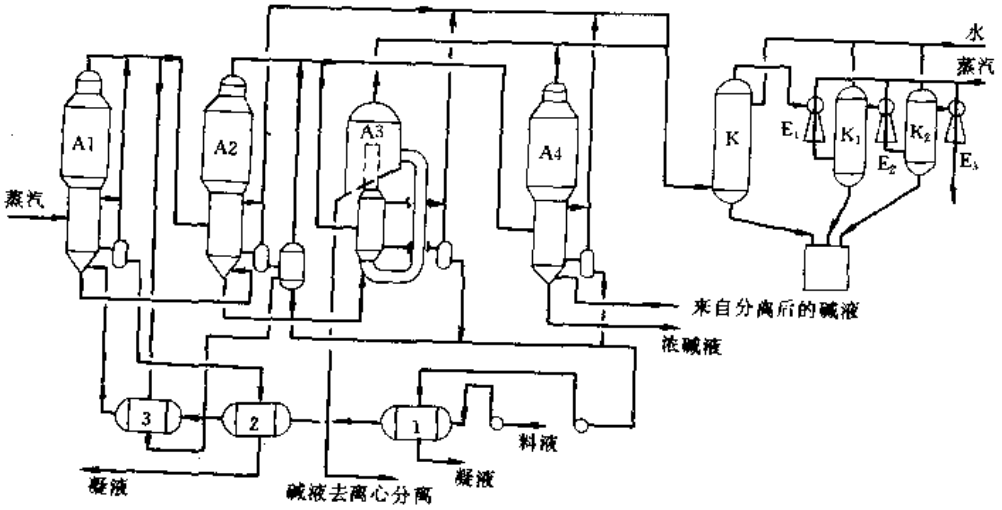


图 42 烧碱蒸发流程（三效四体并流）
1，2，3—预热器；A_1，A_2，A_4—自然循环蒸发器；A_3—强制循环蒸发器；
K，K_1，K_2—直接冷凝器；E_1，E_2，E_3—蒸汽喷射真空泵

以叫做三效四体并流流程。含 NaOH 9%～10%、NaCl 18%的电解液，顺序经预热器1、2、3预热后，送入一效蒸发器（A_1）蒸发到NaOH浓度为11.8%～12.5%，靠效间压差，自动流入二效蒸发器 A_2 和三效蒸发器 A_3（为强制循环型）。蒸发浓缩到NaOH达25%，与析出的NaCl结晶一起送到离心机（流程中没有显示）除去盐晶。除盐后的料液送回系统中的 A_4 蒸发器继续浓缩到 NaOH 50%。A_4 蒸发器与 A_3 并联，同时用 A_2 产生的二次蒸汽加热。它们的二次蒸汽则共同用气压冷凝器 K 冷凝，并接有真空系统抽空。

A_1 蒸发器是一效，用新鲜蒸汽加热。二效 A_2 用一效的二次汽加热，所产生的二次汽供三效（A_3 及 A_4）加热。

预热器 1 用三效的冷凝液和经闪蒸后的二效凝液加热料液。预热器 2 则用一效冷凝液预热料液。在预热器 3 中用抽取一部分一效的二次蒸汽来进一步加热料液。

A_1 与 A_2 的凝液各自闪蒸到较低的压力，以回收一部分热量。

5.5. 氧化铝生产中循环母液的浓缩

在氧化铝生产中，为了制取纯净的 Al_2O_3，先用浓烧碱溶液在较高温度下从铝矾土中溶出 Al_2O_3，形成铝酸钠溶液，然后在较低温度下加水稀释，则 $Al(OH)_3$ 呈结晶析出。滤出结晶焙烧脱水后，即得氧化铝结晶，可供电解制金属铝及其他用途。滤液中主要含 NaOH 的母液，需要蒸发浓缩，以便重新用来浸出铝矾土中的 Al_2O_3。图43为铝酸钠母液的五效逆流降膜蒸发，外加两级闪蒸的

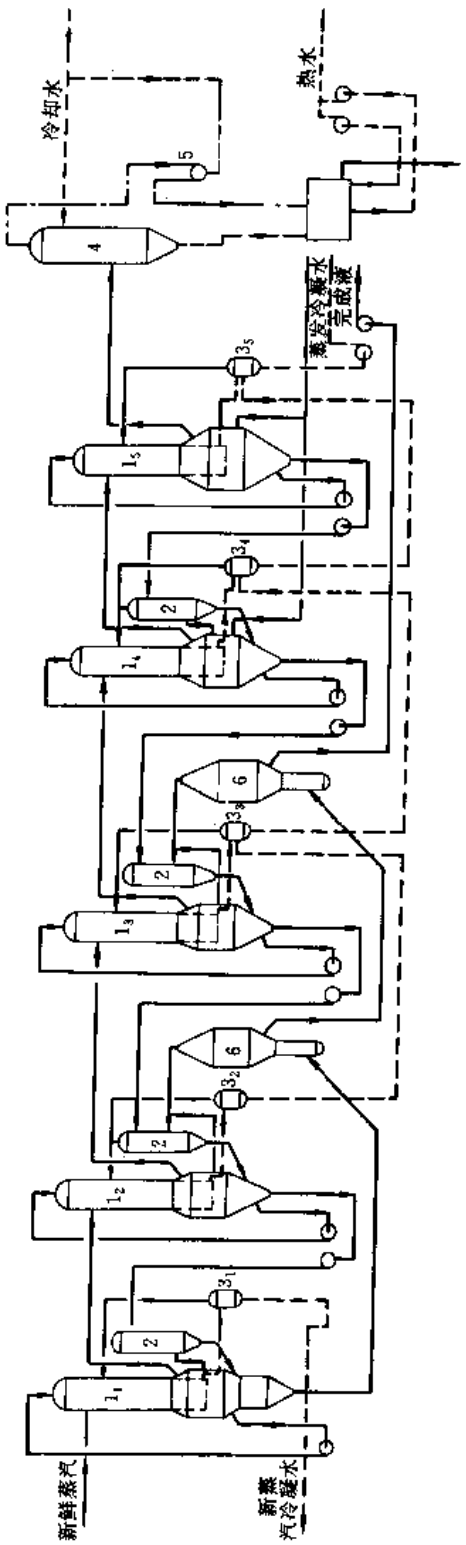


图 43　铝酸钠溶液五效降膜蒸发流程

$1_{1\sim5}$—1～5 效蒸发器；2—预热器；$3_{1\sim5}$—1～5 效凝液闪蒸罐；4—水冷器；5—真空泵；6—闪蒸器

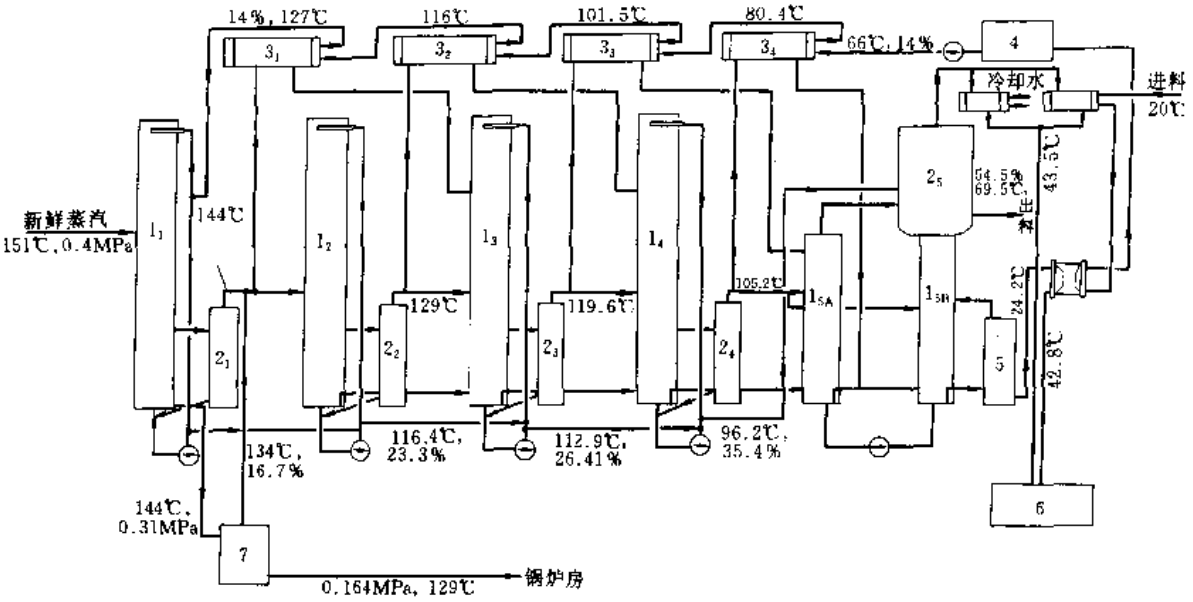


图 44 腈纶纺丝浴（NaSCN 溶液）五效顺流蒸发流程

$1_{1\sim5A,5B}$—1～5 效加热器；$2_{1\sim5}$—1～5 效分离器；$3_{1\sim4}$—1～4 效预热器；
4—蒸发加热罐；5—凝液排出罐；6—冷凝水槽；7—1 效冷凝液闪蒸器

流程。初始料液中含 NaOH，折合为 Na_2O（称为 Na_2O_{cau}）150g/L，要求蒸浓到 Na_2O_{cau} 230g/L，蒸发过程中可能有 Na_2CO_3、Na_2SO_4 易溶性物质以及不溶性的硅化合物析出。各效传热面积为 1700m²，装置总蒸发水量为 170t/h，单位汽耗 0.36t/t H_2O。选择带循环的降膜蒸发器，一方面是因为它的传热系数高，有效温差较大，雾沫夹带很少。另一方面也由于与长管外加热式相比，不易结垢。逆流加料时进各效前采用直接接触式预热器（其结构与直接冷凝器相同），用进料效的二次蒸汽预热料液，使其接近沸点温度，既可以不像表面预热器那样容易结垢，又利用了温度较低的二次蒸汽的热量，但是因为是混合冷凝，冷凝液混在料液中，稀释了料液，又增添了蒸发的负荷。

5.6. 合成纤维纺丝浴的循环回收

以腈纶纺丝为例，它是由聚丙烯腈的 NaSCN 溶液，经喷丝头向水浴喷出，使 NaSCN 稀释而凝固为腈纶丝。稀释了的纺丝浴（含 NaSCN 14%）必需浓缩到 55%，精制后才能循环使用。图 44 是腈纶纺丝浴的五效顺流蒸发流程。1～4 效是降膜蒸发器，各效配有循环泵以加大降膜的喷淋量。5 效是浓效，为了防止在加热管内结垢，采用了强制循环蒸发器，它有两个加热室，在循环泵前后各

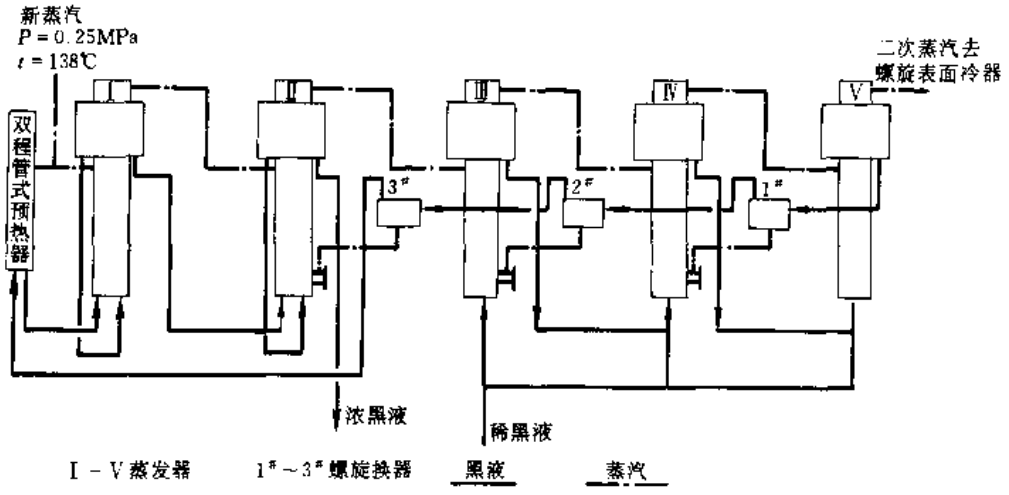


图 45 造纸黑液长管升膜五效蒸发流程

一个，管壳式加热器采用了多管程结构，以保持加热管内的循环流速，并减少循环泵的流量。料液依次用 5→4→3→2→1 各效的二次蒸汽用表面式换热器预热，各效加热室排出的冷凝液顺序流入下一效加热器的壳程闪蒸，以节省能量。

5.7. 造纸黑液的浓缩

从各种纤维原料用碱法制浆造纸，首先要把原料加烧碱在加温加压下蒸煮制浆。提出纤维素之后的残液，为含固形物 16%～18%的黑色液体，其中既有未反应的残碱（NaOH、Na_2S 等）、SiO_2 等无机物，也有大量的有机物，叫做黑液，如果直接排放，将极大地污染环境。大型造纸厂多将黑液分两段蒸干后，投入锅炉焚烧，烧后的熔渣中含纯碱、烧碱、Na_2SO_4 等无机物，可回收再供制浆蒸煮之用。有机物的燃烧热则用以产生蒸汽，用来发电后还可供黑液蒸发浓缩用。图 45 为黑液的一段蒸发流程[16]，由五效升膜蒸发器组成，因为黑液蒸发时产生大量泡沫，所以采用升膜蒸发器，一次性通过而不循环。料液的流向采取 Ⅲ→Ⅳ→Ⅴ→Ⅰ→Ⅱ 的错流流程，这是因为蒸浓后的黑液其粘度很高，把浓效放在高温区，可以降低其粘度。浓液从接近常压的第二效排出，不会发生减压暴沸现象。一段蒸发排出的浓液含固形物 40%以上，送到二段蒸发装置，用烟道器直接加热干燥。

参考文献

[1] 化学工学协会，“化学工学便覧”，改訂四版，p. 411，丸善株式会社，東京，1978.

[2] Касаткин, А. Г., “Основные Процессы и Аппараты Химической Технологии”, изд. 7, стр. 413, Госхимиздат, Москва, 1960.

[3] 上海化工学院、成都科技大学、大连工学院编，《化学工程》，第一册，326 页，化学工业出版社，北京，1980 年。

[4] Колач, Т. А., Радун, Д. В., “Выпарные Станции”, стр. 145, Машгиз, Москва, 1963.

[5] “Perry. Chemical Engineers' Handbook”, 6th. ed. 11－32～43, McGraw-Hill, New York, 1984.

[6] Kirchbaum, E., *Chem. Ing. Tech.*, **27**, 248(1955).

[7] Sinek, J. R., Young, E. H., *Chem. Eng. Prog.*, **58**(12), 74～80, (1962).

[8] 河西達之，化学装置，**6**(12)，11～20(1964).

[9] Перцев, П. П., Ковалев, Е. М., Фокин, В. С., “Трубчатые Выпарные Аппараты для Кристаллизующихся Растворов”, стр. 74, Машиностроение, Москва, 1982.

[10] 魏兆灿主编，《塔设备设计》，448，450 页，上海科技出版社，上海，1988 年。

[11] 浙江大学化工原理教研组，化工机械，(4)，32～45 (1978)。

[12] 李克永主编，《化工机械手册》，11～12 页，天津大学出版社，天津，1991 年。

[13] 无锡轻工业学院、华南工学院编，《甘蔗制糖工艺学》，226 页，轻工出版社，北京，1982 年。

[14] 乳品工业手册编写组，《乳品工业手册》，476 页，轻工出版社，北京，1987 年。

[15] 魏学彬、黄康全，中国造纸，(5)，3～9，(1993)。

[16] 靳玉书，中国造纸，(3)，25～31(1989)。

基本参考文献

1. 时钧等主编，《化学工程手册》，第二版，化学工业出版社，北京，1996 年。
2. 化学工程手册编委会，《化学工程手册》，第一版，化学工业出版社，北京，1985 年。
3. Minton, P. E., “Handbook of Evaporation Technology”, Noyes Publications, New Jersey, U. S. A., 1986.
4. Billet, R., Translated by Fullarton, J. W., “Evaporation Technology-Principles, Applications, Economics”, VCH F. R. G., 1989.

zhengliu

蒸 馏 Distillation

姚玉英 天津大学化学工程系
余国琮 天津大学化学工程研究所

1. 基本原理 …… 625
1.1. 蒸馏过程原理 …… 625
1.2. 精馏塔分离能力的表达方式 …… 626
1.2.1. 理论塔板 …… 626
1.2.2. 塔板效率 …… 626
1.2.3. 理论塔板的当量高度 …… 626
1.2.4. 传质单元 …… 626
1.3. 精馏过程的工艺设计 …… 627
2. 汽液平衡 …… 627
2.1. 汽液平衡浓度的关系式 …… 627
2.1.1. 平衡常数法 …… 627
2.1.2. 相对挥发度法 …… 628
2.2. 共沸系统 …… 628
2.3. 汽液平衡数据来源 …… 629
3. 简单蒸馏 …… 629
3.1. 泡点和露点 …… 629
3.2. 绝热闪蒸过程 …… 629
3.3. 等温闪蒸过程 …… 630
4. 二元精馏图解模拟 …… 630
4.1. McCabe-Thiele 图解方法 …… 630
4.1.1. 基本假设 …… 630
4.1.2. 精馏段操作线 …… 630
4.1.3. 提馏段操作线方程 …… 630
4.1.4. 进料线 …… 631
4.1.5. 图解理论塔板数 …… 631
4.2. 最小回流比与最少理论板数 …… 631
4.2.1. 最小回流比 …… 631
4.2.2. 最少理论板数 …… 632
4.3. Panchon-Savarit 图解方法 …… 632
4.3.1. 焓浓图 …… 632
4.3.2. 操作线及操作点 …… 632
4.3.3. 图解理论板层数 …… 633
5. 多组元精馏的近似模拟计算 …… 633
5.1. SB 群法 …… 633
5.2. FUG 简化方法 …… 634
5.2.1. Fenske 方程式 …… 634
5.2.2. Underwood 方程式 …… 634
5.2.3. Gilliland 经验关联图 …… 634
5.2.4. 进料级位置 …… 634
5.2.5. FUG 方法的应用 …… 634
5.3. SB 与 FUG 方法的比较 …… 635
6. 严格的多组元精馏模拟计算 …… 635
6.1. 数学模型法 …… 635
6.2. 方程解耦方法 …… 637
6.2.1. 逐板计算法 …… 637
6.2.2. 按方程类型分类方法 …… 638
6.3. 松弛法 …… 642
6.4. 精馏计算方法的比较和选择 …… 644
7. 实际精馏过程的模拟计算 …… 644
7.1. 非平衡级精馏模型 …… 644
7.2. 非平衡混合池精馏模型 …… 645
8. 精馏塔 …… 645
8.1. 板式塔 …… 645
8.1.1. 典型的板式塔 …… 646
8.1.2. 板式塔的流体力学 …… 646
8.2. 填料塔 …… 647
8.2.1. 结构与填料 …… 647
8.2.2. 填料塔的流体力学 …… 648
8.2.3. 传质效率 …… 648
8.3. 板式塔与填料塔的比较 …… 648
9. 精馏塔的节能 …… 648
9.1. 简单塔 …… 648
9.2. 塔的耦联 …… 649
10. 工业精馏过程 …… 650
10.1. 简单蒸馏过程 …… 650
10.2. 石油及复杂混合物的蒸馏 …… 650
10.2.1. 石油馏分的特性 …… 650
10.2.2. 石油精馏过程 …… 651

10.2.3. 石油精馏的模拟计算 …… 651
10.3. 蒸汽蒸馏 …… 652
10.3.1. 间歇蒸汽蒸馏 …… 652
10.3.2. 连续蒸汽蒸馏 …… 652
10.4. 分子蒸馏 …… 652
10.5. 萃取精馏 …… 652
10.5.1. 萃取精馏流程 …… 653
10.5.2. 萃取剂的选择 …… 653
10.5.3. 萃取精馏的模拟计算 …… 653
10.6. 共沸精馏 …… 653
10.6.1. 共沸精馏流程 …… 653
10.6.2. 共沸剂的选择 …… 654
10.6.3. 共沸精馏模拟计算 …… 654
10.7. 反应精馏 …… 654
11. 动态精馏和精馏控制 …… 654
11.1. 精馏动态过程 …… 654
11.2. 精馏塔开工过程 …… 655
11.3. 精馏过程控制 …… 655
12. 间歇精馏 …… 656
12.1. 简单的间歇精馏 …… 656
12.2. 二组元系统的间歇精馏 …… 656
12.2.1. 恒定回流比的间歇精馏 …… 656
12.2.2. 恒馏出液浓度的间歇精馏 …… 657
12.3. 塔内持液量对间歇精馏过程的影响 …… 658
12.4. 严格的间歇精馏模拟计算 …… 658
13. 蒸馏技术的展望 …… 658
参考文献 …… 658
基本参考文献 …… 660

蒸馏是利用混合液中各组元具有不同挥发度而进行分离的单元操作或过程。挥发度较高的组元在混合物的部分汽化和部分冷凝时，其汽相中的浓度高于液相中的浓度，故借助部分汽化及部分冷凝，能够将挥发度不同的各组元分离出来。

蒸馏（distillation）是广义的名称，它包括简单蒸馏（只有一次汽化及冷凝）及精馏（rectification），即具有多次汽化及冷凝以获得较纯的产品，也有称之为分馏（fractionation）；还可分为连续的和间歇的蒸馏。

蒸馏是对大多数混合物进行分离的有效方法，已广泛应用于包括化工、石油炼制、环境保护、制药、食品、轻工、能源等在内的许多行业。由于蒸馏过程的适用性广，因此它的应用范围和生产规模都远远超过其他分离过程。据1992年的估计[1]，全世界通过各类蒸馏塔处理的物料大致为：化工及石化产品 1.3×10^8t、石油炼制 37×10^8t、天然气加工 14×10^8t，其总产值至少为5200亿美元。中国的化工、炼油工业以及许多工业部门的原料与产品提纯均已大量采用蒸馏技术。在增产挖潜、技术改造中，将原有的精馏塔改造为高效能的新型蒸馏塔以提高产量与质量，已收到良好的效果和巨大的经济效益。

蒸馏的历史可以追溯到古代的造酒，但蒸馏的科学技术基础则在20世纪初才逐步形成。它的发展大概可以分为下列几个阶段。

第一阶段从本世纪20年代到50年代末。在此期间提出蒸馏过程（如理论塔板）概念及其图解计算方法，塔板效率与允许空塔气速的经验估算等。与此同时，与其配合的汽、液平衡计算以及汽相的状态方程式等化工热力学研究也随之而发展。此时经过简化的蒸馏过程的设计计算方法已基本形成。对于多组元蒸馏来说，由于计算复杂，故采用关键组元的近似计算法或简化的逐板计算法。此外，这时期已发展了萃取蒸馏和共沸蒸馏及相关的非理想溶液理论。

第二阶段从50年代末到80年代初，在此期间计算机技术渗透到化学工程领域，首先是应用到多组元蒸馏的严格计算，使蒸馏过程的设计计算上了一个新台阶，并发展了许多计算软件，在市场出售，但基本上仍然沿用平衡级（如理论塔板）概念，对于塔板效率虽与传质系数等因素联系起来，但其基础仍然凭实验或经验。蒸馏设备仍以由许多塔板组成的板式塔为主，而由填料填充塔内的填料塔则由于“放大效应”（即塔径增加时，全塔效率下降）未解决，一般只用于中、小直径塔或分离程度要求不高的场合。

第三阶段从80年代初开始至今，由于相邻学科的发展与化工过程的集成以及高效蒸馏塔的出现，使蒸馏技术前进了一大步，加深了蒸馏作为一门学科的科学技术基础。在蒸馏过程计算方面，提出非平衡级（如实际塔板）概念以代替平衡级概念，以级内的部分混合代替完全混合，应用非平衡热力学计算多组元系统的传质通量，应用计算流体力学预测蒸馏塔内两相流的流动分布，应用分子理论试图预测汽液平衡关系等。在过程方面，进一步开发了诸如反应蒸馏、膜蒸馏、吸附蒸馏等的蒸馏与其他过程的集成。在设备方面，显著进步的是发展和推广应用了规整填料，具有通量大、效率高和“放大效应”小的特点，特别在改造原有蒸馏塔中发挥巨大作用，能够提高原有产量和质量以及节约能量。形成了填料塔与板式塔同时发展的局面。

蒸馏技术正从过去以经验为基础逐步走向以半理论或理论为基础，从过去的宏观为基础逐步走向以局部（或亚微观）为基础。蒸馏技术无论在基本概念、设计方法、过程集成与新蒸馏过程以及高性能设备的开发上，都将

会快速的发展。

1. 基本原理

1.1. 蒸馏过程原理

蒸馏是利用液体混合物中各组元挥发度的不同而使其分离的过程，例如将混合液部分汽化或将混合蒸气部分冷凝以达到汽、液两相平衡共存时，则易挥发组元在汽相中的浓度必较该液相为高，若将两相分开，则可使原混合物得到初步分离，这种蒸馏方法称为单级平衡蒸馏或简单蒸馏。图 1 所示是普通实验室中的蒸馏，它是利用上述原理而进行的，只不过是将混合蒸气全部冷凝而不是部分冷凝。

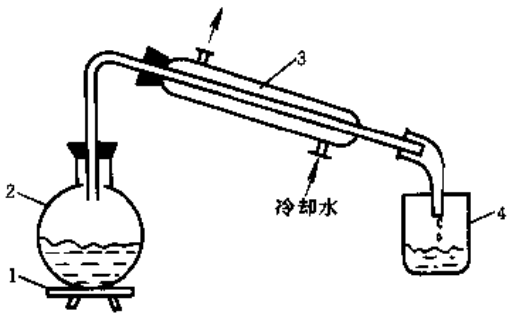


图 1　简单蒸馏示意图

1—电炉；2—蒸馏瓶；3—冷凝器；4—蒸馏液收集器

这种单级的简单蒸馏所能得到的分离程度不高，除非组元间的挥发度相差很大。

若要达到比较大的分离程度，需用多级的蒸馏过程，即精馏过程。进行精馏过程的设备称为精馏塔，它又分连续操作的精馏塔与间歇操作的精馏塔。

图 2 是模拟工业使用的连续精馏塔。在直立的圆筒塔体内装有若干层塔板（称为板式塔）或充填一定高度的填料（称为填料塔），尽管塔板型式和填料种类很多，但塔板上的液层、填料表面以及塔内的部分空间都是汽、液两相进行动量、热量和质量交换的场所。操作时塔内温度由塔底向上逐渐降低，汽、液相中易挥发组元的浓度由塔底向上逐渐增浓。图 3 为带有许多筛孔的板式塔（称为筛板塔）中任意第 n 层板上的操作情况。由于板上开有许多小孔，由下层板上升的蒸气（温度为 t_{n+1}、浓度为 y_{n+1}）通过筛孔进入第 n 层塔板，而上层板的液相（温度为 t_{n-1}、浓度为 x_{n-1}）通过溢流管下降，在第 n 层板上，上升的汽相与下降的液相密切接触进行动量、热量和质量的交换。因为进入的汽相和液相不平衡，即 $t_{n-1}>t_{n-1}$、$x_{n-1}>x^*_{n+1}$（x^*_{n+1}为与 y_{n+1}相平衡的液相浓度），因此由上层及下层进入第 n 层板的液相与汽相在板上进行接触时，由于有温度差及浓度差，汽相就要进行部分冷凝，使其中部分难挥发组元转入液相中，而汽相冷凝时放出的潜热传给液相，使液相部分汽化，其中部分易挥发组元转入汽相中。总的结果使离开第 n 层板的液相中易挥发组元的浓度较进入该板时的减低，而离开的汽相中易挥发组元的浓度又较进入时增高，即 $x_n<x_{n-1}$及 $y_n>y_{n+1}$。若汽、液两相在板上接触时间足够长，那么离开该板的汽、液两相互成平衡，此时的塔板即称为理论塔板或平衡级。精馏塔的每层塔板上都进行着类似的过程，塔内只要有足够多的塔板层数，当分离的是二元混合液时，可以在塔顶及塔底分别获得近于纯的易挥发组元和近于纯的难挥发组元。对填料塔，也有类似的情况。

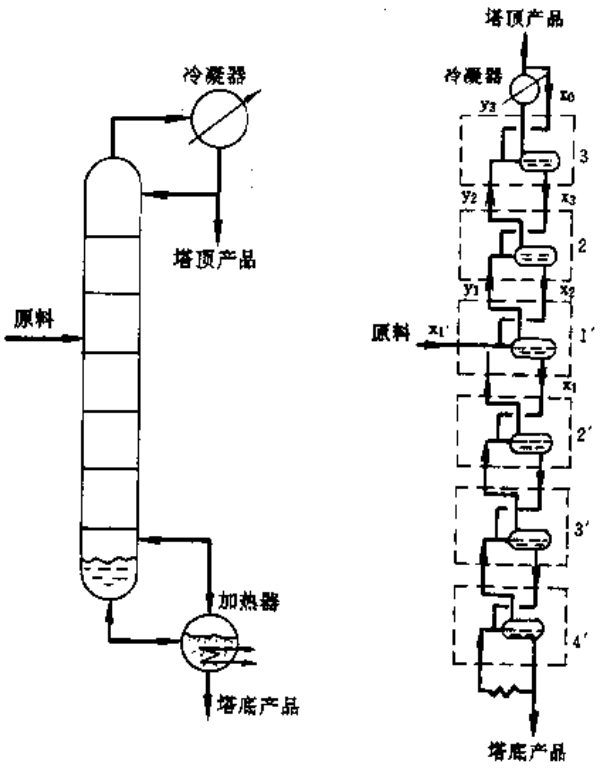


图 2　连续精馏塔及其模型

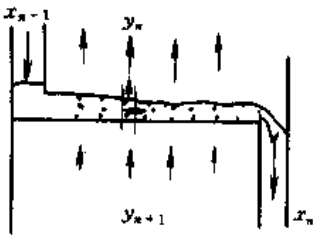


图 3　塔板上的操作情况

由上可知，精馏操作是利用气相部分冷凝和液相部分气化而达到分离的目的。保证精馏操作能稳定进行的必要条件是使塔内汽液两相能维持不断流动，即塔顶要有适量的液体回流与塔底要加热产生蒸气。为了供应一定的下降液流与上升蒸气流，在精馏塔的塔顶和塔底分

别设置了冷凝器和加热器（称为再沸器或蒸馏釜）。进料液加到与它浓度相同或相近的塔板上（或一定高度的填料层处），加料口以上的塔段称为精馏段，以下的塔段（包括进料口）称为提馏段。

1.2. 精馏塔分离能力的表达方式

若一层塔板上汽、液两相处于热力学平衡，则通过这层塔板能够得到的分离程度为最大，称为理论塔板。在实际操作中，由于汽、液两相的接触时间有限，影响到动量、热量和质量的传递，因而达不到理论塔板的分离程度，故常需引入塔板效率的概念。此外，对于填料塔，由于没有塔板，它的分离效率需另有表达方式，通常以“等理论板高度”（等于一层理论塔板分离效能的填料层高度）或一个“传质单元高度”（参阅1.2.4.）来表示。

对于全塔的分离能力常用“相当于若干层理论塔板”，即理论塔板层数来表示。对填料塔而言，也可用“相当于若干个传质单元数”来表示（参阅1.2.4.）。

1.2.1. 理论塔板

若汽、液两相在塔板上经过充分接触进行动量、热量和质量交换后，离开板上的汽相浓度与从该板下降的液相浓度达到平衡，该板即称为平衡级或理论塔板。实际上，理论塔板是个概念，代表一个理想的分离级，即一层理论的塔板，用它衡量实际塔板的分离效率。对于分离二元混合物的蒸馏过程，完成一定分离任务所需的理论板层数可用图解法求解（参阅4.1.及4.3.）；对于多元混合物的分离，则需用数学法求解（参阅6.）。

1.2.2. 塔板效率

表达塔板效率的方法一般有三种。

（1）总板效率 表达式为：

$$E_T=\frac{N_T}{N_p} \tag{1}$$

式中 N_T 为达到某一精馏塔塔顶或塔底产品浓度所需的理论塔板层数，N_p 为该精馏塔的实际塔板层数。

（2）莫弗里（Murphree）板效率 表达式为（参阅图3）：

$$E_{MV}=\frac{y_n-y_{n-1}}{y_n^*-y_{n+1}} \tag{2}$$

式中 E_{MV} 为以汽相浓度表示的莫弗里板效率，y_{n+1} 及 y_n 分别为进入与离开第 n 层板的汽相浓度，y_n^* 为与离开第 n 层塔板液相成平衡的气相浓度。

（3）莫弗里点效率 表达式为：

$$E_{OG}=\frac{y-y'}{y^*-y'_{n+1}} \tag{3}$$

式中 E_{OG} 为以汽相浓度表示的点效率，y 为与流经塔板某点液相相接触后而离去的汽相浓度，y^* 为与某点上液相浓度成平衡的汽相浓度，y'_{n+1} 为由下层板进入该板某点的汽相浓度。莫弗里点效率也可用液相浓度来表示，类似于式（3）。

在上述三种板效率的表达方式中，总板效率比较简单，故常被采用，但需凭类似操作数据或经验，有时误差较大。若需作较准确估算时，需对每层塔板进行点效率及板效率的推算。影响点效率的因素很多，尚难从理论上作较准确的计算，一般仍多利用一些以实验数据为基础的关联式来估计。从点效率来求板效率则可按一些已有的塔板上汽、液相流动模型来计算。

1.2.3. 理论塔板的当量高度

对于填料塔来说，由于没有塔板，故在计算塔高时，常常按板式塔计算所需的理论塔板层数 N_T，然后根据在类似操作条件下的数据或经验来估计相当于每一层理论塔板所需的填料层高度，即理论板的当量高度 H_T，则：

总填料层高度＝理论塔板总层数×理论塔板的当量高度

$$=N_TH_T \tag{4}$$

由此可见，可以将理论塔板概念应用到填料塔。

1.2.4. 传质单元

从精馏塔模拟的角度来说，在大多数的模型中，液相在板式塔中浓度变化是阶梯式的，而在填料塔中液相浓度应是连续地变化，因而用式（4）来计算总填料层高度是有缺点的。

另一种计算方法是采取微分-积分法。如图4所示，在填料层中取微分高度 dz。由于液相中的易挥发组元传给汽相，故汽相中增加的易挥发组元（以 dy 表示）的总量为 Vdy，V 为汽相流率。根据双膜理论，易挥发组元的传递量与传质面积、传质推动力成正比，故

$$Vdy=k_Ga\left(\frac{\pi}{4}D^2\right)(y^*-y)dz \tag{5}$$

式中 k_G 通常称为汽相总传质系数，实质上是一个比例常数，一般由实验确定；a 为填料比表面，即每单位塔体积中填料的有效面积，m^2/m^3；故 $a\left(\frac{\pi}{4}D^2\right)dz$ 即为图4中微分高度填料层的传质面积；(y^*-y) 代表传质推动力，即汽相中达到传质平衡（热力学平衡）后的浓度 y^* 与实

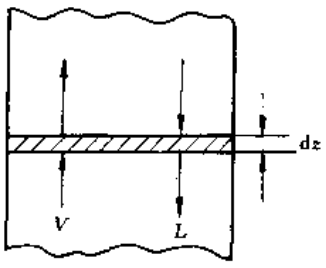


图4 微分高度填料层

际汽相浓度之差。

将式(5)从塔底到塔顶积分，若 V 看作是全塔恒定，则得：

$$\text{总填料层高度}=\int_0^z \mathrm{d}z=\frac{V}{k_g a\left(\frac{\pi}{4}D^2\right)}\int_{y_i}^{y_o}\frac{\mathrm{d}y}{y^*-y} \quad (6)$$

式中 y_i 及 y_o 分别代表汽相进塔及出塔的浓度。式(6)中的 $V/k_g a\left(\frac{\pi}{4}D^2\right)$ 项具有长度量纲，$\int_{y_i}^{y_o}\mathrm{d}y/(y^*-y)$ 项为量纲 1。式 (6) 可写成与式 (4) 十分相似的形式，即：

$$\text{总填料层高度}=\left[\frac{V}{k_g a\left(\frac{\pi}{4}D^2\right)}\right]\left[\int_{y_i}^{y_o}\frac{\mathrm{d}y}{y^*-y}\right] \quad (7)$$

令上式中：

$$\int_{y_i}^{y_o}\frac{\mathrm{d}y}{y^*-y}=N_{OG}$$

$$\frac{V}{k_g a\left(\frac{\pi}{4}D^2\right)}=H_{OG}$$

则当 $N_{OG}=1$ 时，填料层高度等于 H_{OG}；若 $H_{OG}>1$ 时，则填料高度等于 $N_{OG}H_{OG}$。因此可以定义 N_{OG} 为以汽相浓度表示的“传质单元总数”，H_{OG} 为以汽相表示的“传质单元高度”，即：

$$\text{总填料层高度}=\text{传质单元总数}\times\text{传质单元高度}=N_{OG}H_{OG} \quad (8)$$

用液相浓度也可以推出类似的式子。

传质单元的大小由过程条件决定。传质单元数反映传质分离的难易程度，当分离要求 (y_o-y_i) 越高，或推动力 (y^*-y) 越小时，所需的传质单元数就越多。H_{OG} 及 N_{OG} 的求法可参考一般有关蒸馏的文献或专著。

1.3. 精馏过程的工艺设计

精馏过程的工艺设计，对板式塔有：塔板类型及材质的选择，塔径，实际塔板的层数及板间距，塔板结构及汽相通过塔板的流动阻力等。对填料塔有：填料类型、尺寸及材质的选择，塔径，填料层的高度，喷淋装置，填料支承及气体通过每米填料层的流动阻力。不论是板式塔还是填料塔，在大多数情况下，塔径都是由生产能力计算出汽相流量，然后和汽相在各种类型塔内的适宜空塔速度相结合而确定。板式塔的理论板层数(由此而估算出的实际板层数) 及填料层高度则由设计任务所规定的分离程度而决定。

除上述设计项目外，还应考虑辅助设备的设计，诸如塔顶分凝器及全凝器、进料预热器、塔底再沸器等辅助设备的工艺设计。

2. 汽液平衡

在蒸馏计算中，需要知道汽液两相处于平衡状态时汽相和液相的浓度。在平衡级计算中要用到，即使在非平衡级计算中亦假定汽、液界面处于汽液平衡，也需要知道平衡浓度的关系。

2.1. 汽液平衡浓度的关系式

表达汽液平衡浓度关系的方式一般有两种，即平衡常数法和相对挥发度法。

2.1.1. 平衡常数法

当汽液两相处于平衡时，平衡常数 K_i 的定义为：

$$K_i=\frac{y_i}{x_i} \quad (9)$$

式中下标 i 表示组元 i。

对于理想溶液来说按拉乌尔定律，可有：

$$p_i=p_i^{\ominus}x_i \quad (10)$$

式中 $p_i^{\ominus}$ 为在系统温度下纯组元 i 的饱和蒸气压。若汽相混合物亦服从理想气体定律，则有：

$$p_i=Py_i \quad (11)$$

式中 P 为混合气体总压，y_i 为组元 i 在汽相中的摩尔分率。以式 (10) 及 (11) 代入式 (9)，可得理想系统中的平衡常数为：

$$K_i=\frac{p_i^{\ominus}}{P} \quad (12)$$

由上式可以算出 K_i 值。从上式也可以看出，K_i 实际上并不是一个常数，而是随蒸馏温度和总压而变化，因此，在有些文献中，更确切地称为平衡比值(equilibrium ratio)。

对于非理想系统的蒸馏，例如在高压下蒸馏非理想溶液，根据热力学，式 (10) 及 (11) 需予以校正，其表达式如下：

$$f_i^L=\gamma_i\phi_i^{\ominus}p_i^{\ominus}x_i \quad (13)$$

$$f_i^V=\phi P y_i \quad (14)$$

式中 f_i^L 及 f_i^V 分别为液相及汽相中组元 i 的逸度，γ_i 为组元 i 在液相中的活度系数，$\phi_i^{\ominus}$ 为纯组元 i 在汽相中的逸度系数，ϕ 为汽相混合物的逸度系数。气相的逸度系数可从相应的状态方程式 P-V-T 数据求出，液相的活度系数有多种方法估算，可参考有关专著。

根据热力学原理，若汽、液两相处于平衡，则 $f_i^L=f_i^V$，故从式 (13) 及 (14) 可得：

$$K=\frac{y_i}{x_i}=\frac{\gamma_i\phi_i^{\ominus}p_i^{\ominus}}{\phi P} \quad (15)$$

若液相为理想溶液，则 $\gamma_i=1$，若汽相为理想混合物，则

$\phi^{\ominus}=1$，$\phi=1$。除此而外，γ_i、$\phi^{\ominus}$及ϕ均不等于1，由于式（15）的计算比较复杂，故一些作者经过大量计算后，对一些常遇到的蒸馏组元，如烷烃、烯烃等均已整理构成*P-T-K*图，备作设计之用，可参阅有关文献[2]。在设计计算多组元蒸馏塔时，一般多采用平衡常数法。

2.1.2. 相对挥发度法

平衡常数法虽然便于应用，但从式(9)可以看出，当$x_i=1$时，$y_i=K_i$，显然不符合$x_i=1$时$y_i=1$这个明显的条件，因此平衡常数法只适用于较狭的浓度范围内（例如一层塔板内）。相对挥发度法则能适用于全浓度范围。

对于二元溶液，相对挥发度α_{12}的定义为：

$$\alpha_{12}=\frac{(y_1/x_1)}{(y_2/x_2)} \tag{16}$$

或

$$\alpha_{12}=\frac{y_1(1-x_1)}{x_1(1-y_1)} \tag{17}$$

式中下标1和2分别表示组元1和2。

以式（9）代入式（16），可得：

$$\alpha_{12}=\frac{K_1}{K_2} \tag{18}$$

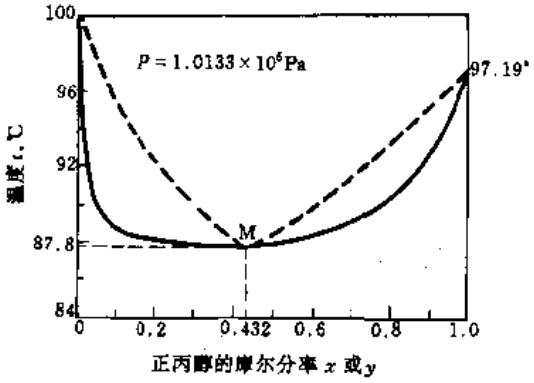


图5 常压下正丙醇-水系统的*t-x-y*图

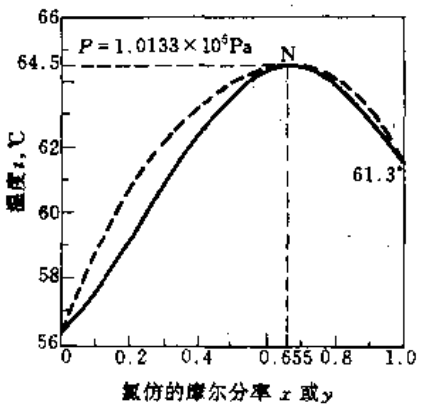


图7 常压下氯仿-丙酮系统的*t-x-y*图

对于理想系统，以式（12）代入式（16），得：

$$\alpha_{12}=\frac{p_1^{\ominus}}{p_2^{\ominus}} \tag{19}$$

由式（18）及（19）均可看出α_{12}也不是常数，而是温度和总压的函数，但为应用方便起见，一般可选取一个平均的α_{12}值而看作是常数。

式（17）也可以写为：

$$y_1=\frac{\alpha_{12}x_1}{1+(\alpha_{12}-1)x_1} \tag{20}$$

对于多元系统，可选定一个基准组元j，若它对应于任何组元i的相对挥发度为α_{ij}，则类似于式(16)，可有：

$$y_i=\frac{\alpha_{ij}x_i}{1+(\alpha_{ij}-1)x_i} \tag{21}$$

在计算二组元蒸馏时或对多组元蒸馏对全塔的粗略或初步估算时，一般多采用相对挥发度法。

2.2. 共沸系统

共沸系统溶液分为两类，即与理想溶液发生正偏差与负偏差的溶液。图5及图6为正丙醇水溶液的*t-x-y*及*x-y*图，前者液相线与汽相线在点M处重合，后者*x-y*线与对角线交于点M。点M处两相浓度相等，相对挥发度等于1，且该处溶液的温度比任何浓度下溶液的泡点

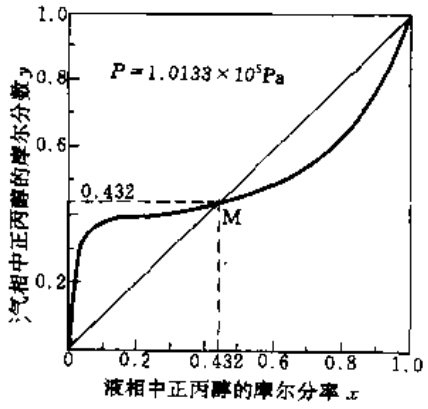


图6 常压下正丙醇-水系统的*x-y*图

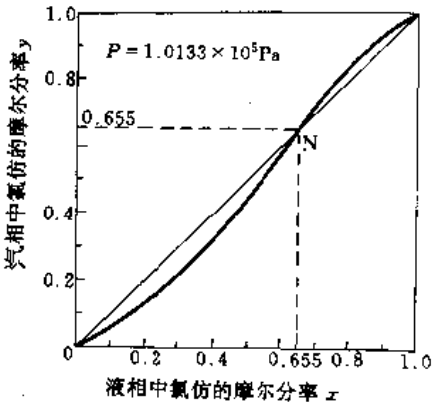


图8 常压下氯仿-丙酮系统的*x-y*图

都低，故称这种溶液为具有最低共沸点的溶液，属于有很大正偏差的溶液，点 M 称为示性点。图 7 及图 8 为氯仿-丙酮系统的 t-x-y 及 x-y 图，与前两图情况类似，所不同的是示性点 N 的温度比任何浓度下溶液的泡点都高，故称这种溶液为具有最高共沸点的溶液，属于有很大负偏差的溶液。

共沸点处的溶液不能用普通精馏方法分离。从热力学观点知用添加第三组元的办法也可改变溶液的非理想性，故用萃取精馏的方法（见 10.5.）可消除或转移共沸点。

2.3. 汽液平衡数据来源

设计时所需要的系统平衡数据可以从已发表的平衡数据及图表中查出，或根据公式进行计算。必要时还需通过实验方法进行实际测量。已发表的平衡数据及图表很多，散见于各种书刊中。此外，每年都陆续有些新发表的数据，可以查阅有关期刊（如 *J. Chem. Eng. Data* 等）、专刊以及其他文献。若通过计算网络的汽液平衡数据库来寻找则更为方便。

测量平衡数据时主要采用静态、循环和流动三种单级设备进行，80 年代还发展了色谱法。图 9 及图 10 分别为用循环和静态法测平衡数据的流程示意图。

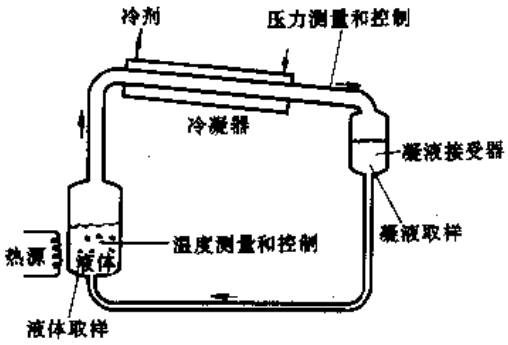


图 9　典型循环釜示意图

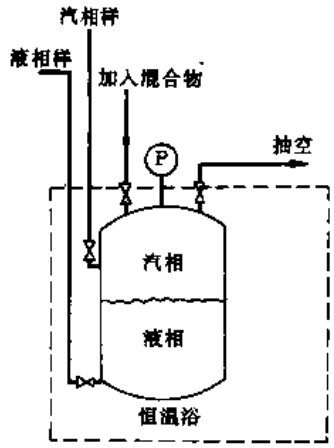


图 10　静态法设备示意图

3. 简单蒸馏

简单蒸馏属于单级过程，常见的有平衡冷凝、平衡汽化、有压力进料的闪蒸和节流操作（即突然降低压力）等。

3.1. 泡点和露点

泡点和露点计算是蒸馏过程计算基本内容之一。

若将多元混合液在等压下加热，当混合液内部产生第一个气泡时的温度称为泡点。若将多元混合气体在等压下冷凝，当汽相开始冷凝产生第一个液滴时的温度称为露点。

若已知混合液的浓度为 x_1、x_2、……x_n，要计算在某固定压力下的泡点和与液相平衡的汽相浓度时，可按下面步骤进行计算。

相平衡方程：　　$y_i=K_ix_i$　　(22)

汽相浓度加和方程：　　$\Sigma y_i=1$　　(23)

或　　$F_B(T)=\Sigma K_ix_i-1=0$　　(24)

F_B 为非线性方程，求泡点和汽相浓度 y_i 时可采用 Newton 法对式 (24) 进行迭代。要计算某固定压力下露点和与汽相平衡的液相浓度时，可仿照上述方法进行如下的迭代计算。

将液相浓度加和方程 $\Sigma x_i=1$ 与相平衡方程相联立，求得：

$$F_D(T)=\sum_{i=1}^{n}\frac{y_i}{K_i}-1=0 \qquad (25)$$

3.2. 绝热闪蒸过程

图 11 为连续绝热闪蒸示意图。摩尔流率为 F、摩尔浓度为 x_{Fi} 的多元溶液，在压力 p_1 及温度 T_1 下通过减压阀进行绝热膨胀，使压力降到 p_2、温度降到 T_2，这时有一部液相气化，汽化后处于平衡状态的汽、液两相一同进

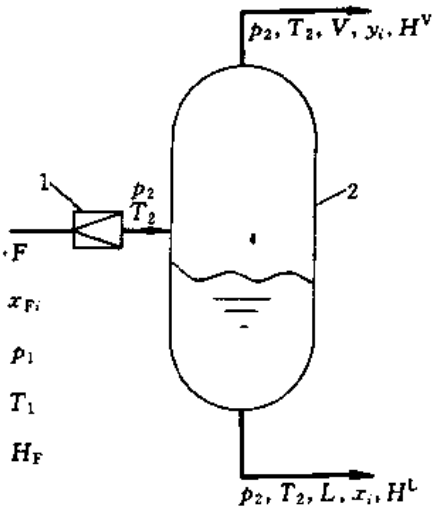


图 11　连续绝热闪蒸示意图
1—减压阀；2—分离器

入分离器2，汽相经冷凝后凝液中易挥发组元的浓度较进料液要高。

绝热闪蒸过程中要计算的项目有汽化率 $e(e=V/F)$ 及绝热闪蒸后的温度。一般以相平衡方程、物料衡算及焓衡算为基础，用多层迭代循环进行求解。

3.3. 等温闪蒸过程

在等温闪蒸过程中，要求闪蒸后达到平衡的汽、液两相温度与进料液初温相等，当然压力要小于进料液的。为了保证恒温，在闪蒸过程中要向系统输入热量。显然，等温闪蒸过程的计算要比前述的绝热闪蒸计算多了一项输入的热量。

4. 二元精馏图解模拟

对于二元混合物的蒸馏，由于相平衡关系、物料衡算关系和热衡算关系很容易用图线表示，故常常用图解法进行蒸馏计算。

4.1. McCabe-Thiele 图解方法

McCabe-Thiele 图解法[3]可以用来求算双组元连续精馏塔的理论塔板层数。

4.1.1. 基本假设

McCabe-Thiele 图解法基于以下假设：

(1) 恒摩尔气流 分别假设精馏段和提馏段内，每层塔板上升蒸气的摩尔流率各自相等，即 V 及 V' 各自为常数，但 V 不一定等于 V'。

(2) 恒摩尔液流 分别假设精馏段和提馏段内，每层塔板下降液体的摩尔流率各自相等，即 L 与 L' 各自为常数，但 L 不一定等于 L'。

能满足以上假设的条件是：

(1) 各组元的摩尔汽化热相等；

(2) 忽略两相接触时因温度差而交换的显热；

(3) 忽略热损失。

4.1.2. 精馏段操作线

设流率为 F，kmol/h，浓度（以下同）为 x_F 的进料液需分离成浓度为 x_D 及 x_W 的塔顶及塔底产品。在图12的全塔范围内列出总物料及易挥发组元的衡算，得：

$$D=\frac{F(x_F-x_W)}{x_D-x_W} \tag{26}$$

及

$$W=\frac{F(x_D-x_F)}{x_D-x_W} \tag{27}$$

令 $L/D=R$，R 称为回流比，恒摩尔流时 R 为常数。在图12的精馏段内列出易挥发组元的衡算，得：

$$y_{n+1}=\frac{R}{R+1}x_n+\frac{x_D}{R+1} \tag{28}$$

式(28)为精馏段操作线方程，说明精馏段内任意层板上升蒸气的浓度 y_{n+1} 与相邻的上层板下降的液相浓度 x_n 间的关系。该式在图13的 $x-y$ 坐标图上为直线，其斜率为 $R/(R+1)$、截距为 $x_D/(R+1)$，与对角线相交于 $x=x_D$ 及 $y=x_D$ 的点a，图中直线ab即为精馏段操作线。

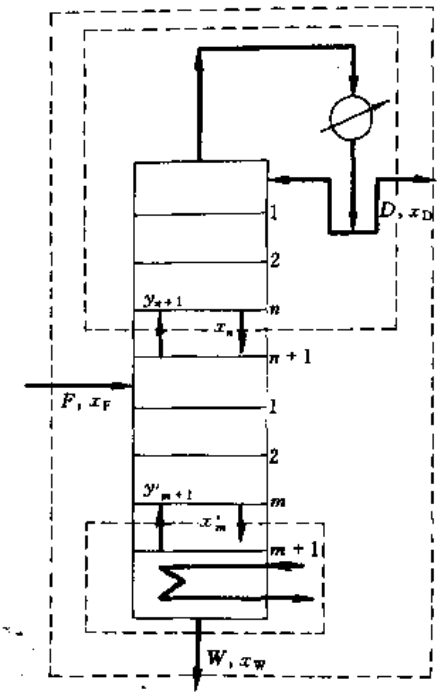


图12 精馏操作流程示意图

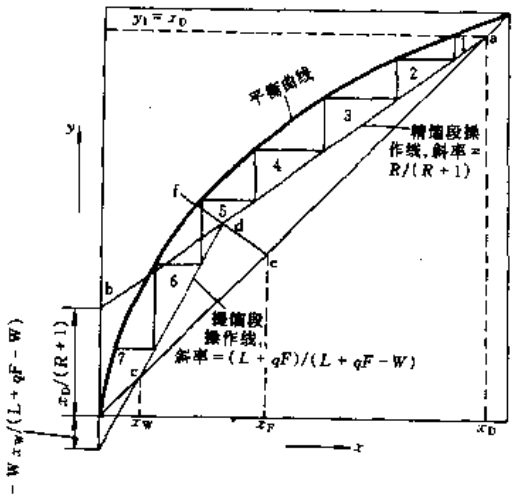


图13 McCabe-Thiele 图解法求理论板层数

4.1.3. 提馏段操作线方程

在图12的提馏段内列出易挥发组元的衡算，得：

$$y'_{m+1}=\frac{L+qF}{L+qF-W}x'_m-\frac{W}{L+qF-W}x_W \tag{29}$$

式中 q 为进料的热状态参数，可按下式计算：

$$q=\frac{\text{将 1kmol 进料变为饱和蒸汽所需的热量}}{\text{进料液的 kmol 汽化热}} \quad (30)$$

式(29)为提馏段的操作线方程式。说明提馏段内从任意塔板上升的蒸气浓度 y'_{m+1} 与相邻的上层板下降的液体浓度 x'_m 间的关系。该线在图 13 的 x-y 坐标图上为直线，其斜率为 $(L+qF)/(L+qF-W)$、截距为 $-Wx_W/(L+qF-W)$，与对角线相交于 $x=x_W$ 及 $y=x_W$ 的点 c，图中 cd 线为提馏段操作线。

4.1.4. 进 料 线

塔内两条操作线的交点坐标受进料热状态的影响，联立两操作线方程，得：

$$y=\frac{q}{q-1}x-\frac{x_F}{q-1} \quad (31)$$

上式称为进料方程或 q 方程，是两条操作线交点的轨迹，该式也是直线式，其斜率为 $q/(q-1)$、截距为 $-x_F/(q-1)$，与对角线交于 $x=x_F$ 及 $y=x_F$ 的点 e，图 13 中的直线 ef 即为进料线（即 q 线）。

五种进料热状况对 q 线的影响示于图14 中。

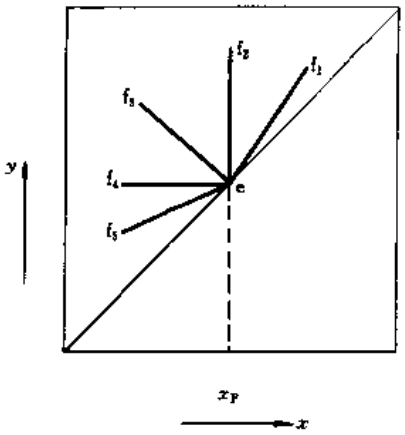


图 14　进料热状况对 q 线的影响

图 14 中 ef_1 为过冷液体，$q>1$；ef_2 为饱和液体，$q=1$；ef_3 为汽液混合物，$0<q<1$；ef_4 为饱和蒸汽，$q=0$；ef_5 为过热蒸汽，$q<1$。

4.1.5. 图解理论塔板数

根据 x_D、x_F 及 x_W 可在图 13 的对角线上定出点 a、e 及 c。按式(28)自点 a 作斜率为 $R/(R+1)$的操作线 ab。自点 e 按式(31)作 q 线 ef，与 ab 线交于点 d，联点 c 及 d，直线 cd 为提馏段操作线。自点 a 开始在平衡与 ab 线间作直角梯级，当梯级跨过点 d 后改在平衡线与 cd 线间作梯级，直到梯级达到或跨过点 c 为止。每个梯级代表一层理论板，图 13 中共有 7 层理论板，因蒸馏釜起到一层理论板的作用，故理论板总层数为 6。第 5 层跨过 d 点，第 5 层便为加料板。精馏段内有 4 层理论板。

4.2. 最小回流比与最少理论板数

4.2.1. 最小回流比

当回流比逐渐减小，精馏段操作线的截距就不断加大，两条操作线都向平衡线靠拢，因此要达到同样分离程度时所需的理论板层数随 R 减小而逐渐增多。当 R 减小到使两条操作线在平衡线上相交，如图 15 中点 d，在点 d 前、后各板间汽液相的浓度几乎没有变化，即无增浓作用。若在该区画梯级则需无穷多个梯级才能达到 d 点，相应的回流比为最小，称为最小回流比，以 R_{min} 表示。对如图 15 所示的正常平衡曲线可用下式求 R_{min}：

$$R_{min}=\frac{x_D-x_q}{y_q-x_q} \quad (32)$$

式中　x_q、y_q——q 线与平衡线交点的坐标。

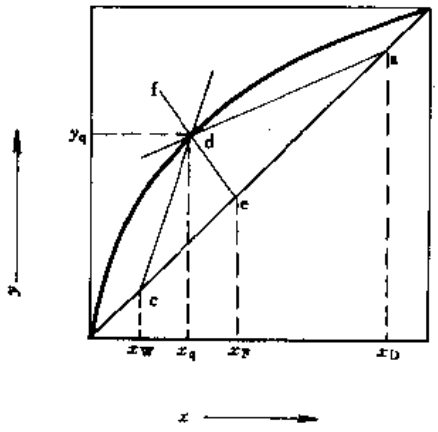


图 15　正常平衡曲线最小回流比的确定

对求如图 16 所示的有下凹部分平衡曲线的 R_{min} 时，应从点 a 作平衡线的切线，与切点对应的回流比即为最小回流比，可由切线的截距或斜率算出。

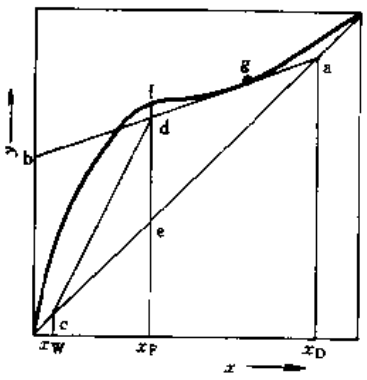


图 16　不正常平衡曲线最小回流比的确定

一般取实际回流比为最小回流比的(1.2～2)倍。实际上，操作回流比的选取应根据设备投资与经常操作费

之间的权衡确定。另外，还应考虑平衡数据的准确情况，如果准确度较差，则 R 应取稍大一些。

4.2.2. 最少理论板数

若塔顶冷凝液全部回流到塔内，此时进料、塔顶产品及塔底产品均为零，称为全回流。全回流时对正常生产无意义，而在开工阶段或实验研究时多采用全回流操作。全回流时回流比为：

$$R=\frac{L}{D}=\frac{L}{0}=\infty$$

所以全回流时精馏段操作线的斜率为 1，此时两条操作线均与对角线相重叠，操作线与对角线间的距离比任何条件下的都大，因此达到相同分离程度所需的理论板层数为最小，以 N_{min} 表示，许多精馏专著中都介绍了求 N_{min} 的公式。

4.3. Panchon-Savarit 图解方法[4,5]

前面介绍的 M. T. 图解法是以恒摩尔流为基础的，然而工业上所处理的混合液中各组元的摩尔汽化热常常不相等，而且，对于非理想溶液还有混合热，因此，在计算中，应考虑这些因素对塔内各层板间的汽、液流率引起的变化。以热平衡为基础的 Panchon-Savarit 图解法（又称焓浓图解法）考虑了上述因素的影响。焓浓图是 1921 年由 Panchon 和 Savarit 先后提出的，故又称为 P.S. 图。

4.3.1. 焓浓图

焓浓图以焓 H（kJ/kg 或 kJ/kmol）为纵坐标，以汽相和液相浓度 y 和 x（质量分率或摩尔分率）为横坐标。

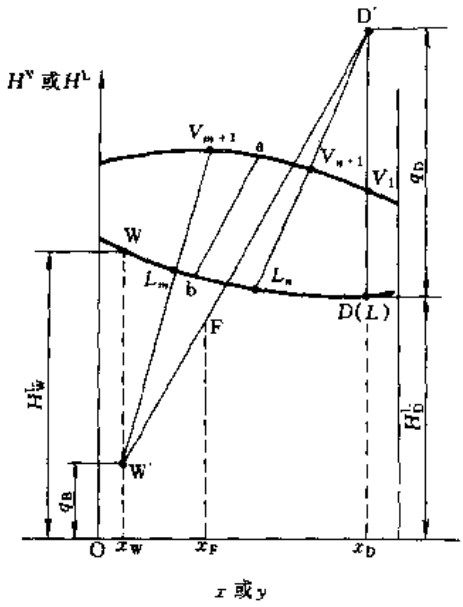


图 17 焓浓图

焓浓图表示定压下汽、液相浓度与相应焓的关系，如图 17 所示。图中上曲线表示饱和蒸汽焓 H^V 与其浓度 y 的关系，称为露点线；下曲线表示饱和液体的焓 H^L 与其浓度 x 的关系，称为泡点线；两曲线间的区域为汽液共存区；上曲线上方为过热蒸汽区；下曲线下方为过冷液体区。在一定温度下，连结达到平衡的汽、液相浓度坐标的直线称为系线或等温线，如图中 ab 线，汽相与液相的量由杠杆规则确定。

4.3.2. 操作线及操作点

在图 18 虚线 1 的范围内列出总物料、易挥发组元及焓的衡算，经整理得：

$$\frac{H_D^L+q_D-H_{n+1}^V}{x_D-y_{n+1}}=\frac{H_{n-1}^V-H_n^L}{y_{n+1}-x_n} \tag{33}$$

式中 q_D 为冷凝器从每 1kmol 塔顶产品 D 中取走的热量，其他符号参考图 18。由式（33）看出（x_D，$H_D^L+q_D$）、（y_{n+1}，H_n^V）及（x_n，H_n^L）三点在焓浓图上位于同一直线上，如图 17 中的 $D'V_{n+1}L_n$ 线所示。式（33）称为

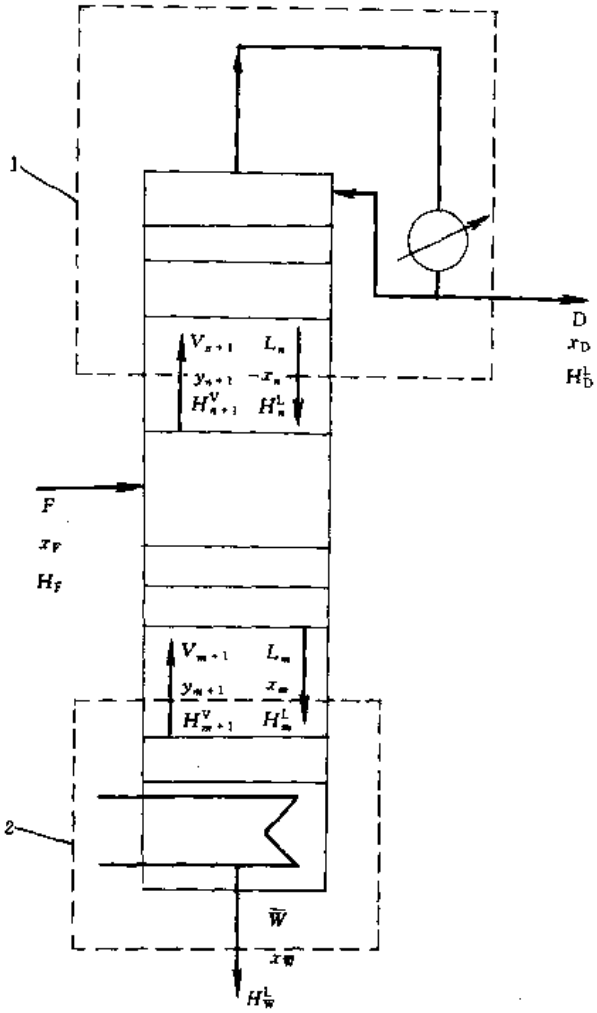


图 18 精馏塔的焓衡算

精馏段操作线方程，说明离开第 $(n+1)$ 层板的蒸汽浓度 y_{n+1} 与进入该板液相浓度 x_n 间的关系。若在某相邻两板间与馏出液出口的范围内列出上述三个衡算，可以得到与式 (33) 相类似的式子，即每两层相邻板间有一条操作线，而且每条操作线都经过 $(x_D, H_D^L+q_D)$ 点，即 D′ 点，D′ 点称为精馏段极点或操作点。

由分析知，$x=x_D$ 线与露点线的交点为 V_1 与泡点线的交点为 L_1，若塔顶馏出产品 D 为饱和液体，则点 L_1 与点 D 重叠。

同样，在图 18 虚线 2 的范围内列上述三种衡算，得：

$$\frac{H_W^L-q_B-H_{m-1}^V}{x_W-y_{m+1}}=\frac{H_m^L-H_{m+1}^V}{x_m-y_{m+1}} \tag{34}$$

式中 q_B 为蒸馏釜向每 1kmol 釜液加入的热量。式 (34) 称为提馏段操作线方程，其物理意义与精馏段操作线的相同。由式 (34) 看出，$(x_W, H_W^L-q_B)$、(y_{m+1}, H_{m+1}^V) 及 (x_m, H_m^L) 三点在一直线上，如图 17 中 $W'L_mV_{m+1}$ 直线所示。提馏段每相邻两层板间有一条这样的操作线，诸操作线相交于点 W′，点 W′ 称为提馏段的极点或操作点。

用同样方法可以推导出进料点 F (x_F, H_F) 在两操作点的连线 D′W′ 上。

4.3.3. 图解理论板层数

根据生产任务及操作条件先在图 19 上确定 D′ 及 F 两点，连该两点并延长与 $x=x_W$ 线相交的点即为操作点 W′。从点 V_1 开始作系线 V_1L_1，联 L_1 点与 D′ 点，与露点曲线交于点 V_2，从点 V_2 作系线 V_2L_2，……，直到某系线达到或跨过 $x=x_F$ 线，就改用提馏段操作点作图，直到某系线达到或跨 $x=x_W$ 线为止。系线的数目即为理论板层数。图 19 中有 7 条系线，蒸馏釜相当于一层理论板，故总理论板层数为 6，第 4 条系线跨过 $x=x_F$ 线，第 4 层理论板为加料板，精馏段有三层理论板。

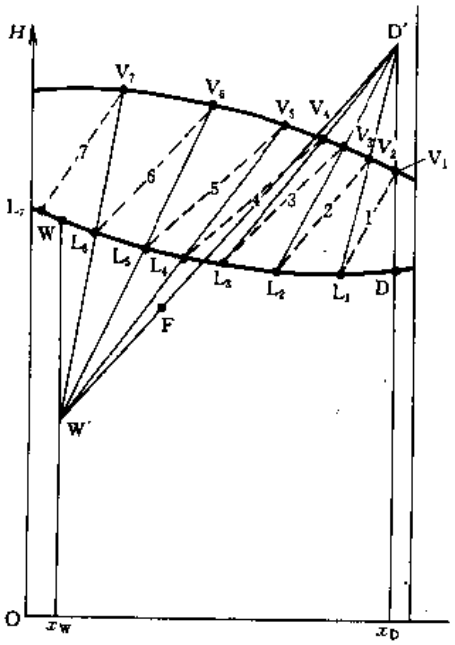


图 19　图解法求理论板层数

5. 多组元精馏的近似模拟计算

多组元精馏的近似模拟计算有简单、快捷的优点，但其准确性也要差一些。在电子计算机出现之后，多元精馏的严格计算已被广泛采用，但当某些分离系统的平衡关系或焓的数据不够准确时，就没有必要作严格的计算。另外，在下列情况下常采用近似法：① 筛选初步设计方案，② 研究某些参数对过程的影响，以便建立优化条件，③ 研究塔系的合成方案，以便确定最优分离序列。

5.1. SB 群法

按各股进料和侧线出料将精馏塔分为若干个逆流级联，假设每一个级联都是由性质相同的若干平衡级组成，因此可以用代数式表示一个级联的分离效果与平衡级数之间的关系，这种处理方法称为群法。SB (Smith-Brinkley) 群法是 1960 年由 Smith 和 Brinkley[6] 在 Kremser 群法[7] 的基础上建立的。参考图 20 所示的塔，对于任一组

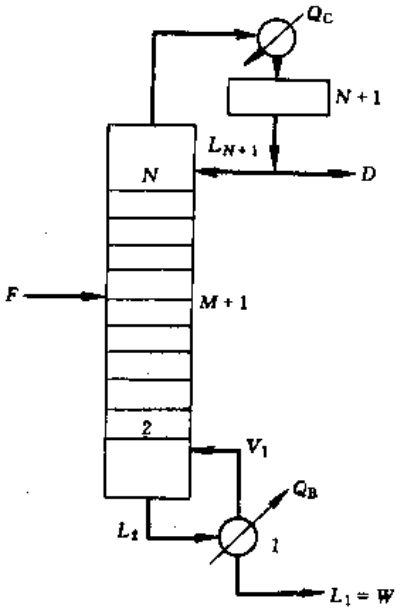


图 20　简单精馏塔

元 i，SB 群法的计算式为：

$$j=\frac{(1+B_n^{N-M})+R(1-B_n)}{(1-B_n^{N-M})+R(1-B_n)+hB_n^{N-M}(1-B_m^{M+1})} \tag{35}$$

式中 N 为平衡级总数；M 为提馏段平衡级数；R 为外回流；j 为组元 i 由塔底产品排出的分数，即 $j=Wx_W/Fx_F$；B_n 及 B_m 分别表示组元 i 在精馏段和提馏段的汽提因子，即：

$$\left.\begin{aligned} B_{n,i}&=K_iV/L \\ B_{m,i}&=K_i'V'/L' \end{aligned}\right\} \quad (36)$$

及

K_i、V、L 分别为精馏段平衡常数、汽相和液相的摩尔流率；K_i'、V'、L'分别为提馏段的相应量；h 为与进料状态有关的参数。若进料中绝大部分是液相，进料级划归提馏段，则 h 的计算式为：

$$h_i=\frac{K_i'}{K_i}\frac{L}{L'}\left(\frac{1-B_n}{1-B_m}\right) \quad (37)$$

若进料中绝大部分是气体，进料级划归精馏段，则 h 的计算式为：

$$h_i=\frac{L}{L'}\left(\frac{1-B_n}{1-B_m}\right) \quad (38)$$

SB 群法适用于操作型精馏计算，即一般总是指定 N、M、D 和塔中某处的最大可容许的汽、液相流率。若设塔顶和塔底产品浓度的一个初值，由塔顶产品浓度作露点计算求得塔顶温度 T_N，用同法作泡点计算求得塔底温度 T_1，以 T_{M+1}表示进料级温度，则精馏段和提馏段的平均温度分别为：$T_n=(T_N+T_{M+1})/2$ 及 $T_m=(T_1+T_{M+1})/2$。

若设 K_i 仅是温度与压力的函数，而与浓度无关，则可用 T_n 及 T_m 计算 K_i 和 K_i' 以及 B_n和 B_{mi}，然后将有关数值代入式(35)求出新的塔顶和塔底产品浓度，如计算值与初设值不符，就应校正进料级温度，重复进行迭代计算，直到收敛为止。

5.2. FUG 简化方法

FUG (Fenske-Underwood-Gilliland) 简化方法是一种经验计算方法，适用于多元精馏塔的粗略设计计算。计算步骤为：先用 Fenske 方法计算全回流下的最少理论板层数 N_{min}（见 5.2.1.），然后用 Underwood 方程式计算最小回流比 R_{min}（见 5.2.2.），最后由 Gilliland 关联图（见 5.2.3.）求任何指定回流比 R 时所需的理论板层数 N，或对于任何指定的理论板层数 N 求相应的回流比 R。

5.2.1. Fenske 方程式

Fenske 方程式为[8]：

$$N_{min}=\frac{\lg\left(\frac{x_{LD}}{x_{LW}}\frac{x_{HW}}{x_{HD}}\right)}{\lg\alpha_{LH}} \quad (39)$$

式中下标 L 及 H 分别指轻和重关键组元，即在塔顶和塔底都分别含有一个重的及一个轻的关键组元。α_{LH}为轻关键组元对重关键组元的平均相对挥发度，可按塔顶和塔底的几何均值计。

5.2.2. Underwood 方程式

Underwood 方程式为[9]：

$$\sum_{i=1}^{k}\frac{\alpha_{ij}x_{Fi}}{\alpha_{ij}-\theta}=1-q \quad (40)$$

及

$$R_{min}=\sum_{i=1}^{k}\frac{\alpha_{ij}x_{Di}}{\alpha_{ij}-\theta}-1 \quad (41)$$

式中 q 为进料热状态参数，θ 为式 (40) 的根，α_{ij}为组元 i 对基础组元 j 的相对挥发度，先用试差法由式 (40) 求出 θ，然后由式 (41) 求出 R_{min}。

5.2.3. Gilliland 经验关联图

图 21 为 Gilliland 经验关联图[10]。

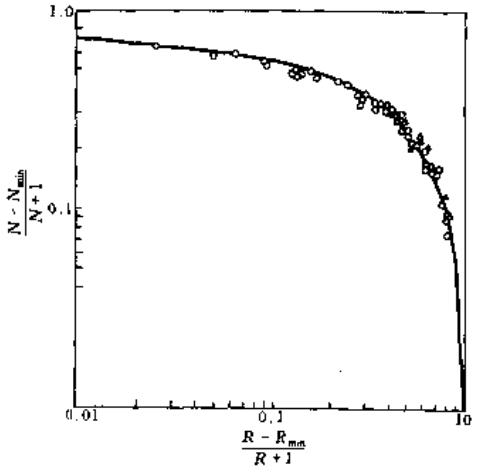


图 21 Gilliland 经验关联图

○—Gilliland 数据

□—Van Winkle 和 Todd 数据

△—Brown-Martin 数据

本图系根据 Molokanov 等人导出的经验关联式[11]绘制的

5.2.4. 进料级位置

进料级位置由 Kirkbride[12]方程式计算：

$$\frac{N_R}{N_S}=\left[\left(\frac{x_{HF}}{x_{LF}}\right)\left(\frac{x_{LW}}{x_{HD}}\right)^2\left(\frac{W}{D}\right)\right]^{0.206} \quad (42)$$

式中 N_R 及 N_S 分别为精馏段和提馏段的理论级数。

5.2.5. FUG 方法的应用

FUG 的计算步骤如图 22 的框图所示。

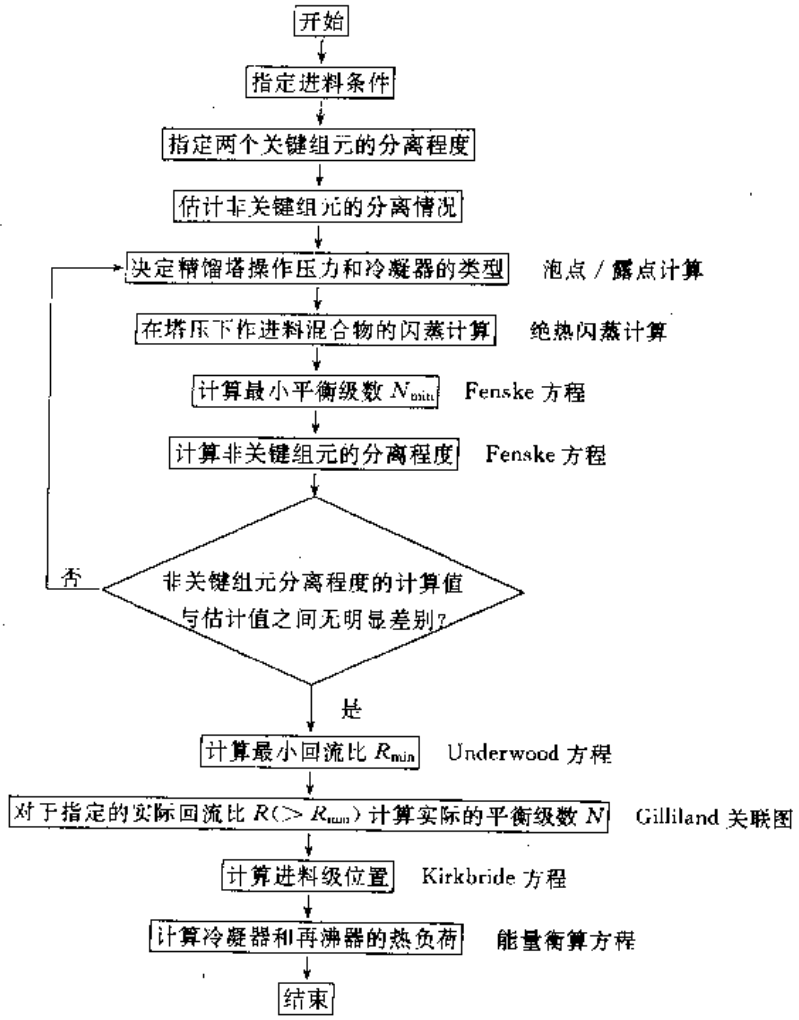


图 22　多元精馏过程的 FUG 计算法框图

5.3.　SB 与 FUG 方法的比较

SB 法由于设定塔板数目，故用以分析已有的塔比用以设计新塔更合适，而 FUG 法由于塔板数目为未知，故可按规定出的组元分离程度而进行计算，因而可用于新塔的设计。SB 法于两个塔段中可用不同的 K 值，对于全塔相对挥发度变化大的系统很有利。FUG 法则于全系统中用一个平均相对挥发度，且采用恒摩尔流假设。SB 法还可以用于精馏以外的操作，如吸收、解吸、汽提、萃取、洗涤等。

6.　严格的多组元精馏模拟计算

对多组元定态连续精馏进行严格计算时，必须对全塔内每个平衡级的物料衡算、热量衡算以及平衡关系求解，以确定每个平衡级的压力、温度、两相流率和浓度的分布情况。为此，就要建立非常多的方程式，而这些方程式往往是彼此间耦联作用相当强烈的非线性方程，其数学解法极其困难，故只有应用计算技术和计算机进行数字解，并能达到相当高的精度。

6.1.　数学模型法

现简述一些典型的多元精馏模拟的严格计算方法。实际上，市面上已有很多这类软件，或者在一些化工设计的软件包中包括这方面的计算，应用十分方便。

图 23 为多元连续定态精馏过程的模型塔，对其中任一平衡级或理论塔板可以写出精馏过程的下列基本数学关系式。

精馏塔数学模型的基本方程式共有 4 个，即平衡关系（equilibrium relationship）、物料衡算（material balance）、热衡算（heat balance）和摩尔分率加和（summation of molefractions）。

（1）相平衡（E）关系

$$y_{i,j}-K_{i,j}x_{i,j}=0 \qquad i=1,\ 2,\ \cdots,\ c \quad j=1,\ 2,\ \cdots,\ N \tag{43}$$

（2）组元 i 的物料衡算（M）方程式

$$L_{j-1}x_{i,j-1}+V_{j+1}y_{i,j+1}+F_jZ_{i,j}-(L_j+S_j)x_{i,j}-(V_j+G_j)y_{i,j}=0 \tag{44}$$

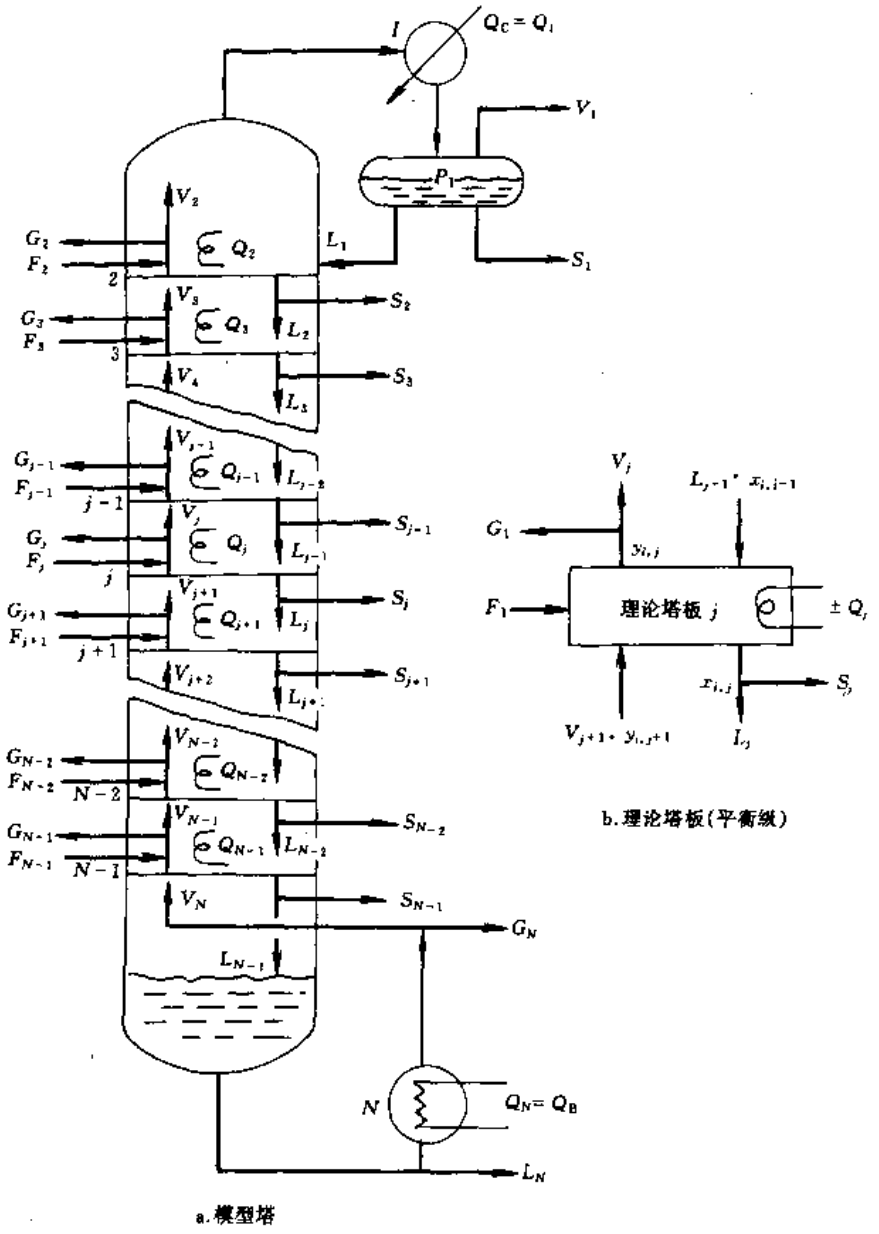


图 23 多元精馏过程的模型塔

(为了避免下标重叠太多,此处将原料液浓度由习惯采用的 x_F 改为用 z 表示)。

(3) 热衡算 (H) 方程式

$$L_{j-1}H_{j-1}^{L}+V_{j+1}H_{j+2}^{V}+F_jH_j^{F}-(L_j+S_j)H_j^{L}-(V_j+G_j)H_j^{V}-\theta_j=0 \qquad (45)$$

(4) 摩尔浓度加和 (S) 方程

$$\sum_{i=1}^{C}x_{i,j}-1=0 \qquad (46)$$

$$\sum_{i=1}^{C}y_{i,j}-1=0 \qquad (47)$$

对于图 22 所示的具有 N 个平衡级的模型精馏塔可写出 $N(2C+3)$ 个独立方程,这些方程统称为精馏过程的基本方程组或 MESH 方程组。

平衡常数 K_i 及汽、液相的摩尔焓都是温度、压力及浓度的函数,即:

$$K_{i,j}=K_{i,j}(T_j,p_j,x_{i,j},\cdots,x_{C,j},y_{i,j},\cdots,y_{C,j}) \qquad (48)$$

$$H_j^{L}=H_j^{L}(T_j,p_j,x_{i,j},\cdots,x_{C,j}) \qquad (49)$$

$$H_j^{V}=H_j^{V}(T_j,p_j,y_{i,j},\cdots,y_{C,j}) \qquad (50)$$

其他物理性质也可写成类似的函数式。

上述方程多数都是非线性方程。

计算精馏过程时应首先提出计算的定解条件,如进料性质,平衡级的数目,进料、侧线出料以及内部循环流股的流率和位置,产品的收率和纯度等。

6.2. 方程解耦方法

6.2.1. 逐板计算法

逐板计算法分为操作型的 Thiele-Geddes[13]（简称 TG）方法及设计型的 Lewis-Matheson[14]（简称 LM）方法。两种计算方法都是以 MESH 方程为基础。

若平衡级数比较多，或组元数目比较多，方程组中的方程式数目可能成千上万，而且多半是非线性方程，计算工作量相当大，需用计算机求解。

(1) TG 方法　图 24 所示的为简单精馏塔，即只有一股进料和塔顶、塔底两股出料。下面介绍经 Lyster 改进后的 TG 方法[15]。该法中以各组元的摩尔流率代替习惯上采用的各组元浓度与各相摩尔流率乘积，即令：

$$v_{i,j}=y_{i,j}V_j \text{ 及 } l_{i,j}=x_{i,j}L_j \tag{51}$$

$$d_i=Dx_{i,\mathrm{D}}=Dy_{i,\mathrm{D}} \text{ 及 } w_i=Wx_{i,\mathrm{W}} \tag{52}$$

并利用吸收因子 $I_{i,j}$ 和汽提因子 $B_{i,j}$ 表示相平衡关系：

$$I_{i,j}=\frac{L_i}{K_{i,j}V_j} \tag{53}$$

$$B_{i,j}=\frac{1}{I_{i,j}}=\frac{K_{i,j}V_j}{L_j} \tag{54}$$

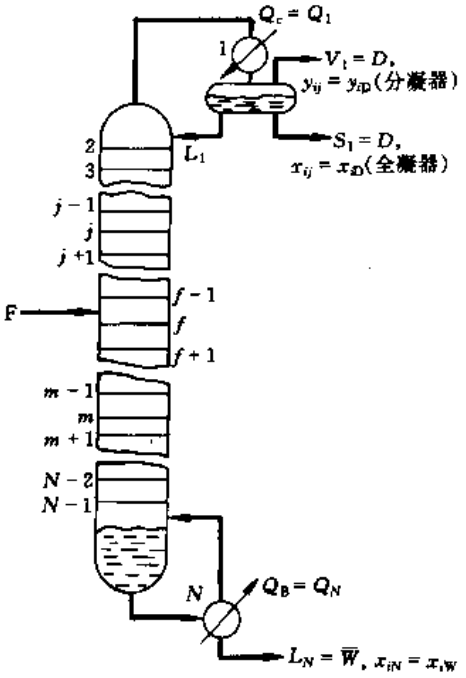


图 24　简单精馏塔

在计算过程中需要指定平衡级数和回流比，以及假设塔内温度分布和汽相流率分布情况，从而由总物料衡算求出液相流率分布，并用简化方法计算各平衡级上各组元的相平衡常数 K_i 的初值，然后由塔顶冷凝器向下、塔底再沸器向上分别采用由平衡关系式与组元物料衡算式相结合的工作方程式，进行逐板计算直到进料板为止。计算步骤列于表 1 中。

表 1　TG 方法的逐板计算过程

计算方法		精　馏　段	提　馏　段
相平衡方程	组元流率	$l_{i,j}=I_{i,j}v_{i,j}$	$v_{i,m}=B_{i,m}l_{i,m}$
	比流率	$\frac{l_{i,j}}{d_i}=I_{i,j}\frac{v_{i,j}}{d_{i,j}}$	$\frac{v_{i,m}}{w_i}=B_{i,m}\frac{l_{i,m}}{w_i}$
物料衡算方程	衡算范围	由塔顶到 j 板上方	由塔底到 m 板上方
	组元流率	$v_{i,j}=l_{i,j-1}+d_i$	$l_{i,m-1}=v_{i,m}+w_i$
	比流率	$\frac{v_{i,j}}{d_i}=\frac{l_{i,j-1}}{d_i}+1$	$\frac{l_{i,m-1}}{w_i}=\frac{v_{i,m}}{w_i}+1$
工作方程	一般级	$\frac{l_{i,j}}{d_i}=I_{i,j-1}\left(\frac{l_{i,j-1}}{d_i}+1\right)$	$\frac{l_{i,m-1}}{w_i}=B_{i,m}\frac{l_{i,m}}{w_i}+1$
	端级	$\frac{l_{i,\mathrm{r}}}{d_i}=I_{i,2}\left(\frac{l_{i,1}}{d_i}+1\right)$ 全凝器 $\frac{l_{i,1}}{d_i}-R$ 分凝器 $\frac{l_{i,1}}{d_i}=I_{i,1}$	$\frac{l_{i,m-1}}{w_i}=B_{i,N-1}+1$
逐板计算		由冷凝器向下利用工作方程逐级计算至 $j-1$ 级，求出 $\frac{l_{i,j-1}}{d_i}$ 为止	由再沸器向上利用工作方程逐级计算至 f 级，求出 $\frac{l_{i,f-1}}{d_i}$ 为止

按表 1 计算到进料板时所得到的 l_i/d_i 与进料板的实际值是有差别的。根据此差别，然后校正原来的汽、液流率，重复计算，直到塔顶产品中各组元流率之和在判据范围之内非常接近于实际(或已确定的)的塔顶总流率为止。此时算得的全塔各板的浓度及流率即为所求的解。

由表中的工作方程可以看到在求解过程中只需要计算汽、液相的组元流率对塔顶、塔底两股产品流中的组元流率的比值，这样就可以不必要假设两股产品流的浓度，即可以将整个计算都与产品流的浓度相关联。

(2) LM 方法　LM 方法实际上是将 M. T. 二元精馏计算法推广到多元系统中，一般用于新塔的设计。

下面介绍经 Bonner[16] 改进的 LM 方法。

在计算中一般选择某一组元(经常选择重关键组元)作参考组元，以下标 r 表示，则各组元与参考组元间的相对挥发度为：

$$\alpha_{ir}=\frac{y_i/x_i}{y_r/x_r}=\frac{K_i}{k_r} \tag{55}$$

LM 方法在开始时和 TG 方法一样，先假定全塔的温度分布及汽相流率，并由此得液相流率，其计算过程列于表 2 中。

表 2 LM 方法的逐板计算过程

计算方法		精馏段	提馏段
相平衡关系式		$x_{ir}=\frac{1}{K_r}(y_i/\alpha_{ir})$① $K_i=\sum_{i=1}^{c}(y_i/\alpha_{ir})$ $x_i=\frac{y_i/\alpha_{ir}}{\sum_{i=1}^{c}(y_i/\alpha_{ic})}=\frac{v_i/\alpha_{ir}}{\sum_{i=1}^{c}(v_i/\alpha_{ic})}$	$y_i=K_i\alpha_{ir}x_i$ $\frac{1}{K_r}=\sum_{i=1}^{c}\alpha_{ir}x_i$ $y_i=\frac{\alpha_{ir}x_i}{\sum_{i=1}^{c}(\alpha_{ir}x_i)}=\frac{\alpha_{ir}l_i}{\sum_{i=1}^{c}(\alpha_{ir}l_i)}$
物料衡算式		$v_{i,j+1}=l_{i,j}+d_i$	$l_{i,m-1}=v_{i,m}+w_i$
工作方程式	端级	$d_i=Dx_{iD}$（或 Dy_{iD}）	$w_i=y_i-d_i$
	一般级	$l_{ij}=D_jx_{ij}$ $v_{i,j+1}=l_{i,j}+d_i$ $x_{i,j+1}=\frac{(v_i/\alpha_{ir})_{j-1}}{\sum_{i=1}^{c}(v_i/\alpha_{ir})_{j-1}}$	$y_{i,m}=\frac{(\alpha_{ir}x_i)m}{\sum_{i=1}^{c}(\alpha_{ir}x_i)m}=\frac{(\alpha_{ir}l_i)m}{\sum_{i=1}^{c}(\alpha_{ir}l_i)m}$ $v_{i,m}=V_my_{i,m}$ $l_{i,m-1}=v_{i,m}+w_i$
逐板计算		由冷凝器向下逐级利用工作方程式计算出各板的液相浓度 $x_{i,j}$，直至进料板为止，并求出 $x_{i,j}^{D}$	由再沸器向上对每一理论板 m 依次利用工作方程式计算，直至进料板为止，求出 $l_{i,j}$，则 $x_{i,j}^{W}=l_{i,j}/l_j$

① 下标 r 表示参考组元。

按表 2 算出的进料板组元 i 的浓度 Z_i^D 及 Z_i^B 在进料板处浓度是不相等的，然后根据此差别来校正原来的汽、液流率，直到 Z_i^D 与 Z_i^B 在进料板处十分接近，符合判据为止。

6.2.2. 按方程类型分类方法

(1) 配对收敛方法 前述的 MESH 方程中，如果各个方程式与各个变量之间的交互作用或耦联作用不是太强烈，可以近似地视为一部分方程式只与一部分变量关系密切，而另一部分方程式只与另一部分变量关系密切，因此可以把整个 MESH 方程组劈裂成若干部分，并且和与之关系密切的变量相匹配分别进行求解。但被割裂开的每一部分仍然是非线性方程组，需要迭代求解，所以这种按方程类型分组的精馏计算方法又称为配对的收敛方法，由于每次同时求解的方程式数目与变量数目都大为减少，因而使求解过程得以简化。

a. 三对角线矩阵法 若将式 (43) 代入式 (44) 可以得到不含 $y_{i,j}$ 的 ME 方程，即：

$$L_{j-1}x_{i,j-1}-[(L_j+S_j)+K_{i,j}(V_j+G_j)x_{i,j}+K_{i,j+1}V_{j+1}x_{i,j+1}]=-F_jZ_{i,j}\quad i=1,\cdots,c\ 及\ j=1,\cdots,N \tag{56}$$

式中 $K_{i,j}$、L_j 及 V_j 都是与液相浓度 $x_{i,j}$ 直接或间接有关的未知数，故式 (56) 仍为非线性方程，但可设法使之线性化，一般是将 T_j 和 V_j 作为迭代变量，假定它们的初值，由总物料衡算方程计算出液相流率分布 L_j，并由 T_j 用简化方法算出 $K_{i,j}$，从而使式 (56) 线性化，然后按已线性化的 ME 方程对任一组元 i 写出全塔的一组 N 个方程式，即：

$$A_{i,j}x_{i,j-1}+B_{i,j}x_{i,j}+C_{i,j}x_{i,j+1}=D_{i,j}\quad j=1,\cdots,N, \tag{57}$$

比较式 (56) 与式 (57) 并参考图 22 的模型塔，可知式 (57) 中的系数如表 3 所示。

表 3 三对角线矩阵法的系数

条 件	$A_{i,j}$	$B_{i,j}$	$C_{i,j}$	$D_{i,j}$
$j=1$	0	$-[(L_1+S_1)+K_{i,1}V_1]$	$K_{i,2}V_2$	0
$2\leqslant j\leqslant N-1$	L_{j-1}	$-[(L_j+S_j)+K_{i,j}(V_j+G_j)]$	$K_{i,j+1}V_{j-1}$	$-F_iZ_{i,j}$
$j=N$	L_{N-1}	$-[(L_N+S_N)+K_{i,N}(V_N+G_N)]$	0	0

线性方程式 (57) 可以写成矩阵形式：

$$A_iX_i=D_i \tag{58}$$

其中

$$A_i=\begin{bmatrix} B_{i1} & C_{i1} & & & & \\ A_{i2} & B_{i2} & C_{i2} & & 0 & \\ & A_{ij} & B_{ij} & C_{ij} & & \\ & & & & & \\ 0 & & A_{i,N-1} & B_{i,N-1} & C_{i,N-1} & \\ & & & A_{iN} & B_{iN} & \end{bmatrix}$$

$$X_i=(x_{i,1},x_{i,2},\cdots,x_{i,N})^T$$

$$D_i=(-FZ_{i,1}-F_2Z_{i,2})-\cdots-,F_NZ_{i,N})^T$$

矩阵 A_i 称为三对角线矩阵，即在三对角线及其上下两相邻的对角线上有非零元素，这是因为平衡级 j 上的物料只与上、下两相邻的两个平衡级有关的缘故。线性方程式(57)的系数矩阵很容易用追赶法求解以获得各平衡级上液相浓度。由此看出配对收敛法最终是将问题转为解三对角线矩阵。上述计算过程实际上是先假设 T_j 和 V_j 值，然后利用线性化 ME 的方法解出 $x_{i,j}$，在一般情况下解出的 $x_{i,j}$ 是不会满足 S 和 H 方程的，这时就得利用 S 方程和 H 方程作为收敛检验函数，算出新的 T_j 和 V_j，即以算出 T_j 和 V_j 作为新的迭代值。配对收敛方法的特点是将两个收敛检验函数（S 和 H 方程）与两个迭代变量（T_j 和 V_j）分别配对，根据不同的配对方案形成两种不同的计算方法。其一是适用于操作计算的泡点（bubble point）方法，简称 BP 法。另一是适用于设计计算的流率加和（sum of rates）方法，简称 SR 法。

b. 泡点方法　泡点方法是 1958 年由 Amundson 和 Pontinen[17]提出的，适用于窄沸程混合物的分离。采用平衡级的温度 T_j 和 S 方程相匹配、汽相流率 V_j 与 H 方程相匹配的方案，忽略了它们之间的交叉影响。图 24 为泡点方法的计算框图。泡点方法的计算过程有两种方案，其一是序贯收敛的嵌套计算程序，如图 24 中标记“序贯收敛”的粗实线所示，对于设定的汽相流率 $V_j^{\ominus}$，在内层循环（即 T-循环）中通过迭代计算平衡级温度，若温度 T_j 值不正确，这时应通过泡点计算求新的平衡温度 T_j 和 $K_{i,j}$，然后利用这些新值进行下一次迭代求解三对角线 ME 方程（58），如此重复直至收敛为止。然后进入外层迭代循环（即 V-循环）求出新的汽相流率 V_j 值，如果它与设定的 $V_j^{\ominus}$ 初值相差太大，则应重设新的汽相流率初值 $V_j^{\ominus}$，再开始新的内层迭代循环计算，如此反复进行，直到最后汽相流率 V_j 达到收敛为止。序贯收敛计算方法的稳定性较好，但计算工作量大，收敛速度较慢。在序贯收敛方法中，各组配对的迭代变量和迭代方程式的排列次序很重要，应使内层循环的迭代变量对外层循环迭代方程的影响比外层循环迭代变量对内层循环的迭代方程的影响要小一些。另一种方案是同时收敛方案，即在图 25 中以标记“同时收敛”的虚线代替标记“序贯收敛”的粗实线，这时只进行一层迭代计算，在每一层迭代循环中，平衡级的温度 T_j 和汽相流率 V_j 都同时校正，直至达到收敛为止。V-循环的收敛判据是：

$$|(V_j-V_j^{\ominus})/V_j|=\text{最大允许误差 }\varepsilon \qquad (59)$$

c. 流率加和方法　1963 年由 Sujuta[18]提出的，适用

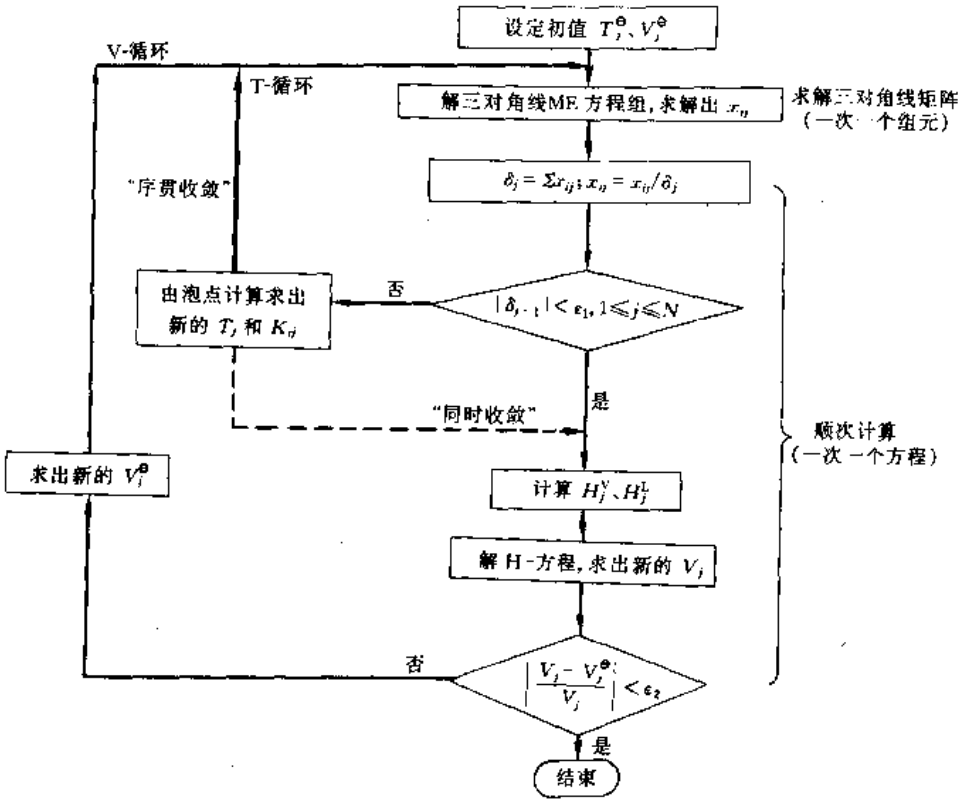


图 25　泡点（BP）计算方法的框图

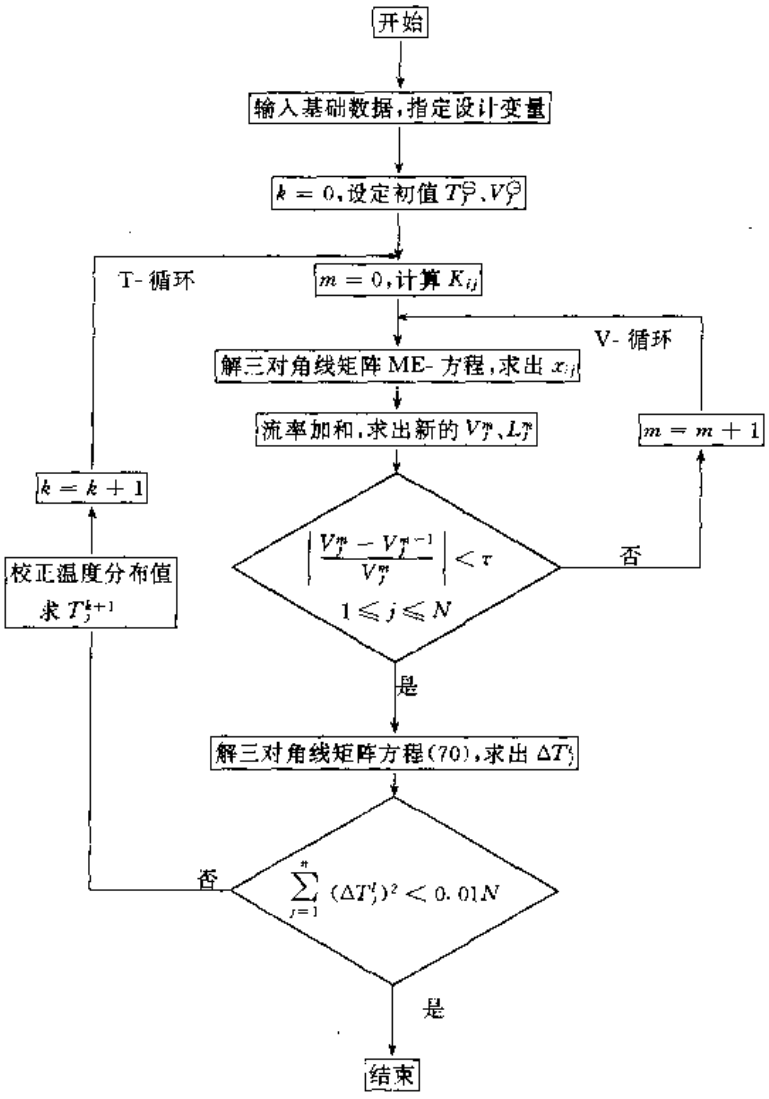


图 26 流率加和（SR）计算方法的框图

于计算宽沸程混合物的分离。*SR*（*sum of rate*）方法的两个收敛检验函数以及两个迭代变量的匹配方案与 *BP* 方法的相反，而是将平衡级间的汽相流率 V_j 和 S 方程相匹配，以及平衡温度 T_j 与 H 方程相匹配。计算过程的框图示于图 26 中。

SR 的计算过程也是两层迭代收敛循环的嵌套程序，内层为利用 S 方程校正汽相流率的 V-迭代循环。在 m 次迭代计算中，由物料衡算三对角线 ME 方程求解出各平衡级的液相浓度 x_{ij}^m 后，可计算塔内组元分布，再利用 S 方程将各组元流率加和，然后作下一次流率迭代循环初值。V-迭代循环的收敛判据是：

$$|(V_j^m-V_j^{m+1})/V_j^m|<\text{最大允许误差 }\varepsilon \qquad (60)$$

外层为通过求解三对角线形式的 H 方程校正平衡温度 T_j 的 T-迭代循环。若温度初设值不正确，则计算结果就不会满足热量衡算式，设任意平衡级 j 上的热平衡偏差为 E_j，应用牛顿近似方法将 E_j 展开成泰勒级数，若略去一阶偏导后的各项，得：

$$E_j^{k-1}=E_j^k+\mathrm{d}E_j^k\ (k\text{ 为迭代次数}) \qquad (61)$$

上式中的 $\mathrm{d}E_j$（略去上标）为：

$$\left.\begin{aligned}
\mathrm{d}E_1&=\left(\frac{\partial E_1}{\partial T_1}\right)\mathrm{d}T_1+\left(\frac{\partial E_1}{\partial T_2}\right)\mathrm{d}T_2\\
\mathrm{d}E_j&=\left(\frac{\partial E_j}{\partial T_{j-1}}\right)\mathrm{d}T_{j-1}+\left(\frac{\partial E_j}{\partial T_j}\right)\mathrm{d}T_j+\\
&\quad\left(\frac{\partial E_j}{\partial T_{j+1}}\right)\mathrm{d}T_{j-1}\\
\mathrm{d}E_N&=\left(\frac{\partial E_N}{\partial T_{N-1}}\right)\mathrm{d}T_{N-1}+\left(\frac{\partial E_N}{\partial T_N}\right)\mathrm{d}T_N
\end{aligned}\right\} \qquad (62)$$

为了在下一循环中使热循算达到平衡，则应使 $E_j^{k+1}=0$，故式(61)变为 $\mathrm{d}E_j=-E_j$，它可以写成：

$$\overline{A}_j\Delta T_{j-1}+\overline{B}_j\Delta T_j+\overline{C}\Delta T_{j+1}=\overline{D}_j \qquad (63)$$

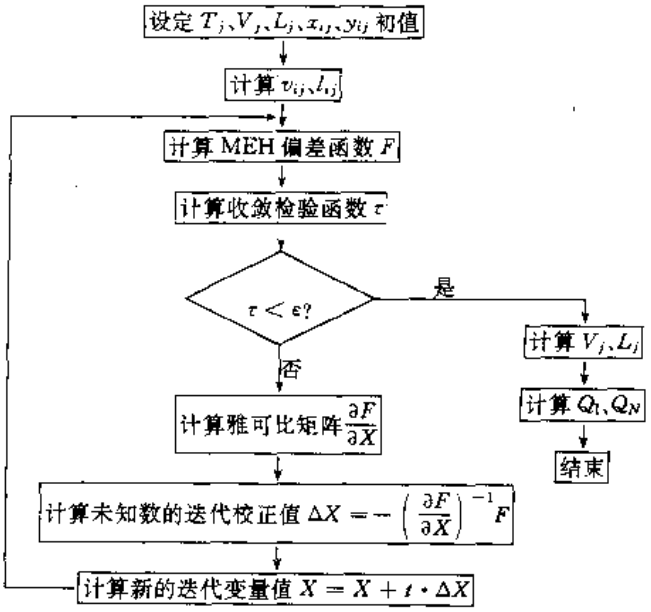


图27　NS-SC 方法的计算步骤

其中

$$\left.\begin{aligned}
\overline{A}_j &= \frac{\partial E_{j-1}}{\partial T_{j-1}} = -L_{j-1}\left(\frac{\partial H_{j-1}}{\partial T_{j-1}}\right) \\
\overline{B}_j &= \frac{\partial E_j}{\partial T_{j-1}} = (V_j+G_j)\left(\frac{\partial H_j^V}{\partial T_j}\right) + \\
&\quad (L_j+S_j)\left(\frac{\partial H_j^L}{\partial T_j}\right) \\
\overline{C}_j &= \frac{\partial E_{j+1}}{\partial T_{j+1}} = -V_{j+1}\left(\frac{\partial H_{j+1}^V}{\partial T_{j+1}}\right) \\
\overline{D}_j &= -E_j
\end{aligned}\right\} \tag{64}$$

式(63)为三对角线矩阵方程，可以用追赶法求出各平衡级温度校正值 ΔT_j^k，迭代计算收敛判据为：

$$\sum_{j=1}^{N} (\Delta T_j^k)^2 < 0.01N \tag{65}$$

(2) 同时校正方法　前述的配对收敛方法虽然比较简单，但应用范围有一定的限制，BP 方法一般成功地应用于窄沸程混合物的精馏过程，而 SR 方法也只成功地应用于吸收塔和汽提塔、宽沸程混合物的精馏或其他一些操作，如再沸汽提、再沸吸收、有回流的汽提等等。如果像配对收敛方法那样，把 MESH 方程组和未知数都割裂成互相配对的几部分，忽略各部分之间的交叉影响，很可能会造成很大的误差，或使迭代计算不能收敛，这时应采用同时校正(simuttaneous corretion，SC)方法，这种方法是通过某种迭代计算技术，如牛顿方法，并求解全部或大部分的 MESH 方程，或与之等价的方程式。SC 方法也适用于非理想性很强的液体混合物精馏过程，如萃取精馏和共沸精馏等。根据各种不同的操作情况，出现了各种不同形式的 SC 方法，其中 Naphtali-Sandholm[19]同时校正法(简称 NS-SC 法)和 Goldstein-Stanfield[20](简称 GS-SC 法)两种方法已广泛地应用于解决实际精馏计算问题。

a. NS-SC 方法　应用 NS-SC 方法解决多元精馏过程的步骤示于图 27 中。

在 NS-SC 方法中为了减少变量的数目，各流股的组元数量都采用组元的摩尔流率以代替习惯上采用的总摩尔流率与浓度的乘积。根据各组元的摩尔流率将 MEH 方程组写成偏差函数的形式，即：

$$M_{i,j} = l_{i,j}(1+S_j) + v_{i,j}(1+g_i) - l_{i,j} - v_{i,j-1} - f_{i,j} = 0 \tag{66}$$

$$E_{i,j} = K_{i,j} l_{i,j}\left(\sum v_{k,j} / \sum_k l_{k,j}\right) - v_{i,j} = 0 \tag{67}$$

$$H_j = H_j^L(1+S_j)\sum_k l_{i,j} + H_j^V(1+g_j)\sum_k v_{i,j} - H_{j-1}^L \sum_k l_{i,j-1} - H_{j+1}^V \sum_k v_{i,j+1} - H_{j+1}^F f_{i,j} - Q_j = 0 \tag{68}$$

将需要迭代校正的未知量按照平衡级的顺序排列，即：

$$X = (X_1, X_2, \cdots, X_j, X_N)^T \tag{69}$$

其中　$X_j = (v_{1,j}, v_{2,j}, \cdots, v_{c,j}, T_j l_{1,j}, l_{2,j}, \cdots, l_{c,j})^T$　(70)

需要被线性化的 MEH 偏差函数 F 也要按平衡级的顺序排列：

$$F = (F_1, F_2, \cdots, F_j, \cdots, F_N)^T \tag{71}$$

其中 $F_j = (H_j, M_{1,j}, M_{2,j}, \cdots, M_{c,j}, E_{1,j}, E_{2,j}, \cdots, E_c)^T$ (72)

用多元牛顿法将 MES 偏差函数线性化，并求出未知量的校正值为：

$$\Delta X^k = -\left[\left(\frac{\partial F}{\partial X}\right)^{-1}\right]^k F^k (k \text{ 为迭代次数}) \tag{73}$$

迭代变量的下一次迭代近似值为：

$$X^{k+1}=X^k+t\Delta X^k \tag{74}$$

式中 t 为阻尼因子($0<t<1$)或加速因子($t>1$)。线性化的MEH函数对所有未知数的偏导数构成的雅可比矩阵(Jocobien matrix)是一个分块的三对角线结构的稀疏矩阵，即：

$$\left(\frac{\partial F}{\partial X}\right)=\begin{bmatrix} B_1 & C_1 & 0 & 0 & 0 & \cdots & \cdots & 0 \\ A_2 & B_2 & C_2 & 0 & 0 & \cdots & \cdots & 0 \\ 0 & A_3 & B_3 & C_3 & 0 & \cdots & \cdots & 0 \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ 0 & \cdots & \cdots & \cdots & 0 & A_{N-1} & B_{N-1} & C_{N-1} \\ 0 & \cdots & \cdots & \cdots & 0 & 0 & A_N & B_N \end{bmatrix} \tag{75}$$

其中的块子矩阵 A_j、B_j、C_j 都是$(2C+1)\times(2C+1)$阶的子矩阵，它们分别是平衡级 j 上的MEH函数对于平衡级 $j-1$、j、$j+1$ 上的未知量偏导数，类似于使用追赶法求解三对角线方程组一样，也可以利用追赶法和矩阵运算技术求解三对角线块矩阵方程，这种的方法不但简单和容易编排计算程序，而且还可以大量节省所需占用的计算机内存容量。

NS-SC方法中多元牛顿迭代过程的收敛检验函数 τ 是各偏差函数的平方和，即：

$$\tau=\Sigma\left\{\left(\frac{u_j}{\zeta}\right)^2+\Sigma[(M_{i,j})^2+(E_{i,j})^2]\right\} \tag{76}$$

式中 ζ 为改正因子，与精馏混合物的平均摩尔汽化热具有相同的数量级。

迭代计算的收敛判据是：

$$\tau<\text{允许误差 }\varepsilon \tag{77}$$

而 ε 一般可取为：

$$\varepsilon=\dot{N}(2C+1)(\Sigma F_j^2)\times 10^{-10} \tag{78}$$

b. GS-SC方法　GS-SC方法与NS-SC方法不同之处主要是排列未知数和独立方程式的顺序不同，由于产生的雅可比矩阵中非零元素分布的结构不同，使得求解过程具体计算方法也有差别。

GS-SC方法中MESH方程的偏差函数的形式分别为：

$$E_{i,j}=L_{i,j}x_{i,j-1}-[(L_j+S_i)+K_{i,j}(V_j+G_j)]x_{i,j}+K_{i,j-1}V_{j+1}x_{i,j-1}+F_jZ_{i,j} \tag{79}$$

$$H_j=L_{j-1}H_{j-1}^L-(S_j+L_j)H_j^L-(V_j+G_j)H_j^V+V_{j+1}H_{j+1}^V+F_jH_j^F \tag{80}$$

$$S_j=\sum_{i=1}^{C}x_{i,y}-1=0 \tag{81}$$

$$M_j=L_{j-1}-L_j-S_j-V_j-G_j+V_{j+1}+F_j=0 \tag{82}$$

未知数按照组元或类别排列，则：

$$X=(X_1,X_2,\cdots,X_i,\cdots,X_C,T,V,L)^T \tag{83}$$

其中

$$\left.\begin{aligned} X_i&=(x_{i,1},x_{i,2},\cdots,X_{i,N})^T \\ T&=(T_1,T_2,\cdots,T_N)^T \\ V&=(V_1,V_2,\cdots,V_N)^T \\ L&=(L_1,L_2,\cdots,L_N)^T \end{aligned}\right\} \tag{84}$$

独立方程式也按上法排列，即：

$$F=(E_1,E_2,\cdots,E_i,\cdots E_c,H,S,M)^T \tag{85}$$

其中

$$\left.\begin{aligned} E_i&=(E_{i,1},E_{i,2},\cdots,E_{i,N})^T \\ H&=(H_1,H_2,\cdots,H_N)^T \\ S&=(S_1,S_2,\cdots,S_N)^T \\ M&=(M_1,M_2,\cdots,M_N)^T \end{aligned}\right\} \tag{86}$$

GS-SC方法的牛顿迭代公式中的雅可比矩阵形式不同于NS-SC中的块三对角线形式，设待分离的混合液为三元物系，GS-SC方法中的雅可比矩阵如图28所示。

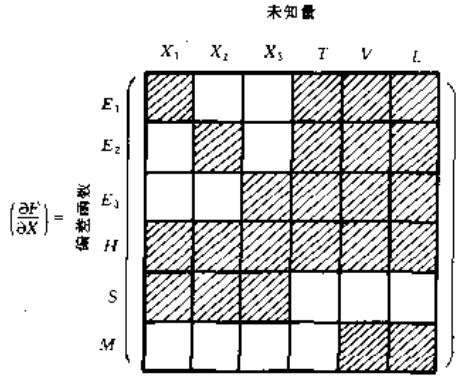


图28　GS SC方法的雅可比矩阵

图中的每个小方块都是一个N×N阶子矩阵，空白格为零子矩阵，在牛顿迭代法中需要对雅可比矩阵求逆，可先将雅可比矩阵的一部分对角线化，剩余的一些子矩阵再分别求逆，可参阅Goldstein和Stanfield的文章[20]。

由此看出，NS-SC法与GS-SC法的主要差别在于排列未知数和独立方程式的顺序不同，已如前述。对于平衡级比较少而组元比较多的过程，如原油精馏以采用GS-SC法较合适，对于平衡级比较多而组元比较少的过程，如精密精馏以采用NS-SC法比较适宜；对于平衡级与组元数目都比较多（如 $j>50$，$c>25$）的过程、两种计算方法都不理想，但NS-SC法优于GS-SC法。

6.3. 松弛法

前面介绍的各种多元精馏的计算方法不适于非定态过程，1958年Rose等人[21]、1961年Ball[22]、1973年Jeline等人[23]相继提出了多元精馏的计算，下面介绍Rose的方法。

Rose利用欧拉方法对非定态的物料衡算方程式进行数值积分计算，并引入了松弛因子，所以常称之为

Rose 松弛方法。

图 29 所示的平衡级 j 的非定态物料衡算式为：

进入的物料－输出的物料＝积累的物料

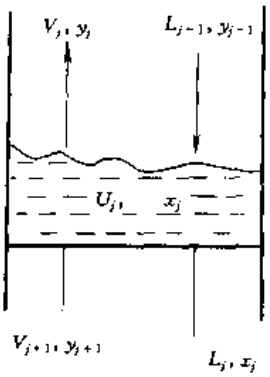


图 29　平衡级 j 的物料衡算

在某时刻 τ，对于组元 i 的衡算式为（略去下标 i）为：

$$L_{j-1}x_{j-1}+V_{j+1}y_{j+1}-V_jy_j-L_jx_j=U_j\frac{\mathrm{d}x_j}{\mathrm{d}\tau} \quad (87)$$

上式为非线性常微分方程式。Rose 假设在 $\mathrm{d}\tau\sim\Delta\tau+\mathrm{d}\tau$ 的时间间隔内，平衡级 j 上的液相浓度 x_j 作线性变化，即：

$$x_{j,\tau+\Delta\tau}=x_{j,\tau}+\Delta\tau\left(\frac{\mathrm{d}x_{j,\tau}}{\mathrm{d}\tau}\right) \quad (88)$$

将式 (88) 代入式 (87)，并用迭代序号 k 和 $k+1$ 代替时间下标 τ 和 $\tau+\mathrm{d}\tau$，即：

$$x_j^{k+1}=x_j^k+\mu_j(V_{j+1}X_{j+1}+L_{j-1}x_{j-1}-V_j-L_j)^k \quad (89)$$

式中 $\mu_j=\Delta\tau/U_j$，称为松弛因子。式 (89) 是松弛方法的基本方程式，利用它可以由 τ 时刻 i 组元的浓度 x_j^k 计算 $\tau+\Delta\tau$ 时刻 i 组元的浓度 x_j^{k-1}，对于不同平衡级，式 (89) 可以写成不同的形式，如：

$$\begin{aligned}
&\text{冷凝器}\quad x_1^{k+1}=x_1^k+\mu_1(V_2y_2-V_1y_1-L_1x_1)^k\\
&\text{再沸器}\quad x_N^{k+1}=x_N^k+\mu_N(L_{N-1}x_{N-1}-V_Ny_N-L_Nx_N)^k\\
&\text{进料级}\quad x_j^{k+1}=x_j^k+\mu_j(FZ+V_{j-1}y_{j-1}+L_{j-1}x_{j-1}-\\
&\qquad\qquad V_jy_j-L_jx_j)^k
\end{aligned} \quad (90)$$

Rose 松弛法的计算过程如图 30 所示。

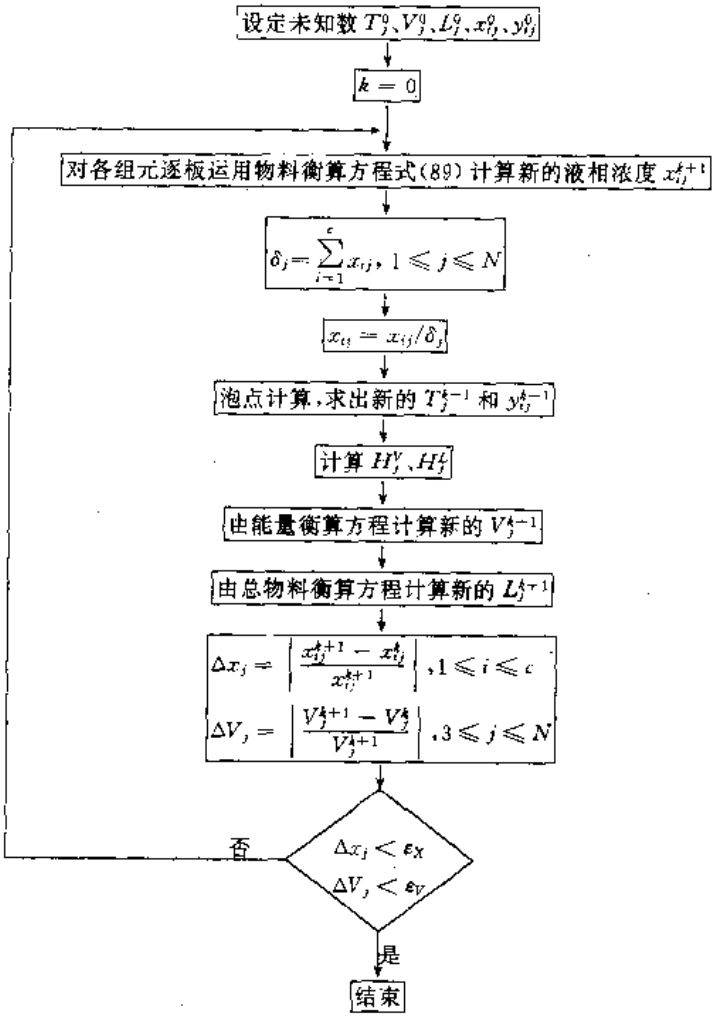


图 30　Rose 松弛法计算框图

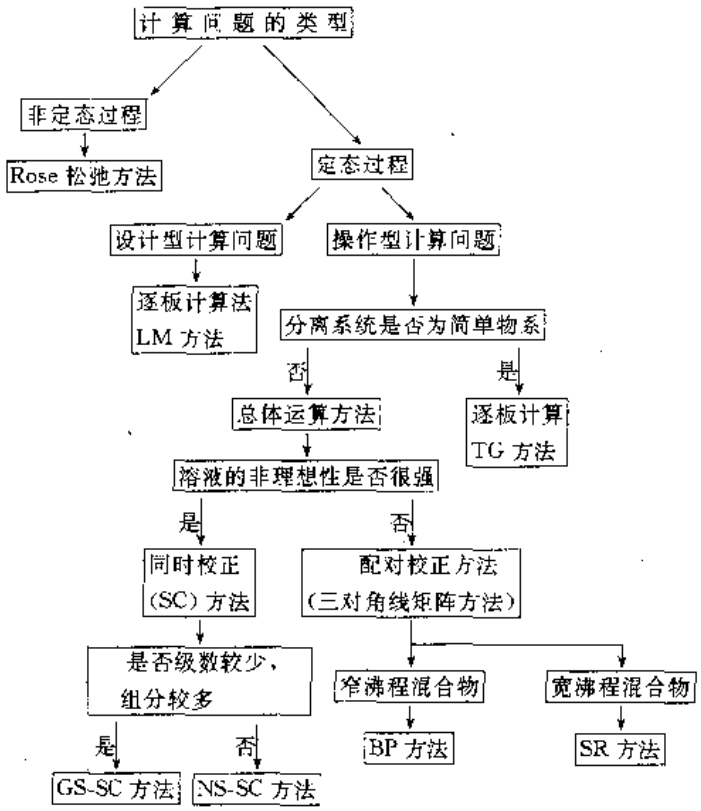


图 31 多元精馏过程严格计算方法的选择框图

可以按照线性分布估计各平衡级初始温度；设恒摩尔假设成立以估计塔内的汽、液流率的初始分布。各平衡级的初始液相浓度 $x_{ij}^{(0)}$，可以设为进料浓度 Z_i，由平衡关系求出与之平衡的汽相浓度 $y_{ij}^{(0)}$。

松弛因子 μ 的大小与收敛计算的定态性有关，一般设：

$$\mu=\frac{1}{(5\sim10)F} \tag{91}$$

式中 F 为进料量，若平衡级的 μ_j 取相等值，但不同组元应选不同的松弛因子值。

若计算的收敛检验函数 Δx 和 ΔV 不满足允许误差的要求，就转入下一个时间间隔的计算，直到满足为止。

松弛计算法的定态性很好，只要松弛因子取的合适，一般均能顺利收敛，不受所设定的初值影响，但是常在最初一二十次迭代计算中平衡级的物料浓度有显著的变化，以后的收敛速度就缓慢了。

松弛法虽然最初是由非定态发展出来的，但由于其定态性好，浓度初值可以取进料值等优点，故在某些不易收敛的定态精馏过程中，采用 Rose 法来计算是有效的，因此松弛法有时也用于定态计算。

6.4. 精馏计算方法的比较和选择

多元精馏的严格计算方法很多，在具体计算某精馏过程时应首先选择适宜的计算方法，将 MESH 方程组线性化，然后进行迭代试差计算。选择计算方法的标准是：(1) 计算过程的定态性要好，不会因为迭代计算发散使精馏过程无解；(2) 收敛速度要快，以减少计算时间；(3) 易于编制程序。图 31 的框图供选择计算方法时的参考。

7. 实际精馏过程的模拟计算

实际精馏过程的模拟计算可分为两步进行。一是根据过程的情况建立数学模型，二是求解数学模型。评价计算结果的标准为它是否能真实有效地模拟实际过程。由于精馏过程相当复杂，涉及面又广，所以模型往往建立在某些假设的基础上，而且一般都采用数值方法求解近似值，所以，精馏模拟计算目前还不是很准确的。根据数学模型的准确程度和发展时间的先后将模拟计算的方法分为：① 平衡级模型法，前面介绍的二元和多元精馏过程都属于这类，② 非平衡级模型法，③ 非平衡混合池模型法。后二者分述如下。

7.1. 非平衡级精馏模型

当离开板上的汽相与板上的液相不呈平衡状态，该板称为非平衡塔板，描述由非平衡级构成的精馏塔的数学模型可分为两类：

(1) 塔板上液相和汽相均各自为完全混合的非平衡

级模型　在这类模型中，认为每层板上的液相完全混合，故其浓度是一致的。这种情况同样也适用于汽相。对完全混合级来讲，莫弗里板效率 E_{MV}［参阅 1.2.2. 式 (2)］与莫弗里点效率 E_{OG}［参阅 1.2.2. 式 (3)］相等。

最简单的全混非平衡模型是将计算 E_{MV}的方程（称为 T 方程）引入 MESH 方程组中，即用 METS 方程组模拟一层非平衡塔板，然后对全塔进行求解。

80 年代中期 Krishnamurthy 和 Taylor[24] 提出另外一种模拟非平衡塔板的方法是将每层塔板上从气液两相界面到相主体的传质通量与传热通量方程（统称 R 方程）引入 MESH 方程组，即对每层塔板可写出一组 MERSH 方程，然后对全塔进行求解。

(2) 塔板上的液相及汽相均各自为不完全混合的非平衡级模型　若板上不是完全混合，则 $E_{MV}\neq E_{OG}$，可令 $E_{MV}=\zeta E_{OG}$，ζ 称为板效率增浓因子，即以“ETζ”方程来表达每层塔板上汽、液相的非平衡关系。若将此关系与 MESH 方程组相结合可得到 METζSH 方程组，它反映了板上液相本身与汽相本身不完全混合时模拟精馏过程的基本方程。一些学者针对板上液相的混合状况建立了许多模型，从而可求出每层塔板的增浓因子。例如，30 年代 Lewis[25] 的活塞流模型、50 年代 Gerster 等的一维涡流扩散模型、70 年代 Porter 等[26] 的描述圆形塔板上液体流动的双区模型以及余国琮等[27] 的具有不均匀速度场的涡流扩散模型。

7.2. 非平衡混合池精馏模型

80 年代余国琮等提出了三维混合池模型[28]，能较好地描述塔内复杂的运动情况以及它与塔板上增浓因素的相互影响。在此模型中，板上液体和板间气体都被划为一定数目的二维分布混合池，每个混合池内液相或汽相浓度都是均匀的。任一混合池 j 的液体都有 Z、W 两个流动方向（见图 32），在鼓泡的液体中进行两相间非平衡的质量交换，汽、液相在混合池间均有涡流扩散。此模型用计算点效率 E_{OG}的方程（称为 P 方程）表述池内两相浓度，再与 MESH 方程组结合得到 MEPSH 方程组，即为非平衡混合池模型的数学模型式。对每层塔板及对全塔同时求解后可以得到全塔各个汽、液相在每一层塔板上的三维浓度、流率和温度，从而对全塔来说则可得到各个参数的三维分布，即能较逼真地模拟塔内特别是大型精馏塔内的情况。

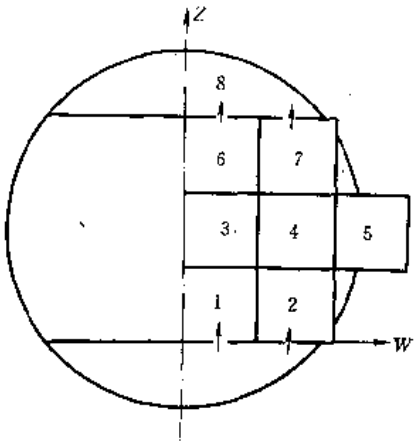


图 32　塔板上液体的混合

8. 精馏塔

精馏操作是汽、液两相在塔设备内直接接触并同时进行动量、热量和质量传递的过程，塔设备为两相提供充分的接触时间、面积和空间，以达到理想的传递效果。精馏塔除需满足工艺的主要要求外，还应考虑：① 生产能力要大；② 汽、液相接触要密切；③ 操作弹性要大；④ 流动阻力要小；⑤ 结构简单、制造方便及成本低；⑥ 不易堵塞、便于调节与检修等基本要求。关于塔设备的详细阐述可参见气液传质设备。

精馏塔大致分为板式塔和填料塔两大类。

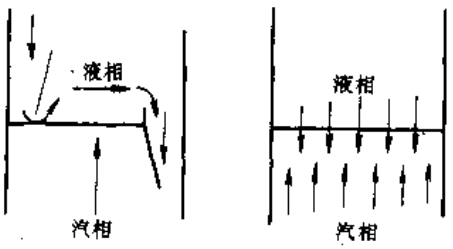
8.1. 板式塔

在圆形壳体内装有若干层按一定间距放置的水平塔盘，各类板式塔的塔盘结构虽异，但盘面上的总体布置大致相同。

板式塔的种类繁多，通常可分类如下。

(1) 按塔板结构分类　有泡罩塔、筛板塔、浮阀塔、网孔板塔、舌形板塔、垂直筛板塔等。新型的板式塔不断地出现，但目前应用最多的仍为筛板塔和浮阀塔。

(2) 按汽、液两相的流动方式分类　有错流式塔板（有溢流管又称降液管）和逆流式塔板（无溢流管），如图 33 所示。其中错流式塔板应用广泛，占各类板式塔中的大多数。逆流式塔板如穿流筛板塔、栅板塔等。



a. 错流式塔板　　b. 逆流式塔板

图 33　错流与逆流塔板

(3) 按液相在塔板上流动型式分类　有单溢流塔板、双溢流塔板和 U 型流塔板等，如图 34 所示。一般来说，单溢流塔板适用于中、小直径的塔，而双溢流板则广泛用于中、大直径塔，U 型流塔板适用于低流量的小直径塔。

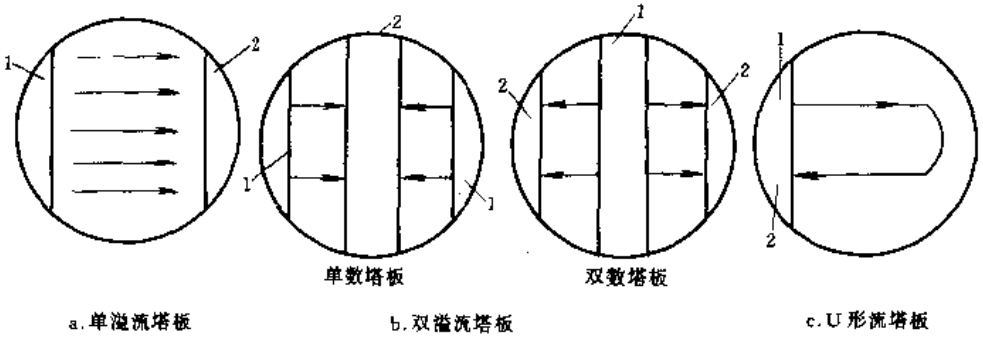


图 34　单、双与U型流塔板
1—液体进入塔板区；2—液体离开塔板区

板式塔的类型很多，各具特点，故在选型时需根据具体情况选取，并无在各种情况下均为合用的塔型。

8.1.1.　典型的板式塔

(1) 泡罩塔　图 35 是泡罩塔的一层塔板，板上设有许多供蒸气通过的升气管，其上覆以钟形泡罩，管与罩间有环隙通道。泡罩周边开有很多称为齿缝的长孔，齿缝全部浸在板上液体中形成液封。操作时，蒸气沿升气管上升，经环隙通过齿缝被分散成细小的气泡而穿过液层，使液层成为泡沫层以加大两相间接触面积。液体由上层塔板降液管流到板上左侧，横过板上泡罩区后，开始分出所挟带的气泡，再越过溢流堰进入右侧降液管，在管中汽、液相进一步分离，蒸气返回塔板，液板流入下层塔板。蒸气与液体在塔内逐级接触，在板上作错流流动。小塔多采用圆形降液管，大塔采用弓形降液管，泡罩塔已有一百多年历史，但由于结构复杂、压力降也大，生产能力较低等缺点，已较少被采用，然而它仍有操作稳定、对污脏物料不敏感等优点，故也还有采用的。

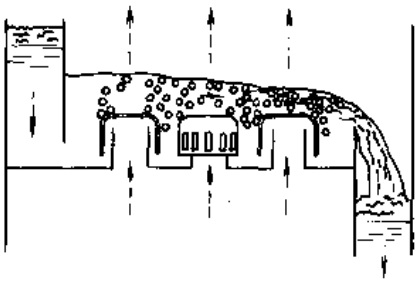


图 35　泡罩塔板

(2) 筛板塔　筛板塔是在带有降液管的塔板上开有直径相等的均布圆孔，根据用途和类型不同，圆孔直径约为 2～12mm，液体流程与泡罩塔相同，蒸气通过筛孔将板上液体吹成泡沫。筛板塔结构简单，目前应用很多。

(3) 浮阀塔[29]　浮阀塔是 50 年代发展的一种较好的板式塔。在带有降液管的塔板上开有较大的均布圆孔，孔上覆以如图 36 所示的在一定范围内可以自由活动的阀片。操作时，液相流程如前所述，汽相由阀孔上升顶开阀片，穿过环形缝隙，以水平方向吹入液层形成泡沫，随着气速的增减，浮阀能在相当宽的范围内稳定操作。因此被广泛采用。

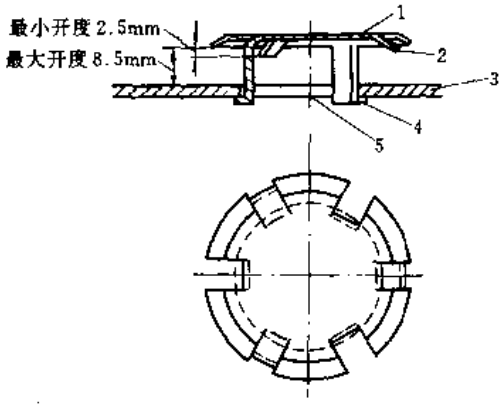


图 36　F-1 型浮阀
1—阀片；2—定距片；3—塔盘；4—底脚；5—阀孔

8.1.2.　板式塔的流体力学

评价板式塔的性能指标为生产能力、塔板效率、操作弹性和塔板压降等，这些都与塔板结构、两相流动状态密切有关。

板式塔的流体力学一般应包括下列内容。

(1) 汽、液两相的接触状态　一般可分为鼓泡状态(液相为连续相、汽相为分散相以气泡形式接触)，喷射状态(汽相为连续相，液相为分散相以液滴形式接触)和泡沫状态(气泡与液滴共存，是鼓泡状态到喷射状态的过渡)。当液速较大，气速较小时，汽液两相主要以鼓泡状态接触；当气速较大，液速较小时，则存在喷射状态。塔板上由于汽、液相分布不均匀，有时也可能同时存在鼓泡状态和喷射状态或泡沫状态。不同状态下的传质性能是不一样的，但一般来说，鼓泡状态下的点效率较喷射状态下的为高，但后者的生产能力却由于气速大而增高，因此

传质效率与生产能力这两个相互矛盾因素的适当处理，是塔板选型与决定操作条件所必需考虑的。

(2) 塔板压力降　塔板压力降在真空蒸馏或热敏物料的蒸馏中十分重要，因为它决定了塔顶及塔底的压力与相应的露点及泡点温度。汽相通过一层板的压力降等于通过干板的压力降、克服塔板上液层高度的压力降及由于液相表面张力的压力降三者之和。不同型式塔板的压力降是不一样的，一般可由以实验数据为基础的关联式来求算。

(3) 雾沫夹带　汽相由下层塔板穿过液层而离开液面时，常夹带一些小液滴，称为雾沫夹带。在板式塔操作中，当气速过大，雾沫夹带量超过一定限度时，塔板效率将显著下降，直到塔将无法进行正常操作。雾沫夹带量随塔板类型而异，但均随气速的增加而急剧上升，可按有关公式估算。

(4) 液泛　板式塔内允许的最大气速主要受液泛制约。液泛有两种：一是过量雾沫夹带，可称为夹带液泛；另一是降液管内充满含气泡液体，直至上层塔板，可称为降液管液泛。无论那种液泛，都使塔内压力降明显增加，最后无法正常操作。通常在真空和常压操作时，液相负荷较小，易发生夹带液泛，但在高压和高液相负荷时，则易发生降液管液泛。

(5) 漏液　当气速过低时，由此而产生的压力降不足以支持塔孔（例如筛板塔的筛孔）上方液层时，液体会自塔板上的孔流下，即形成塔板漏液。这时液体未与气体在塔板上充分接触传质而形成短路，能够严重地降低塔板效率。

(6) 液面高差　当液相流过塔板时，由于需要克服流动阻力，因而在进口堰处的液体静压头高于在出口堰处，进、出口堰处的液体静压头差称为液面高差。若液相流量过大或塔径较大，致使液面高差过大，并影响到汽相的均匀分布，也对板效率产生影响。

(7) 汽、液相的不均匀分布　液相流过塔板时，其流速分布是不均匀的。以单溢流塔板为例，该相在弓形区中的流动缓慢，有时甚至形成滞流区或返混区，这都严重的影响塔板效率。汽相的不均匀分布也产生同样的不良影响。

上述的塔板上流体力学性能与塔板效率及操作弹性有密切关系。所谓操作弹性是汽相负荷上限与下限之比；泡罩塔值为 4～5，筛板塔值为 2～3，浮阀塔为 5～8。有些性能，如上述的雾沫夹带、液泛、漏液可用板式塔负荷性能图来表示（见气相传质设备）。

8.2. 填料塔

8.2.1. 结构与填料

填料塔是在圆形壳体下部设置一层支承板，其上充填一定高度填料，液体从塔顶用分布器喷淋至填料上方，经填料空隙沿填料表面形成向下流动的液膜，或者与汽相以涡流湍动的形式存在于填料的空隙中，最后由塔底取走。气体由支承板下部进入塔内，通过填料空隙与液膜作连续的逆向接触以进行动量、热量和质量的交换，最后经除沫器由塔顶排出。常用的填料示于图 37 中，其中波纹填料为 70～80 年代出现的高效填料。对填料的要求是比表面与空隙率应大、阻力应小、润湿性能要好、堆积密度应小并有足够的机械强度、价格应低。

从图 37 可以看出，塔填料可以分为散装填料（图中 a 到 g）与规整填料（图中 h）两大类，而散状填料类中又可分为环形（图中 a、b、c、g）、鞍形（图中 d、e）和环鞍型（图中 f），其中 θ 网环（图中 g）是属于实验室用的填料。规整填料的种类也有多种，但用得最普遍的为金属板波纹填料（图中 h），70 年代以前，填料塔主要用于

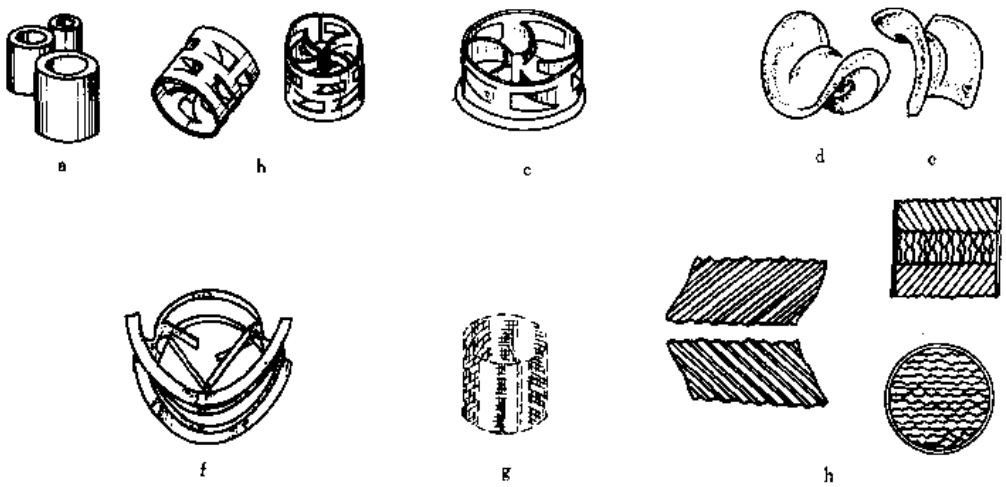


图 37　几种填料的形状

a. 拉西环；b. 鲍尔环；c. 阶梯环；d. 弧鞍；e. 矩鞍；f. 金属鞍环；g. θ 网环；h. 波纹填料

较小直径的塔或腐蚀性强的物料（采用耐腐蚀性的陶瓷填料），因为当应用到较大直径的塔时，其全塔分离效率有所下降，即存在所谓"放大效应"。板波纹填料开发后，由于性能优良，汽、液分布较好，在很大程度上能克服"放大效应"，故它的应用得到迅速发展，特别是在改造旧塔以增加处理能力与提高质量方面，取得显著成效。与此同时，散装填料也有所改进，故目前填料塔已与板式塔的进展是齐头并进，在相互竞争中发展。

8.2.2. 填料塔的流体力学

填料塔中填料的流体力学性能主要如下。

（1）压力降 汽相通过填料所产生的压力降随汽相和液相流量的增大而增大，如图37所示。图38为双对数坐标，当气速 v 较低时，汽相为连续相，汽、液两相的交互作用较弱，此时压力降与气速成直线关系（即 $\lg\Delta p = A\lg v + B$，或 $\Delta p = av^A$，式中 A、B、a 为常数）。当气速增加到BB′以上区域时，塔内积存的液体（称为持液量）增多，从而导致填料层空隙大为减少，汽、液相相互作用强烈，压力降曲线斜率开始上升。故点B或点B′称为此液速下的载点。当气速增加到CC′以上区域时，汽相已由连续相变为分散相，以鼓泡方式通过转变为连续相的液相，即操作已进入液泛区，此时点C或点C′称为在此液速下的泛点。泛点是填料塔的操作极限，比较适宜的操作气速一般为泛点气速的70%左右，即在载点附近。

（2）汽、液两相的分布 填料层内流体的分布不均匀，严重地影响填料塔的分离效率，它是填料塔放大的主要障碍。对液相的分布来说，需要在塔顶有良好的液体分布器，如果填料层较高，其间还要有液体再分布器以保证较好的分布。同样，进塔的蒸气亦需经过一个分布器，虽然如此，汽、液相在塔内分布仍然不会十分均匀的，为此，已发展了一些数学模型来描述分布情况。

填料的流体力学性能对传质效能有密切影响。选取最适宜的操作条件和力求汽、液两相在塔内均布是使填料塔达到最高效能的关键。

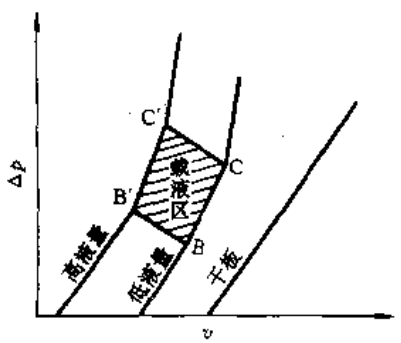


图38 填料层中的压力降与气速的关系

8.2.3. 传质效率

填料塔的传质效率除与上述填料的流体力学性能有关外，尚与填料的有效相际接触面积有关。有效相际接触面积，又称有效传质面积，不仅限于被液相润湿的填料表面积，还包括液滴和气泡的表面积。所以，总有效相际接触面积比填料表面积大，测量填料有效相际接触面积的方法很多，大多是通过传质系数法或化学法间接测量。

填料塔的传质效率可以用理论塔板的填料当量高度（见1.2.3.）或传质单元数（见1.2.4.）来表示。在采用后者时，其中的传质系数（$k_g a$）可从有关的关联式中求取，可参阅有关文献[30]。

8.3. 板式塔与填料塔的比较[31]

板式塔与填料塔都是利用汽、液两相相互接触而获得传质效果的。板式塔的流动阻力较大，故不适用于减压下操作。与板式塔相比，填料塔不适用于处理含有悬浮固体的系统。对于颗粒填料，为了使液体能均匀地喷洒到填料上，塔径与填料直径之比应不小于8∶1。此外，板式塔可以很方便地通过人孔或手孔清理内部，清洗填料则比较麻烦。板式塔易于侧线出料，且易于在塔盘上设置冷却管。

过去由于颗粒填料的"放大效应"显著，故在工业上的应用不如板式塔多。但在70～80年代开发出规整排列的填料后（即板波纹填料），由于其"放大效应"很小和具有较高的分离效率，特别是在塔的改造以提高生产能力方面取得极大成功，因而已广为采用。

虽然在生产中板式塔仍多于填料塔，但在今后的研究与发展中，两者必然都会受到充分的重视，各有优势，在工业应用上均会日益增加。

9. 精馏塔的节能

精馏过程是将待分离物料进行多次部分汽化和部分冷凝而达到分离目的。釜液汽化时需要吸收热能；塔顶蒸气冷凝会释放出热能，但经常为冷水带走而不加利用；另外，从热力学观点来看，在蒸馏过程中，仅有5%的热能被有效利用。据统计，全国总能源有3%用于蒸馏操作。因此研究探索蒸馏过程的节能途径并应用于工业实际是具有重大的经济价值的[32]。

9.1. 简单塔

对简单塔的节能方法很多，有如下几种。

（1）热能的充分回收利用 充分回收利用过程本身的热能是以热力学的第一定律即能量守恒为依据的，其主要手段是使排出系统或散失于外界的热能减为最小，一般采用加强保温以回收物流的一部分显热或冷凝热等节能方法。最常应用的是回收蒸馏过程中具有较高温度

液体的部分显热，图 39 为利用冷、热流体的相互换热进行热能回收，其经济性在于回收能量与所增加换热设备之间的经济权衡。有时将低品位的热能回收用以提高进料温度或采用汽化进料，如图 40 所示。应指出，当原料液汽化后，提馏段操作线向平衡线移动，在塔板层数不变的情况下，使易挥发组元在蒸馏釜中浓度降低或在馏出液中浓度提高，故这种流程适用于易分离系统。

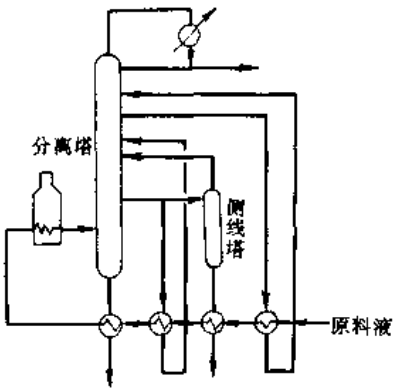


图 39　显热回收

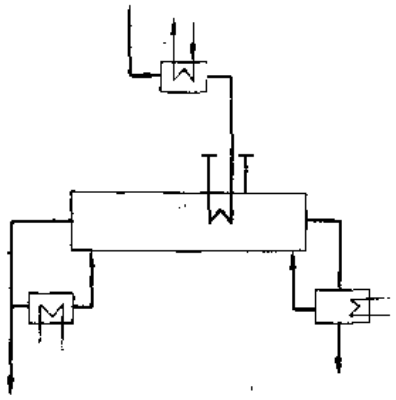


图 40　汽化进料

从原则上说，也可采用与蒸馏塔以外的流体进行热交换的方法来回收显热。

(2) 减少过程本身对能量的需求　蒸馏过程加热蒸汽的消耗量在很大程度上取决于回流比的大小。为此，应在可能条件下减小操作的回流比，或间接采用提高分离效率的方法，以较小的回流比实现相同的分离效果，从而减小过程本身能量的需求。严格控制设计富裕度，不使产品纯度超过所需求的纯度，可免除回流比过大。又如以能耗最小为目标函数，确定最优化的操作条件，诸如最优的回流比、操作压力及温度等，为此需采用控制系统，以维持稳定的最优操作条件。此外，采用高效塔板或高效填料以提高分离能力来减小回流比等等手段都能收到节能的效果。

(3) 提高蒸馏系统的热力学效率　常规蒸馏的热力学效率很低。因此，从热力学第二定律观点出发，提高过程的热力学效率，以降低蒸馏过程能耗，在蒸馏节能技术中占有相当的重要地位。

热泵蒸馏是以热力学第二定律为依据而建立的典型例子。它分为直接式和间接式两种。直接式热泵蒸馏流程见图 41，即将塔顶蒸气直接压缩为较高压力的蒸气，于塔底的加热釜中冷凝以代替加热蒸汽，根据热力学原理，可以节省能量。简接式热泵蒸馏流程见图 42，即用一介质在塔底冷凝器作为中间冷凝介质，然后加压，在加热釜内以代替加热蒸汽。以上两种蒸馏均属于回收热能以节约高品位蒸汽所采用的措施。

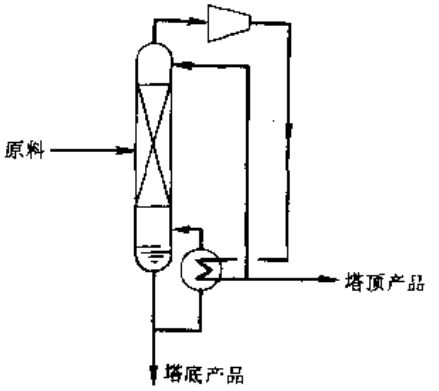


图 41　直接热泵蒸馏

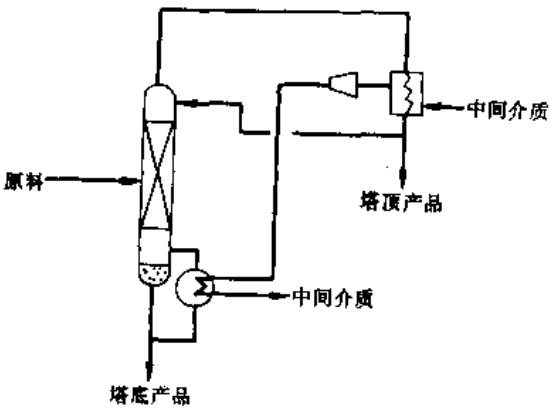


图 42　简接热泵蒸馏流程示意图

9.2.　塔的耦联

提高蒸馏系统的热力学效率方法很多，除了前述的在简单塔内所采用的方法外，还可将塔耦联起来，即所谓的热耦方法。这种方法的一个例子是林德 (Linde) 空分塔，如图 43 所示。将下塔的塔顶冷凝器与上塔的加热釜直接换热，上塔的再沸器与下塔的冷凝器合为一体，这样可以减少换热设备的投资和能量的损失。另外一个例子如图 44 所示，该流程为三组元系统的热偶蒸馏方案，为

了易于比较，假定组元A、B以及B、C间的相对挥发度均为3，设计的实际回流比为最小回流比的1.3倍，产品纯度为90%，则在大致相同或稍多一些塔板数的情况下，热偶蒸馏可节能20%。

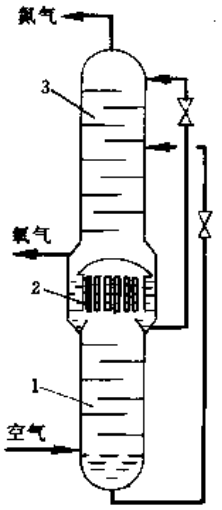


图43 空分塔
1—下塔；2—冷凝蒸发器；3—上塔

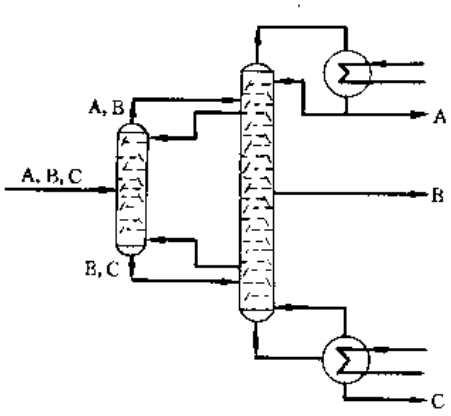


图44 热偶蒸馏

10. 工业精馏过程[383]

10-1. 简单蒸馏过程

简单蒸馏是最古老的蒸馏方式，它是属于单级蒸馏。如图45所示，将一批原料加到蒸馏釜中，连续加热，使不断产生蒸气且不时被冷凝并移出冷凝液，单级分批蒸馏塔顶没有回流。设W_1及W_2分别为操作开始与终了时釜液中液体的摩尔量；x_1及x_2分别为易挥发组元在最初与最终釜液中摩尔浓度；W为瞬间釜液摩尔量；x及y分别为易挥发组元在釜液及与之平衡的蒸气中瞬间浓度。

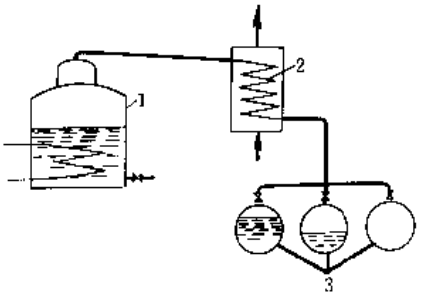


图45 简单蒸馏
1—釜；2—冷凝、冷却器；3—馏出液贮槽

在$d\tau$时间内，对全系统列出易挥发组分的衡算，略去二阶无限小的$dWd\tau$，则得：

$$\ln\frac{W_1}{W_2}=\int_{x_2}^{x_1}\frac{dx}{y-x} \tag{92}$$

式中x和y可按热力学平衡关系进行处理。对于复杂的汽液平衡，积分项可用绘图积分法或用定步长辛普生(Simpson)数值积分法求解。若平衡关系为$y_i=Kx_i$，则式(92)变为：

$$\ln\frac{W_1}{W_2}=\frac{1}{K-1}\ln\frac{x_1}{x_2} \tag{93}$$

若系统中相对挥发度可取平均值，即采用$y=\alpha x/[1+(\alpha-1)x]$计算$\alpha$时，式(92)变为：

$$\ln\frac{W_1}{W_2}=\frac{1}{\alpha-1}\left[\ln\frac{x_1}{x_2}-\alpha\ln\frac{1-x_2}{1-x_1}\right] \tag{94}$$

10-2. 石油及复杂混合物的蒸馏

10-2-1. 石油馏分的特性

石油及其产品的特性是由组成它的各种烃类和非烃类化合物性质的综合而决定的。由于这些组元既多又复杂，难以确定，故常用某种测定方法的数据来表示。因此，它的特性往往是随测定方法而异，离开了规定的测量方法、测量仪器和测量条件这些特性就没有意义。

(1) 相对密度 石油的密度与规定温度下水的密度之比称为相对密度，以d表示，4℃时水的密度为1g/cm³，故常以4℃的水作为基准，以d_4^t表示t℃的油品与4℃水的密度之比，中国常用的相对密度是d_4^{20}，国外常用$d_{60°F}^{60°F}$，中国将国外的表示方法改为摄氏温度，用$d_{15.6}^{15.6}$表示，国外还常用比重指数或称API度表示石油密度，它与$d_{15.6}^{15.6}$的关系为：

$$API^{\ominus}=\frac{141.5}{d_{15.6}^{15.6}}-131.5 \tag{95}$$

（2）特性因数　若将各族烃类沸点（°R，1°R=$\frac{5}{9}$K）的立方根对$d_{15.6}^{15.6}$作图，几乎都为直线，但其斜率不同，因此将该斜率命名为特性因数，以 K 表示，即：

$$K=\frac{\sqrt[3]{T}}{d_{15.6}^{15.6}}\quad(T\text{ 为热力学温度，°R，}1°R=\frac{5}{9}K)\quad(96)$$

或　　$$K=1.216\frac{\sqrt[3]{T'}}{d_{15.6}^{15.6}}\quad(T'\text{ 为热力学温度，K})\quad(96a)$$

烷烃的 K 值最大，芳烃的最小，环烷烃介于二者之间。K 值对于了解石油及其馏分的化学性质、分类、确定原油的加工方案是相当有用的。同时也可用 K 值结合相对密度来定油品的其他性质。

（3）平均沸点　平均沸点有好几种表示方法，如质量平均沸点、立方平均沸点、中均值沸点、体积平均沸点。各种不同表示法的沸点求法和用途也各异。体积平均沸点最容易求得，即为恩氏蒸馏的 10%、30%、50%、70%、90%五个馏出温度的算术均值：

$$\text{体积平均沸点}=\frac{t_{10}+t_{30}+t_{50}+t_{70}+t_{90}}{5}\quad(97)$$

体积平均沸点主要用来求其他难以直接测定馏分的平均沸点。

恩氏蒸馏是一种简单蒸馏，它是以规格化的仪器在规定的实验条件下进行的，故是一种条件性的实验方法。

（4）平均分子量、临界性质、热性质及平衡关系　平均分子量是石油馏分的重要物理性质之一，可用图表[34]或关联式[35~38]求得。

临界性质的求算可见参考文献[34,36,37,39~43]。

蒸气压可查文献［36，44~46］。

汽化热可查文献［36，37，47］。

平衡数据可查文献［48~53］。

10.2.2.　石油精馏过程

参考图 46，原油经换热后送入初馏塔，蒸出的轻汽油部分作冷回流返回初馏塔中，余下的作为汽油馏分或作为重整原油。初馏塔的作用是将原油中少量水分、腐蚀性气体及一部分轻汽油分出，以减少常压设备负荷以及初馏塔下游设备的腐蚀。初馏塔的釜液称为拔顶油，在常压加热炉内加热到 360~370℃后送入常压塔，从塔顶分出汽油，部分汽油返回常压塔作为冷回流，余下的作为汽油产品。常压塔一般有若干个侧线送出若干个中段回流。从不同位置取出的侧线流股分别于汽提塔的相应位置而送入塔内，在塔内进行水蒸气蒸馏，由汽提塔可以获得煤油、轻柴油和重柴油馏分。常压塔底的重油经减压加热炉加热到 410℃左右后，送到绝压约为 5300Pa 减压塔内进行蒸馏，为了维持塔内高度真空，减压塔顶只出少量产品，以减少塔顶管道的压力损失。减压塔通常采用侧一线馏分进行中段回流，有时还多设 1~2 个中线回流，减压塔二、三、四侧线馏出物可作润滑油原料或裂化原料。减压塔底部渣油可作焦化、减压裂化、氧化沥青等原料或作为燃料，也可经丙烷脱沥青工艺制取重质润滑油。

10.2.3.　石油精馏的模拟计算

实现石油精馏塔计算机模拟计算的基础是把原油和石油馏分看作是虚拟的多元（假多元）体系，对假多元体系的石油蒸馏塔建立物料平衡、相平衡、摩尔加和以及由焓平衡构成的非线性 MESH 方程组，通过计算机进行严格的模拟计算，可以得出全塔的汽、液相浓度分布和流率分布、温度分布、热负荷分布以及产品浓度和性质等详尽

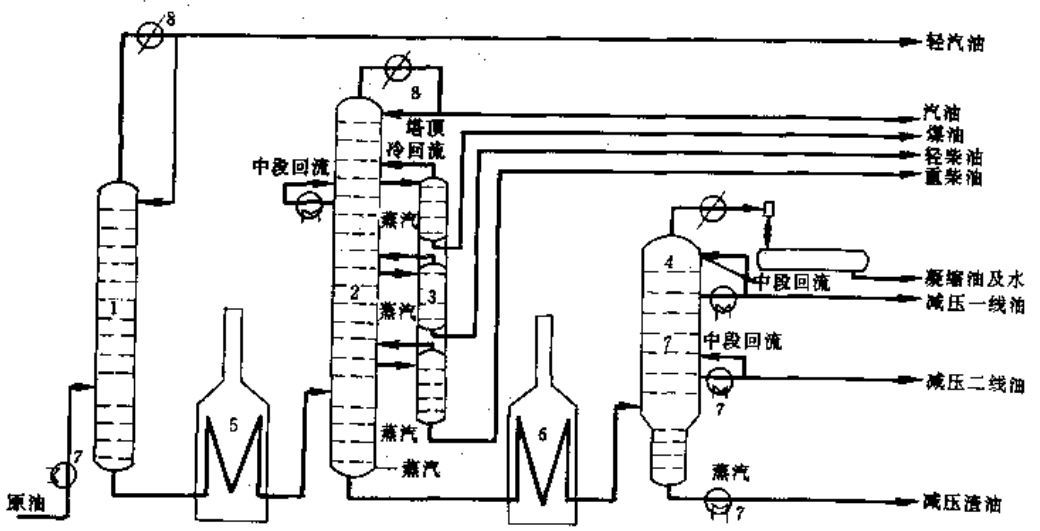


图 46　常减压石油工艺流程示意图

1—初馏塔；2—常压塔；3—汽提塔；4—减压塔；5—常压加热炉；6—减压加热炉；7—换热器；8—冷凝冷却器

的数据，这些数据是进行精馏塔设计的基础。在实验室内于恩氏蒸馏装置中蒸馏石油，最先蒸出的是一些沸点低的烃类分子，流出第一滴凝液时的汽相温度称为初馏点；然后烃类分子按其沸点的高低依次序逐渐蒸出，汽相温度也逐渐增高，直到最后达到的汽相最高温度称为终馏点或干点。在一定的温度范围内流出的油品称为馏分。初馏点到干点这一温度范围称为馏程或沸程。假多元系统是将石油按沸程分为一系列的窄馏分，每一馏分看作是一个"纯组元"，称为假组元，同时以窄馏分的平均沸点、相对密度、平均分子量等表示各假组元的性质，这样就把复杂的石油混合物看作是由若干个假组元构成的多元物系，然后按处理多元物系的方法进行计算。

10.3. 蒸汽蒸馏

蒸汽蒸馏常用以蒸馏常压下沸点较高或在其沸点下易分解的物质，也可用于高沸点物质与不挥发杂质的分离，但只限于所得产品完全或几乎与水不互溶的场合。组元不互溶的溶液受热后产生的蒸气中各组元的分压仅与混合液的温度有关，而与浓度无关，因此溶液上方蒸气的总压等于该温度下各组元蒸气压之和。故只要蒸气总压与外界压力相等，混合液即沸腾，此时沸点较任一组元单独存在时的沸点都低。设组元之一为水，以B表示，回收组元为与水不互溶且处于具有高沸点的溶液中，以A表示，则于常压下混合液的沸点将会降到100℃以下，将A组元蒸出，这就是蒸汽蒸馏的原理。

10.3.1. 间歇蒸汽蒸馏

在上述例子中，将混合液放在蒸馏釜中，并通入直接蒸汽。当蒸汽与被回收组元分压之和达到釜内总压时，水蒸气与被回收组元各按其分压值而逸出，将此混合蒸气冷凝，则馏出液为组元A和B互不相溶的溶液，可用分层法分离出各组元。有时将高度的过热蒸汽通入溶液中，水蒸气本身不冷凝，因为水蒸气的温度和压力可以人为控制。釜内总压为：

$$P=p_A+p_B \tag{98}$$

由于A是一个不与B互溶的液相，且与汽相成平衡，故：

$$p_A=p_A^{\ominus} \tag{99}$$

根据分压定律，在汽相中有：

$$\frac{N_B}{N_A}=\frac{p_B}{p_A}=\frac{P-p_A}{p_A}=\frac{P-p_A^{\ominus}}{p_A^{\ominus}}=\frac{P}{p_A^{\ominus}}-1 \tag{100}$$

式中N_A、N_B分别为组元A和过热水蒸气的摩尔量。

由式(100)可以计算出蒸出一定摩尔产量N_A所需的蒸汽用量。应指出，上面计算式中没有考虑热损失，实际上消耗的蒸汽量应比算出的为多。一般可将计算值除以0.8左右的系数。

如果体系内的物料不是纯组元A而是混合物，上述的基本原理仍然适用，但是具体计算差别很大[54]。

10.3.2. 连续蒸汽蒸馏

通常在减压蒸馏塔塔底通入过热水蒸气以降低塔内油气分压，故原油蒸馏塔的侧线汽提（见图45）就是连续蒸汽蒸馏的例子。同样，为了使原油中重质油在较低温度下沸腾、汽化，除采用减压蒸馏外，还可以在蒸馏过程中，向油中通入高温水蒸气，进行水蒸气蒸馏，此时油与蒸汽都是连续送入塔中的，故亦为连续蒸汽蒸馏例子。前已述及，水蒸气可以降低蒸馏温度，所以汽提塔的作用与减压塔作用相同，但汽提塔结构较减压塔简单，因此尽管蒸汽耗用量大，但在原油蒸馏工艺中还是得到广泛应用。

10.4. 分子蒸馏

分子蒸馏原理与其他蒸馏不同，它是在相当于绝对压力为$1.33\sim1.33\times10^{-2}$Pa的高真空度下进行的。若使蒸发面与冷凝面间的距离小于或等于分子的平均自由程，则易挥发组元的分子在离开蒸发面后，即直接于冷凝面上落下，而积存于冷凝面上。为了使离开蒸发面的分子不致返回而完全冷凝于冷凝面上，应使蒸发面与冷凝面平行，且间隙较分子平均自由程略小。当器内绝对压强为1.33×10^{-2}Pa时，此间距为2.3cm。在进行操作之前，原料中的杂质，如溶解的气体、水及其他微量易挥发组元均须预先除去。为了使馏出物能完全冷凝，蒸发面与冷凝面间需保持约100℃的较大温度差。分子蒸馏常用于：从矿物油及其残渣中提取油和脂，分离煤焦油精制的产品等。分子蒸馏还可以有效地分离和净化许多化合物，特别是在常温下，不能用简单蒸馏和精馏来进行分离或者是易分解的高分子有机化合物。应指出，只有在高度真空及相应的温度下有足够稳定性的物质方能应用分子蒸馏，因为在进行蒸馏时，即使是极少量的热分解都是不允许的。真空系统是由冷凝阱、扩散泵与前期减压泵组成，后者通常采用机械真空泵或多级蒸汽喷射泵。

10.5. 萃取精馏

一般精馏操作是靠进料中各组元间挥发度的差异而达到分离目的的。若两组元挥发度非常接近，为完成一定分离任务所需的理论板层数就非常多，在经济上不合理、在操作上难于实行；又若待分离的溶液为恒沸液，则根本不能用普通精馏方法进行分离。上述两种情况可以考虑采用萃取精馏进行分离。

萃取精馏是在原料液中加入称为萃取剂的第三组分形成非理想溶液，以改变原有组元间的相对挥发度从而得到分离。萃取剂的沸点应较原料中各组元沸点高得多，且不与各组元形成恒沸液。

10.5.1. 萃取精馏流程

萃取蒸馏常用于分离沸点差别很小的溶液。图 47 为分离苯-环已烷溶液的萃取精馏流程图。常压下苯的沸点为 80.1℃、环已烷为 80.73℃、环已烷对苯的相对挥发度为 1.02，若于混合液中加入 0.2 摩尔分率的糠醛，则相对挥发度 α 显著加大而为 1.38，糠醛加的越多，α 值提的越高。原料进入萃取精馏塔 1 中部，糠醛萃取剂由塔顶加入，以便在每层板上都有糠醛、苯及环已烷混合液。塔顶蒸出的为环已烷蒸气。为了回收微量的糠醛蒸气，在塔 1 上部设置回收段 2（若萃取剂沸点很高，也可不设回流段）。釜液为苯-糠醛混合液，被送至苯的回收塔 3 中。由于常压下苯与糠醛的沸点差很大（糠醛沸点为 161.7℃），故两者很易分离。由塔 3 底部引出的釜液糠醛可以循环使用。萃取剂在操作过程中基本不汽化。

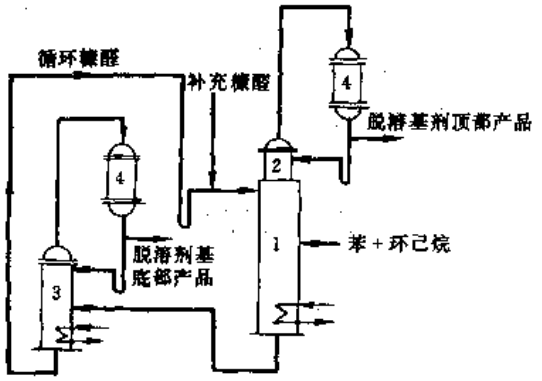


图 47　萃取精馏流程示意图

1—萃取精馏塔；2—萃取剂回收段；3—苯分离塔；4—冷凝器

10.5.2. 萃取剂的选择

选择萃取剂时应考虑：① 萃取剂应使原料中组元的挥发度发生显著的变化；② 萃取剂的沸点应比原料中两个组元的沸点高得多；③ 无毒、无腐蚀性、热稳定性好；④ 来源方便，价格低廉。

10.5.3. 萃取精馏的模拟计算

萃取精馏计算有简化的近似方法和严格的计算方法。若原料为二组元混合物，可以采用简化的 M. T. 方法进行计算。在一定的恒萃取剂浓度下画出平衡曲线，若由于近料而造成进料级上、下塔段的萃取剂在液相中的浓度差异，必须画出两条平衡曲线，如图 48 所示，然后按 M. T. 法作阶梯求出所需的理论板层数。若按严格方法进行计算，则与 6. 介绍的方法基本相同，计算开始时要指定萃取剂的流率、回流比、进料热状态参数。通常要对几种不同工况进行计算，确定最优的操作条件。针对萃取精馏系统非理想性程度的强弱，可在 6. 中选用合适的模型进行计算。

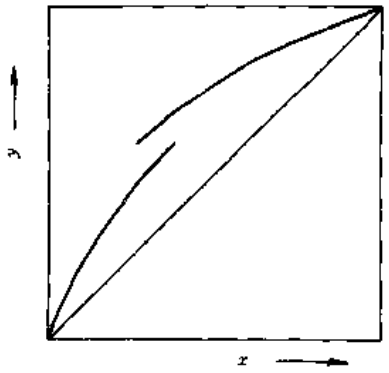


图 48　萃取精馏的平衡线

10.6. 共沸精馏

共沸精馏又称恒沸精馏。一般情况是，在沸点很相近的两组元原料液中加入称为共沸剂或夹带剂的第三组元，该组元能与原料中一个或两个组元形成非均相共沸液，从而使原料液的组元能较容易地用塔板数较少的精馏塔分离出来。在这点上，共沸精馏和萃取精馏是类似的，其区别在于共沸剂形成共沸物后一般从塔顶取出，而萃取剂则由于沸点高而由塔底取出。另一种情况是，若原料液本身为共沸物，用普通精馏办法不能分离，则加共沸剂后可以破坏原料液中的共沸物使组元能够分离。

10.6.1. 共沸精馏流程

图 49 为上述第二种情况，即乙醇-水混合液的共沸精馏流程图。常压下乙醇-水溶液的共沸点为 78.15℃、相应浓度为 0.894。在原料液中加入适量的夹带剂苯，苯与原料形成新的三元非均相共沸液，在常压下相应的共沸点为 64.85℃、共沸浓度为苯 0.539、乙醇 0.238、水 0.233。只要苯的用量适宜，原料中的水可以全部转移到

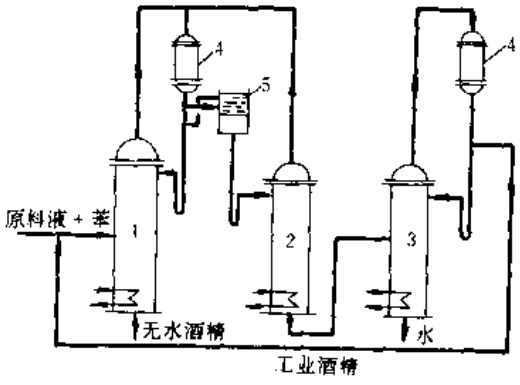


图 49　共沸精馏流程示意图

1—共沸精馏塔；2—苯回收塔；3—乙醇回收塔；4—全凝器；5—分层器

三元溶液中，因而使原料液得到分离。原料苯进入共沸精馏塔1中，由于共沸点为64.85℃，故共沸物由塔1顶部蒸出，塔底产品为近纯态的乙醇。塔顶蒸气进入冷凝器4中冷凝后，部分凝液返回塔1作回流，余下的进入分离器5进行分层，轻相返回塔1作为补充回流。重相进入苯回收塔2的顶部，以回收其中的苯。塔2顶部蒸气也进入冷凝器4中。塔2底部产品为稀乙醇水溶液，被送到乙醇回收塔3中。塔3顶部产品为乙醇-水的共沸液，送回塔1作为补充原料，塔底产品几乎为纯水。在操作中苯是循环使用的，但会有损耗，应不时予以补充。

10.6.2. 共沸剂的选择

对共沸剂的要求是：① 共沸剂至少应能与原料中某一组元形成新的二元最低共沸液，其共沸点要低于原来共沸物的沸点，一般相差10℃以上方宜于工业应用；② 共沸剂最好与原料中浓度小的那个组成形成共沸液，以便减少共沸剂的用量及气化与回收时所消耗的能量；③ 新共沸物应为非均相混合物，便于用机械方法分离；④ 无毒性、无腐蚀性、热稳定性好；⑤ 来源方便，价格便宜。

10.6.3. 共沸精馏模拟计算

三元共沸系统的计算，可按一般系统的逐板法进行，由于溶液的非理想性很强，在计算相平衡时应考虑各板因浓度不同而有不同的活度系数，然后进行逐板计算。

10.7. 反应精馏

化学反应和精馏是化工生产中常用的两个单元操作，它们通常是在单独设备内各自进行的。反应过程在各种形式的反应器中进行，而未反应的原料、生成物及副产品则在精馏塔中进行分离。反应精馏是将反应和精馏两个过程结合于一个设备内完成。在反应精馏过程中，产品不断地通过精馏过程而被带走，增大化学反应的推动力，故可以提高产品的收率。此外尚有设备的投资低和能耗少等优点。反应精馏的特点主要如下。

(1) 化学反应的选择性高 如在连串化学反应中，反应生成的中间目的产品很快离开反应段，避免了进一步串联反应，即提高了选择性。

(2) 节省能源 在放热反应中，反应热可以直接用于精馏过程的液相气化，节约能量。

(3) 易于控制反应温度 由于泡点只与压力及浓度有关，热量输入仅改变气化速度，只要压力与浓度不变，反应温度也不能变化，因此反应温度易于控制，减少了温度波动和随之而来的副产品生成。

(4) 提高生产能力 由于伴有精馏操作，故能使反应产物及时蒸出，破坏了化学平衡，加快化学反应速度，增加转化率，最终使生产能力提高。

(5) 简化了流程 由于反应器和精馏塔合成一体，简化了流程且节省了设备的造价。

(6) 循环费用少 对于某一反应物大量过剩的反应过程，采用反应精馏过程则可以大大减少过剩反应物，减少循环使用。

(7) 适应性强 反应精馏过程可以扩大应用于非均相催化反应系统，即催化精馏过程。催化剂粒子布满精馏塔中，它既有加速化学反应的作用，又能起到填料提供接触表面的功能。催化精馏过程比反应精馏过程复杂得多，有待进一步的开发与推广。

(8) 操作难于控制 因反应与精馏间存在着极其复杂的相互影响，如进料位置、停留时间、传热速率、副产物浓度等参数的微小变化都可能引起过程的强烈波动，故反应精馏过程难于控制。

需要指出，不是所有反应过程和精馏过程都可以实现反应精馏。反应精馏要求反应和精馏条件相匹配，即在精馏温度和压力下能达到满意的反应速率。反应精馏过程在生产中应用较早的有醇化、皂化、水解、异构化等过程。80年代反应精馏技术已在乙酸甲酯和催化合成甲基叔丁基醚工艺上实现了工业化。

11. 动态精馏和精馏控制

严格来说所有实际精馏过程都是动态过程，因为在过程中总免不了受到各种因素的影响导致偏离定态，即精馏过程总是在动态中进行的，定态只是一种理想状态，它的存在是基于对不定态过程不断调节或控制而实现的。

但是动态精馏这名词是广义的，不单是指上述的精馏动态过程，一般包括：① 精馏动态过程；② 精馏塔开工过程；③ 间歇精馏过程；④动态精馏循环过程。

由于间歇精馏已有叙述，动态循环精馏比较特殊，可参阅有关参考文献[55]，故均从略。

11.1 精馏动态过程

若精馏过程所涉及的外部或内部操作参数，如进料的浓度、温度、压力以及冷凝器的冷却水流量、温度与加热管中的加热水蒸气的流量、压力、温度等，都能控制到基本恒定，则精馏过程与所设定的定态是只有很小偏离，一般就认为属于“定态”。但是若这些操作参数由于非人为或人为的原因而产生较大的突然变化时，经过一段时间后，精馏过程就会从原来的定态而转变到一个新建立的定态，它的变化历程称为动态响应。动态响应是精馏塔的一个特性，可以建立一个数学模型来描述，称为动态模拟。

动态精馏模型一般是以定态模型为基础而加上动态积累量项。以典型的MESH定态方程组为例，其相应动态方程组的形式为：

$$\frac{d(M_{i,j}x_{i,j})}{d\tau}-(\text{定态物料衡算式})=0 \qquad (101)$$

$$\frac{d(H_{l,j}x_{i,j})}{d\tau}-(\text{定态热衡算式})=0 \qquad (102)$$

相平衡方程式和摩尔加和归一方程式均与定态一样。在上式中，$M_{l,j}$为在 j 塔板上液相的持液量，它的单位是摩尔，故在动态精馏中，它可能不是常数。因此在运算时，可与变量 $x_{i,j}$分开，即：

$$\frac{d(M_{l,j}x_{i,j})}{d\tau}=M_{l,j}\frac{dx_{i,j}}{d\tau}+x_{i,j}\frac{dM_{l,j}}{d\tau} \qquad (103)$$

令
$$\frac{dM_{l,j}}{d\tau}\approx\delta_l M_{l,j}=\frac{M_{l,j}^{k}-M_{l,j}^{k-1}}{\Delta\tau} \qquad (104)$$

其中　　$\Delta\tau=\tau^{k}-\tau^{k-1}\quad k=1,2,\cdots$

式中 $\Delta\tau$ 为计算中所取的时间间隔（步长），k 为迭代序号。以式（103）、（104）代入式（101），得：

$$M_{l,j}\frac{dx_{i,j}}{d\tau}+x_{i,j}\delta M_{l,j}-(\text{定态物料衡算式})=0 \qquad (105)$$

同时，$H_{l,j}$为塔板上液相的摩尔焓亦随 $x_{i,j}$而变，故式（102）可写为：

$$H_{l,j}\frac{dx_{i,j}}{d\tau}+x_{i,j}\delta_l H_{l,j}-(\text{定态热量衡算式})=0 \qquad (106)$$

式（105）及式（106）与相平衡方程式合并成为微分-差分方程组（参见 6.），故若将全塔各塔板方程列出，则可能用各种计算数学方法求解此动态模拟方程组，即求出组元 $x_{i,j}$随时间的变化。

以一个三元系统，反式-2-丁烯/顺式-2-丁烯/戊烷为例，当进入精馏塔的原料液浓度发生突变时（即阶跃），各组元在塔顶产品中反映出来的随时间而变化的历程（称为动态响应）如图 50 所示[56]。从图中可以看出，经过一段时间后，塔顶的各组元浓度逐渐趋近于新建立的定态，其各自历程并非一致的。一般来说，精馏塔中的塔板数（或相应的理论板数）愈多，组元间的相对挥发度愈小（即接近于 1）以及塔板存料愈多，趋近于另外一个定态所需的时间就愈长。动态响应曲线不但对操作有指导意义而且是制定精馏塔控制策略的重要依据。

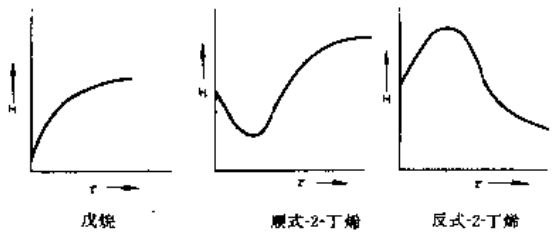


图 50　动态精馏中进料阶跃变化时塔顶各组元的动态响应

11.2.　精馏塔开工过程

精馏塔开工操作是一个动态精馏过程。开工前，全塔各塔板上的液相浓度是一致的，开工后逐渐建立起从塔顶到塔底的浓度差和温度差，要经历一段时间后才能使全塔达到定态。描述开工过程的数学模型与 11.1. 的动态过程是完全相同的，只不过是初始条件不同，以及前者是在全回流下操作，后者是在原有的回流比下操作。在求解时则采取松弛法。

以 11.1. 的例子为例，通过数学模拟计算出开工历程，如图 51 所示。从图中可以看出各组元的变化都是逐渐趋近于定态。一般说来，和动态的响应一样，若塔板数多和各组元相对挥发度相差愈小以及塔内存料愈多则开工时间愈长

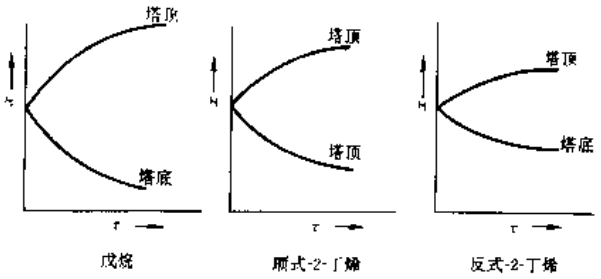


图 51　精馏塔开工过程中各组元在塔顶和塔底的浓度变化

对于工业精馏塔，一般开工时间不会很长，但对于某些相对挥发度很接近于 1 的精密精馏塔，例如稳定同位素的分离，则开工时间可长达八个月甚至几年。

11.3.　精馏过程控制

在精馏过程中，由于不可避免的受到各种扰动，因此需要进行控制，力求稳定于指定的定态操作。精馏塔的控制指标有：① 塔顶及（或）塔底产品浓度；② 产品的产量；③ 产品效率。其中产品浓度是最基本的要求。

精馏塔的控制主要有两种调节方式。

（1）前馈控制的调节　如果把影响产品质量的进料扰动变量（如进料量改变或进料浓度改变）在尚未波及到产品质量时，及时用改变再沸器加热量和回流比的方法来补偿，使进料的变化基本不造成对产品质量的影响，这种调节方式称为前馈调节。采用前馈调节的场合是当精馏塔板数多，对进料的扰动有较长的动态响应时间，即有较长的滞后才能影响到产品质量，因而可先进行适当的补偿以减少产品的浓度变化幅度。

（2）反馈控制的调节　产品质量的反馈调节是基于当产品浓度规定值与实测值发生偏差时而进行调节的。虽然它存在某种滞后，但比较稳定可靠，可以保证最终获得规定浓度的产品，也可减少其他调节的精度，这是目前大多采用的调节方式。

精馏塔控制与调节是以精馏度动态响应为依据，故要对它有充分的了解。根据精馏塔动态数学模型而进行

控制调节的方法称为白箱法。由前述可知，求解数学模型，即使用快速计算机也是很费时的，很难及时解决问题。另外一种方法是根据试验或大量计算而得出控制变量关系的规律，并以此为依据进行控制的称为黑箱法。黑箱法的优点是快捷、及时，但缺点是有时会出现偏差。虽然如此，仍为目前采用最多的方法。此外还有灰箱法，即采用既有部分模型分析又有部分试验测定的规律为依据而进行调节。

12. 间歇精馏

12.1. 简单的间歇精馏

图44所示的为最简单的早期间歇蒸馏，塔内无任何汽、液传质构件，蒸气冷凝后收集于一个或数个受槽中，没有凝液返回塔内。塔的分离能力仅为一层理论板，目前工业上很少采用。图52所示的为具有精馏段的间歇精馏塔，原料液一次加入塔釜中，塔内没有持液，塔顶有回流，类似连续精馏塔的精馏段。釜液与产品浓度均不断地变化，故间歇蒸馏为非定态过程。当塔釜中液体浓度达到规定值后即停止操作。间歇精馏的特点是用一个塔能生产多种浓度的产品，以及原料液不多即小批量时能够进行分离。此外，间歇精馏能适应各种产品的质量要求。

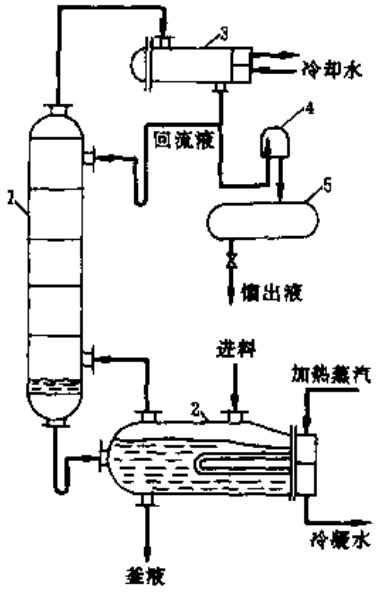


图52 间歇精馏流程示意图

1—精馏塔；2—再沸器；3—全凝器；4—观察罩；5—贮槽

12.2. 二组元系统的间歇精馏

12.2.1. 恒定回流比的间歇精馏

由于操作时维持回流比恒定，故釜液浓度随过程进行而下降，因而馏出液浓度也随之减小。这种过程要计算的主要内容有以下各项。

(1) 理论板层数 在规定馏出液平均浓度及釜液的条件下，可用M. T. 图解法求理论板层数。参照规定的馏出液浓度，将馏出液开始的浓度提高到x_{D1}，在图52的x-y平衡图上由x_{D1}及x_F（图中示进料为泡点液体）分别在图上定出a、d两点，直线ad即为馏出液浓度为x_{D1}时在最小回流比下的操作线。仿照式(32)写出求R_{min}的式子为：

$$R_{min}\frac{x_{D1}-y_F}{y_F-x_F} \tag{107}$$

前已述及取操作回流比R为R_{min}的1.3～2倍。再由R算出操作线截距，依此在图上定出点b，联a、b两点的直线，即为操作线。自点a开始在平衡线与ab线间画阶梯，直至某阶梯的水平线达到或跨过$x=x_F$线为止，梯级数即为理论板层数（包括再沸器），图53表示需要3层理论板。

(2) 对具有固定理论板层数的精馏塔确定操作过程中各瞬间的x_D及x_W的关系 由于回流比R固定，因此各瞬间的操作线都是平行的，若在馏出液初始和终了浓度的范围内，任意选择若干个x_{Di}值，通过各点(x_{Di})作一系列斜率为$R/(R+1)$的平行线，然后从每条操作线与对角线交点a_i开始画梯级使其等于该塔的理论板层数，最末阶梯所示的浓度即为x_W值，如图54所示。

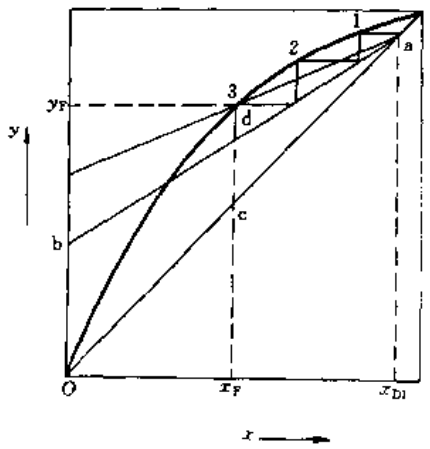


图53 恒定回流比间歇精馏时理论板层数的确定

(3) 对具有固定理论板数的精馏塔，计算精馏过程中x_D（或x_W）与釜液量W、馏出液量D间的关系 仿照式(92)可以写出：

$$\ln\frac{F}{W_e}=\int_{x_{W,e}}^{x_F}\frac{dx_W}{x_D-x_W} \tag{108}$$

式中$x_{W,e}$为与最终釜液量W_e相对应的最终釜液浓度。式(108)中的积分项可用图解积分法求解，积分项中

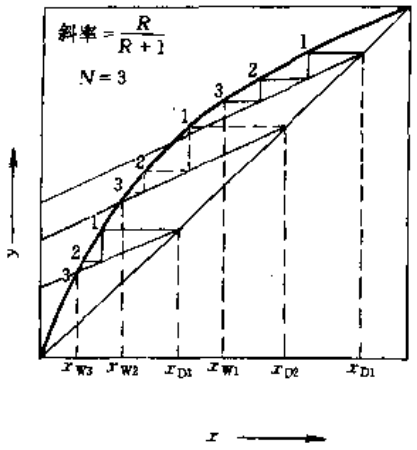


图 54　恒定回流比间歇精馏时 x_D和 x_W的关系

x_D和 x_W的关系可由上述的作图法求出。积分项求出后，即可求出与任一 x_D（或 x_W）相对应的釜液 W_e。

釜液 W、馏出液 D 及其平均浓度之间的关系，可由整批操作的物料衡算求得，即：

$$\overline{x}_D=\frac{Fx_F-W_ex_W}{F-W_e} \tag{109}$$

由于过程中 R 恒定，故汽化量为：

$$V=(R+1)D \tag{110}$$

(4) 每批操作时间　若将汽化量除以汽化速率就可以得到每批操作所需的时间，汽化速率可通过塔釜的传热速率和混合液的汽化热求出。若将式 (108) 中积分项用 Q 表示，可以用下式求得每批操作的蒸馏时间，h。即：

$$\tau=(R+1)\frac{F(e^Q-1)}{Ve^Q} \tag{111}$$

12.2.2.　恒馏出液浓度的间歇精馏

恒回流比的馏出液浓度随时间加长而逐渐降低。但若要维持馏出液浓度不变，则分离程度（x_D 与 x_W 的差异）越来越大，但精馏塔的理论板层数认为是不变的，因此为了适应越来越大的分离要求，只有采用相应加大回流比的方法来调整。在这种过程中要计算的主要内容有以下各项。

(1) 理论板层数　由于过程在最后阶段釜液浓度最低，相应分离程度最高，因此求理论板层数时应按最终阶段进行计算。在规定的 x_D 及终了时釜液浓度 x_{We}的条件下，用 M. T. 方法求理论板层数。按 $x=x_D$ 在图 54 中确定点 a，作 $x=x_{We}$线与平衡线相交于点 d，ad 线是釜液浓度为 x_{W_e}时在最小回流比下的操作线。仿照式 (32) 写出求 R_{min}的式子为：

$$R_{min}=\frac{x_D-y_{We}}{y_{We}-x_{We}} \tag{112}$$

取实际回流比 R 为 R_{min}的 1.3～2 倍，计算截距 $x_D/(R+1)$，在图 54 上确定点 b，直线 ab 为操作终了时的操作线。自点 a 开始在平衡线与 ab 线间作阶梯，直到某阶梯达到或越过 $x=x_{We}$线为止，阶梯数即为理论板层数（包括再沸器在内），图 55 中示 4 层理论板。

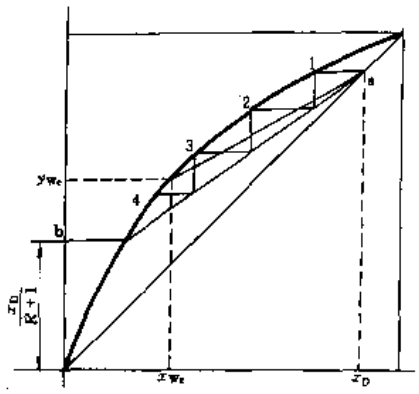


图 55　恒馏出液浓度时间歇精馏理论塔板层数的确定

(2) 确定 x_D与 x_W的关系　在具有固定理论板层数的塔内，若过程某阶段的回流比为 R_1，与之对应的釜液浓度 x_{W_1}可由图解法求出。参考图 56，由计算出的截距 $x_D/(R_1+1)$在图上定出点 b_1，联点 $a(x_D)$与点 b_1，直线 ab_1 为回流比 R_1 时的操作线。从点 a 开始在平衡线与 ab_1 线间作阶梯，当阶梯数等于该塔所具有的理论板层数时，最末阶梯所达到的浓度 x_{W_1}即为对应于 R_1 时的最终釜液浓度。依相同方法，可求出不同回流比下的釜液浓度。

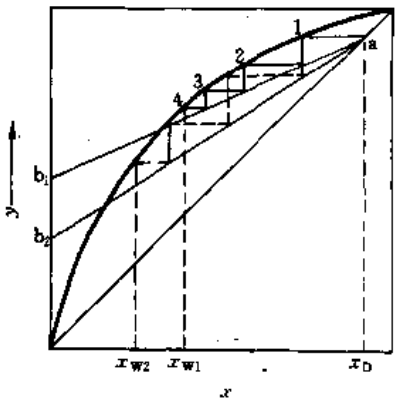


图 56　恒馏出液浓度下间歇精馏的 R 和 x_W的关系

(3) 计算每批操作的汽化量　在 $d\tau$ 时间内列全塔总物料及易挥发组元的衡算，并假设塔内无持液量，略去二阶元无限小项，得：

$$V=\int_0^V dV=F(x_D-x_F)\int_{x_{We}}^{x_F}\frac{R+1}{x_D-x_W}dx_W \tag{113}$$

式中 V 为对应于釜液浓度为 x_{We}时的汽化量，而 x_W和 R 的对应关系可用前项介绍的方法求出，于是式 (113) 由

图解积分法求得。

(4) 每批操作的精馏时间 每批操作的精馏时间仍可用汽化量除以汽化速率计算，与12.2.1.中所采用的方法相同。

12.3. 塔内持液量对间歇精馏过程的影响

间歇精馏塔内的持液(存料)量是不能忽略的，因为塔顶和塔身有微量的存料都会引起精馏特性的巨大变化。现分别讨论之。

(1) 塔顶持液的影响 在开工阶段，塔顶如有持液会使塔内增浓过程耗用一定时间，在馏出组元交替时，塔顶持液使馏出液中易挥发组元含量连绵不断，拖尾很长，影响了分割的清晰程度。

(2) 塔身持液的影响 间歇精馏的塔板上或填料层内总会存有一定的液体，存液不但使精馏过程需要有一个从开工达到平衡的阶段，而且还影响着过渡馏分的多少。因为塔身存料在精馏过程中随塔内浓度升高和降低而吸收和放出易挥发组元，就像机械运动里回转的惯性飞轮，不断地吸收和放出机械能一样，故可称之为"飞轮效应"。塔身持液对塔内浓度变化的惯性作用为学者所公认的，但它对产品的得率的作用则意见不尽相同，其影响是有利抑或无利尚是一个学术上争论的问题。

12.4. 严格的间歇精馏模拟计算

在前面计算过程中是针对二元混合物并进行了一些简化，计算比较方便。但对多元混合物来说，还需要进行以MESH方程为基础的计算，即采用描述间歇精馏过程较严格的数学模型并作适当简化以进行求解。例如Huckaba和Danly[57]提出了一个计算程序，它假设塔板上的质量持液量不变、塔板绝热操作、线性焓关系，但包括了对每层塔板的能量平衡以及允许按照指定的级效率使用非平衡板数。实验数据证实了该计算机模拟结果。Meadows[58]提出了一个多组元间歇精馏模型，它包括对理论板所作的能量、物料及体积平衡方程式。仅仅假设每层塔板上是理想的混合，忽略气相滞留量、绝热操作以及塔板上体积持液量不变。Dintefano[59]发展了Meadows的模型，可以成功地模拟各种工业规模的间歇蒸馏塔，80年代已发展了这方面计算的商用软件包，可供直接使用。

13. 蒸馏技术的展望

蒸馏技术的研究虽然有很长的历史，80年代以来由于相关学科的渗透以及蒸馏学科本身的发展，蒸馏技术正向新一代转变，其特征为：蒸馏学科正由传统的依靠经验、半经验过渡到凭半理论以至理论，蒸馏过程正由传统的单一分离过程过渡到耦合和复杂的优化分离过程，以提高分离效率和节能；蒸馏设备正以高效、节能的新一代更新，淘汰传统的一代。

基于上述观点，蒸馏技术至少有下列几方面的问题需要探索、研究与发展。

(1) 多组元蒸馏过程的汽液两相传递动力学，如泡、滴力学；塔板上汽、液相的界面传递现象与界面多组元传递理论；上述研究为多组元点效率或传质系数的理论计算模型打下基础。

(2) 蒸馏过程与设备合一的模型方法，即考虑到流型和非平衡级的蒸馏过程与设备(包括局部与整体)合一的定态及动态数学模型与模型参数估计。

(3) 新蒸馏过程的研究与开发，例如以分子设计为基础的添加物蒸馏，包括新型萃取剂(萃取蒸馏)、共沸剂(共沸蒸馏)等的分子设计；与其他分离过程或反应过程相耦合的蒸馏过程。

(4) 以提高蒸馏过程热力学效率与优化热集成为基础的全系统节能理论与技术。

除上述基础研究外，以高效率、大通量、低压降和节能为目标的新型蒸馏设备的研究与开发，特别是在上述基础研究成果指导下的探索，也是同样重要的关键问题。这包括新型的板式塔和填料塔以及二者的混合塔。同时，还要开发计算机在蒸馏过程中的各种应用(如诊断、控制、专家系统设计等)。

总之，在相当长的一段时间内，蒸馏仍然是大型化工分离不可取代的主要手段，占着生产成本的很大份额，因此应该重视它的研究与发展。蒸馏虽然是比较成熟的过程，但总的来说，仍然处于半经验阶段，如蒸馏塔板效率的估计或蒸馏添加剂的采用仍依赖于以实验为基础的关联式或纯凭经验，因此安全系数比较高或预测程度比较低。新一代蒸馏理论的研究就是要改变这种状态，它与相邻学科交叉，目的是能够从理论或接近理论来进行计算，预测和优化大型工业塔的各种性能，如效率、通量及分布与添加剂的分子设计，以及与其他过程耦合后的性能等等。新一代蒸馏设备的开发是以高效率、大通量、低压降和节能为目标，填料塔(特别是规整填料)、板式塔及二者的变型均各具特点与优势，有同等的发展与应用机遇。蒸馏技术的不断研究与改进将会促进化工类型生产的进步发展。

参考文献

[1] Darton, R. C., *IChemE Symp. Series.*, (128), A385 (1992).

[2] Gmehling, J., et al., "Vapor-Liquid Equilibrium Data Collection", DECHEMA Chemistry Data Series, 1987.

[3] Mccabe, W. L., Thiele, E. W., *Ind. Eng. Chem.*, (17), 605 (1925).

[4] Ponchon, M., *Tech. Mod.*, **13**, (20), 55 (1921).

[5] Savarit, R., "Arts Metiers", pp. 65, 142, 178, 244, 266, 1921.

[6] Smith, B. D., Brinkley, W. K., *AIChE. J.*, **6**, 446 (1960).
[7] Kremser, A., *Nat. Petroleum News*, **22** (21), 43 (May 21, 1930).
[8] Fenske, M. R., *Ind. Eng. Chem.*, **24**, 482 (1932).
[9] Underwood, A. J. V., *Trans. Inst. Chem. Eng. (London)*, **10**, 112 (1932).
[10] Gilliland, E. R., *Ind. Eng. Chem.*, **32**, 1101 (1940).
[11] Molokanov, Y. K., et al., *Chem. Eng.*, **12** (2), 209 (1972).
[12] Kirkbride, C. G., *Petroleum Refiner*, **23** (9), 87 (1944).
[13] Thiele, E. W., Geddes, R. I., *Ind. Eng. Chem.*, **25**, 289 (1933).
[14] Lewis, W. K., Matheson, G. L., *Ind. Eng. Chem.*, **24**, 494 (1932).
[15] Lyster, W. N., Sullivan, S. L., Billingsley, D. S., Holland, C. D., *Petrol. Refiner.* **38** (6), 221 (1959).
[16] Bonner, I. S., *Proc. Am. Petrol. Inst.*, **36**, Sec. **Ⅱ**. 236 (1956); *Chem. Eng. Progr. Symp. Ser.*, **55** (21), 87 (1959).
[17] Amundson, N. R., Pontinen, A. J., *Ind. Eng. Chem.*, **50**, 730 (1958).
[18] Sujuta, A. D., *Hydrocarbon Processing*, **40** (12), 137 (1961).
[19] Naphtali, L. M., Sundholm, D. P., *AIChE J.*, **17**, 148 (1971).
[20] Golrstein, R. P., Stanfield, R. B., *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, **9**, 78 (1970).
[21] Rose, A., Sweeny, R. F., Schrodt, V. N., *Ind. Eng. Chem.*, **50**, 737 (1958).
[22] Ball, W. E., "Computer Programs for Distillation", Paper Presented at the 44th National Meeting of AIChE, New Orleans, Feb. 27, 1961.
[23] Jelinek, J., Hlavacek, V., Kubicek, M., *Chem. Eng. Sci.*, **28**, 1825 (1973).
[24] Lewis, W. K. Jr., *Ind. Chem.*, **28**, 399 (1936).
[25] Krishnamurthy, R., Taylor, R., *AIChE J.*, **31**, 449 (1985).
[26] Porter, K. E., Lockett, M. J., Lim, C. T., *Trans. Inst. Chem. Eng.*, **50**, 91 (1972).
[27] 余国琮，黄洁，化工学报，(1)，11，(1981)。
[28] 余国琮，宋海华，黄洁，化工学报，(6)，653 (1991)。
[29] 北京化工研究院"板式塔"专题组编，《浮阀塔》，化学工业出版社，北京，1972年.
[30] Bolles, W. L., Fair, J. R., *I. Chem. E. Symp. Ser.*, (56), 3.3/35, (1979).
[31] 魏兆灿等编，《塔设备设计》，上海科学技术出版社，上海，1988年。
[32] 余国琮，吴锦元，化工进展，**3**，6 (1983)。
[33] 化工部化工设计技术情报中心站，《化工设计》，(1)，25；(2)，7；(3)，16；化工部第一设计院，1963年。
[34] Winn, F. W., *Petrol. Refiner*, **36** (2), 158 (1957).
[35] Harriu, O. H., Suge, R. C., *Hydrocar. Processing*, **48** (4) 143 (1960).
[36] API, "Technical Data Book—Petroleum Refining", 3rd. ed., 1983.
[37] Riuzi, M. R., Daubert, T. E., *Hydrocar. Process*, **59** (3), 115 (1980).
[38] William, J., Daubert, T. E., *Ind. Eng. Chem. Process. Des. Dev.*, **19** (3), 386 (1980).
[39] Roses, I. C., *J. Int. Petrol. Techn.*, **22** (156), 665 (1936).
[40] Lee, B. I., Kesler, M. G., *Hydrocar. Process*, **53** (3) 153 (1986).
[41] 周佩正，华东石油学院学报，(2)，(1980)。
[42] Edmister, W. C., *Petrol. Refiner*, **37** (4), 173 (1958).
[43] Hull, K. R., Yurborough, L., *Chem. Eng.*, **78**, 76 (1971).
[44] Maxwell, J. B., Bonnell, L. S., *IEC*, **40**, 1187 (1957).
[45] Gomez—Nieto, Thodos, M. G., *IBC Fundam.*, **16**, 254 (1977).
[46] Pitzer, K. S., et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 3433 (1955).
[47] Kistyakowsky, G. B., Rice, W. W., *J. Chem. Phys.*, **8**, 610 (1940).
[48] 化学工业部第五设计院，《碳氢化合物数据手册》，第二册，汽液平衡常数，化学工业出版社，北京，1971年。
[49] Chuo, K. C., Scader, J. D., *AIChE J.*, **7**, 598 (1961).
[50] Lee, B. I., Eubur, J. H., Bdmister, W. C., *AIChE J.*, **19** (2), 349 (1973).
[51] Sonve, G., *Chem. Eng. Sci.*, **27**, 1197 (1972).
[52] Peng, D. Y., Robinson, D. B., *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **15**, 59 (1976).
[53] Starling, K. E., Hun, M. S., *Hydroc. Proc.*, **51** (5) 129 (1972).
[54] 林世雄，《石油炼制工程》，上册，264页，石油工业出版社，北京，1988年。
[55] Furzer, I. A., *AIChEA. J.* **25** (4), 600, (1979).
[56] Song Haihua, Yu Guocong, *Chinese J. of Chem. Eng.*, **3** (3), 134 (1995).
[57] Huckaba, C. H., Danly, D. E., *Am. Inst. Chem. Eng. J.*, **6**, 335 (1960).
[58] Meadows, E. L., *Chem. Eng. Prop. Symp. Ser.*, 46, 59, 48 (1963).
[59] Distefano, G. P., *Am. Inst. Chem. Eng. J.*, **14**, 190 (1968).

基本参考文献

1. Perry, R. H. et al., "Perry's Chemical Engineers Handbook", 6th. ed., McGraw—Hill. New York, 1984.
2. 《化学工程手册》编辑委员会,《化学工程手册,3—11,蒸馏,3—13,气液传质设备》,化学工业出版社,北京,1995年。
3. Van Winkle, M., "Distillation", McGraw—Hill, New York, 1967.
4. Caulson, J. M. et. al., "Chemical Engineering", 3rd ed., McGraw. Hill, New York, 1976.
5. Sherwood, T. K. et al., "Mass Transfer", McGraw—Hill, New York, 1975.
6. McCabe, W. L. et al., "Unit Operation of Chemical Engineering" 3rd, ed., McCabe—Hill, 1975.
7. Henley, E. J., Seader, J. D., "Equilibrium Stage Seperation Operations in Chemical Engineering" John Wiley and Sons, New York, 1981.
8. King, C. J., "Seperation Processes", 2nd. ed., McGraw—Hill, New York, 1980.
9. 卢焕章,《萃取蒸馏与恒沸蒸馏》,兰化公司设计院,兰州,1977年。
10. 平田光穗,"最新蒸馏工学",日刊工業新聞社,1971.
11. Foust, A. S. et al., "Principle of Unit Operations", 2nd. ed., John Wiley and Sons, New York, 1980.
12. 化学工业部化工设计技术情报中心站,《化工设计,蒸馏》,化学工业部第一设计院,北京,1968年。

zhengqi

蒸 汽 Steam

徐通明 南京化工大学（统稿，1.1.，1.2.，2.，4.1.，4.3.）
黄仕华 南京化工大学（1.3.，1.4.，3.，4.2.）

1. 性质 …… 661
1.1. 基本概念和状态参数图 …… 661
1.1.1. 基本概念 …… 661
1.1.2. 状态参数图 …… 662
1.2. 热力性质 …… 663
1.2.1. 蒸汽的性质 …… 663
1.2.2. 蒸汽的表和图 …… 664
1.2.3. 蒸汽的热力过程 …… 664
1.3. 物理性质 …… 666
1.4. 化学性质 …… 669
1.4.1. 蒸汽分子的聚合 …… 669
1.4.2. 离子积 …… 670
1.4.3. 蒸汽中物质的溶解度与沉淀 …… 670
1.4.4. 蒸汽中盐类的水解 …… 671
1.4.5. 蒸汽-水两相中物质的分配 …… 671
1.4.6. 蒸汽中的腐蚀 …… 671
2. 蒸汽的发生 …… 672
2.1. 蒸汽的形成方式 …… 672
2.2. 锅炉的类型 …… 673
2.2.1. 按受热面分类 …… 673
2.2.2. 按循环方式分类 …… 673
2.2.3. 按蒸汽出口压力分类 …… 673
2.2.4. 按所用燃料分类 …… 673
2.3. 锅炉的主要部件 …… 673
2.4. 利用其他能源产生蒸汽 …… 674
3. 净化和分析 …… 674
3.1. 蒸汽的净化 …… 674
3.1.1. 蒸汽带盐的机理 …… 674
3.1.2. 改善蒸汽品质的方法 …… 675
3.2. 蒸汽样品的采集和分析 …… 676
4. 应用 …… 676
4.1. 在动力工程中的应用 …… 676
4.1.1. 蒸汽循环 …… 676
4.1.2. 蒸汽参数对循环效率的影响 …… 677
4.1.3. 蒸汽动力装置发展方向 …… 677
4.2. 化工生产中的应用 …… 677
4.3. 其他方面的应用 …… 678
参考文献 …… 679

1. 性 质

1.1. 基本概念和状态参数图

蒸汽即水蒸气。蒸汽是热力发动机中应用最早的工质。由于蒸汽容易获得，且有良好的热力学性质，所以迄今仍是工业上广泛应用的主要工质。工业中用的蒸汽离液态不远，在工作过程中常有物态变化，所以不能把蒸汽作为理想气体来处理。蒸汽的热力学性质比理想气体复杂得多，不能用简单的数学式表达。在工程计算中，采用查取蒸汽热力性质的图或表来获得有关数据。这些图和表是多年来采用理论分析与实验相结合的方法获得的。

1.1.1. 基本概念

(1) 饱和温度与饱和压力 液体（水）分子与蒸汽分子始终都处于不规则的热运动中。在液体表面附近某些动能较大的分子，克服邻近分子的引力，脱离液面逸入液面上部的空间而转化为蒸汽。液面上部空间的蒸汽分子在不规则热运动中会不断撞击液面，部分蒸汽分子撞击液面后被液体捕获而转化为液体。液体的汽化速度取决于液体的温度，液体温度越高，液体分子的平均动能越大，液体的汽化速度越大。蒸汽的液化速度取决于蒸汽压力，蒸汽压力越高，单位容积内蒸汽分子数目越多，返回液体的蒸汽分子也越多。

在汽-液系统中，当汽化速度等于液化速度时，若不

改变系统的压力和温度，则液体和蒸汽处于动态平衡。这种两相平衡状态称为饱和状态，两相平衡时的压力称为饱和压力，用 p_s 表示，两相平衡时的温度称为饱和温度，用 t_s 表示，饱和状态下的蒸汽称为饱和蒸汽，此时的液体称为饱和液体，即饱和水。

若对该系统加热，液体温度升高，汽化速度大于液化速度，平衡遭到破坏。但随着汽化速度增大，蒸汽的密度也逐渐增大，蒸汽压力随之增高，使液化速度也随之增大，系统在较高的温度和压力下达到新的动态平衡。亦即在一个较高的饱和温度下有一个较高的饱和压力。因此，一定的饱和温度必有一定的饱和压力相对应，即 $p_s=f(t_s)$[1]。饱和蒸汽的特点为在一定容积中不能含有更多的蒸汽，此时蒸汽压力与密度为对应温度下的最大值。即使再加入蒸汽，其结果加入的蒸汽量必将凝结成液体，而不可能增加蒸汽的压力与密度。

(2) 干饱和蒸汽 湿饱和蒸汽 过热蒸汽 未饱和水 不含水的饱和蒸汽称为干饱和蒸汽。

湿饱和蒸汽是饱和蒸汽与水的混合物，又称湿蒸汽。湿蒸汽中蒸汽和水处于两相平衡状态，所以两者都处于饱和状态。湿蒸汽的温度是饱和温度，压力是饱和压力。确定湿蒸汽的状态除了 p_s 与 t_s 外，还须增加一个参数"干度"。干度 x 是湿蒸汽中所含干饱和蒸汽的质量与湿蒸汽的总质量之比[2]。

$$x=\frac{\text{干饱和蒸汽的质量}}{\text{湿饱和蒸汽的总质量}} \tag{1}$$

1kg 湿蒸汽中含有饱和水的质量为 $(1-x)$ kg。干饱和蒸汽中无水，所以 $x=1$；饱和水中无蒸汽，所以 $x=0$。湿蒸汽的干度在 $0<x<1$ 的范围内。$x<0$ 和 $x>1$ 均无意义。

在一定的压力下，对饱和蒸汽加热，使蒸汽温度高于该压力下的饱和温度，这种蒸汽称为过热蒸汽。过热蒸汽温度与饱和温度之差称为该过热蒸汽的过热度。

在一定的压力下，温度低于对应的饱和温度的水称为未饱和水，或称过冷水。

(3) 汽化潜热 在某个压力下，把 1kg 的饱和水全部变成干饱和蒸汽所需要的热量称为汽化潜热 r，单位为 kJ/kg。

汽化潜热等于干饱和蒸汽与饱和水比焓之差，可以写成：

$$r=h''-h' \tag{2}$$

式中 h''——干饱和蒸汽的比焓，kJ/kg；

h'——饱和水的比焓，kJ/kg。

由于 h'' 与 h' 的值随着饱和压力（或饱和温度）而变化，因此，汽化潜热 r 也随饱和压力（或饱和温度）而变化。

对于湿饱和蒸汽，它的比焓 h_x、汽化潜热 r 和干度 x 之间的关系可表示为：

$$h_x=h'+xr \quad 或 \quad x=\frac{h_x-h'}{r} \tag{3}$$

干饱和蒸汽与饱和水的比熵差可用汽化潜热表示为：

$$s''-s'=\frac{r}{T_s} \tag{4}$$

式中 s''——干饱和蒸汽的比熵，kJ/(kg·K)；

s'——饱和水的比熵，kJ/(kg·K)；

T_s——饱和温度，K。

湿饱和蒸汽的比熵 s_x 亦可用汽化潜热与干度表示为：

$$s_x=s'+x\frac{r}{T_s} \tag{5}$$

(4) 克拉佩隆-克劳修斯方程 克拉佩隆-克劳修斯方程 (Clapeyron-Clausius equation) 可表示为：

$$\frac{dp}{dT}=\frac{v}{T_s(v''-v')} \tag{6}$$

式中 dp/dT——p-T 图中汽-液平衡曲线的斜率，Pa/K；

v''——干饱和蒸汽的比容，m^3/kg；

v'——饱和水的比容，m^3/kg。

克拉佩隆-克劳修斯方程是将 dp/dT、r 和 $(v''-v')$ 三者联系起来的微分方程。利用这个方程可以用任意两个数据求取第三个数据。从 (6) 式中可以看出等式右边始终是正值，所以 dp/dT 总是正值，p-T 图中汽-液平衡曲线必为单调上升曲线，说明饱和压力是随饱和温度升高而增大。克拉佩隆-克劳修斯方程同样也适用于固-液和气-固两相平衡，仅须对潜热与比容作相应的修改。

1.1.2. 状态参数图

(1) p-v 图 p-v 图（见图 1）表示了水-蒸汽系统压力 p 与比容 v 之间的关系[4]。在图 1 中，ka_1 及其延长线为饱和水线，kc_1 及其延长线为干饱和蒸汽线，k 点称为临界点。ka_1 及其延长线的左侧为未饱和水区，kc_1 及其延长线的右侧为过热蒸汽区。a_1kc_1 包围的中间区域为湿饱和蒸汽区，该区内干度相等的点连接起来的虚线 kb_2b_1 为等干度线。在临界点 k 的压力、温度和比容分别称为临界压力 p_k、临界湿度 T_k 和临界比容 v_k。在临界点，饱和水与饱和蒸汽不再有区分。在 p_k 压力下对水加热到 T_k，水立即全部汽化，再加热就变为过热蒸汽。当 $T>T_k$ 时，不论压力多大，再也不能使蒸汽液化。

(2) T-s 图 T-s 图（见图 2）表示了水-蒸汽系统温度 T 与比熵 s 之间的关系。图 2 中 k 是临界点。ka_1 及其延长线是饱和水线。kc_1 及其延长线为干饱和蒸汽线。ka_1 及其延长线左侧为未饱和水区。kc_1 及其延长线右侧为过

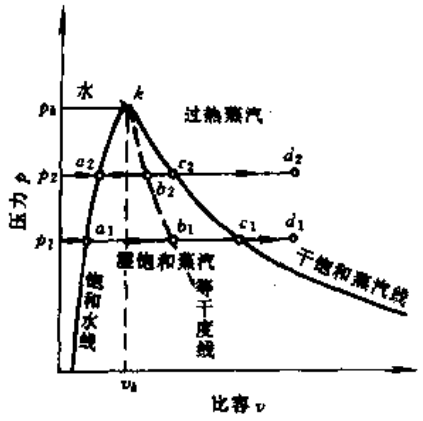


图 1　p-v 图

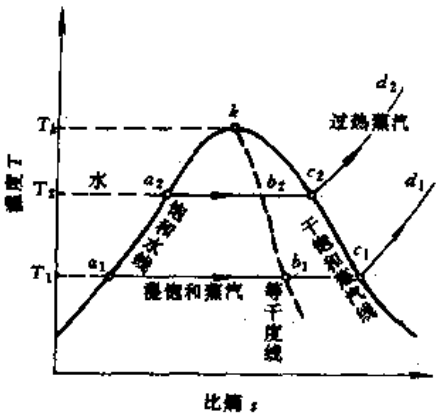


图 2　T-s 图

热蒸汽区。a_1kc_1 所包围的区域为湿饱和蒸汽区。

(3) p-t 图　p-t 图（见图 3）表示水、冰和蒸汽系统中压力 p 与温度 t 之间的变化关系[5]。图 3 中 AB 线为固、液两相共存线，AC 线为液、汽两相共存线，AD 线为固、汽两相共存线。这三条线均为两相平衡曲线，p-t 图又称相图。这三条相平衡线将 p-t 图划分为三个区域：AB 与 AC 之间为液态区，AC 与 AD 之间为汽态区，AD 与 AB 之间为固态区。A 点称为三相点，它是

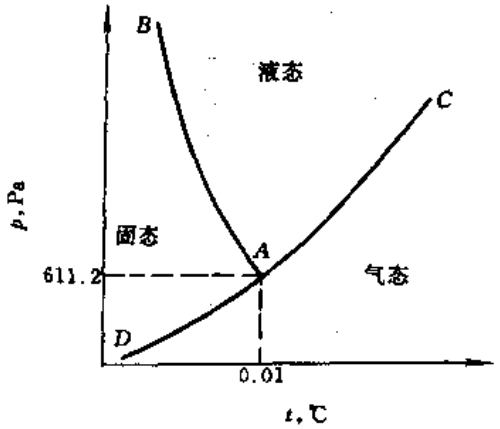


图 3　p-t 图

固、液、汽三相共存的状态。水的三相点的参数为 p=611.2Pa，t=0.01℃，v_A=0.00100022m³/kg[6]。不同物质三相点的参数不同。

(4) h-s 图　h-s 图（见图 4）是水-蒸汽系统比焓与比熵之间的关系图。在分析蒸汽热力循环的计算中利用 h-s 图更为方便。图 4 中粗线为界限曲线，其上为过热蒸汽区，其下为湿蒸汽区。在湿蒸汽区有定压线和定干度线，在过热蒸汽区有定压线和定湿线。

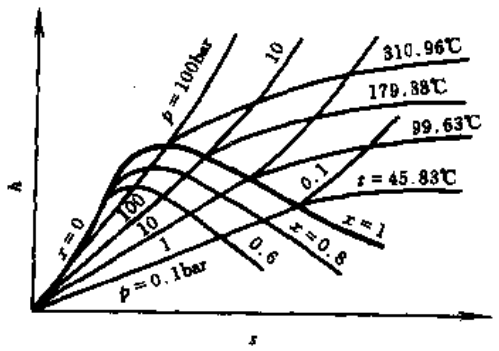


图 4　h-s 图

1 bar=10⁵Pa

1.2.　热力性质

1.2.1.　蒸汽的性质

(1) 干饱和蒸汽的性质

a. 干饱和蒸汽的总热 q_d 是指 1kg、0℃的水在定压下加热到全部转变成干饱和蒸汽所需的热量，单位为 kJ/kg：

$$q_d=q_1+r \tag{7}$$

式中　q_1 ——0℃的水定压加热到饱和温度所需的热量，kJ/kg。

$$q_1=\int_0^{T_s}c_p\mathrm{d}t \tag{8}$$

式中　c_p ——水的定压比热容，kJ/（kg·K）。

$$r=T_s(s''-s')=(u''-u')+p_s(v''-v') \tag{9}$$

式中　T_s——饱和温度，K；

s''——饱和蒸汽的比熵，kJ/（kg·K）；

s'——饱和水的比熵，kJ/（kg·K）；

u''——饱和蒸汽的内能，kJ/kg；

u'——饱和水的内能，kJ/kg。

b. 干饱和蒸汽的内能 u''

$$u''=q_1+r-p(v''-v_0) \tag{10}$$

式中　v_0——0℃水的比容，m³/kg。

c. 干饱和蒸汽的比焓

$$h''=h'+r \tag{11}$$

式中 h'——饱和水的比焓，kJ/kg。

d. 干饱和蒸汽的比熵 s''

$$s''=\overline{c_p}\ln\frac{T_s}{273.15}+\frac{r}{T_s} \tag{12}$$

式中 $\overline{c_p}$——273.15K 到 T_s 之间水的平均定压比热容，kJ/(kg·K)。

(2) 湿蒸汽的性质

a. 湿蒸汽的比容 v_x，m^3/kg

$$v_x=(1-x)v'+xv'' \tag{13}$$

b. 湿蒸汽的热量 q_x，kJ/kg

q_x 是指 1kg、0℃的水，定压加热到饱和温度，又继续汽化至干度为 x 的湿蒸汽，所需的总热量。

$$q_x=q_1+xr \tag{14}$$

c. 湿蒸汽的比焓 h_x，kJ/kg

$$h_x=h'+xr \tag{15}$$

d. 湿蒸汽的内能 u_x，kJ/kg

$$u_x=u'+x(u''-u') \tag{16}$$

e. 湿蒸汽的比熵 s_x，kJ/(kg·K)

$$s_x=s'+x\frac{r}{T_s} \tag{17}$$

(3) 过热蒸汽的性质

a. 过热蒸汽的过热量 q_D，kJ/kg

$$q_D=\int_{t_s}^{t}c_p\mathrm{d}t \tag{18}$$

式中 t——过热蒸汽的温度，℃；

c_p——过热蒸汽的定压比热容，kJ/(kg·℃)。

b. 过热蒸汽的总热量 q_{sh}，kJ/kg

$$q_{sh}=q_1+r+q_D \tag{19}$$

c. 过热蒸汽的比焓 h，kJ/kg

$$h=h''+\int_{t_s}^{t}c_p\mathrm{d}t \tag{20}$$

d. 过热蒸汽的比熵 s，kJ/(kg·K)

$$s=\int_{273.15}^{T_s}c\frac{\mathrm{d}T}{T}+\frac{r}{T_s}+\int_{T_s}^{T}c_p\frac{\mathrm{d}T}{T} \tag{21}$$

式中 c——水的比热容，kJ/(kg·K)；

c_p——过热蒸汽的定压比热容，kJ/(kg·K)；

T——过热蒸汽的温度，K。

1.2.2. 蒸汽的表和图

蒸汽的热力参数均采用实验和分析方法求得，列成数据表或制成图，供工程计算之用。工程计算中，若精度要求不高，其热力参数可从水蒸气热力性质图[7]中查取。若精度要求较高可从水蒸气热力性质表[7]中查取。

国际上为了统一水和蒸汽的热力性质数据，在1963年第六届国际水和水蒸气性质会议上，规定了水在三相点（273.16K）时，液相水的内能和熵值为零，并以此为起点编制骨架表参数。该会议成立的“国际公式化委员会”（简称 IFC）提出了详细的“工业用 1976 年 IFC 公式”，这些公式包含了骨架表涉及的全部范围。现在各国使用的水和蒸汽热力性质图和表，就是根据上述公式计算而编制的。

蒸汽热力性质表分“饱和水和干饱和蒸汽表”（表1）和“未饱和水和过热蒸汽表”（表2）两种。前者又分二种，一种以温度 t 为独立参数排列，另一种以压力 p 为独立参数排列。在表中依次列出 p_s（或 t_s）、v'、v''、h'、h''、s'、s''。内能 u 需按 $u=h-pv$ 计算而得。后者（表2）将未饱和水与过热蒸汽的参数合并在一个表中，水和过热蒸汽以它的压力和温度两个参数从表上查得水和过热蒸汽的 v、h 和 s，u 亦依公式计算而得。表中还注明了该压力下饱和蒸汽的参数 t_s、h''、v''和 s''。表 2 中黑线以上为未饱和水，黑线以下为过热蒸汽。

工程计算中最常用的蒸汽热力性质图为焓-熵图（h-s 图）。只要有蒸汽的两个独立参数，就确定了蒸汽的状态，就可以从图中查出该状态下的其他参数。

例如，对于湿蒸汽，已知 p 与 x 就可以在 h-s 图[7]上的湿蒸汽区中找到一个确定点，从而在图中可以查出 h、s、t_s 和 v。对于干饱和蒸汽，若已知压力 p，就可以找到等压线 p 与 $x=1$ 线的交点，从该交点即可读出 h、s、t_s 和 v。对于过热蒸汽，若已知压力 p 和温度 t，即可从过热蒸汽区的等压线 p 与等温线 t 的交点读出该过热蒸汽的 h、s 和 v。。

同样，从蒸汽的 h-s 图中，均不能查得任何状态下工质的内能 u，为能 u 仍需用公式计算。

1.2.3. 蒸汽的热力过程

蒸汽的基本热力过程是定容、定压、定温和定熵四种。由于蒸汽没有简单的状态方程式，不能用分析方法求得各个参数；再因蒸汽的比热容、比焓与内能均不是温度的单值函数，所以不能计算求解，而用查图查表得出。但是热力学第一定律和第二定律的基本原理和它推出的一般关系式仍是可以利用的。

计算蒸汽的状态变化过程，一般步骤如下：

根据始态 1 的两个独立参数，通常为（p_1、t_1）、（p_1、x_1）、（t_1、x_1），从表或图中查得其他参数；

根据过程特征及一个终态参数，确定终态 2，再从表或图上查得终态的其他参数；

根据已求得的始态、终态参数，计算过程中的热量 q、功 w 和内能的变化 Δu；

表 1　饱和水和干饱和蒸汽表

a. 依温度排列

t,℃	p,bar	v',m³/kg	v'',m³/kg	h',kJ/kg	h'',kJ/kg	s',kJ/(kg·K)	s'',kJ/(kg·K)
0	0.006108	0.0010002	206.321	−0.04	2501.0	−0.0002	9.1565
0.01	0.006112	0.00100022	206.75	0.000614	2501.0	0.0000	9.1562
5	0.008718	0.0010000	147.200	21.01	2510.1	0.0762	9.0257
15	0.017040	0.0010008	77.980	62.94	2528.6	0.2343	8.7816
25	0.031712	0.0010029	43.477	104.77	2546.8	0.367	8.5584
35	0.056217	0.0010060	25.246	146.56	2565.0	0.5049	8.3536
70	0.3116	0.0010228	5.0479	292.97	2626.8	0.9548	7.7565
110	1.4326	0.0010519	1.2106	461.32	2691.8	1.4185	7.2402
150	4.7597	0.0010908	0.39261	632.2	2746.3	1.8416	6.8381
190	12.552	0.0011415	0.15631	807.5	2784.9	2.2356	6.5052
200	15.551	0.0011565	0.12714	852.4	2791.4	2.3387	6.4289
300	85.917	0.0014041	0.02162	1345.4	2748.4	3.2559	5.7038
374	220.84	0.002834	0.003482	2039.2	2150.7	4.3374	4.5096

b. 依压力排列

t,℃	p, bar	v', m³/kg	v'', m³/kg	h', kJ/kg	h'', kJ/kg	s', kJ/ (kg·K)	s'', kJ/ (kg·K)
0.01	6.982	0.0010001	129.208	29.33	2513.8	0.1060	8.9756
0.03	24.098	0.0010027	45.668	101.00	2545.2	0.3543	8.5776
0.04	28.981	0.0010040	34.803	121.41	2554.1	0.4224	8.4747
0.05	32.90	0.0010052	28.196	137.77	2561.2	0.4762	8.3952
0.1	45.83	0.0010102	14.676	191.84	2584.4	0.6493	8.1505
0.2	60.09	0.0010172	7.6515	251.46	2609.6	0.8321	7.9092
0.5	81.35	0.0010301	3.2415	340.56	2646.0	1.0912	7.5951
1.0	99.63	0.0010434	1.6946	417.51	2675.7	1.3027	7.3608
2.0	120.23	0.0010608	0.88592	504.7	2706.9	1.5301	7.1268
5.0	151.85	0.0010928	0.37481	640.1	2748.5	1.8604	6.8215
10.0	179.88	0.0011274	0.19430	762.6	2777.0	2.1382	6.5847
20.0	212.37	0.0011766	0.09953	908.6	2797.4	2.4468	6.3373
30.0	233.84	0.0012163	0.06662	1008.4	2801.9	2.6455	6.1832
50.0	263.92	0.0012858	0.03941	1154.6	2792.8	2.9209	5.9712

注：1 bar=10^5Pa。

表 2　水和过热蒸汽表(节录示例)

压力 p		0.005			0.5			5.0			20.0			40.0		
其他参数		t_s=32.88 h''=2561 v'=28.19 s''=8.393			t_s=151.84 h''=2749 v'=0.3747 s''=6.822			t_s=263.91 h''=2794 v'=0.03944 s''=5.973			t_s=365.71 h''=24.10 v'=0.00585 s''=4.928					
t	T	v	h	s	v	h	s	v	h	s	v	h	s	v	h	s
0	273.15	0.0010002	0.0	0.000	0.0009999	0.6	0.0000	0.0009976	5.2	0.0004	0.0009904	20.2	0.0013	0.0009810	39.7	0.0004
30	303.15	0.0010044	125.6	0.4363	0.0010046	126.0	0.4340	0.0010026	130.2	0.4325	0.0009960	144.0	0.4275	0.0009876	161.6	0.4215
150	423.15	39.05	2783	9.002	0.0010908	632.1	1.840	0.010876	634.7	1.835	0.0010784	6446	1.820	0.0010665	657.7	1.800
260	533.15	49.22	2997	9.451	0.4839	2979	7.304	0.0012749	1135.1	2.882	0.0012470	1133.0	2.843	0.0012174	1136.6	2.802
360	633.15	58.47	3198	9.796	0.5794	3188	7.662	0.05316	3090	6.483	0.001824	1739	3.870	0.001545	1648.1	3.679
500	773.15	71.39	3490	10.214	0.7109	3484	8.141	0.06858	3433	6.874	0.01478	3238	6.144	0.005627	2898	5.482
1000	1273.15				1.1746	4635	9.230	0.1170	4622	8.159	0.02894	4575	7.494	0.01434	4513	7.138

注：p,MPa；t,℃；T,K；v,m³/kg；h,kJ/kg；s,kJ/(kg·K)。

对于定容过程：v=定值，

$w=\int p\mathrm{d}v=0, q=\Delta u=u_2-u_1 \quad (u=h-pv)$

对于定压过程：p=定值，

$w=\int p\mathrm{d}v=p(v_2-v_1), q=h_2-h_1$

$\Delta u=u_2-u_1$ 或 $\Delta u=q-w$

对于定温过程：T=定值

$q=\int Tds=T(s_2-s_1)$，$\Delta u=u_2-u_1$，$w=q-\Delta u$

对于定熵过程（可逆绝热过程）：$s=$定值，

$q=\int Tds=0$，$w=-\Delta u=u_1-u_2$。

1.3. 物理性质

（1）密度　均相物体的密度是指单位体积的质量，通常以 ρ 表示，其单位是 kg/m^3。密度的倒数称为比容，m^3/kg。

蒸汽的密度见图 5[8]。由该图可知，饱和蒸汽和水的密度不同，水的密度随温度或压力的变化较小，而蒸汽的密度却随温度或压力的变化较大。不过，在临界点之上，这种差异就完全消失了。

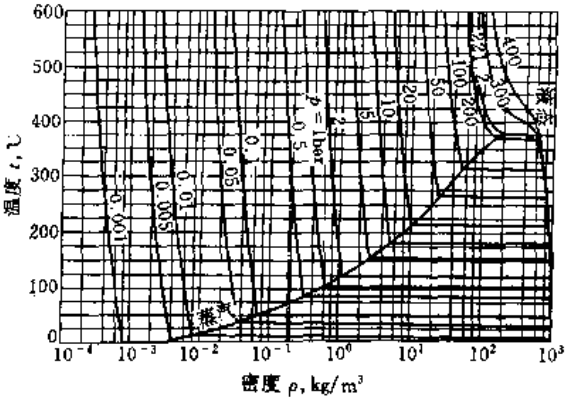


图 5　蒸汽的密度

1bar=10^5Pa

（2）粘度　粘度分动力粘度和运动粘度。流体动

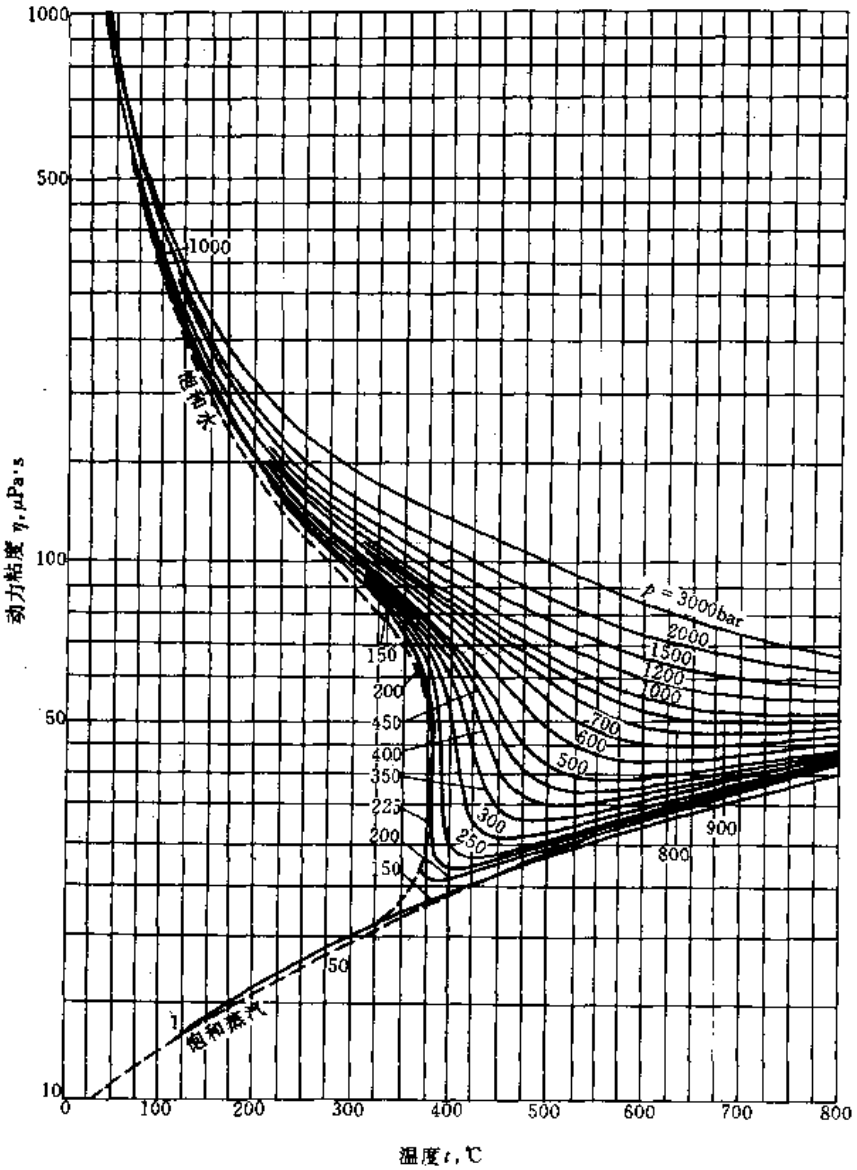


图 6　蒸汽的动力粘度

1bar=10^5Pa

力粘度见水，流体的运动粘度是动力粘度与密度的比值，即：

$$\nu=\frac{\eta}{\rho} \tag{22}$$

式中　ν——运动粘度，m^2/s；

η——动力粘度，Pa·s；

ρ——流体密度，kg/m^3。

蒸汽的动力粘度和运动粘度分别见图 6[9]和图 7[10]。由图可知，饱和蒸汽的动力粘度随温度的升高而增加，而它的运动粘度却随温度的升高而减小，其原因在于温度对密度的影响比温度对动力粘度的影响要大得多。

（3）定压比热容　定压比热容是恒压下单位质量物体温度升高1K 所需的热量，其定义式是：

$$c_p=\frac{\delta Q_p}{dT} \tag{23}$$

式中　c_p——定压比热容，J/(kg·K)；

δQ_p——定压下单位质量物体所吸收的微小热量，J/kg；

dT——物体温度的微小增量，K。

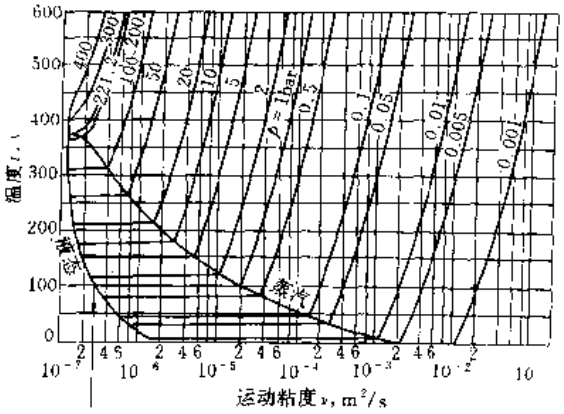


图 7　蒸汽的运动粘度

1bar＝10^5Pa

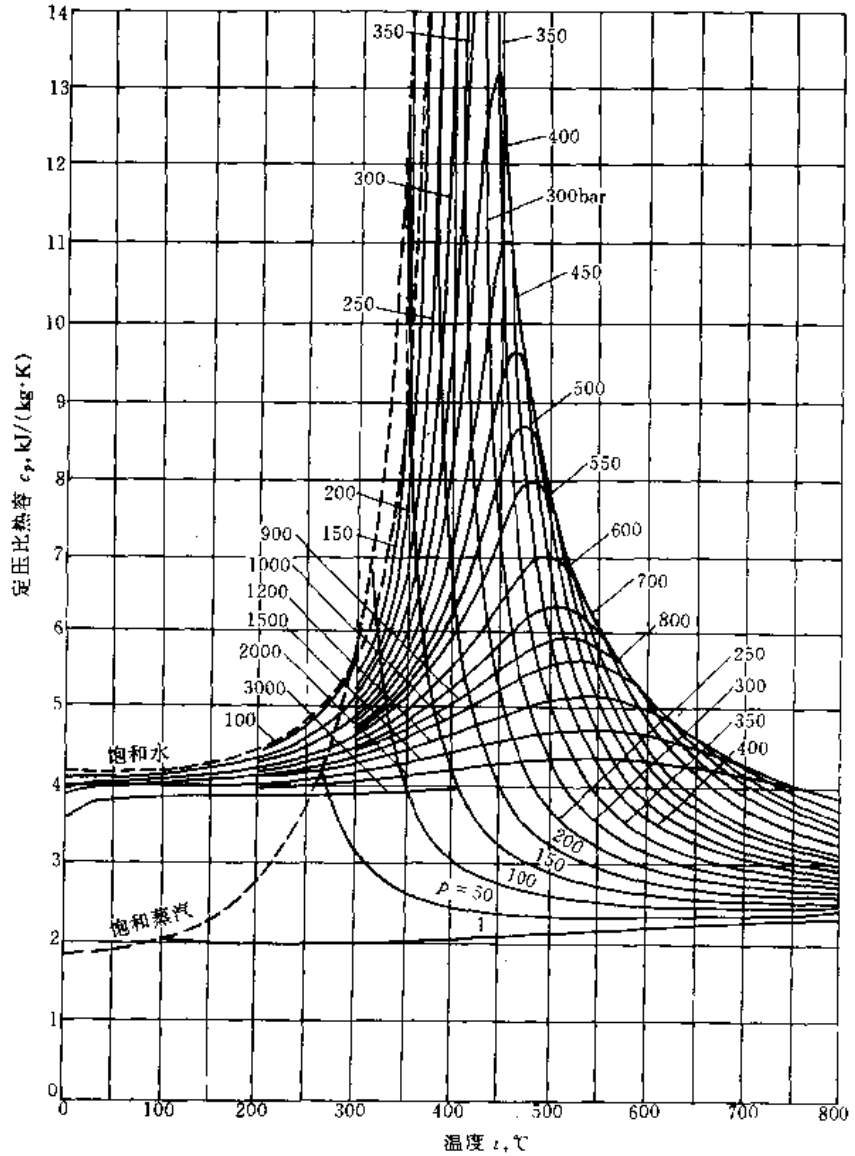


图 8　蒸汽的定压比热容

1bar＝10^5Pa

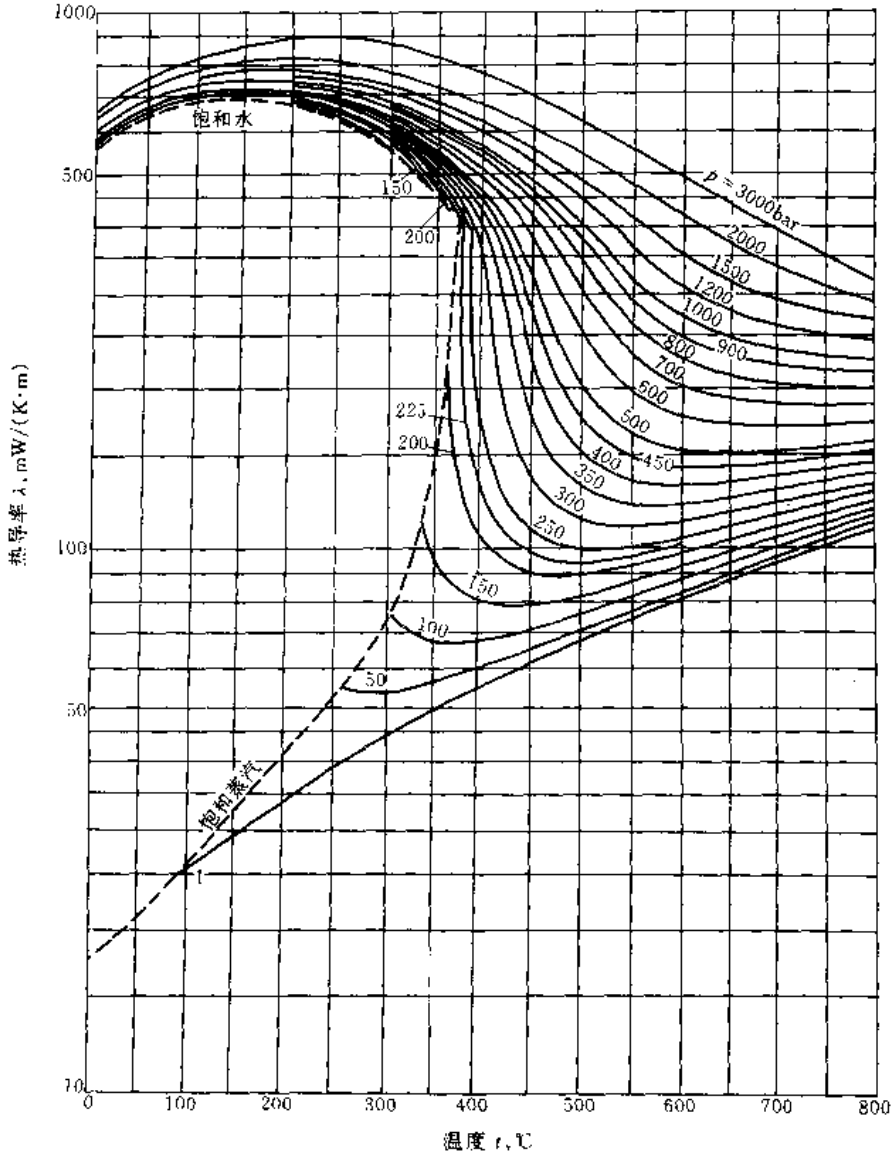


图9 蒸汽的热导率

1bar=10^5Pa

蒸汽的定压比热容见图8[11]。由该图可知，饱和蒸汽的定压比热容随温度升高而增加，而过热蒸汽的定压比热容却随温度升高而减小。

(4) 热导率 热导率是在单位时间里，当沿着热流方向的单位长度上温度降低1K时，单位等温面积容许通过的热量，以符号λ来表示，其单位为W/(m·K)。由此可见，热导率表示的是物质导热的能力。物质的热导率愈大，其导热能力愈强；物质的热导率愈小，其导热能力愈弱。

蒸汽的热导率见图9[12]。由该图可知，蒸汽的热导率小于水的热导率，这可能是因为蒸汽分子间距离较大、相互作用力较小的缘故[13]。

(5) 热传递性质 包括热扩散率与普朗特数。

a. 热扩散率 热扩散率是热导率除以定压比热容和密度的乘积，其定义式是：

$$a=\frac{\lambda}{\rho c_p} \tag{24}$$

式中 a——热扩散率，m^2/s；

λ——热导率，W/(m·K)；

c_p——定压比热容，J/(kg·K)；

ρ——密度，kg/m^3。

热扩散率反映物体在热传递过程中的导热能力（即λ值）与沿途物质的贮热能力（即ρc_p值）之间的关系。a值愈大即λ值愈大或ρc_p值愈小，说明物体某一部分一旦获得热量，该热量在整个物体中扩散愈快、物体温度愈易趋向一致；反之亦成立[14]。

饱和蒸汽的热扩散率数据见表3[15]。

b. 普郎特数 普郎特数是运动粘度和热扩散率的

表 3　饱和蒸汽的热扩散率

温度，℃	热扩散率 $a\times10^3$，m^2/h	温度，℃	热扩散率 $a\times10^3$，m^2/h
100	66.9	240	2.37
110	49.8	250	1.96
120	37.8	260	1.63
130	28.7	270	1.36
140	22.07	280	1.14
150	17.20	290	0.941
160	13.40	300	0.778
170	10.58	310	0.634
180	8.42	320	0.509
190	6.74	330	0.390
200	5.37	340	0.292
210	4.37	350	0.209
220	3.54	360	0.139
230	2.90	370	0.054

比值，即

$$P_r=\frac{\nu}{a} \tag{25}$$

或

$$P_r=\frac{c_p\eta}{\lambda} \tag{26}$$

式中　P_r——普朗特数；

ν——运动粘度；

a——热扩散率；

η——动力粘度；

λ——热导率；

c_p——定压比热容。

由于 ν 表示流体分子动量扩散程度，a 表示分子热量扩散程度，所以 P_r 表示分子动量扩散和热量扩散的相对程度[16]。由公式（25）或公式（26）的分析可知，P_r 是个无量纲数。蒸气的普朗特数见图 10[17]。

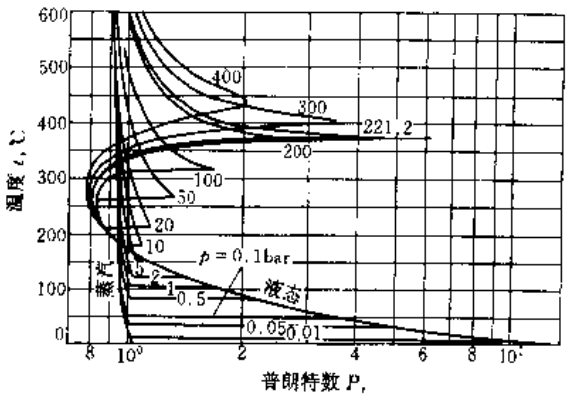


图 10　蒸汽的普朗特数

1bar＝10^5Pa

（6）表面张力　纯物质的表面张力是指液体与该液体的饱和蒸气的界面上测得的数据。水在高温下的表面张力及拉普拉斯常数（两相临界波长）见图 11。

表面张力数据对于冷凝、液滴的形成和传递、表面吸附和润湿以及乳胶的有关计算都是重要的。物质的表面张力对于该物质中的化学杂质是非常敏感的。

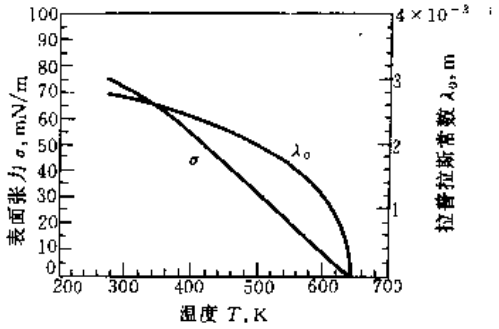


图 11　水的表面张力与拉普拉斯常数

1.4.　化学性质

1.4.1.　蒸汽分子的聚合[18]

蒸汽分子可以发生聚合。根据气体分子运动论，气体分子处于不停地混乱运动之中，它们的运动符合麦克斯威统计规律。发生在单分子间的许许多多次碰撞中，一些低速运动的分子由于它们之间内聚力作用而发生 2 分子或 3 分子、4 分子直到 i 分子的聚合，即形成 2 聚合物、3 聚合物、4 聚合物直至 i 聚合物。其规律可用波尔兹曼定律来表示：

$$N_{i,eq}=N_m\exp(-\Delta G_i/kT) \tag{27}$$

式中　$N_{i,eq}$——单位质量气体中 i 个分子形成的 i 聚合物的平衡数目，1/kg；

N_m——单位质量气体中分子数目，1/kg；

ΔG_i——i 聚合物的吉布斯自由能变化，J；

k——波尔兹曼常数（1.38×10^{-23}），J/K；

T——热力学温度，K。

蒸汽分子的 ΔG_i 随 i 的不同而不同，且随气体的过饱和比 S（$S=p_g/p_s$，即蒸汽压力 p_g 与该压力下蒸汽的温度 T_g 所对应的饱和压力 p_s 之比）的变化而急剧变化。

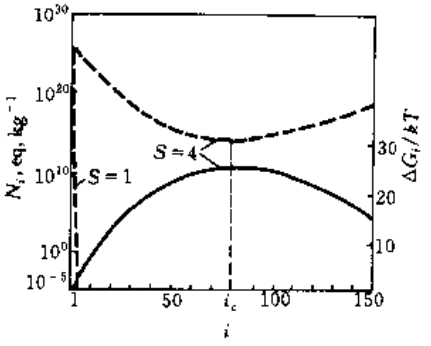


图 12　蒸汽分子聚合物的特性曲线

虚线—$N_{i,eq}\sim i$ 曲线；

实线—$\Delta G_i/kT\sim i$ 曲线

图12表示，蒸汽在$S=4$时$\Delta G_i/kT$以及$S-1$和$S=4$时$N_{i,eq}$与i的关系。由该图可知，蒸汽在饱和($S=1$)情况下形成的聚合物是极少的，然而在$S=4$时却可形成较多的聚合物；在$N_{i,eq}\sim i$曲线中的最低点(i_r)是和临界液滴大小（蒸汽中不稳定液滴半径）相对应的。

蒸汽分子的聚合性质对于构造蒸汽的状态方程乃至对于研究大气和云的形成都是十分重要的。

1.4.2. 离子积

水的离子积常数K_w是电解质的一个重要特性，因为它对酸碱平衡和其他平衡均有很大影响。

在饱和蒸汽和过热蒸汽状态下（即在较宽温度和压力范围内），水的离子积常数方程是：

$$\lg K_w^{\ominus}=A-B/T-C/T^2-D/T^3+(E+F/T+G/T^2)\lg\rho_w^{\ominus} \tag{28}$$

式中 $K_w^{\ominus}$——水的标准离子积常数，数值为$K_w/(\mathrm{mol/L})^2$；

$\rho_w^{\ominus}$——水的标准密度，数值为$\rho_w/(\mathrm{kg/m^3})$；

T——热力学温度，K；

$A=-4.098$；

$B=-3245.2\mathrm{K}$；

$C=2.2362\times10^5\mathrm{K}^2$；

$D=-3.984\times10^7\mathrm{K}^3$；

$E=13.957$；

$F=-1262.3\mathrm{K}$；

$G=8.5641\times10^5\mathrm{K}^2$。

水的离子积常数见图13和表4[19]。

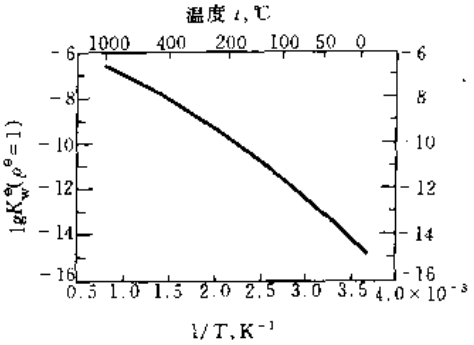


图13 水的离子积常数

1.4.3. 蒸汽中物质的溶解度与沉淀

蒸汽能够溶解SiO_2、NaOH、CuO、Fe_2O_3、NaCl、$CaSO_4$和$Mg(OH)_2$等多种物质。其溶解度反映蒸汽传输这些物质的能力。上述物质在蒸汽中的溶解度分别见图14[20]、图15和图16。

如图14、15所示，物质在过热蒸汽中的溶解度一般随蒸汽压的减小而迅速减小。因此经常发生下列现象，物质在蒸汽中的最低溶解度处于最低的压力区，如SiO_2在图14中最低压力区的溶解度仅为0.02mg/kg；因此，在汽轮机或降压站的蒸汽循环系统中，蒸汽压减小现象一旦发生，蒸汽中溶解的物质就产生局部沉淀(这些沉淀会引起腐蚀和堵塞等故障)。

不同物质在蒸汽中沉淀的情况是不同的。由图16可知，Fe_2O_3在汽轮机高、中、低压区均可沉淀，SiO_2在中、低压区有较多的沉淀，CuO在高压区因其溶解度骤然减小而产生沉淀。又由图17可知，在汽轮机内沉淀物的百分含量不同，如α-SiO_2的含量几乎可达100%。

表4 水的离子积常数负对数($-\lg K_w^{\ominus}$)

压力,MPa	温度,℃																	
	0	25	50	75	100	150	200	250	300	350	400	450	500	600	700	800	900	1000
饱和蒸汽	14.938	13.995	13.275	12.712	12.265	11.638	11.298	11.191	11.460	12.30								
25	14.83	13.90	13.19	12.63	12.18	11.54	11.16	11.01	11.14	11.77	19.43	21.59	22.40	23.27	23.81	24.23	24.59	24.93
50	14.72	13.98	13.11	12.55	12.10	11.45	11.05	10.85	10.86	11.14	11.88	13.74	16.13	18.30	19.29	19.92	20.39	20.80
75	14.62	13.73	13.04	12.48	12.03	11.36	10.95	10.72	10.66	10.79	11.17	11.89	13.01	15.25	16.55	17.35	17.93	18.39
100	14.53	13.66	12.96	12.41	11.96	11.29	10.86	10.60	10.50	10.54	10.77	11.19	11.81	13.40	14.70	15.58	16.22	16.72
150	14.34	13.53	12.85	12.29	11.84	11.16	10.71	10.43	10.26	10.22	10.29	10.48	10.77	11.59	12.50	13.30	13.97	14.50
200	14.21	13.40	12.73	12.18	11.72	11.04	10.57	10.27	10.08	9.98	9.98	10.07	10.23	10.73	11.36	11.98	12.54	12.97
250	14.08	13.28	12.62	12.07	11.61	10.92	10.45	10.12	9.91	9.79	9.74	9.77	9.86	10.18	10.63	11.11	11.59	12.02
300	13.97	13.18	12.53	11.98	11.53	10.83	10.34	9.99	9.76	9.61	9.54	9.53	9.57	9.78	10.11	10.49	10.89	11.24
350	13.87	13.09	12.44	11.90	11.44	10.74	10.24	9.88	9.63	9.47	9.37	9.33	9.34	9.48	9.71	10.02	10.35	10.62
400	13.77	13.00	12.35	11.82	11.37	10.66	10.16	9.79	9.52	9.34	9.22	9.16	9.15	9.23	9.41	9.65	9.93	10.13
500	13.60	12.83	12.19	11.66	11.22	10.52	10.00	9.62	9.34	9.13	8.99	8.90	8.85	8.85	8.95	9.11	9.30	9.42
600	13.44	12.68	12.05	11.53	11.09	10.39	9.87	9.48	9.18	8.96	8.80	8.69	8.62	8.57	8.61	8.72	8.86	8.97
700	13.31	12.55	11.93	11.41	10.97	10.27	9.75	9.35	9.04	8.81	8.64	8.51	8.42	8.34	8.34	8.40	8.51	8.64
800	13.18	12.43	11.82	11.30	10.86	10.17	9.64	9.24	8.93	8.68	8.50	8.36	8.25	8.18	8.10	8.13	8.21	8.38
900	13.04	12.31	11.71	11.20	10.77	10.07	9.54	9.13	8.82	8.57	8.37	8.22	8.10	7.95	7.89	7.89	7.95	8.12
1000	12.91	12.21	11.62	11.11	10.68	9.98	9.45	9.04	8.71	8.46	8.25	8.09	7.96	7.78	7.70	7.68	7.70	7.85

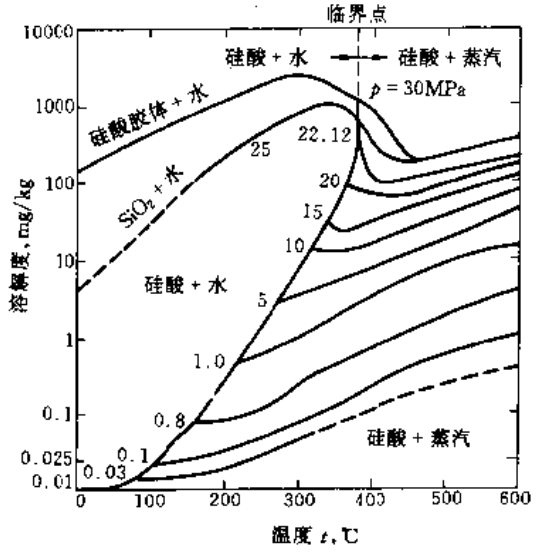


图 14　硅的化合物在蒸汽中的溶解度

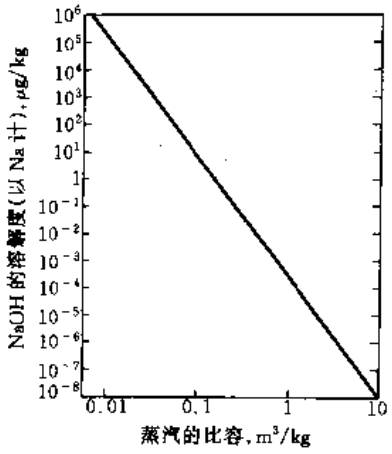


图 15　氢氧化钠在蒸汽中的溶解度

1.4.4.　蒸汽中盐类的水解

在过热蒸汽中，盐类能够水解而生成酸和碱。如在 250℃的低温下过热蒸汽通过 NaCl 固体时便产生 NaCl 的水解反应[21]：

$$NaCl(s)+H_2O(g)=NaOH(s)+HCl(g) \qquad (29)$$

参考文献 [22] 报道了 $CaCl_2$ 在蒸汽中的水解反应。

1.4.5.　蒸汽-水两相中物质的分配

锅筒中同时存在着的水和饱和蒸汽，相当于两种互不相溶的溶剂[23]。根据溶质在两种互不相溶溶剂中的分配规律，饱和蒸汽溶解某种物质的能力可表示为：

$$K=\frac{S_s}{S_w} \qquad (30)$$

式中　K——某种物质在水-蒸汽两相中的分配系数；
S_s——某种物质在饱和蒸汽中的含量，mg/kg；
S_w——某种物质在锅水中的含量，mg/kg。

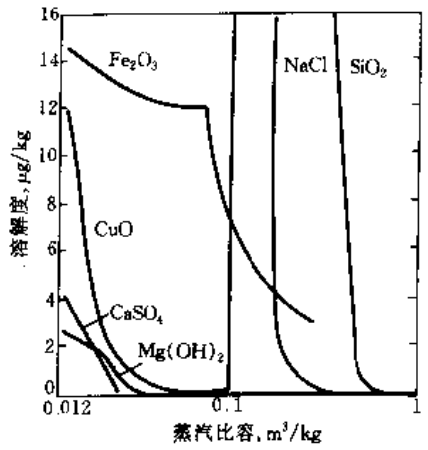


图 16　几种物质在蒸汽中的溶解度

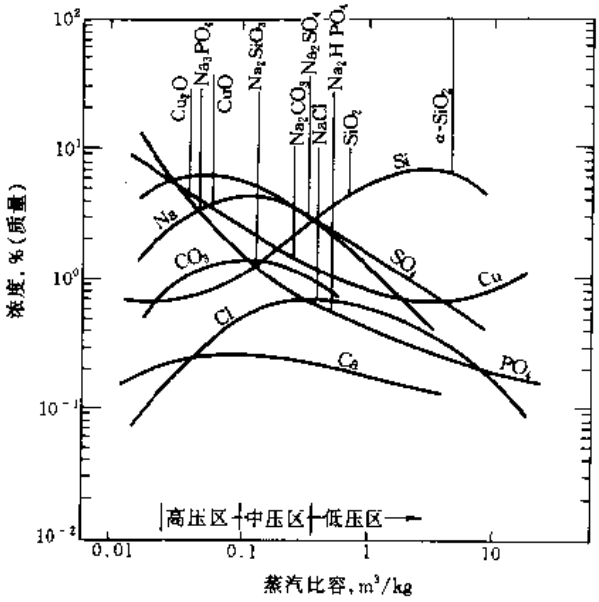


图 17　汽轮机中沉淀物的百分含量与蒸汽比容关系曲线——物质浓度的平均值到最高值范围

实验表明，分配系数取决于水和蒸汽的密度比[24]：

$$K=\left(\frac{\rho_w}{\rho_s}\right)^n \qquad (31)$$

式中　ρ_w——锅水密度；
ρ_s——饱和蒸汽密度；
n——指数(取决于溶解物质的种类)。

由图 18 可知，各种物质的分配系数随着压力的增加而迅速增大。其原因是：压力愈高时蒸汽和水的性质愈接近，蒸汽与水的溶解能力愈接近或蒸汽与水的密度差愈小，物质的分配系数愈大。当达到临界压力时，其分配系数可等于 1。

1.4.6.　蒸汽中的腐蚀

金属表面和周围介质发生化学或电化学作用而遭到破坏的现象称为腐蚀。由表 5[25] 可知，金属在纯蒸汽中的

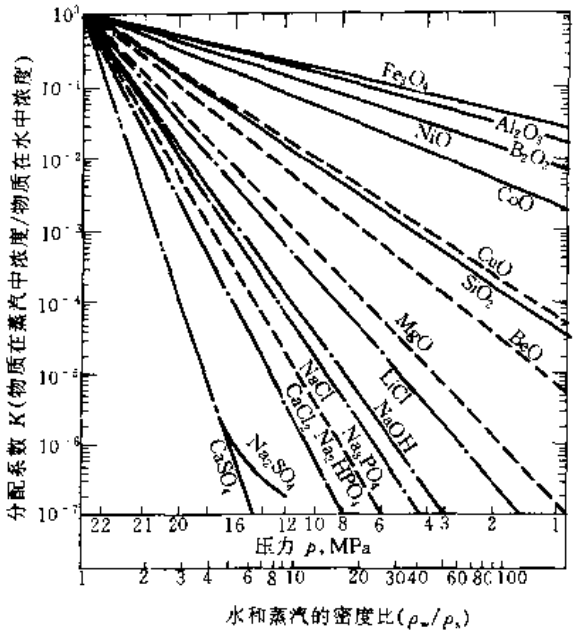


图 18 各种物质在水和蒸汽中的分配系数

腐蚀速率和高纯去氧水中的腐蚀速率差不多，但灰口铁、镍、铅和锆在蒸汽中的腐蚀速率较快。

金属在水和蒸汽中可发生垢下腐蚀、溶解氧腐蚀、苛性脆化、高温蒸汽腐蚀和氢脆等多种腐蚀现象[26,27]。

表 5 蒸汽中金属和合金的腐蚀

材 料	温度，C	腐蚀速率，mm/a
灰口铸铁	25～230	<0.5
镍铸铁	25～230	<0.05
硅铸铁	25～300	<0.05
低碳钢	25～450	<0.05
奥氏体不锈钢		
302、347	25～750	<0.05
316、317	25～650	<0.05
ACI 20Cr30Ni	25～800	<0.5
铜	25～230	<0.05
黄铜	25～230	<0.05
铜-镍(66～88-33～11)	25～230	<0.05
镍 99	25～230	<0.5
镍-铜(66-32)	25～230	<0.05
Ni-Cr-Fe(76-16-7)	25～800	0.5～1.3
Ni-Cr-Mo(54-15-16)	25～350	<0.05
Ni-Mo(62-28)	25～350	<0.05
铝	25～230	<0.5
铅	25～150	0.5～1.3
金	25～800	<0.05
铂	25～800	<0.05
银	25～600	<0.05
钽	25～230	<0.05
钛	25～200	<0.05
锆	25～600	0.5～1.3

(1) 垢下腐蚀 金属表面上有沉积物时，由于其传热性能差，使得沉积物下的金属温度升高，进而使渗透到沉积物下的炉水发生急剧浓缩。若浓缩水中含有 $NaHCO_3$ 或 Na_2CO_3 时，其水解生成的游离 NaOH 使炉水 pH 升高，在 pH>13 情况下发生碱性腐蚀；若浓缩水中含有 $MgCl_2$ 和 $CaCl_2$ 时，其水解生成的盐酸在沉积物下积累起较高浓度的 H^+ 离子，又会发生酸性腐蚀。碱性腐蚀和酸性腐蚀统称垢下腐蚀。

(2) 溶解氧腐蚀 由于腐蚀点腐蚀产物的阻挡，水中氧扩散速率减慢，使腐蚀点周围溶解氧浓度升高。因此，在腐蚀点及其周围区域形成了氧的浓差腐蚀电池。这样，腐蚀点本身成为阳极，它的四周成为阴极，使前者腐蚀不断进行。

(3) 苛性脆化 在锅炉隙缝处，炉水的碱度较高，使置于炉水中的晶粒边缘与晶体产生电位差。作为阳极的晶粒边缘发生了腐蚀，产生了晶间裂纹；金属受拉力较大时，加大了晶间与晶体的电位差，又加快了金属的腐蚀，进而使裂纹加深发展；裂纹形成时，没有损伤的金属应力增加，加速了裂纹向金属深处扩展，进而转变显微裂纹为可见裂纹。

(4) 高温蒸汽腐蚀 蒸汽与高于 400 C 的钢铁接触时，在金属表面形成磁性氧化膜(Fe_3O_4)。氧化膜在一定程度上阻止腐蚀的继续发展。但当金属温度为 500 C 时该膜已不起保护作用，使金属不断遭到腐蚀，其反应方程式是：

$$3Fe \cdot 4H_2O \xrightarrow{>500\,C} Fe_3O_4 + 4H_2 \qquad (32)$$

(5) 氢脆 金属在沉积物下腐蚀所产生的氢，大量扩散进入金属内部，与钢中碳结合生成甲烷。由于碳钢脱碳，金相组织受到破坏，同时甲烷会在金属内部产生压力，使金属组织形成裂纹即氢脆。

为了降低蒸汽体系中的腐蚀作用，必须控制杂质。酸性介质应该中和，在氧的源头应加去氧剂或用其他方法来降低氧的浓度，金属表面应保持清洁，并应有使其钝化的保护膜，选择的水和蒸汽处理试剂应在较高温度下不会发生分解和不应形成有害物质。

值得提及的是，核反应堆中心区域使用的若干材料在水和蒸汽中的腐蚀与保护，汇编于参考文献 [28] 中。

2. 蒸汽的发生

2.1. 蒸汽的形成方式[28]

由水转变为蒸汽有以下三种方式。

(1) 液面蒸发 在水与蒸汽的分界面上，当水温稍高于相应的饱和温度时，分界面附近的水就能形成蒸汽，这种方式称为液面蒸发，工业中用的膜式蒸汽发生器和受热管内处于环状流型时产生蒸汽均属此种类型。

（2）沸腾汽化　在大多数工程领域中，水受热后以汽泡的形式转化为蒸汽，这种方式称为沸腾汽化。热量从固体表面传给与之接触的水，固体表面温度必须超过相应的饱和温度，即有一定的过热度，这时固体表面上开始形成汽化核心，小汽泡在汽化核心上长大，到一定尺寸后就脱离固体表面，汽泡穿过水层进入蒸汽空间。

（3）降压沸腾汽化　由于压力越低对应的饱和温度越低，对于在一定温度还未饱和的水，突然降压，水就超过了这低压下的饱和温度而处于过热状态，就能迅速转化为蒸汽，这种转化方式称为降压沸腾汽化或称降压汽化。降压汽化在化工生产领域常被应用，这时汽化在低于大气压下进行，又称真空汽化或闪蒸。

2.2.　锅炉的类型[30,31]

产生蒸汽的主要设备是锅炉，又称蒸汽发生器，有以下几种基本类型。

2.2.1.　按受热面分类

（1）火管锅炉中，高温烟气在火管中流过，以辐射和对流换热方式加热火管外部的水而产生蒸汽。火管锅炉一般为小容量、低参数锅炉，热效率较低，但结构简单，对水质要求较低，运行维修方便。

（2）水管锅炉中，汽水混合物在管内流动，火焰与高温烟气过管外壁以辐射与对流换热的方式对管内工质加热而产生蒸汽。水管锅炉常制成大容量、高参数锅炉。它的热效率较高，但对水质要求也高，对运动水平的要求也较高。

2.2.2.　按循环方式分类

（1）在自然循环锅炉中，利用循环回路中下降管中水与上升管中汽水混合物的密度差作为工质循环的动力。可以用于中压、高压和超高压锅炉。

（2）在强制循环锅炉中，除了利用循环回路中工质密度差产生循环动力外，还在回路中增设循环泵，利用循环泵的压头加强工质循环。由于工质作强制流动，因而可采用直径较小的锅筒、上升管和下降管。

（3）直流锅炉不需要锅筒，给水依靠水泵压头一次通过受热面而产生蒸汽。可在超临界压力和临界压力以下应用，由于无锅筒因而制造方便且节省金属。其缺点为对给水品质及自动调节要求较高。

2.2.3.　按蒸汽出口压力分类

低压锅炉蒸汽出口压力小于 1.274MPa。中压锅炉蒸汽出口压力一般为 2.822MPa。高压锅炉蒸汽出口压力一般为 9.8MPa。超高压锅炉蒸汽出口压力一般为 13.72MPa。亚临界压力锅炉蒸汽出口压力大于 22.11MPa。超临界压力锅炉蒸汽出口压力大于 22.11MPa。

2.2.4.　按所用燃料分类

（1）固体燃料锅炉以煤为燃料，是中国使用最广泛的锅炉。固体燃料锅炉中有手烧炉，其加煤、拔火、清渣均靠人工完成。手烧炉燃烧效率较低，但在小型工业与生活用炉中仍占有很大的比例。链条炉机械化程度较高，加煤、清渣、除灰均由机械完成，在中等容量的锅炉中使用相当普遍。煤粉炉常用在 35t/h 以上的工业锅炉中，采用煤粉炉先要把煤磨成极细的粉末，煤粉容易着火，适用的煤种多，燃烧效率高，但必需配置磨煤机与除尘设备。

（2）液体燃料锅炉采用的燃料有柴油、重油和渣油。燃油通过喷嘴雾化成细滴后再进行燃烧。不同的燃油应配用不同的燃烧器。液体燃料锅炉常用于中、小容量的锅炉。

（3）气体燃料锅炉所用的燃料有天然气和煤气，气体燃料燃烧方法简便，易于实现自动化，燃烧强度大，燃烧后无灰渣。但气体燃料常为化工原料。贮存与运输较困难，有的气体有毒性，易爆炸，使用时需注意安全。

2.3.　锅炉的主要部件

（1）炉膛　炉膛是锅炉燃料的燃烧空间。炉膛应具有足够的容积，使燃料在炉膛内完全燃尽。在炉膛周围布置辐射受热面，使炉膛出口烟温不致过高，保证对流受热面能安全工作。

（2）燃烧设备　对于不同的燃料与不同的燃烧方式配置不同的燃烧设备。各种燃烧设备的作用是将燃料和空气送入炉膛且能使两者在炉膛内充分混合，及时着火和稳定燃烧。

（3）锅筒　锅筒又称汽包，它连接上升管与下降管构成循环回路。锅筒接受省煤器来的给水，向过热器或蒸汽管网输送饱和蒸汽，锅筒中存有一定的水量，具有一定的蓄热能力，在工况变化时可缓和汽压的变化。锅筒附设有汽水分离装置、排污管、安全阀和水位计等。

（4）水冷壁　水冷壁布置在锅炉炉膛周围，是吸收炉膛辐射热而产生蒸汽的主要受热面。炉水从锅筒经下降管进入下集箱，下集箱将水分配到水冷壁的各个管中，水在水冷壁中吸收热量形成汽水混合物上升进入锅筒。

（5）过热器　电站的汽轮机和工业用的工艺蒸汽常需要用过热蒸汽。在锅炉的对流烟道中常设置有过热器。锅筒出来的饱和蒸汽在过热器中受热而成为具有一定过热度的过热蒸汽。一般过热器只接受对流热，而大型电站锅炉往往既接受对流热，又接受辐射热。

（6）省煤器　省煤器实际上是锅炉给水预热器。省煤器布置在锅炉尾部烟道内，接受尾部烟气的热量加热给水。应用省煤器可节约燃料，降低排烟温度，提高锅炉

效率。省煤器可分为铸铁式与钢管式两种。省煤器出口水温低于饱和温度，这种省煤器称为非沸腾式。若省煤器将给水加热到具有干度≤20%的汽水混合物，这种省煤器称为沸腾式。

(7) 空气预热器　空气预热器是进一步利用锅炉尾部烟气的热量加热进入炉膛的助燃空气，使排烟温度进一步降低，热空气助燃可提高燃烧效率，二者均使锅炉效率提高。空气预热器亦布置在锅炉尾部烟道内，常放置在省煤器之后。空气预热器的结构形式有三种。管式空气预热器结构简单，成本低，但在低温区易造成露点腐蚀与灰堵。回转式空气预热器常用于大型锅炉，但其漏风系数较大。热管式空气预热器比管式空气预热器有较高的壁温，有利于防止露点腐蚀，但其成本较管式空气预热器高。

2.4. 利用其他能源产生蒸汽

(1) 余热锅炉　余热锅炉不用常规燃料作为能源，而是利用工业中各种加热炉和窑炉排放的废气、需要降温的工艺气体以及废渣、烧结物的废热作为产生蒸汽的能源。余热锅炉的结构与一般锅炉相近，由省煤器、蒸发器(包括锅筒、上升管和下降管)、过热器等部件组成，而没有炉膛与燃烧设备。余热锅炉由于热源各异，要求不一，因此品种很多。作为热源的废气中常带有大量半熔状态的粉尘，易在高温区水冷壁上积灰与结焦，设置完善的除灰清焦装置是设计余热锅炉应考虑的要点。

(2) 核反应堆用蒸汽发生器[32]　能在内部维持核裂变，且能控制链式反应速度而释放能量的装置叫核反应堆。核电站是利用核反应堆释放出来的能量来产生蒸汽，蒸汽供给汽轮机-发电机机组而发电。

图19表示了压水反应堆发电系统。反应堆由堆芯和压力壳组成。链式反应在堆芯中进行。在一次回路中压力冷却水将反应堆产生的热量带出反应堆而进入蒸汽发生器的管程，循环泵使压力冷却水在一次回路中循环流动，稳压器使冷却水的压力足以防止发生沸腾，同时调节冷却水的体积变化。蒸汽发生器是一次回路的压力冷却水与二次回路中的给水的热交换器，给水走蒸汽发生器的低压侧壳程，在蒸汽发生器吸收压力冷却水的热量转化为汽轮机所需要参数的蒸汽。在二次回路中除蒸汽发生器外与常规的火力发电系统相近。

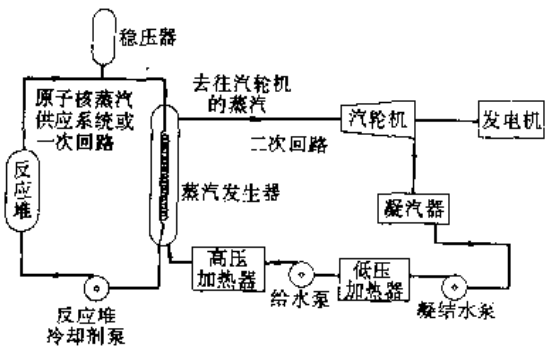


图19　压水反应堆发电系统图

核反应堆系统中一般至少设置二个蒸汽发生器，通常采用立式管壳式换热器作为蒸汽发生器，管子通常用镍铁铬合金。

(3) 地热蒸汽[33]　世界上某些地区具有可利用的地热。一些地区已利用地热蒸汽发电，建成地热电站。地热田可分成三大类型。热水田为含有温度60～100℃的热水的地热田。湿蒸汽田为含有温度超过100℃承压热水的地热田。干蒸汽田为井口产生压力超过大气压的干饱和蒸汽或过热蒸汽的地热田。

地热蒸汽的形成一般认为地表下部有一岩浆浸入体，其温度为600～900℃，它提供了热量输出的天然热源。岩浆浸入体上部有一基岩层。基岩层之上为一个含水层。一般认为含水层大部分水的来源是大气降水。再上面为一覆盖层。热量从岩浆浸入体通过基岩层传至含水层，在覆盖层打井至含水层就可以得到热水和蒸汽。

地热饱和蒸汽中含有二氧化碳、硫化氢和氨。这些气体的总量约在10%以内。液相水内通常含有氯化钠和二氧化硅。硫化氢和氯化物具有腐蚀性，分离出蒸汽中的水滴是十分重要的。

地热蒸汽一般均为低参数蒸汽，利用地热蒸汽发电需配置低参数汽轮机，并且应有防腐蚀措施。

3. 净化和分析

3.1. 蒸汽的净化

蒸汽在生产过程中常含有少量的SiO_2、NaOH、CuO、Fe_2O_3、NaCl等多种化学物质(统称盐分)。含有杂质盐分的蒸汽进入过热器内，一部分就会沉积在管壁上形成盐垢，可增加管壁传热热阻，使管壁温度升高甚至使管子破裂；另一部分可被蒸汽带入汽轮机通流部分，使通流截面减小或变形，从而降低汽轮机的效率，并且由于盐垢的沉积，破坏了汽轮机的动平衡性能而产生运转的故障。因此，必须对蒸汽进行净化，使其具有一定纯度。

3.1.1. 蒸汽带盐的机理[34]

(1) 饱和蒸汽的机械携带　从锅炉汽水混合物中分离出来的饱和蒸汽总带有一些炉水水滴，而水滴将所含的盐分带入饱和蒸汽。通常将这种带盐的机理称为机械携带。机械携带量取决于携带的水分及炉水含盐量多少。

(2) 饱和蒸汽的溶解携带　随着锅炉工作压力的升高，饱和蒸汽的性能愈来愈接近于水的性能，所以这种饱和蒸汽象水那样能溶解某些物质。通常将这种带盐机理称为溶解携带。溶解携带量随着压力的升高而增大(见图18)。

蒸汽由机械携带和溶解携带的盐分，如果大于它在过热蒸汽中的溶解度，则超过的盐分就将在过热器中沉积；如果小于它在过热蒸汽中的溶解度，则全部由过热蒸汽带往汽轮机。在汽轮机膨胀做功的过程中，盐分随着压力的降低其溶解度减小，并逐渐地沉淀在汽轮机中。

3.1.2. 改善蒸汽品质的方法

（1）汽水分离　降低机械携带的方法是进行汽水分离，即将携带的水分分离出去。目前常用旋风分离器、百叶窗分离器和卧式离心分离器，其工作原理是利用惯性力、重力或离心力等进行汽水分离。

图 20[35]是旋风分离器装置，它是由筒体、筒底、导叶和溢流环组成。汽水混合物以 4～8m/s 的速度沿切线方向进入筒体、产生旋转运动。由于离心力作用，水沿筒壁旋转流下，蒸汽由中心旋转上升；为防上筒壁水膜被上升汽流冲破、进而被蒸汽带走，在筒的顶部装有溢流环，该环使上升的水膜能完整的溢出筒体；为防止水向下排出时把蒸汽带走，在筒底中心部分装有一圆形底板，水只能由该底板周围的环形通道排出、并经该通道内的倾斜导叶稳定地流入锅筒的水体部分；筒内汽流速度很不均匀，并可携带水滴，因此在筒顶部出口装有波纹板组成的顶帽（图 20 中未绘出），其作用是使蒸汽流速均匀，并再进行一次汽水分离。

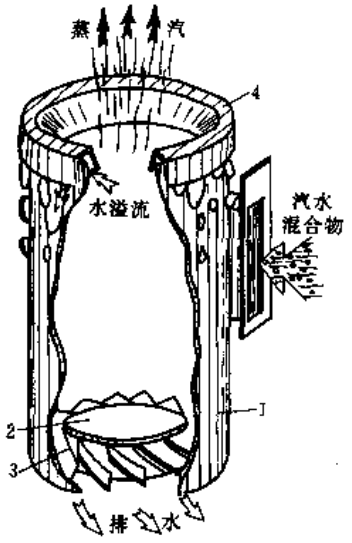


图 20　旋风分离器

1—筒体；2—筒底；3—导叶；4—溢流环

（2）蒸汽洗涤　降低溶解携带的方法是用给水洗涤。因为蒸汽洗涤时，由它溶解携带的杂质就会和给水中的杂质按分配系数重新分配，使蒸汽中的一部分杂质转移到给水中，同时蒸汽原来携带的锅水小水滴也转入给水中，所以蒸汽经洗涤后其中的杂质含量明显降低。

蒸汽洗涤方式主要有雨淋式、水膜式和起泡穿层式三种。其中以起泡穿层式效果最好，使用也最广泛。图 21[36]是起泡穿层式中的钟罩式洗涤器，它是由下底板和上盖板两部分组成。从汽水分离器出来的蒸汽从下底板缝中进入洗涤器，在两板之间经两次转弯后，穿出孔板以及上面的结水层。蒸汽流过多孔板时，它的流速（一般为 1.0～1.2m/s）使得每一个孔板上面始终有一层洗涤水，这层水总是受到蒸汽的剧烈搅动，故能得到良好的洗涤效果。

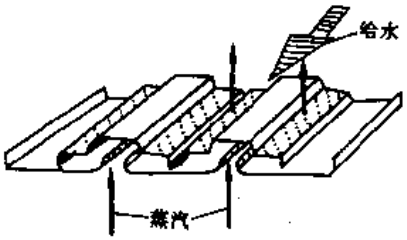


图 21　起泡穿层式中的钟罩式洗涤器

（3）分段蒸发　分段蒸发能同时减少机械携带和溶解携带。锅炉中，由给水带入的盐分，其中很小的一部分被蒸汽带走，大部分留在炉水中。随着蒸发的进行，炉水中盐分浓度不断增加。当炉水含盐量超过其临界值时，蒸汽的品质发生恶化。因此，在锅炉运行过程中，必须不断排走一部分盐分浓度较高的炉水，以保证其浓度符合要求。再从蒸汽品质角度来看，则希望产生蒸汽的那部分炉水浓度愈低愈好，因而在设计汽水分离系统时，最理想的情况是能利用浓度小的炉水来生产蒸汽，并将浓度大的炉水排走。分段蒸发就是为达到这一目的而采用的一种方法。

图 22[37]是分段蒸发器，它是由给水管、隔板、净段、盐段和连续排污管组成。该图中，锅筒水体部分被隔板分为净段和盐段两个区段的蒸发系统；每段都有各自的上升管和下降管，组成独立的循环回路；各段中的水体则通过连通管相连。锅炉给水全部进入净段，该段蒸发后的排水作为“给水”进入盐段。这样，给水经过两次浓缩后由盐段排出。

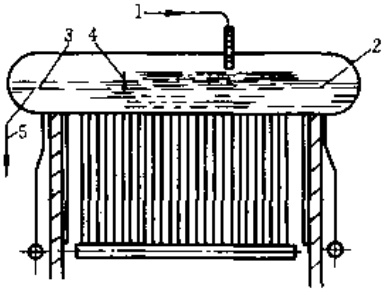


图 22　分段蒸发

1—给水管；2—净段；3—盐段；4—隔板；5—连续排污管

有关计算表明，在同样给水品质条件下，分段蒸发锅炉的净段炉水含盐量比单段蒸发时要低得多。

3.2. 蒸汽样品的采集和分析

(1) 蒸汽样品的采集 在蒸汽质量分析中一定要保证样品的代表性（即蒸汽样品中待测物质含量和蒸汽体系中该物质含量相同、取样操作能重复）。为此，蒸汽取样器、冷凝器和试样容器均有一定的设计要求。

a. 取样器 取样器可分为饱和蒸汽取样器（图23[38]）和过热蒸汽取样器（图24[39]）两类。取样器应安装在蒸汽流速高且稳定的管道内，并保证取样器入口蒸汽流速与管道内蒸汽流速相等（即所谓的等速取样）。为此，取样器安装时需按以下顺序[40]：

垂直管道—蒸汽流向下；

垂直管道—蒸汽流向上；

水平管道—垂直插入；

水平管道—水平插入。

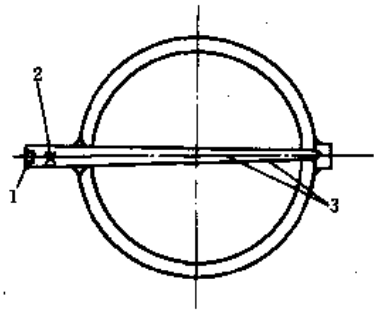


图23 多口型取样器

1—蒸汽样品连接管；2—取样孔标记；3—取样器（锥形）和取样孔

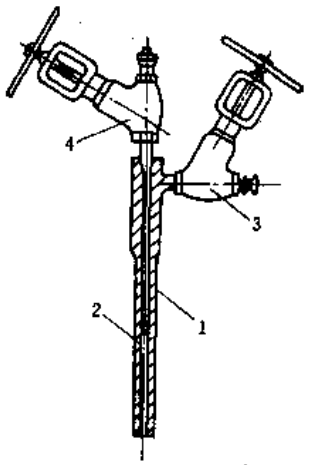


图24 过热蒸汽取样器

1—外管；2—内管；3，4—注水阀或取样阀

b. 冷凝器 为了便于分析和保存蒸汽样品，需用冷凝器将蒸汽冷却成凝结水。蒸汽冷凝器是由不锈钢制成的蛇形管状物，它应有足够的强度和足够的冷却面积。前者保证它能承受一定的压力、防止泄漏，后者保证蒸汽样品冷却至所需温度（一般应低于30～40℃）[41]。冷凝器应尽可能安装在靠近取样器的地方，以减少样品管线中固体物质的沉淀（这种沉淀会造成无规划的分析结果）。

c. 样品容器 蒸汽样品应由硬质玻璃容器盛装。新购置的应用稀NaOH溶液处理。每次使用前应用稀HCl溶液清洗，再用去离子水洗净才能采样。

(2) 蒸汽样品的分析 蒸汽样品中的杂质组分可用化学方法或仪器方法加以分析，见水。

4. 应 用

4.1. 在动力工程中的应用

蒸汽的一个主要应用领域是火力发电厂。火力发电厂必有一台或数台电站锅炉，产生过热蒸汽以驱动汽轮机，汽轮机带动发电机发电。

4.1.1. 蒸汽循环

图25表示了蒸汽驱动汽轮机时的循环。锅炉中发生的高温、高压蒸汽在汽轮机中膨胀作功，转变为汽轮机的机械能，再带动发电机转变为电能。蒸汽在膨胀过程中焓值的下降量相当于对外作功量。随后汽轮机排出的蒸汽进入凝汽器，外部的冷却水在凝汽器中将蒸汽凝结成水。凝汽器内的蒸汽由于凝结而压力下降，这样可使蒸汽在汽轮机中更充分地膨胀。凝结水由给水泵重新补充到锅炉中去受热再产生蒸汽。这个循环称为蒸汽循环。

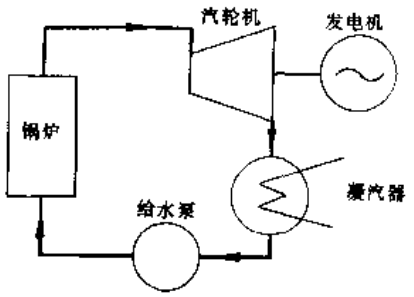


图25 蒸汽循环

卡诺循环是由两个定温过程和两个绝热过程组成，且假定过程都是可逆的。热力学第二定律证明了在相同的界限温度间，卡诺循环的热效率最大。

$$\eta_K=\frac{T_1-T_2}{T_1} \tag{33}$$

式中 η_K ——卡诺循环热效率；

T_1 ——高温热源温度，K；

T_2 ——低温热源温度，K。

实际上要实现卡诺循环是困难的，现今蒸汽动力装置中并不应用卡诺循环，但它对分析实际循环提供了

基础。

蒸汽循环中实际的基本循环是朗肯循环（见图 26）。在各种复杂的蒸汽动力循环都是在朗肯循环的基础上予以改进而得到的。

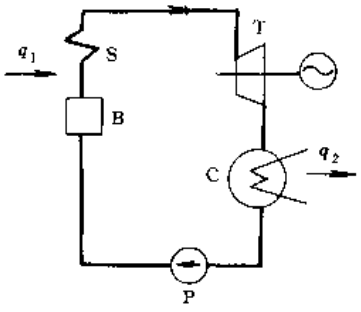


图 26　朗肯循环

B—锅炉；S—过热器；T—汽轮机；

C—冷凝器；P—水泵

朗肯循环与卡诺循环主要区别在于乏汽在冷凝器中完全凝结成水和饱和蒸汽在锅炉的过热器中定压加热成过热蒸汽再进入汽轮机。在冷凝器中完全凝结对提高热效率是不利的，但它取消了压缩汽水混合物所需的高压缩功的设备。采用了过热蒸汽则增大了循环的平均温差，有利于提高循环的热效率。

提高朗肯循环的热效率应尽量提高进入汽轮机蒸汽的温度与压力，但这种方法受到汽轮机叶片材料所限制。为此采用中间再热的方法，当蒸汽在汽轮机中膨胀到某一中间压力时，将蒸汽导入锅炉的再热器中加热，然后再导入汽轮机后级中继续膨胀，这种循环称为再热循环。再热循环如图 27 所示，其中 R 表示再热器。

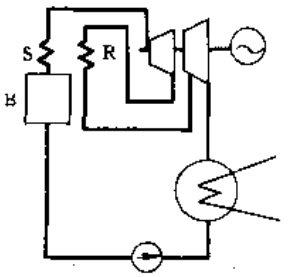


图 27　再热循环

为了减少凝汽器中冷却时损失的热量，在汽轮机中某级抽出一部分蒸汽，利用这部分蒸汽的热量在回热器中预热进入锅炉的给水，这种循环称为回热循环。图 28 表示了回热循环。

4.1.2.　蒸汽参数对循环效率的影响

（1）背压的影响　当进入汽轮机的蒸汽温度和压力不变的情况下，降低汽轮机的背压，使蒸汽膨胀更加充分，排汽温度下降更多，热效率可有较大的提高。进口蒸汽参数愈低，降低背压的效果愈明显。但排汽温度必须高于凝汽器中冷却水的温度。

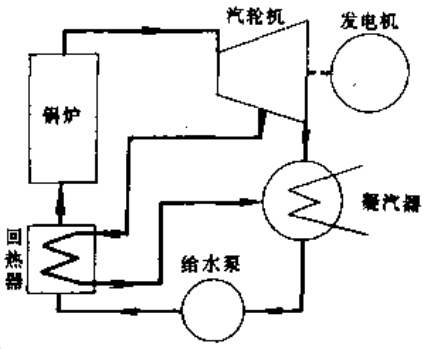


图 28　回热循环

（2）初压的影响　在背压不变和一定的初温情况下，提高进入汽轮机蒸汽的初压可以使热效率提高。这在初压较低和初温较高的情况下尤为明显。

（3）初温的影响　在相同的初压下提高初温，可使整个循环的加热平均温度提高，循环的热效率也就提高。

4.1.3.　蒸汽动力装置发展方向

蒸汽动力装置的发展一直沿着提高蒸汽的初参数方向前进。这是由于朗肯循环应用了高温、高压蒸汽后可以提高热效率。其次，由于蒸汽的初压提高，水的沸点也提高，扩大了回热的使用范围。此外，高压下蒸汽的比容减小，可以缩小蒸汽管道和装置的尺寸和重量。目前，世界各国的火力发电厂都采用高温、高压、高效率的蒸汽动力装置。超临界压力的蒸汽动力装置已有不少在安全运行。

热电合供循环可以发电又提供蒸汽。这种循环乏汽压力较高，使乏汽直接供给工业或生活之用。燃料的一部分能量转变为机械能用以发电，另一部分能量作为工业与生活之用。前者热效率有所降低，但从热量的综合利用上是极为有利的。

蒸汽-燃气联合循环可提高整个装置的热效率，减少燃料的消耗量。这种循环设有燃气轮机、余热锅炉、汽轮机与发电机等。燃气轮机排出的烟气作为余热锅炉的热源，燃气轮机本身驱动发电机发电。余热锅炉产生的蒸汽又供汽轮机以驱动发电机亦发电。显然这种联合循环的热效率比单独燃气或蒸汽的热效率为高。

4.2.　化工生产中的应用

蒸汽作为热源、稀释剂和原料在化工生产中有着广泛的应用，现仅举几例说明之。

（1）蒸发和蒸馏　蒸汽给酒精生产和石油冶炼等大多数蒸发和蒸馏过程提供热量。在蒸发过程中，除去纯溶

剂，而使低挥发度的溶质浓缩；蒸馏过程通过部分蒸发的方法使液体混合物中低沸点组分相对富集。

图29[42]是石油常压蒸馏示意图。该图中，原油在管式炉中加热至350～400℃被送入常压塔。汽提塔S的作用是用热蒸汽将影响初沸点的少量易挥发的组分除去，并返回到蒸馏塔内。通过蒸汽直接通入塔中，可进一步增加热量的导入。常压蒸馏一直到400℃时为止，温度再高则残渣将发生裂解反应。进一步分离可于360～500℃和2.67～4.00kPa下用减压蒸馏来完成。由此可得到用作加氢裂解原料的真空汽油，进而获得性质上类似于中馏组分的减压柴油和润滑油。

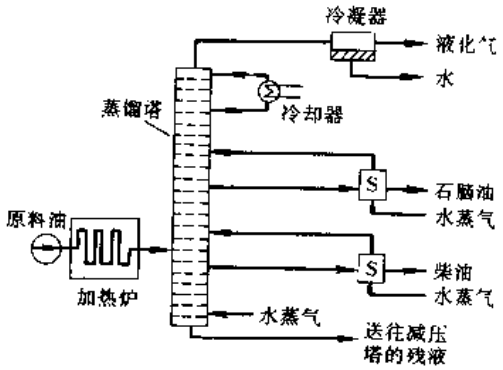


图29 常压蒸馏流程图
S为汽提塔

（2）蒸汽热裂解生产乙烯 蒸汽热裂解是指在无催化剂和大量蒸汽加入条件下烃类在850℃下高温热解，由重质烃类生产以乙烯为主的轻质烃类的反应按式(34)进行[43]。

$$2C_nH_{2n+2}=nC_2H_4+2H_2 \qquad (34)$$

烷烃 乙烯 氢

裂解气主要成分是乙烯，另外还有丙烯、丁烯、丁二烯、甲烷和氢等，通过蒸馏将乙烯与其他裂解气分离。

由反应式(34)可知，断链和脱氢反应是气体摩尔数增加的反应。从化学平衡角度来讲，较低的反应压力有利于乙烯生产。从动力学角度来讲，裂解是单分子反应，反应级数低，而聚合和缩合等生炭反应是多分子反应，反应级数高，因此降低压力也有利于提高乙烯的产率[44]。但在实际生产中，减压是不易实现的，特别是万一漏进空气容易发生危险，因此通常采用略高于大气压的压力，同时加入蒸汽作为稀释剂以降低反应气的分压[45]。在蒸汽热裂解生产乙烯的过程中，蒸汽除作为稀释剂外，还可作为热源，提供热量，以维持裂解炉中的温度[46]。

（3）蒸汽转化（蒸汽分解） 蒸汽转化（或蒸汽分解）指的是，蒸汽与煤炭和石油、天然气（轻质烃类）作用，生成一氧化碳混合气的反应(煤炭的蒸汽转化又称煤的气化)。显然地，蒸汽在蒸汽转化反应中是一种原料。

蒸汽转化反应是吸热的，所需的热量可从外部以外热方式供给，也可由氧使烃类部分燃烧以自热方式供给。蒸汽转化反应及自热方式供热的燃烧反应的方程式分别是[47]：

$$C(\text{煤炭})+H_2O=CO+H_2 \qquad (35)$$
$$\Delta H^{\ominus}=130\text{kJ/mol}$$

$$C(\text{煤炭})+\frac{1}{2}O_2=CO \qquad (36)$$
$$\Delta H^{\ominus}=-110\text{kJ/mol}$$

和
$$\frac{1}{2}CH_2(\text{石油})+H_2O=CO+2H_2 \qquad (37)$$
$$\Delta H^{\ominus}=151\text{kJ/mol}$$

$$\frac{1}{2}CH_2(\text{石油})+\frac{1}{2}O_2=CO+H_2 \qquad (38)$$
$$\Delta H^{\ominus}=-92\text{kJ/mol}$$

及
$$CH_4(\text{天然气})+H_2O=CO+3H_2 \qquad (39)$$
$$\Delta H^{\ominus}=205\text{kJ/mol}$$

$$CH_4(\text{天然气})+\frac{1}{2}O_2=CO+2H_2 \qquad (40)$$
$$\Delta H^{\ominus}=-34\text{kJ/mol}$$

图30[48]是天然气的蒸汽转化制混合气和氢的典型流程。该流程中，原料CH_4首先在脱硫塔中被除去含硫物（H_2S和COS）等催化剂毒物，然后将蒸汽引入反应器。在反应器中，反应气以外热方式被加热至900℃，在适当压力和镍催化剂的作用下，生成混合气（$CO+H_2$）。当H_2用于合成氨时，必须将CO与H_2O作用变成H_2和CO_2而将CO从混合气中除去，因为CO也能使催化剂镍中毒。为此，流程中的两个CO变换炉将CO变换为CO_2，后者进而在洗涤塔中被除去。残留的CO在甲烷反应器中在300℃及镍催化剂的作用下，转化为甲烷。此时H_2的纯度已达98%。

氢可用于氨的合成和炼油厂的加氢精制，亦可用于化工生产中的其他加氢工艺；混合气（$CO+H_2$）既可作为燃料，又可作为制造甲醇的原料。

4.3. 其他方面的应用

蒸汽除用于发电和化学工业工艺过程两个主要领域外，在其他领域还有许多用途。

蒸汽喷射制冷装置[49]可供应厂房的空气调节或生产过程中工艺所需要的+5℃以上的低温水。由于它使用价格低廉的水为冷媒，结构简单，操作、使用和维护比较方便，使用寿命长。尤其在具有大量废热废汽的场合，利用废汽为能源，更具有经济意义。但该装置制冷温度不能太低，喷射器效率较低，冷却水消耗量较大，这也限制了它的使用范围。蒸汽喷射器也可以用来获得真空，可用于真空蒸馏、真空蒸发和真空干燥设备上，以代替真空泵。

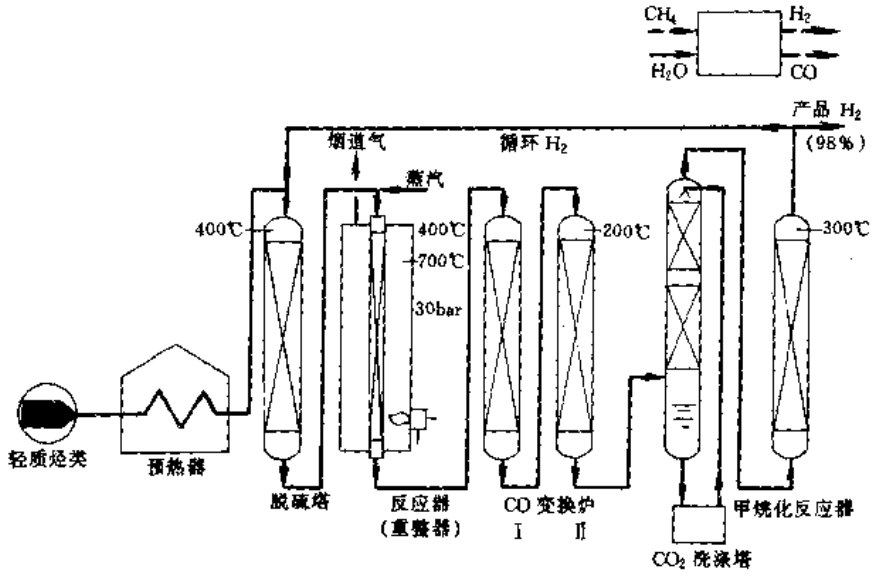


图 30　由轻质烃类制氢（蒸汽转化）的流程

蒸汽喷射装置以水为制冷剂。图 31 为该装置的示意图。蒸汽通过主喷射器，使蒸发器内造成一定的真空度，需要被冷却的水进入蒸发器后，在此真空条件下，一部分水蒸发成蒸汽，吸收大量的汽化潜热，而使另一部分未蒸发的水因失去热量而被冷却到与蒸发器内真空压力相对应的饱和温度。蒸汽喷射抽取真空亦采用上述类似的方法。

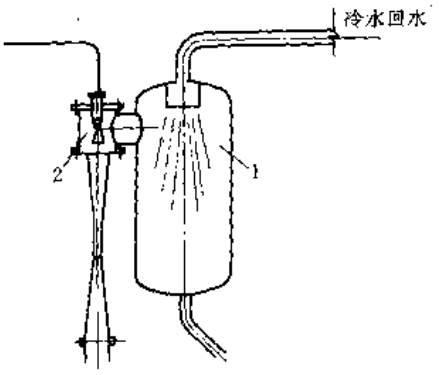


图 31　蒸汽喷射装置
1—蒸发器；2—主喷射器

新的木材快速干燥技术一般采用常压过热蒸汽作为干燥介质[50]。密闭的木材干燥室内，先将锅炉来的蒸汽喷入，以替换室内原有的空气，同时继续喷入蒸汽把木材蒸热，木材开始它的干燥过程。这时停止外部进入的蒸汽。从木材中蒸发出来的蒸汽强制通过加热器使其过热。由于干燥室有排气孔与室外大气相连通，所以这时的蒸汽为常压过热蒸汽，利用这种常压过热蒸汽作为传热传湿的干燥介质，木材在这种介质作用下烘干到需要的程度，经过适当处理即可取出。

在造纸工业中，碱法制浆占有很大比重。在蒸煮工艺过程中常用蒸汽作为热源[51]。木片或草片与蒸煮药液在蒸煮器中发生化学反应，必须在高温高压下进行。高温高压蒸汽是提高化学反应温度的热源。蒸煮所需蒸汽压力为 686～1196Pa，温度在 220～270℃。

在机械加工工业中，蒸汽锤常作为锻造各种零件的设备。锅炉尾部受热面上的积灰，亦可用蒸汽吹灰器加以清除。医疗部门用蒸汽进行杀菌和消毒。一些小型工厂常配置小型锅炉供应蒸汽，作为车间保温和职工生活中应用。

参考文献

[1] 庞麓鸣等编，《工程热力学》，199 页，人民教育出版社，北京，1980 年。

[2] 同[1]，209 页。

[3] 小林清志著，刘吉萱译，《工程热力学》，123 页，水利电力出版社，北京，1983 年。

[4] 同[3]，113 页。

[5] 沈维道等编，《工程热力学》，第二版，252 页，高等教育出版社，北京，1983 年。

[6] 同[5]，256 页。

[7] 庞麓鸣等编，《水和水蒸汽热力性质图和简表》，高等教育出版社，北京，1982 年。

[8] Th. 博恩、K.F. 科诺赫编，徐智勇、李岩青译，邱长清校，《热力学工程计算图册》，38 页，水利电力出版社，北京，1991 年。

[9] 同[8]，19 页。

[10] 同[8]，40 页。

[11] 同[8]，15 页。

[12] 同[8]，18 页。

[13] 俞佐平编，《传热学》，第二版，17 页，高等教育出版社，北京，1979 年。

[14] 杨世铭主编,《传热学》,64～65页,高等教育出版社,北京,1980年。
[15] 《化学工程手册》编辑委员会编,《化学工程手册·化工基础数据》,第1篇,1～292页,化学工业出版社,北京,1980年。
[16] 同[8],38页。
[17] 朱谷君主编,《工程传质传热学》,150页,航空工业出版社,北京,1989年。
[18] Moor, M. J., Sieverding, C. H., "Two-Phases Steam Flow in Turbines and Separators", pp. 37～38, Mcgraw-Hill Company, New York, 1967.
[19] Marshall, W. L., Frank, E. U., *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **2**(10), 297～301(1981).
[20] Jonas, O., *Combustion*, **50**, 17(1978).
[21] Martynova, O. I., Samojlov, Ju. F., *J. Inorg. Chem.*, **2**, 2928(1957).
[22] Martynova, O. I. et al, *J. Inorg. Chem.*, **5**, 6(1960).
[23] 王方编,《锅炉水处理》,300页,中国建筑工业出版社,北京,1993年。
[24] 陈学俊、陈听宽主编,《锅炉原理》,第二版,下册,174页,机械工业出版社,北京,1991年。
[25] NACE, "Corrosion Data Survey. Metal Section", 6th. ed., pp. 122～123, 166～167, Huston, 1985.
[26] 秦金藻主编,《热工技术手册·电厂化学》,353～358页,水利电力出版社,北京,1993年。
[27] 王杏卿主编,《热力设备的腐蚀和防护》,119～230页,水利电力出版社,北京,1988年。
[28] Berry, W. E., "Corrosion in nuclear Application", John Wiley & Sons, Inc., New York, 1971.
[29] 朱聘冠编著,《换热器原理及计算》,79～80页,清华大学出版社,北京,1987年。
[30] 林宗虎等编,《锅炉手册》,1页,机械工业出版社,北京,1989年。
[31] Sarao, A. S., "Thermal Engineering", pp. 522～523, Satua Prakashan, New Delhi, 1983.
[32] 巴布科克·威尔科克斯公司编著,悍肇强等译,《蒸汽的发生与应用》,352～353页,兵器工业出版社,北京,1990年。
[33] H. C. H. 阿姆斯特德编,水利电力部科学研究所电力室等译,《地热能》,54～56页,科学出版社,北京,1978年。
[34] 管永刚编著,《碱法蒸煮实用技术》,14页,天津大学出版社,天津,1992年。
[35] 冯俊凯、沈幼庭编著,《锅炉原理及计算》,第二版,397～399页,科学出版社,北京,1992年。
[36] 同[23],307页。
[37] 同[24],186页。
[38] 张宝康主编,《工业锅炉实用手册》,566页,江苏科学技术出版社,南京,1991年。
[39] 同[26],526页。
[40] 同[26],527页。
[41] 同[32],608页。
[42] 中华人民共和国水利电力部编,《火力发电厂水、汽试验方法》,7页,水利电力出版社,北京,1984年。
[43] W. 凯姆等著,金子林等译,区灿棋校,《工业化学基础·产品和过程》,20～21页,中国石化出版社,北京,1992年。
[44] K. H. 施密特、I. 罗梅著,潘德慧、董炜波译,《煤·石油·天然气化学和工艺》,80页,化学工业出版社,北京,1992年。
[45] 崔恩选主编,《化学与工艺》,第二版,232～234页,高等教育出版社,北京,1990年。
[46] 李作政主编,《乙烯生产与管理》,216页,中国石化出版社,北京,1992年。
[47] 同[46],216页。
[48] 同[43],48页。
[49] 同[44],77～78页。
[50] 汉光机械厂水暖组编,《蒸汽喷射器计算》,5～7页,国防工业出版社,北京,1974年。
[51] 南京林产工业学院主编,《木材干燥》,10～11页,中国林业出版社,北京,1981年。

zhifang he zhiyou

脂肪和脂油 Fats and Fatty Oils

马庆麟 北京红狮涂料公司

1. **概述** …… 681
2. **组成** …… 682
2.1. 甘油三脂肪酸酯 …… 682
2.2. 其他组分 …… 684
2.2.1. 磷脂 …… 684
2.2.2. 蛋白质、糖类和粘液质 …… 685
2.2.3. 游离脂肪酸 …… 685
2.2.4. 甾醇 …… 685
2.2.5. 脂肪醇和蜡 …… 685
2.2.6. 色素 …… 685
2.2.7. 抗氧剂 …… 686
2.2.8. 其他微量组分 …… 686
3. **品种和来源** …… 686
3.1. 乳脂类 …… 686
3.2. 动物脂类 …… 687
3.3. 海生动物油脂类 …… 687
3.4. 月桂酸油类 …… 687
3.5. 植物脂类 …… 687
3.6. 油酸、亚油酸油类 …… 687
3.7. 芥酸油类 …… 688
3.8. 亚麻酸油类 …… 689
3.9. 共轭酸油类 …… 689
3.10. 羟基酸油类 …… 689
3.11. 其他油类 …… 690
4. **物理性质** …… 690
5. **化学性质** …… 692
5.1. 甘油三酸酯的化学反应 …… 692
5.2. 脂肪酸链上的反应 …… 693
6. **油脂的提取** …… 693
6.1. 动物油脂的提取 …… 693
6.2. 植物油脂的提取 …… 693
7. **油脂精制** …… 694
7.1. 脱胶 …… 694
7.2. 脱酸 …… 694
7.3. 脱色 …… 695
7.4. 脱臭 …… 696
7.5. 脱蜡 …… 696
8. **油脂的改性** …… 697
8.1. 氢化 …… 697
8.2. 分提 …… 698
8.3. 相互酯化 …… 699
9. **应用** …… 699
9.1. 食用 …… 699
9.2. 工业用 …… 700
基本参考文献 …… 700

1. 概 述

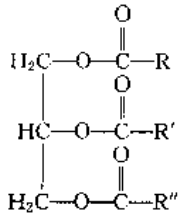
脂肪 (fat) 和脂油 (fatty oil) 是同一类有机化合物，主要由甘油 [56-81-5] 与脂肪酸反应生成的甘油三脂肪酸酯组成（见甘油、羧酸）。它们只是在熔点上不同，习惯上把在室温呈固态或半固态的称为脂肪（也简称脂），把在室温呈液态的称为脂油（也简称油）。在中国通常将二者统称为油脂。英文文献中则常用 fat 作为二者的总称。

油脂在有机化合物中属于脂质 (lipid，也称类脂) 的一种。

油脂来自天然。油脂是动植物生命的重要组成部分，参与机体的生命活动，起着十分奥妙的生理功能。油脂是人类食品的必需营养素之一，在人体中有5种功能：(1) 是人体重要高能量热源，可提供约 39kJ/g 的热值，为碳水化合物和蛋白质的两倍以上。正常情况下，它提供了人类膳食总热量的 20%～35%。(2) 为细胞和细胞膜提供机能性物质。(3) 为细胞结构和前列腺素合成提供必需

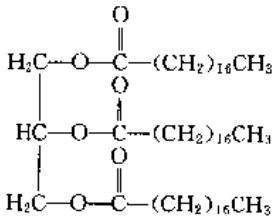
的脂肪酸来源。(4) 是油溶性维生素 A，D，E，K 的载体。(5)能调节人体内血脂含量。油脂是人类生活必需品。长期以来，人类从植物和陆上与海生动物组织中提取油脂，供食用，也用于工业用途。油脂用为燃料、润滑油、肥皂和涂料的原料有悠久的历史。

天然油脂主要组成是甘油三脂肪酸酯（简称甘油三酸酯），不考虑其旋光性质，它的结构通式如（1）所示。



(1)

R，R′和 R″分别代表不同的烃链。如果 R，R′和 R″相同，则为三同酸甘油酯。如果它们是硬脂酸，即 R＝R′＝R″＝$C_{17}H_{35}$，则得到三硬脂精（tristearin）[555-43-1]（2）。



(2)

但是天然甘油三酸酯很少含三个相同的酰基，因此多是甘油三异酸酯的混合物。组成天然油脂的脂肪酸的品种很多，据已知存在于天然油脂中的脂肪酸数目可能超过 1000 种。但最常见和重要的为数不多，主要是偶数碳的直链酸，碳链在 C_{12}以上，多为 C_{16}至 C_{22}。海生动物油碳链可达 24 以上。因此在甘油三脂肪酸酯分子中，脂肪酸所占百分率可高达 95%，而甘油只占 5%。所以油脂的物理和化学性质主要影响来自其组分中的脂肪酸。

天然油脂中甘油三脂肪酸酯占重量的 95%以上，其余为从油脂资源中伴随而来的组分，根据资源品种不同而有差异。有些组分如磷脂等则是油脂精制过程的重要副产品。

天然油脂以食用油脂数量最多，现在世界油脂总产量的 2/3 左右是供人类食用的。近年世界上一些国家的人均食用油脂消费量都有增加。一般欧美国家消费量较高，如美国为 23.4kg/a，英国为 25.5kg/a，荷兰为 30.8kg/a。在东方国家中，日本约为 9.5kg/a，中国 1993 年超过 6.5kg。随着现代科学技术的发展，油脂在工业上的用途也日益广泛。

油脂作为可再生资源，在国民经济中的作用将日益提高。

2. 组 成

2.1. 甘油三脂肪酸酯

天然油脂由多种甘油三异酸酯混合物组成。每个三异酸酯的脂肪酸是从油脂中存在的脂肪酸中选取的，而通常含 2 种以上的脂肪酸时就有酯的异构体出现。例如含有 2 种脂肪酸就能生成 $2^3=8$ 个不同结构的甘油三酸酯，如果有 n 种则所生成的酯的数量为 n^3。根据前人进行的工作，大多数植物油含有 5～10 种不同的脂肪酸，因而可能含有 125～1000 种甘油酯；动物脂含有 10～40 种脂肪酸，甚至更多，因而可能含有 1000～64000 种甘油酯；而在乳脂中则可能因为含有 142 种不同脂肪酸而生成 2863288 种甘油酯，但其中大多数的含量是很少的。这许多种脂肪酸所占的比例很不相同，比例大的对油脂性质起的作用大。同时甘油酯的结构不同也使物理性质产生差别。

虽然油脂中已经查出多种脂肪酸，但常见的占一定比例达到一定数量的品种并不多。油脂中常见的脂肪酸包括有饱和脂肪酸和不饱和脂肪酸两类，不饱和脂肪酸以烯酸为主，还有炔酸、酮酸、环氧酸等。表 1 列出油脂中常见的脂肪酸的品种。

归纳起来，天然油脂中常见的脂肪酸的结构特征如下。

(1) 大多数是直链化合物并具有偶数碳原子，尽管有奇数碳酸、支链酸和带环的酸存在。

(2) 虽然链长可以从 C_2 到＞C_{80}，但最常见的是 C_{16}，C_{18}，C_{20}和 C_{22}。

(3) 单不饱和酸通常为顺式烯键，但已知也有反式酸和炔酸等。

(4) 大多数的多不饱和酸为 2～6 个顺式烯键，按照以亚甲基隔开的形式排列（即 1，4-不饱和系统），也有共轭形式（即 1，3-不饱和系统），但不存在 1，2-不饱和系统。

(5) 已知有带取代基的酸，如羟基酸、酮酸、环氧酸，但不常见。

天然油脂脂肪酸的组成及其甘油三酸酯的结构受生成条件的影响很大，环境条件的轻微变化就使其组分发生变化。对植物油脂，植物的遗传性变异、种籽在植株花序上的位置、植株成熟程度和健壮情况、植物生长的土壤和种植的地理位置、生长的气候条件和环境因素等都产生影响。对动物油脂，随动物种属而异，陆地动物与饲料关系密切并与油脂在动物体内所处部位有关，也与动物的健康和生长环境有关；至于水生动物的情况更为复杂，随着淡水鱼和海鱼的不同、捕捞季节不同等都发生差别。所以，同一种名称油脂，其组成就有差异，也使其物理性质发生差异。同一种油脂的组成和性质在不同的文献上

表1 油脂中常见的脂肪酸品种

化学名	俗名	符号	CAS登录号	主要来源
饱和脂肪酸				
丁酸 butanoic	酪酸 butyric	4∶0	[107-92-6]	乳脂
己酸 hexanoic	羊油酸 caproic	6∶0	[142-62-1]	乳脂
辛酸 octanoic	羊脂酸 caprylic	8∶0	[124-07-2]	可可脂
癸酸 decanoic	羊蜡酸 capric	10∶0	[334-48-5]	可可脂
十二烷酸 dodecanoic	月桂酸 lauric	12∶0	[143-07-7]	椰子油、棕榈仁油
十四烷酸 tetradecanoic	肉豆蔻酸 myristic	14∶0	[544-63-8]	椰子油、棕榈仁油
十六烷酸 hexadecanoic	棕榈酸 palmitic	16∶0	[57-10-3]	棕榈油、动物脂
十八烷酸 octadecanoic	硬脂酸 stearic	18∶0	[57-11-4]	乳脂、动物脂
二十烷酸 eicosanoic	花生酸 arachidic	20∶0	[506-30-9]	花生油
二十二烷酸 docosanoic	山嵛酸 behenic	22∶0	[112-85-6]	菜籽油
二十四烷酸 tetracosanoic	木焦油酸 lignoceric	24∶0	[557-59-5]	菜籽油
不饱和脂肪酸：单烯酸				
9-十四碳烯酸	肉豆蔻油酸 myristoleic	14∶1(9)		乳脂、抹香鲸油
9-十六碳烯酸	棕榈油酸 palmitoleic	16∶1(9)	[373-49-9]	乳脂、动物脂
9-十八碳烯酸	油酸 oleic	18∶1(9)	[112-80-1]	植物油、动物脂
9-二十碳烯酸	鳕肝油酸 gadoleic	20∶1(9)	[29204-02-2]	海生动物油
11-十八碳烯酸	异油酸 cis-vaccenic	18∶1(11)	[693-72-1]	牛脂
11-二十碳烯酸		20∶1(11)	[5561-99-9]	菜籽油
11-二十二碳烯酸	鲸蜡烯酸 cetoleic	22∶1(11)	[506-36-5]	海生动物油
13-二十二碳烯酸	芥酸 erucic	22∶1(13)	[112-86-7]	菜籽油
15-二十四碳烯酸	神经酸 nervonic	24∶1(15)		海生动物油
不饱和脂肪酸：二烯及多烯酸				
9,12-十八碳二烯酸	亚油酸 linoleic	18∶2(9,12)	[50-33-3]	豆油、红花籽油
9,12,15-十八碳三烯酸	亚麻酸 linolenic	18∶3(9,12,15)	[463-40-1]	亚麻油
6,9,12,15-十八碳四烯酸		18∶4(6,9,12,15)	[20290-75-9]	海生动物油
5,8,11,14-二十碳四烯酸	花生四烯酸 arachidonic	20∶4(5,8,11,14)	[506-32-1]	动物脂
8,11,14,17-二十碳四烯酸		20∶4(8,11,14,17)	[24880-40-8]	海生动物油
5,8,11,14,17-二十碳五烯酸		20∶5(5,8,11,14,17)	[10417-94-4]	海生动物油
4,8,12,15,19-二十二碳五烯酸	鲡鱼酸			海生动物油
4,7,10,13,16,19-二十二碳六烯酸		22∶6(4,7,10,13,16,19)	[6217-54-5]	海生动物油
不饱和脂肪酸：共轭酸				
2,4-癸二烯酸		10∶2(2,4)		梓油
9,11,13-十八碳三烯酸	桐酸 eleostearic	18∶3(9,11,13)	[506-23-0]	桐油
4-酮-9,11,13-十八碳三烯酸	licanic acid	18∶3(9,11,13)(4-KA)		奥的锡卡油
其他不饱和酸				
11-十八碳烯-9-炔酸	西门木炔酸 ximenynic			海檀木籽油
9-十八碳烯-12-炔酸	还阳参油酸 crepenynic			海檀木籽油
12-羟基-9-十八碳烯酸	蓖麻酸 ricinoleic	18∶1(9)(12-OH)	[141-22-0]	蓖麻油
12,13-环氧-9-十八碳烯酸	斑鸠菊酸 vernolic		[503-07-1]	斑鸠菊油
辛基环丙烯基辛烷酸	苹婆酸 sterculic			苹婆油
17-烯-9,11-十八碳二炔酸	生红酸 isanic		[506-25-2]	衣散油(isano oil)

也不相同，只能用概括数字来表示其组成和性质。

关于油脂中脂肪酸在甘油三酸酯上的分布是否存在有一般性的规律，前人曾进行过许多工作，文献有大量报道，提出了不同的假说，但还没有找到完整的规律。这说明要完全彻底地了解甘油三酸酯的结构，还需要掌握更大量的可靠资料，进行深入的研究。这项工作还在继续。现有的主要假说如下。

(1) 均匀分布 (even distribution) 规则 这是最早提出的规则。根据这个规则，天然油脂所含的每一种单个脂肪酸，趋向于尽可能地均匀分布在所有的甘油三酸酯分子中。但它提出不久就被证明具有局限性，一些植物油不是按这种形式，动物油脂更与此规则有明显的偏差，这种规则已不再认为是正确的。

(2) 随机分布 (random distribution) 规则 这种假说提出：脂肪酸无论在每个甘油三酸酯分子中，或在所有的甘油三酸酯中，都是随机分布的，认为所有三个位置上的脂肪酸组成应当相同并且相当于总油脂中脂肪酸的组成，任一给出的脂肪酸品种所占比例都可通过公式算出。亚麻籽油、红花籽油和大豆油的甘油三酸酯大多以随机分布形式出现。但是也被证明大多数油脂不完全符合这个规则。

(3) 部分随机 (partial random distribution) 规则 这个假说是对均匀分布规则作了一些修改，提出了对甘油三酸酯中 C-2 位上脂肪酸组成常与 C-1 和 C-3 位不同的解释。

(4) 有限随机 (restricted random distribution) 规则 这种规则意图能以解释在酯中完全饱和的甘油三酸酯的存在，但也出现违背这种假说的例外情况。它不能解释几何异构体或单个酸的位置。

(5) 1,3-随机分布 (1,3-random distribution) 规则 提出所有饱和和不饱和的酰基是随机分布在甘油的三个位置上，饱和脂肪酸和不饱和脂肪酸在 C-1 位和 C-3 位上的分布比例是相同的。许多油脂的甘油三酸酯结构符合这种情况，但也有一些油脂明显偏离。

所有这些规则都只能用来解释一部分天然油脂的结构。Mattson 和 Lutton 提出天然甘油三酸酯大致有如下的规律。

(1) 天然油脂的脂肪酸分布具有高度的特异性，无论是动物脂或植物油都不完全遵循随机分布规则。

(2) 在植物油中，饱和酸主要位于 C-1 和 C-3 位置，而 C-2 位几乎全是不饱和酸。

(3) 在动物脂中，虽然已证明脂肪酸不是随机分布，但饱和酸的分布并不严格。

(4) 猪脂的饱和酸与仲羟基相联 (即在 C-2 位上) 为其特点。

可以这样认为：天然油脂中脂肪酸不是随机分布，结合在每个羟基上的脂肪酸都有明显的选择性。

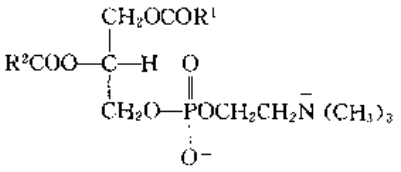
2.2. 其他组分

直接从动植物机体提取得到的天然油脂含有从其母体一起得到的其他组分。这类组分主要是有机物，含量不多，也称为油脂的伴随物质。天然油脂品种不同，所含其他组分种类和数量因而不同，加工方法不同也会使这些组分发生变化。其他组分除去由于加工过程而存在于天然油脂中的机械杂质和水分外，主要包括两类：胶溶性物质和脂溶性物质。胶溶性物质为分散在油脂中的有机物，大多为类脂化合物，以磷脂为主，还有蛋白质和糖类等。脂溶性物质为溶解于油脂中的有机物，主要有游离脂肪酸、甾醇、色素、酚类和烃类等。其他组分含量虽然很少，但对天然油脂的性质及其加工工艺产生重要影响。

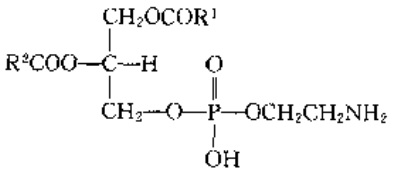
2.2.1. 磷 脂

磷脂 (phospholipids) 是磷酸甘油酯的简称，植物油脂和动物乳脂中含量较多，可达 0.1%～1.0%。一般含蛋白质丰富的油料磷脂含量高，如大豆油含磷脂一般可达 1.8%，乳脂可达 1.4%。动物脂中含量较少，一般为 0.01%～0.07%。

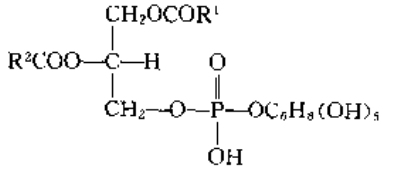
磷脂依据其脂肪酸的种类和与磷酸结合的烷基的种类而有许多品种。在天然油脂中常见的有卵磷脂 (lecithin) [8002-43-5] (3)、脑磷脂 (cephalin) [4537-76-2] (4) 和肌醇磷脂 (lipositol) (5)。结构式中 R^1 和 R^2 代表 C_{11}～C_{17}烷(烯)基。



(3)



(4)



(5)

磷脂有吸湿和吸水膨胀性，吸水膨胀后形成乳浊的胶体溶液。油脂中含有的磷脂易被空气中的氧气氧化，使油色变黑；另外，贮存中磷脂吸水而生成油脚沉淀。因此，

为了防止油脂贮存变质，通常须将磷脂除去。磷脂在工业上用为乳化剂，也是有用的医药原料。油脂是获取磷脂的主要来源。

2.2.2. 蛋白质、糖类和粘液质

存在于油料生物体中的蛋白质、糖类和粘液质在取油过程中可被同时提取进入油脂中，成为胶溶性的伴随物质。

存在于油脂中的蛋白质通常是与磷脂、氨基酸、糖类或甾醇（sterols）等结合而成的磷蛋白、脂蛋白、糖蛋白以及蛋白质的降解物胨类（proteose）和胨类（peptone）等。糖类包括多缩戊糖、戊糖胶等。粘液质则多为单糖（半乳糖、木糖、葡萄糖等）和半乳糖酸的复杂化合物，在亚麻籽、蓖麻籽中含量较高。

在从油料得到的粗油脂（俗称毛油）中蛋白质、糖类和粘液质含量约1%，但因其亲水能引起油脂水解酸败，同时它们能降解成黑色色素，影响油脂的品质和安全贮存。因此需要除去。

2.2.3. 游离脂肪酸

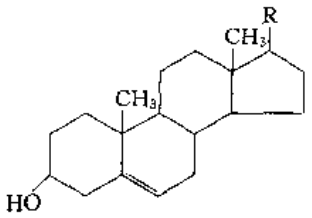
游离状态的脂肪酸在油脂中伴生，一是来源于油料内部；二是在取油过程中甘油三酸酯受热或解酯酶的作用分解而使脂肪酸游离出来。在粗制油脂中游离脂肪酸含量为0.5%～5%。

油脂中的游离脂肪酸本身又是油脂、磷脂等的水解催化剂，能使水分、胶溶性和脂溶性物质在油脂中的溶解度增加，含量过多时产生刺激性气味并加速酯的水解酸败。总之，游离脂肪酸的存在，影响油脂的物理化学性质，降低品质，因而通常须要精制除去。

2.2.4. 甾 醇

甾醇(sterols，另见甾族化合物)是一类结晶型的中性醇，不易皂化，对热和化学药物都很稳定。在动物和植物体中存在有不同类型的甾醇，提取油脂时伴随甘油三酸酯被提取出来，它是油脂的不皂化物的主要成分。动物油脂中的特征甾醇为胆甾醇(cholesterol)(6)，植物油脂中所含甾醇多为混合物，统称植物甾醇(phytosterols)，其中最普遍存在的是β-谷甾醇(β-sitosterol)(7)和豆甾醇(stigmasterol)(8)，此外还有菜油甾醇(campesterol)(9)、燕麦甾醇(avenasterol)(10)、麦角甾醇(ergosterol)(11)等。甾醇的品种是区分动物脂和植物油脂的主要根据。

陆地动物脂中含甾醇量在0.03%～0.14%，乳脂中含量可高达0.5%，海生动物油脂含甾醇量也较高。植物油中除椰子油、棕榈油含量较低（<0.1%）外，一般在0.15%～0.5%，小麦胚油及玉米胚油含量较高（1%以上）。



(6) R=—CH(CH$_3$)(CH$_2$)$_3$CH(CH$_3$)$_2$

(7) R=—CH(CH$_3$)CH$_2$CH$_2$CH(C$_2$H$_5$)CH(CH$_3$)$_2$

(8) R=—CH(CH$_3$)CH=CHCH(C$_2$H$_5$)CH(CH$_3$)$_2$

(9) R=—CH(CH$_3$)CH$_2$CH$_2$CH(CH$_3$)CH(CH$_3$)$_2$

(10) R=—CH(CH$_3$)CH$_2$CH$_2$C(=CHCH$_3$)CH(CH$_3$)$_2$

(11) R=—CH(CH$_3$)CH=CHCH(CH$_3$)CH(CH$_3$)$_2$

甾醇对油脂性质没有很大影响。甾醇是合成维生素D的原料，油脂可做为提取甾醇的原料。

2.2.5. 脂肪醇和蜡

高级脂肪醇和它与高级脂肪酸形成的蜡也是油脂的伴随物质，海生动物油脂中含量较多，但在陆地动物脂和一般植物油中含量并不多。有些特殊的植物油料中含蜡较多，如米糠中含蜡0.6%～1.8%，向日葵籽含蜡2%～9%，因此在米糠油、葵花籽油以及棉籽油、芝麻油、亚麻油中均含有一定数量的蜡。米糠油含蜡量最多可达1.5%～2.5%。这些蜡质多由C$_{24}$～C$_{28}$的醇与C$_{22}$～C$_{28}$的酸组成。动物脂中多为羊毛蜡和蜂蜡。这些蜡质存在于油脂中使油混浊，影响油脂外观和品质。中国产的桕脂含有一种特殊的桕蜡。

2.2.6. 色 素

色素在油脂中含量虽少，但影响油脂外观和稳定性。

油脂中的色素主要有叶绿素(chlorophyll)和类胡萝卜素（carotenoid）两类。

叶绿素是吡咯类色素。橄榄油、取自青皮大豆的大豆油以及某些非食用牛羊油等，由于含有叶绿素或类似的化合物，而呈现绿色。

类胡萝卜素在大多数油脂中存在，使油脂带有黄红色泽。类胡萝卜素属于四萜烯类，品种有300个以上，按其结构特征分为胡萝卜素（carotenes）和叶黄素（xanthophylls）两大类。胡萝卜素类属共轭多烯烃；叶黄素则为共轭多烯烃的含氧衍生物，以醇、醛、酮或酸的形态存在。类胡萝卜素中最重要的是β-胡萝卜素，它可以转化成为维生素A，因此常被称为维生素A原。这些色素耐热，只有在强氧化剂作用下才能被破坏而褪色。类胡萝卜素在棕榈油中含量最高（0.05%～0.2%），使油呈红棕色。

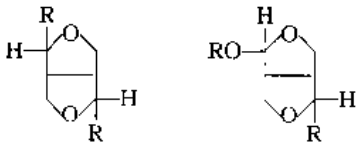
棉籽油中所含色素大部分为棉酚型色素，与其他油不同。

2.2.7. 抗氧剂

天然油脂中伴随有抗氧化物质，因而具有比纯粹甘油三酸酯更强的抵抗氧化变质的能力。其中，植物油的含量高于动物脂，因此抗氧化酸败的能力也高于动物脂。

天然油脂中所含抗氧剂最常见的是生育酚（tocopherol）。它有多种异构体和同系物，在油中存在的是其混合物，又称维生素E。生育酚对酸、碱都很稳定，无氧时很耐热，但很容易氧化，生成棕红色的生育醌。生育酚在食用油中是有益的营养物质。植物油中含生育酚较多的是棉籽油、玉米胚油、豆油、葵花籽油和米糠油等，含量约在0.1%～0.28%之间。动物脂含量一般为0.001%～0.002%。工业上将植物油进行分子蒸馏或从脱臭馏出物中提取生育酚。详见维生素。

在某些植物油中含有的特殊组分也能起抗氧剂的作用。如棉籽油中含有的棉酚（gossypol，又称棉籽醇）有抗氧化作用。棉酚有毒性，而且是有色物质，使油色深。一般粗棉油中含棉酚量依提取工艺之不同在0.005%～1.43%之间。中国芝麻油中含有特殊的天然抗氧剂芝麻素（sesamin）（**12**）（约0.4%～1.1%），芝麻酚林（sesamolin）（**13**）（约0.3%～0.6%）和痕量的芝麻酚（sesamol）（**14**），为其他油脂所无。这些物质有明显的颜色反应，利用这种显色反应可以识别芝麻油的存在。

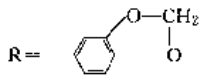


（12）

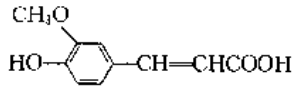
（13）



（14）



此外，米糠油中含有抗氧化物质——阿魏酸（ferulic acid）（**15**）。



（15）

2.2.8. 其他微量组分

（1）烃类　大多数油脂中均有少量（0.1%～1.0%）的饱和烃和不饱和烃存在，多为带支链或直链的高碳烃。其中最重要和常见的为角鲨烯（三十碳六烯，squalene，$C_{30}H_{50}$），在海生动物油中的含量较多，在植物油中有少量存在。

（2）醛和酮　一般是油脂氧化的产物，会给油脂带来特殊的气味。如甲基壬酮和其他酮类被认为是构成椰子油和棕榈仁油气味和口味的主要成分。

（3）特殊有机物　一些品种的油脂含专有的特殊有机物。如蓖麻油中含有蓖麻碱（蓖麻籽白蛋白）；菜籽油中含有硫代葡萄糖苷，使油具有辛辣味和臭味；茶油中含有皂苷等。含量虽少，或者表明油脂的特征，或者影响油脂的品质。

（4）维生素　油脂是油溶性维生素A，D和E的重要来源。油脂中的β-胡萝卜素可转化为维生素A，被称为维生素A原。维生素D是由甾醇衍生得到的。奶油含有维生素A和D，海生动物油中维生素A和D含量都较多。油中的生育酚即维生素E。油脂用作食用时，含维生素多的营养价值高（见维生素）。

（5）金属和非金属元素　油脂中可能含有铜、锰、铁、锌、钠等金属离子，某些鱼油中含有少量的砷和溴，它们大多数集中在油脂的磷脂部分。这些元素对食用和工业用油均有影响。

此外油脂中还可能存在有多环芳烃（如苯并芘）、黄曲霉毒素和残留农药等有毒物质。近年食品卫生方面的要求越来越严格，在油脂卫生标准上均有规定，不得超过。

3. 品种和来源

虽然动植物中都含有油脂，但能提供大量的可供商业提取的动植物却为数不多。已知植物大约25万种，对其种子和果实中脂肪酸组分做过研究的约为4500种，而可供提取油脂的不过100种。现时商品植物油不过20几种，它们供给世界油脂消费量的2/3。其中来自一年生植物种子的油脂是最大来源，约占植物油的3/4，主要品种有10多种。另外的植物油来自产油树木果实的果肉和种子。商业上使用的陆上动物脂肪几乎全部来自猪、牛和羊三种家畜，它们约提供世界油脂消费量的30%左右（包括乳脂）。海生动物油脂品种也不多，所占份额也很小，只在世界少数国家有生产。

油脂品种还没有统一的分类方法。除了按食用和非食用、动物油脂与植物油脂的区别习惯区分以外，传统上按碘值分为干性油、半干性油和不干性油三种。现时较通行的是把油脂既按其来源，又结合所含主要的脂肪酸种类分成10类（一些包括不进去的小油脂资源另列入其他类）。

3.1. 乳脂类

来源于动物乳汁的油脂通称乳脂。乳脂的脂肪酸组成特别复杂。陆上动物的乳脂中含有较多的低碳（C_4～C_{10}）饱和酸和少量的C_{10}～C_{16}不饱和单烯酸，是其特点。水生动物如海豹和鲸的乳脂的脂肪酸成分与其体内脂肪

所含脂肪酸相差不大。牛乳脂（奶油或黄油，butter）是最重要的品种。乳脂价格较贵，营养价值高，全供人类食用。主要特性及脂肪酸组成列于表 2。

表 2　乳脂和动物脂主要品种的特性和脂肪酸组成

项　目	乳脂	动　物　脂		
	牛乳脂	猪　脂	牛　脂	羊　脂
折射率（60℃）	1.4465			
熔点，℃	25～38	33～46	40～48	
碘值（韦氏）	33～43	53～57	40～48	同牛脂
皂化值	210～250	190～200	196～199	
脂肪酸组成，%				
乳酸	2.8～4.0			
6∶0　己酸	1.4～3.0			
8∶0　辛酸	0.5～1.7			
10∶0　癸酸	1.7～3.2			
12∶0　月桂酸	2.2～4.5	0.1	0～1	
14∶0　肉豆蔻酸	5.4～14.6	1	2～6	1～4
16∶0　棕榈酸	26～41	26～32	20～33	20～28
18∶0　硬脂酸	6.1～11.2	12～16	14～29	25～32
18∶1　油酸	18.7～33.4	41～51	35～50	36～47
18∶2　亚油酸	0.9～3.7	3～14	2～5	3～5
18∶3　亚麻酸		0～1	0～1.5	
20∶0　花生酸			0.4～1.5	
20∶4　花生四烯酸		0～1	0～0.5	
C_{20}，C_{22}不饱和酸	0.8～3.0			

3.2.　动物脂类

动物脂类是指陆上动物（主要是家畜）的体脂，主要品种是牛脂（beef tallow）、羊脂（lamb tallow）和猪脂（lard）。其特点是 C_{16}～C_{18}饱和脂肪酸含量高，多数组成甘油三同酸酯；所含不饱和酸几乎都是十八碳单烯酸（油酸）和二烯酸（亚油酸）。因此这些油脂具有较高的熔点，在室温呈固体或半固体。从新鲜动物得到的颜色浅，含非油脂成分低，是重要的食用和食品工业用脂。质量不符合食用的用作制皂和硬脂酸等工业的原料。在中国，猪脂是最重要的食用脂。从肉类加工厂得到的外观较软、熔点较低的软脂（grease）是一种副产的非食用脂，用为工业原料。主要品种的规格和脂肪酸组成也列于表 2。

3.3.　海生动物油脂类

海生动物油脂取自海生哺乳动物和鱼类的脂肪组织和某些鱼类的肝脏（鱼肝油），主要品种有鲸油（whale oil）、鲱油（herring oil）、步鱼油（menhaden oil）、鳀油（anchovy oil）和沙丁鱼油（sardine oil），鱼肝油的主要品种为鳕鱼肝油（cod liver oil）。这些油一般为液体，其特点是组成中含有相当数量的 C_{22}～C_{24}的 4～6 个双键的不饱和酸，还含有约占总酸量 25%的 C_{18}以下的饱和酸，以及 C_{18}以下的不饱和酸。鱼肝油中含有丰富的维生素 A 与 D。这类油脂中大量的高度不饱和脂肪酸极易氧化产生恶臭，具有令人不快的“腥味”。海生动物油类除了供食用外还供工业用。鱼肝油是提取维生素 A 与 D 的原料，高质量的用于医药，低等级的用于制革等工业。多数的鱼油碘值高，属于干性油，可用为涂料、油墨和干性油制品的原料，氢化后可用于食品、制皂等工业。海生动物油脂主要品种的特性和脂肪酸组成列于表 3。

3.4.　月桂酸油类

月桂酸油类是植物油中含有低分子量的月桂酸（十二烷酸）为主的一类油脂。它的特点是除了含有大量的月桂酸组分（通常 40%～50%）以外，还含有一定比例的其他饱和脂肪酸，而不饱和酸含量少，是所有商品油脂中不饱和脂肪酸含量最少的一类油脂。它所含低碳（C_6～C_{10}）脂肪酸比植物脂类多。它们分子量较低，不饱和程度低，熔点也较低，在常温下多呈半固体或固体状，可作为食用油脂，也是重要的工业原料。主要品种是从热带生长的椰子、油棕和巴巴苏（babassu，生长在中、南美洲）等棕榈类植物的种子中提取的，他们的特性和脂肪酸组成列于表 4。

3.5.　植物脂类

植物脂类是在常温下呈固体状的植物油脂，大多是从热带树木的果实中提取的。典型品种是可可脂（cocoa butter），它的特点是所含的大于 50%的饱和脂肪酸（C_{14}～C_{18}）与不饱和脂肪酸组成了均匀分布的特殊结构的甘油三酸酯，而不形成单纯饱和酸的甘油酯。它们的熔点稍高于室温，熔点范围窄，在室温呈固体。主要品种的可可脂来源于可可豆，主要用于制造巧克力食品。中国特产柏脂（Chinese vegetable tallow，又名乌桕油）取自乌桕籽的外层（含脂 27%～35%），主要含棕榈酸、油酸以及其专有的独特结构的 2，4-癸二烯酸，还含有柏蜡，是一种特殊的植物脂，用于工业。此外还有印尼和马来西亚的婆罗洲脂（Borneo tallow）和非洲的牛油果脂（shea butter）等品种。可可脂和柏脂的主要特性和脂肪酸组成也列于表 4。

3.6.　油酸、亚油酸油类

这类油在品种上和数量上都是最多的。它们主要由不饱和脂肪酸组成，饱和酸的比例通常低于 20%。这类油脂分子结构上几乎不存在全饱和的甘油三酸酯，因而通常呈液态。以油酸为主的油脂有橄榄油、花生油、茶籽油等。以亚油酸为主的有棉籽油、葵花籽油、红花籽油、玉米油等。介乎其间的有芝麻油、米糠油等。棕榈油（palm oil）取自油棕树果实的果肉，含有相当数量的 C_{16}饱和酸（棕榈酸）为其特点。中国的芝麻油是重要的食用

表3 海生动物油脂主要品种的特性和脂肪酸组成

项目	鲸油	鲱油	太平洋沙丁鱼油	步鱼油	鼠油	鳕鱼肝油
折射率（75℃）	1.470～1.477	1.473～1.478	1.4785～1.4802（25℃）	1.459～1.462（60℃）		1.477～1.481
碘值（韦氏）	110～135	115～160	160～190	150～195	184	160～170
皂化值	185～202	180～192	191	190		182～191
脂肪酸组成，%						
10∶0 癸酸	3					
12∶0 月桂酸	16				0.16	
14∶0 肉豆蔻酸	13	7	8	7～8	12.4	2.4
16∶0 棕榈酸	9	14	16	17～29	20.5	11.9
16∶1 棕榈油酸	14	10	8～10	7～10	11.1	7.8
18∶0 硬脂酸	2	1	2～4	3～4	4.08	2.8
18∶1 油酸	17	14	10～15	13～16	14.35	26.3
18∶2 亚油酸		3	1	1	3.56	1.5
18∶3 亚麻酸		0.5		1		0.6
20∶0 花生酸					0.27	
20∶1 鳕肝油酸	7		3～6	1～2	2.10	10.9
20∶2					2.48	
20∶4 花生四烯酸		25	1～2	1～2	0.50	1.5
20∶5			12～17	10～13	10.70	6.2
22∶1 鲸蜡烯酸			3～6	2	1.73	6.9
22∶4					2.19	
22∶5 鲸鱼酸			2～4	2～3	1.39	1.4
22∶6			10～14	9～14	4.37	12.4

表4 月桂酸油和植物脂主要品种的特性和脂肪酸组成

项目	月桂酸油类			植物脂类	
	椰子油	棕榈油	巴巴苏油	可可脂	柏脂
折射率（40℃）	1.448～1.450	1.449～1.452	1.443（60℃）	1.456～1.458	1.455～1.457
熔点，℃	23～26	24～26	22～26	32～35	48～55
碘值（韦氏）	7.5～10.5	14～23	15.5	33～40	16～29
皂化值	250～264	245～255	247	190～198	200～218
脂肪酸组成，%					
C_6、C_8、C_{10}脂肪酸	15	9	11.6		
12∶0 月桂酸	48	50	44.1		
14∶0 肉豆蔻酸	17	15	15.4		
16∶0 棕榈酸	9	7	8.5	24	58～72
18∶0 硬脂酸	2	2	2.7	35	
18∶1 油酸	7	15	16.1	38	20～35
18∶2 亚油酸	1	1	1.4	2.1	
20∶0 花生酸			0.2		
其他脂肪酸					2，4-癸二烯酸

品种，品质具有特色。除了茶籽油、橄榄油和棕榈油外，这类油都是从栽培的一年生植物的种子得到的。茶籽油是中国的一种特产油脂，其成分与橄榄油近似。这类油的特性和脂肪酸组成列于表5。

3.7. 芥酸油类

这类油取自油菜籽，它的特点是含有高比例（44%～55%）的二十二碳单烯酸（芥酸，erucic acid），主要品

表5　油酸、亚油酸油类主要品种的特性和脂肪酸组成

项　目	橄榄油	棕榈油	棉籽油	花生油	葵花籽油	芝麻油	玉米胚芽油	红花籽油	茶籽油	米糠油
折射率（25℃）	1.470	1.4565～1.4585	1.468～1.472	1.467～1.470	1.472～1.474	1.470～1.474	1.470～1.474	1.472～1.475	1.467～1.469	1.470～1.473
碘值（韦氏）	80～88	48～56	99～113	84～100	125～136	103～116	103～133	140～150	83～89	99～108
皂化值	188～196	196～202	189～198	188～195	188～194	188～195	187～193	186～197	193～196	181～189
脂肪酸组成，%										
14∶0　肉豆蔻酸	0.1～1.2	0.5～6	0.5～1.5	0～1			0～1.7			0.4～1.0
16∶0　棕榈酸	7～16	32～45	20～23	6～9	4～8	7～9	8～12	3～6	7～11	12～18
16∶1　棕榈油酸				0～1.7						
18∶0　硬脂酸	～2.0	2～7	1～3	3～6	2～5	4～5	2～5	1～4		1～3
18∶1　油酸	65～85	38～52	23～35	53～71	20～40	37～49	19～49	13～21	74～87	40～50
18∶2　亚油酸	4～15	5～11	42～54	13～27	45～68	35～47	34～62	73～79	7～14	29～42
18∶3　亚麻酸										0～1
20∶0　花生酸			0.2～1.5	2～4		0.4～1				1
22∶0　山萮酸				1～3						
24∶0　木焦油酸				1						

种是菜籽油（rapeseed oil），中国是其主要产地。此外还有芥籽油、海甘蓝油（*Crambe* oil）等。近年有些国家担心食用高芥酸菜籽油会对人身健康有影响，于是减少其作为食用油的使用量。加拿大首先培育出能提取低芥酸含量（≤2%）的加诺拉油（canola oil）的变种油菜。中国上海农业科学研究院也培育成功低芥酸油菜籽。由于芥酸是制造润滑油及某些脂肪酸衍生物的原料，目前这类油正处于食用和工业用同时发展的阶段。其主要品种的特性和脂肪酸组成列于表6。

表6　芥酸油类主要品种的特性和脂肪酸组成

项　目	菜籽油	加诺拉油
折射率（25℃）	1.47～1.474	
熔点，℃	−9	−5
碘值（韦氏）	97～108	110～120
皂化值	170～180	180～190
脂肪酸组成，%		
12∶0　肉豆蔻酸		0.5
16∶0　棕榈酸	2	4
18∶0　硬脂酸	1	1
18∶1　油酸	15	60
18∶2　亚油酸	15	20
18∶3　亚麻酸	7	9
20∶0　花生酸	1	0.5
20∶1　花生油酸	7	2
22∶0　山萮酸	1	1
22∶1　芥酸	50	2
24∶0　木焦油酸	1	—

3.8.　亚麻酸油类

这类油脂的特点是：除了含有油酸和亚油酸组分外，还含有一定比例的亚麻酸，主要来自一年生植物。含亚麻酸量低的有大豆油、小麦胚芽油、核桃油等。含量高的有亚麻油、苏籽油、大麻籽油（线麻油）等。大豆油是世界上产量最大的油脂，既可食用又用于工业，中国是大豆的故乡，豆油是中国油脂的主要品种。亚麻油是性质优良的干性油，是传统的涂料用油。苏籽油在中国、印度都有生产，也是干性油。这类油容易氧化酸败（另见干性油）。主要品种的特性和脂肪酸组成列于表7。

3.9.　共轭酸油类

这类油的脂肪酸具有共轭双键，在商业上有重要价值的品种是桐油、梓油和奥的锡卡油（oiticica oil，又称橛油）。桐油是中国的特产，中国是世界上唯一的桐油高产国家。桐油含有约70%的共轭型十八碳三烯酸（桐酸），是一种性能优良的干性油，是中国涂料的传统的重要原料。梓油也是中国特产，产自乌桕籽的核仁，它含有共轭型的2,4-癸二烯酸3%～6%，也是用于制造涂料的干性油。奥的锡卡油含有酮基十八碳共轭三烯酸（licanic acid），产自巴西，性能和用途与桐油相似，但干性较弱（另见干性油）。这几种油的特性和脂肪酸组成列于表8。

3.10.　羟基酸油类

这类油中唯一有使用价值的是蓖麻油，它得自蓖麻种子，含有独特结构的蓖麻酸，是一种用于涂料、润滑剂、塑料和有机合成的工业原料。中国是蓖麻油主要产地（见蓖麻油）。其特性和脂肪酸组成也列于表8。

表7 亚麻酸油类主要品种的特性和脂肪酸组成

项 目	亚麻油	大豆油	苏籽油	小麦胚芽油	大麻籽油	核桃油
折射率（25℃）	1.477～1.482	1.470～1.476	1.473～1.479	1.469～1.478	1.470～1.473（45℃）	1.473～1.475（50℃）
熔点，℃	−20	−20～−23				
碘值（韦氏）	165～205	120～141	192～208	115～129	140～175	135～162
皂化值	188～196	185～195	188～197	179～190	190～193	190～197
脂肪酸组成，%						
16∶0 棕榈酸	5	8	7	11～16	6	11
18∶0 硬脂酸	4	4	2	1～6	2	5
18∶1 油酸	22	28	13	8～30	12	28
18∶2 亚油酸	17	53	14	44～65	55	51
18∶3 亚麻酸	52	6	64	4～10	25	5
20∶0 花生酸				0～1		

表8 共轭酸油类和羟基酸油类主要品种的特性和脂肪酸组成

项 目	共轭酸油类			羟基酸油类
	桐油	奥的锡卡油		蓖麻油
折射率(25℃)	1.516～1.520	1.512～1.516	1.473～1.477	
熔点，℃			−10～−15	
碘值(韦氏)	160～175	～153	81～91	
皂化值		188～193	176～187	
脂肪酸组成，%				
16∶0 棕榈酸	3.1		2	
18∶0 硬脂酸	2.1	10～12	1	
18∶1 油酸	11.2		7	
18∶2 亚油酸	14.6	5～16	3	
18∶3 亚麻酸				
18∶3（共轭）桐酸	69.0			
其他脂肪酸		licanic 酸 73～83	蓖麻酸 87	

3.11. 其他油类

印度产的斑鸠菊油含有70%以上的环氧十八烯酸。

产于非洲刚果的衣散油（isano oil）含有90%的9，11-十八碳二炔-17-烯酸（生红酸，isanic acid）和羟基生红酸。

产于亚洲和非洲的苹婆油(sterculia oil)含有称为苹婆酸的辛基环丙烯基辛烷酸。

4. 物理性质

（1）油性和粘度 油脂触手有油腻感，它有形成润滑薄膜的能力，即所谓“油性”特性，这是长链碳氢化合物的一个性质。

油脂通常具有较高的粘度，大多数油脂在40℃时的运动粘度(kinematic viscosity)在20～50mm²/s之间，约为水的30～40倍。这主要由于其甘油酯中长碳链分子间的吸引力而形成的。通常，油脂的粘度取决于碳链的平均长度，也随其不饱和度的增加而降低。饱和程度相同时含低分子量脂肪酸的油脂粘度稍低。一般油脂的粘度基本在同一数量级，只有蓖麻油例外，它的运动粘度(37.8℃)达到293.4mm²/s。

油脂的粘度随温度而变化，但较矿物油变化小，和其他液体一样，油脂粘度的对数与热力学温度的对数之间接近于直线关系。

Haighton等人提出各种中性脱臭油脂在不同温度下的粘度计算公式。

$$\lg \eta = a + 10^3 bt^{-3}$$

式中 η——动力粘度，mPa·s；

t——摄氏温度，℃；

a，b——不同油脂的不同常数。

例如：碘值为134的豆油$a=0.073$，$b=46.6$，20℃时的动力粘度为60mPa·s，40℃及60℃则分别为28和15mPa·s。

油脂具有牛顿流体的流动特性，但在大剪切速率下能表现出触变性。

（2）表面张力和界面张力 油脂的表面张力随其组成中脂肪酸碳链增长而增大，一般在20～40mN/m范围内。它也因温度升高而有所降低。如棉籽油在20℃时表面张力为35.4mN/m，而在130℃时则降为27.5mN/m。

油脂对水的界面张力一般也在30mN/m左右，如豆油为30.92mN/m、花生油为29.92mN/m。它也随温度的升高而降低。

在商品油脂中由于游离脂肪酸、磷脂或微量皂类的存在，能大大降低界面张力。利用这点可改进它的乳化性能。

油脂中甘油三酸酯的表面活性比所含其他非甘油酯组分低。利用这一特性，可对天然油脂用吸附方法脱色精

制和提取浓缩其他组分，如磷脂、甾醇和生育酚等。

（3）密度　液态油脂的密度（15℃）通常在0.914～0.964g/cm³的范围内，随其分子量变小或不饱和程度增高而增大，一般液态油脂密度（15℃）的近似值可用下式计算求得。

油脂密度＝0.8475＋（0.00030×皂化值）＋（0.00014×碘值）

油脂在加工过程中一般加热到260℃，超过此温度范围，密度则随温度而直线变化，温度每升高1℃，密度约降低0.00064g/cm³。

固体脂的密度稍高，约在1.00～1.06范围内。

（4）熔点　熔点是油脂的一项重要性质。它可用于对油脂品种进行鉴别，并对油脂的应用工艺起重要作用。

油脂的熔点一般随其组成脂肪酸碳链的增长而增高，并随其不饱和度的增加而降低。单一脂肪酸的甘油酯以及某些天然油脂是同质多晶型物质，因而存在多个熔点数值。例如甘油三硬脂酸酯即具有52℃，64℃和72℃三个熔点。一般来说，最稳定的晶型熔点最高。由于天然油脂由多种甘油三酸酯混合组成，它的熔点不是一个定值，而是在一个范围内变化。用不同的测定熔点方法得到的数值不同。国际上常用Wiley熔点测定法。

（5）烟点、闪点和着火点　油脂的烟点、着火点和闪点是对油脂接触空气加热时的稳定程度的一种测量，也表明油脂受热起火或爆炸的可能程度。因为脂肪酸比油脂容易挥发，所以油脂的烟点、着火点和闪点主要取决于游离脂肪酸的含量。例如玉米油、棉籽油和花生油等的烟点在含游离脂肪酸1%时约为150℃左右，而游离脂肪酸含量降至0.1%时其烟点则提高到200℃左右。这些油脂在游离脂肪酸含量＜5%时，它们的闪点约在260～320℃之间，着火点约在320～360℃之间，相差不多。一般均不将油脂列在易燃的危险品范围内。

（6）热性质

a. 燃烧热　甘油三脂肪酸酯的燃烧热值基本上与组成的脂肪酸的热值相似。饱和脂肪酸的燃烧热随其链长的增加而增大，如月桂酸为37.2kJ/g，而硬脂酸则增大为40.2kJ/g。不饱和脂肪酸的数值略低于相同链长的饱和酸，如油酸为39.5kJ/g，亚油酸为39.1kJ/g。各类油脂在15℃一定体积条件下的燃烧热近似值可由下式求出。

燃烧热，kJ/g＝47.6－（0.0042×碘值）－（0.038×皂化值）

通常对食用油取39.4kJ/g为代表值。

b. 比热容和熔化热　油脂相对于水的比热容和熔化热都随所组成的脂肪酸的链长增加而增加，随不饱和度的增加而降低。当油脂温度刚好高于它们的熔点时，比热容约为2.09kJ/（kg·K）或稍高一些。

饱和脂肪酸的甘油三酸酯如甘油三硬脂酸酯的熔化热为228.0kJ/kg。脂肪酸碳链较短的甘油三月桂酸酯则降低为193.3kJ/kg。棉籽油的熔化热则低至86.2kJ/kg。

根据现有的油脂和脂肪酸的热数据和已知的某些共同特性，可以得出以下三条规律。

（a）固态的饱和脂肪酸和它们的甘油同三酸酯在链长发生变化时比热容的变化很小，但不饱和程度增加则比热容将随之增大。对同一种甘油酯，不稳定的晶型的比热容大于较稳定的晶型。在任何情况下，都是固态的油脂比相同温度下的液态的比热容小。

（b）液态的脂肪酸和它们的甘油三酸酯在链长发生变化时，比热容随链长增加而增大，随不饱和程度增加则相应降低。但无论固态和液态，当温度升高时比热容也随之逐渐增大。

（c）油脂和脂肪酸的碳链越长，不饱和程度越低，它们的熔化热越高。通常混合的甘油三酸酯比单纯的甘油三酸酯的熔化热低。

c. 蒸汽压和沸点　油脂的蒸汽压在常温下非常低，因而它的沸点在常压下相当高，同时会引起高温分解、氧化、聚合等反应。例如豆油和橄榄油一般要在308℃才有6.66Pa的蒸汽压。油脂组分只有通过分子蒸馏（0.1333Pa下）才能相互分离。

d. 导热性　油脂是热的不良导体，热导率很低，不同油脂品种的差别极微，在不同温度下变化也很小。例如温度从20℃升高到100℃，其热导率仅从大约167mW/（m·K）降低到163mW/（m·K）。

（7）晶型和晶体结构　油脂具有多晶型，这项性质对油脂加工产品非常重要。通过用X射线衍射对油脂晶型的研究，其晶型结构的简单示意如图1。

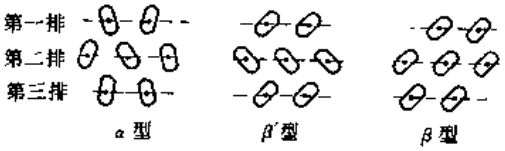


图1　油脂晶型结构示意图

α型最不稳定，熔点也最低，它很容易向较稳定的β′型转变。在甘油三同酸酯中，按α—β′—β顺序转变，最后获得稳定的具有最高熔点的β型。而一些甘油三混合饱和酸酯则很难获得β型，它们的β′型则具有最高的熔点。在甘油不饱和脂肪酸酯中，则只有对称型的酯才有β型结构，不对称的则具有稳定的β′型结构。由于甘油三酸酯多种多样，也使天然油脂的晶型结构各不相同。

（8）溶解性和可混溶性　油脂在超过其熔点时，可以与醇类以外的各种有机溶剂以任何比例混溶。但蓖麻油是一个特殊情况，因其脂肪酸结构含有羟基，所以它可以在室温下与醇类和芳香族溶剂任意混溶，但不能与直

链烃完全混溶。油脂与有机溶剂的溶解性随温度而变化。在低于油脂熔点时，溶解性变得很差。在接近临界温度和临界压力时，溶解性出现异常现象。例如液态丙烷与油脂变得不能混溶，因而可用丙烷作为油脂的萃取剂。

通常油脂与水的互溶性很差，而且是随脂肪酸碳链的增长和温度的降低而减少。例如水在棉籽油中的溶解度，-1℃时为油的0.071%，32℃时为0.141%，在这两个温度之间其溶解度呈线性关系。在高温和高压下，油脂中可溶解大量的水，因而可进行油脂的水解。油在水中的溶解度则很低。

气体在油脂中的溶解度一般与温度呈线性关系，多数气体随温度升高而增加。如空气在油中的溶解度，30℃时为8%（体积），150℃时则为13%（体积）。而CO_2则例外，液体油脂在64℃约能溶解它本身体积92%的CO_2，而在150℃则只能溶解约62%。

(9) 折射率　折射率是油脂的一项重要物理特性，通过折射率的测定可以鉴别和确定油脂纯度、观测油脂反应过程等，已广泛用于油脂的日常检测。

油脂的折射率与其结构存在一定联系。它随分子量增加而增大，并随不饱和程度的增加而增大，其中共轭双键的存在更使指数数值较多地增加。甘油三混合酸酯与单一酸酯的折射率接近。所有油脂的折射率都随温度变化，温度降低时指数变小。

油脂中非油脂组分含量增加，能使折射率增大，因而可借以鉴定其纯度。一般油脂的折射率与油脂的碘值、酸值和皂化值有极复杂的关系。对于棉籽油、花生油、豆油和亚麻油适用的经验式为：

$$\text{折射率 } n_D^{40} = 1.4643 - 0.000066 \times \text{皂化值} - \frac{0.0096 \times \text{酸值}}{\text{皂化值} + 0.0001171 \times \text{碘值}}$$

通常油脂折射率n_D^{40}在1.4468（碘值0）至1.4687（碘值200）之间。桐油则高达1.520。

(10) 吸收光谱　纯的甘油三酸酯在可见光（400～700nm）范围内是无色和基本透明的。天然油脂含有色素而呈现色泽。

不饱和的甘油三酸酯吸收处于200～400nm的紫外光，但非共轭酸的甘油酯吸收微弱且无特征，只有共轭的不饱和酸甘油酯有明确的最大吸收值。如桐油所含桐酸（9，11，13-十八碳三烯酸）有三个紫外吸收峰，主要的在270nm处，其他两峰在260和280nm处。因此，紫外吸收光谱是多年来广泛应用于定量测定油脂中非共轭多不饱和酸的方法，但在有某些几何异构体存在下容易产生误差。

反式的甘油三酸酯在968cm^{-1}处产生特征吸收，因而可用红外吸收光谱测定在有顺式异构体或饱和化合物存在时的反式异构体含量。

X射线的波长与原子大小为同一数量级。高量级的结晶材料具有明显规定的X射线的图象，因此利用X射线衍射光谱可以检查和研究油脂的同质多晶现象。

宽线和脉冲核磁共振光谱可以区分在液态和固态环境下的氢原子，近年已用于测定油脂及其加工品的固体脂含量（solid fat content，SFC）或固体脂指数（solid fat index，SFI）。

(11) 电性质　干燥的油脂不是良好的导电体。极大多数油脂的介电常数在3.0～3.2之间。蓖麻油和奥的锡卡油较高，分别为3.96和4.04。

5. 化学性质

5.1. 甘油三酸酯的化学反应

(1) 水解　油脂中甘油三酸酯的一项主要化学反应是水解。油脂与水在适当条件下能够水解生成脂肪酸和甘油：

$$C_3H_5(OOCR)_3 + 3H_2O \longrightarrow C_3H_5(OH)_3 + 3HOOCR$$

当然真正的化学反应过程并不像上式那样简单，实际的反应是分阶段进行，而且是可逆的。高温（至260℃）和高压（至6MPa）能加速水解反应。酸类、某些乳化剂以及包括解酯酶在内的一些物质能催化水解反应。工业上把油脂水解称为油脂裂解（fat splitting），广泛采用连续高压裂解技术制造脂肪酸及其衍生物。

(2) 皂化　油脂与碱反应生成肥皂和甘油的皂化反应是油脂的一项重要化学反应，是沸煮法制皂的基础。

$$C_3H_5(OOCR)_3 + 3NaOH \longrightarrow 3RCOONa + C_3H_5(OH)_3$$

皂化反应也是油脂皂化值分析方法的基础。油脂的皂化值表示1g油脂皂化所需要的氢氧化钾毫克数。通过皂化值可计算出油脂的平均分子量。

(3) 酯交换　也称酯基转移或醇解。油脂与醇类在碱性催化剂存在下，可产生酯交换反应。如与甲醇反应可生成脂肪酸甲酯。

$$C_3H_5(OOCR)_3 + 3CH_3OH \longrightarrow 3RCOOCH_3 + C_3H_5(OH)_3$$

与甘油反应则生成单甘油酯与二甘油酯的混合物。

$$\begin{matrix}RCOOCH_2\\|\\RCOOCH\\|\\RCOOCH_2\end{matrix} + C_3H_5(OH)_3 \rightleftharpoons \begin{matrix}CH_2OOCR\\|\\CHOOCR\\|\\CH_2OH\end{matrix} + \begin{matrix}CH_2OOCR\\|\\CHOH\\|\\CH_2OH\end{matrix}$$

这个反应是可逆的，它是醇解法生产醇酸树脂的基础（见醇酸树脂）。

(4) 相互酯化　油脂于 80℃在碱性催化剂的作用下，脂肪酸可在分子内和分子间重新分配，这种反应称为相互酯化。它在工业上可用于改进一些油脂的性质。

(5) 氨解　油脂可与氨或胺类进行氨解或胺解反应。

$$C_3H_5(OOCR)_3-3NH_3 \rightleftharpoons 3RCONH_2+C_3H_5(OH)_3$$

$$C_3H_5(OOCR)_3+3R'NH_2 \rightleftharpoons 3RCONHR'+C_3H_5(OH)_3$$

这也是可逆反应，所得产物为混合酰胺。

5.2. 脂肪酸链上的反应

油脂中脂肪酸链上的化学反应多是不饱和链上的反应，只有很少是饱和链上的反应。

(1) 氢化　油脂在适当的催化剂如镍、铂或钯的存在下，氢加成到不饱和脂肪酸的双键上，使之转变成相应的饱和酸或不饱和程度较低的酸，从而改变了油脂的性质。这种催化氢化已经成为油脂工业中的一个重要单元操作，反应过程很复杂。

(2) 氧化　油脂的氧化有化学氧化和自氧化。

最重要的化学氧化反应是环氧化反应。如油脂不饱和双键与过氧乙酸反应。

$$-CH=CH- + CH_3\overset{\overset{O}{\|}}{C}OOH \longrightarrow -\underset{\diagdown O \diagup}{CH-CH}- + CH_3COOH$$

工业上通常用过氧化氢作氧化剂，所得环氧化油是聚氯乙烯塑料用的重要的增塑剂和稳定剂。

自氧化或称大气氧化。含有不饱和脂肪酸的油脂都有自氧化作用。含油酸或亚油酸为主的低不饱和度油脂，由于自氧化引起油脂的酸败，使油脂气味和口味发生劣变。含亚麻酸的高不饱和度油脂，在自氧化同时伴随有聚合作用，使这类油脂薄膜具有干性，可用为涂料的原料。自氧化反应过程相当复杂，有专门著作论述。

(3) 聚合　含有不饱和脂肪酸组成的油脂可以发生氧化聚合、加热聚合和共聚合反应。亚麻油、桐油等不饱和度高的油脂聚合作用明显，因而用为涂料的原料(见干性油；涂料　1. 综述)。

(4) 异构化　不饱和脂肪酸能发生双键的异构化和立体异构化反应。在催化剂作用下，顺式结构的油脂可转化为反式结构，油脂催化氢化过程中也可同时发生异构化。某些催化剂还能使油脂发生双键位移。非共轭型油脂在高温下用碱金属处理，或在较低温度下用强碱处理，可转变为共轭形式。

(5) 卤化　氯、溴、一氯化碘或一溴化碘可以加成到油脂的不饱和脂肪酸的双键上。反应很容易进行，既用于油脂分析，也用于制备油脂的卤素衍生物。在加成的同时也会发生某些取代反应。

(6) 硫酸化和磺化　油脂中的不饱和脂肪酸很易与浓硫酸反应，在双键上可引入—OSO_3H，如在高温下则成为 -SO_3H 基团。蓖麻油通过磺化反应制备磺化油(土耳其红油)。

(7) 加成　油脂中的不饱和脂肪酸按烯烃化合物反应机理可以与多种化合物起加成反应。如与氯化氢和腈类、硫化氯、二氯化硫、硫化氢和硫醇、酚和甲酚、一氧化碳以及顺丁烯二酸酐和其他二烯亲合物等。二烯亲合物加成的 Diels-Alder 反应可测定油脂的二烯值(现较少应用)，并在涂料工业中广泛应用。

6. 油脂的提取

油脂的提取方法主要取决于资源，也根据地区条件和副产品要求而有差异。

6.1. 动物油脂的提取

陆上动物脂肪取自动物组织。含油脂的动物组织剔除肌肉和骨后，含脂肪约 60%～90%，其余为水和少量的结缔组织，还有一些蛋白质性质的物质。从动物组织中分离掉蛋白质和其他天然组分以取得动物油脂，通称为动物脂肪的提炼(也称熬制，rendering)，常用加热方法有干法(即热法)和湿法(蒸汽法)两种。

干法一般在蒸汽夹套的卧式罐内进行，所得液态油脂直接收集，残渣经过压榨以回收更多的油脂。渣饼用作饲料。

湿法应用较为广泛，将动物组织与少量热水在压热釜中在压力下加热，并通入新鲜蒸汽，经过一定时间，油脂浮在上层，水和残渣留在下层。一般大批量生产采用连续工艺，用离心机分离油脂和水相。残渣压榨取出剩余的油脂，常用液压榨机和连续压榨机，也可用溶剂萃取后再压榨，通常食用动物脂肪应在动物屠宰后数小时内提炼，以防止细菌使油脂分解，影响品质，故多在肉类加工厂中提炼油脂。

海生动物的脂肪含量约 10%～20%。鱼油通常从大量含油的小鱼中提取。虽然鲸的用途日益增多，捕鲸的目的仍然主要是提取鲸油。提取鱼油是将整条鱼加工，提取工艺一般都为湿法连续提炼，通常都是趁新鲜提炼，大多在捕捞现场进行，否则品质变劣。

6.2. 植物油脂的提取

植物油脂的提取是油脂工业的主要部分。提取技术的发展促进了油脂工业的现代化。

(1) 从种籽中提取　植物种籽是植物油脂的主要来源。主要油料种籽的含油率较高的是芝麻仁(50%～55%)、花生仁(46%～50%)、油菜籽(40%～45%)、葵花籽(35%～45%)、红花籽(46%～54%)、蓖麻籽(65%～70%)和亚麻籽(33%～43%)；较低的是棉籽

(18%～20%)和大豆(18%～22%)。此外，棕榈仁含油率为40%～52%，椰子干(椰子肉的干)含油率高达63%～70%。

大多数油料植物种籽采摘后都经过干燥以便长期贮存，含水量控制在7%～13%之间。油料种籽送到工厂在提取油脂以前，首先要用磁铁、筛子或风选系统等清除在收获和运输时带来的杂物，像沙石、金属、枝叶碎梗和稗籽等。油脂提取工艺要根据种籽类型、含油率、含壳率等情况而选择。原则上每一种油料都有它专用的工艺流程，一般都经过预处理、取油和净化三个过程。现代取油主要有压榨和萃取两种工艺。

带皮的油料种籽首先要去皮，譬如大豆去皮是将大豆送到轧辊碾碎成4～8片，碎豆经过振荡筛选，豆皮便浮在上面，靠风选系统使豆皮与碎豆分离。像棉籽则要首先进行脱绒，尽量去掉棉籽表面的纤维，一般要在脱绒机上脱绒2～3遍，这时棉籽已去除一部分皮，含皮量10%～15%。

脱皮后的油料经过蒸炒(热处理)，然后在轧辊机中压制成片。

中国的芝麻油有独特的提取工艺，为保持其特殊的香味，采用压榨法取油，在榨油前经过特殊的焙烘过程。

传统的压榨是间歇式的，现在广泛采用连续机榨工艺。经过蒸炒的油料压片送入压榨机压榨。近年对高含油率的油料采用"先预榨后萃取"的工艺，即先用大容量的连续榨机挤压出高质量的油，然后将从榨机排出的未粉碎的饼粕(其中通常含油10%～15%)送去萃取，可回收较多的油。

溶剂萃取是从油料中取油效率最高的方法。这种方法特别适用于含油率低的油料，如豆油现已普遍用萃取法提取。常用的溶剂为已烷和庚烷，中国通常用馏程为87～88℃的已庚烷馏分。油料压片后在萃取器中用溶剂洗提，直至残油低于1%。所得带溶剂的油脂通称"混合油"，可以直接进行下一步精制，或者加热分离，溶剂再回收使用。油脂最后净化过滤除去饼粕细渣。饼粕中所含溶剂通过脱溶剂装置脱除。

(2) 从果实中提取　主要的含油植物果实是棕榈果肉(含油率30%～55%)、橄榄果实(含油率38%～58%)和桐籽(含油率17.5%)。

近代棕榈油提取已工厂化。提取棕榈油要防止游离脂肪酸增加。棕榈果实进入工厂首先灭菌，用拣选机分离果实和柄，然后清洗，捣碎果实，使果肉与果仁分离。果肉用压榨和离心分离等手段分出棕榈油。所分出的果仁经干燥后提取棕榈仁油。

橄榄先磨成果浆，经压榨、分离得到橄榄油。第一次压榨分离得到的是纯橄榄油。从饼粕用溶剂萃取可得到另一部分质量稍次的橄榄油。

中国从桐籽取油有悠久的历史和专门的经验。近年采用现代化设备，油的品质有明显提高(见干性油)。

7. 油脂精制

油脂中所含的非甘油酯组分，有的是食用油的有益成分如生育酚，但大多对油脂品质有害。精制的目的就是除去油脂中的杂质，并通过精制过程得到一些有用的副产品。

油脂精制的内容因油脂的品种、所含杂质的品种和数量以及精制后油脂的用途和质量要求而有不同。食用油脂与工业用油脂的精制内容和要求有很大差别。油脂精制通常按所要脱除的杂质而分为如下工艺过程：脱胶、脱酸、脱色、脱臭和脱蜡。

油脂精制的方法不断进展，归纳目前使用的方法大体分为机械法、化学法和物理化学法三类。而现代精制油脂常常不是使用单一的一种方法。

7.1. 脱　胶

油脂所含的磷脂、甾醇和蛋白质等胶溶性杂质会影响到油脂食用品质和贮存稳定性，也妨碍工业上的应用。从油脂中除去胶溶性杂质的工艺过程称为脱胶。通过脱胶可以从植物毛油中提取植物磷脂。不同油脂含胶溶杂质品种和数量不同，必须采用不同的工艺过程。含磷脂量高的油脂如大豆油的脱胶是必要的过程。含磷脂量少的油脂如花生油、葵花籽油等，则可将脱胶和脱酸合并，在脱酸过程进行脱胶。

脱胶的方法有水化法、加热法、加酸法和吸附法等，以水化法应用最为普遍。

水化法脱胶是利用磷脂等物质分子中含有亲水基团，它们吸水后膨胀和絮凝，因而能从油脂中析出的原理而采取的方法。有间歇式和连续式两种工艺流程。现在广泛应用连续水化工艺，所有计量、预热、油水混合、分离和干燥脱水均为连续操作。一般粗油脂预热至80～85℃，与90℃的热水一起送入高速混合器，油水经过25s的反应后，进入离心机分离油脂和胶质。脱胶后的油脂经过连续式真空干燥脱去水分。胶质收集浓缩后经过精制可得商品磷脂。

加酸法脱胶是向粗油中加入一定数量的酸以与胶质反应而变性分离。工业用油的脱胶可用硫酸，现代对高级食用油脂用的脱胶工艺则用磷酸。先向粗油内加入0.02%～0.5%的浓度为85%的磷酸，在一定温度下反应，使胶质以及色素等絮凝，从油中析出。可随后进行连续脱酸工艺，胶质随同皂脚一起分出，脱胶比较完全。

7.2. 脱　酸

粗油脂中均含有不同数量的游离脂肪酸，脱除油脂中游离脂肪酸的工艺过程称为脱酸。

脱酸方法有化学脱酸（碱炼法）和物理脱酸（包括水蒸汽蒸馏法、溶剂萃取法等）两类。操作有间歇式和连续式之分。

（1）碱炼法　碱炼法脱酸是用碱中和游离脂肪酸，成皂后经过分离除去，是最常用的精制方法。现在广泛采用高速离心机脱皂的连续碱炼工艺，通常是将脱胶与碱炼合二为一同时进行。所用高速离心机多用可自行清洗的碟式离心机。这种连续碱炼的工艺流程是：粗油过滤后预热到74℃，与磷酸按比例在混合器中混合，使胶质絮凝。然后与配好的一定浓度的已经预热的氢氧化钠溶液按比例在混合器中混合，粗油酸值高时应控制混合温度偏高一些（85～95℃），混合器转速1450r/min左右，通常采用高温短时间混合方式，混合时间1～5s；如酸值低可降低混合温度至65～70℃，并降低混合器转速，延长混合时间至40s左右。其后送入碟式离心机进行油皂分离。碱炼油经加热、水洗、离心分离脱水、真空干燥后冷却贮存或进行下步精制。皂脚进行处理回收油脂。对于易水解的油脂，如椰子油和棕榈油，在碱炼时要特别注意快速分皂，减少在离心机中停留时间，并控制冲洗水量。碱炼工艺用水通常采用软水。

泽尼斯碱炼法（Zenith process）又称塔式中和法，是一种改进的碱炼法，具有设备简单、精炼率高、噪音小和成本低等特点。它适用于酸值较低的油，酸值高于10的油不宜采用。采用此法时粗油的悬浮杂质必须彻底除去。用此法脱酸时油脂是作为分散相，碱液作为连续相，构成O/W（水包油）型反应体系。工艺过程为：脱胶后的油经过预热，通过油珠分配器，使油呈0.5～2mm的油流线柱穿越浓度为0.1～1.5mol/L的稀氢氧化钠溶液层而中和脱酸，操作温度一般要求稳定在60～80℃。脱酸后的中性油汇聚在塔的分离段，恒位溢流至贮罐。皂脚积存于塔底，可以自动控制排出。碱液可自动补充。中和塔多用两只并联，交替作业实现连续化操作。所得中性油可不经水洗直接去脱色。

混合油碱炼法（miscella refining）是针对用萃取法得到的混合油（即粗油脂和溶剂的混合液）的一种碱炼方法。将混合油先经过碱炼，然后再蒸脱溶剂。有时也可在碱炼后对油进行氧化或分提等深加工之后再脱出溶剂。

混合油中溶剂分子包围油分子，在碱炼时可使油分子的皂化损失减少，游离脂肪酸则易与碱反应。混合油密度低、粘度小，因而皂脚容易从中分离，所夹带的油也少，精炼效率有所提高。而且混合油在蒸脱溶剂前已经脱除了胶质和某些色素，油品色泽得到改善，因此可省掉脱色并可直接冬化（冻凝）分提。

混合油碱炼法有间歇和连续两种工艺。碱炼时混合油的浓度过高、过低都影响效果，一般连续式碱炼混合油浓度控制在45%～65%。中和前加入磷酸脱胶。中和温度为40～65℃，形成皂粒，降温到45℃左右在离心机分离皂脚。经过脱皂的混合油残皂量较低，可不经洗涤，直接进行下步操作。

混合油碱炼法有溶剂存在，安全生产防火防爆至关重要。

（2）物理脱酸法　主要的方法是水蒸气蒸馏法，即在真空条件下用水蒸气低温蒸馏，脱去油脂中的游离脂肪酸。这种方法有如下优点：精制油脂质量好；精炼率比化学碱炼法高，特别是对游离脂肪酸含量高的油脂精炼得率高，处理效果好；它还可以与脱臭合为一道工序，简化流程；脱出的脂肪酸和维生素等可以回收综合利用；它不用碱液，不用水洗，节约原料和动力；而且没有碱炼废水污染环境的问题。这种方法也被称为“蒸馏脱酸和脱臭”精制方法。现在工业上对酸值高的油常先采用蒸馏脱酸，将游离脂肪酸降至2%以下，然后用碱炼法脱酸以达到质量规格要求，这样可以降低精炼成本。棕榈油的精制广泛采用物理精炼工艺。

蒸馏脱酸过程油温高达240～280℃。脱酸时油脂和水蒸气充分接触，油中的低分子臭味组分和游离脂肪酸首先被蒸馏出来，然后油脂中的一部分色素在高温下变成无色，最后脱除剩余臭味组分完成全套精制。

蒸馏脱酸通常采用连续式工艺。

此外的物理脱酸方法还有溶剂萃取法。

7.3. 脱　色

脱除油脂中天然的和由加工过程产生的有色物质的工艺过程称为油脂脱色。用于油脂脱色的方法有物理法（液-液萃取法）、物理化学法（吸附法、加热法）和化学法（如氧化法、氢化法、离子交换树脂法和光化学法等）。工业上最广泛应用的是吸附脱色法。加热法用于含热敏性色素的低碘值的棕榈油和椰子油等油脂的辅助脱色。氧化法（又称试剂脱色法）则仅用于工业用棕榈油和牛脂的脱色。

吸附脱色法是利用吸附剂吸附油脂中的色素以达到脱色的目的。吸附剂的用量一般依据Freundlich经验式：

$$\frac{X}{m}=Kc^{\frac{1}{n}}$$

式中　X——被吸附组分量；

m——吸附剂量；

K——吸附常数；

c——未被吸附色素量；

$\frac{1}{n}$——吸附特性常数，一般为0.4～4。

一般情况下，吸附剂量m增加，未被吸附色素量c相应减少。由于吸附类型、油脂品种和脱色工艺的不同，K及$\frac{1}{n}$值的变化较大，有不同的数据。

油脂中色素分子或粒子带有不同基团，脱色时应使

用不同性质的吸附剂。油脂中的叶黄素含极性羟基团，用白土可以吸附脱去；叶绿素则需要用酸性白土或活性炭脱除。叶红素，即棕榈油和动物脂肪的主要色素，是一种非极性物质，不能用吸附法脱除，通常用加热脱色，它在脱臭过程中可以变成无色。油脂脱色常用的吸附剂有凹凸棒土（中性）、蒙脱土（中性）、活性白土（酸性白土，含游离酸0.5%以下）和活性炭。活性炭价高，本身吸附油量也多，达到自重的150%以上，现很少单独使用，有时在脱除含叶绿素油脂时在活性白土中掺加约占白土重量5%～10%的活性炭，以提高脱色效果。

吸附脱色工艺有间歇和连续两种形式。常规的脱色工艺过程为：将准备脱色的油计量后预热到60～70℃，并抽真空脱氧进行预处理；将活性白土按计算好的量加入与油预混合；在真空残压2.6～4.0kPa，温度90℃左右维持20～30min；然后冷却、过滤，净油贮存。滤饼中所含残油进行回收。废弃白土应按当地环保法规妥善处理。近年开发了管道连续脱色工艺，与一般脱色相比，可节约白土用量15%～50%。

加热脱色可在常压或减压下进行，操作温度通常为140℃左右。

7.4. 脱 臭

脱除天然油脂中不良或不愉快的臭味组分称为油脂的脱臭。

纯的甘油三脂肪酸酯并无气味，天然油脂所含不同的气味是由油脂制取、贮存和加工过程中产生的一些有气味物质带来的。天然油脂中臭味组分的含量一般很低，在0.1%～1%之间。据资料介绍，油中游离脂肪酸含量高低与臭味大小有关，当游离脂肪酸含量大于0.1%时，油就有臭味，要是降至0.01%～0.03%时就可消除油的臭味。因此可用游离脂肪酸降低的程度来衡量脱臭的效果。

现代油品中除了芝麻油、花生油和橄榄油等少数具有特殊香味的油脂以外，大多数油脂特别是作为食用时都进行脱臭。

油脂脱臭通常是利用臭味组分与甘油酯的蒸气压的差别，在真空高温条件下用水蒸气蒸馏（或称汽提）方法除掉臭味组分。前述的物理精炼脱酸法就包括有脱臭的过程。

油脂汽提脱臭有间歇、半连续和连续三种形式。脱臭的油脂一般经过脱胶、脱酸和脱色处理，并要经过脱氧（或称析气）以去除油中溶解的空气。汽提脱臭在脱臭器中进行，保持较低的操作压力（高真空度）可以降低消耗，优良的脱臭设备操作压力一般为0.27～1.07kPa。操作温度240～280℃。在脱臭器中油脂停留时间10～135min，根据油脂品种和脱臭设备类型而定。现在广泛采用半连续的塔式脱臭工艺。

汽提脱臭耗能较高，而且脱臭时油脂损耗量也大大超过油中臭味组分，如臭味组分一般不超过油重的0.1%，而油脂脱臭损耗常在0.3%～0.8%。因此在油脂脱臭过程提高效率、降低损耗是一个重要环节。优选工艺和设备以及操作条件是重要的。

对萃取油脱除残留溶剂也可用水蒸气真空蒸馏工艺，其操作温度较脱臭为低，工艺也分间歇和连续两种。连续脱溶剂工艺是：将已脱胶和脱酸的半精制萃取油加热至80～85℃，在操作压力约8.0kPa，温度135～140℃下用245kPa的蒸汽汽提脱除残留的高沸点溶剂组分。

7.5. 脱 蜡

脱除油脂中所含蜡质的精制过程称为脱蜡。在一些植物毛油中，无论是压榨法制取的或是萃取法制取的，都含有一定量的蜡，特别是那些由含蜡量高的油料得到的油。蜡不易水解，不易为人体吸收，油中含蜡使透明度下降，无论食用和工业用都影响品质。脱蜡既可提高油品品质，并可回收蜡质综合利用。

脱蜡的基本原理是使蜡通过冷却结晶从油中分离，工艺的关键是结晶的条件和分离的方法，主要是要控制好结晶的温度、时间和方法。常用的脱蜡方法有单纯机械分离法、加溶剂分离法、加表面活性剂分离法和结合脱胶脱酸同时脱蜡的方法等。

单纯机械分离法又称常规脱蜡法，它仅靠冷却使蜡结晶，不加任何助晶剂，用压滤、袋滤或离心分离等方法分离油和蜡。通常用两次结晶分离法，即第一次结晶和过滤在25℃的温度，降至20℃以下再次结晶和过滤。在含蜡油中可加入一定量的硅藻土作为助滤剂以提高过滤效率。滤得的蜡糊经过熔化和袋滤，分别得到粗软脂和粗蜡，精制以后可得精制软脂和精制蜡。此方法设备简单，操作容易，但脱蜡油浊点高、得率低，分离效果差。

加溶剂分离法是在含有蜡晶的油脂中添加非极性溶剂（如己烷）以降低油脂粘度，便于油蜡分离。这种方法可用于大规模生产。

加表面活性剂法是在蜡晶析出过程添加表面活性剂，加强结晶化，改善油蜡分离效果的脱蜡工艺，脱蜡效果比较显著。

结合脱胶、碱炼同时脱蜡的工艺是将脱胶、脱酸和脱蜡过程合成一体的方法。在一次或两次常温碱炼后，用离心机分离油和皂脚。由于碱炼是在常温（23～25℃），大部分的蜡可以结晶出来混入皂中，用离心分离解决了常温条件下油、皂（含蜡）不易分离的困难。分离出的清油用常规方法水洗后干燥，得到三脱油，再经脱色和脱臭后，进行冷冻至5℃左右，保持2.5～3h，油中剩余的蜡质就会结晶出来，然后低温下过滤，即得脱蜡油。米糠油和葵花籽油多数采用此种方法脱蜡。

此外还有加凝聚剂（如硫酸铝）法和低温离心脱

蜡法。

8. 油脂的改性

8.1. 氢　化

油脂的氢化是一项重要的油脂改性工艺。液态或半固态油脂通过氢化碘值下降，熔点上升，室温下可呈固态。氢化反应还能够根据需要加以控制，得到不同性质的产品，这就在食用和工业上得到广泛的应用。

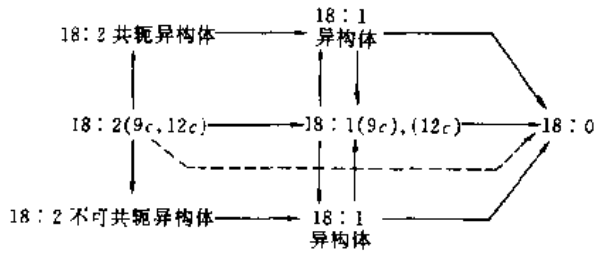
油脂氢化的产品氢化油降低了油脂中亚麻酸的含量，提高了抗氧化酸败的稳定性，使许多油脂制品的性能得到改进；同时它的酪合性和可塑性都比天然油脂优良，更能满足食品加工的需要。氢化油的熔点、稠度可以依据氢化程度来调节，能制造不同需要的油脂加工产品。极度氢化的硬化油在室温下硬而脆，能够满足工业上特别是肥皂工业对固体脂肪的需要。

油脂的催化氢化是个很复杂的反应过程。对单烯的不饱和酸甘油酯，例如甘油三油酸酯，加氢后生成饱和的硬脂酸甘油酯。在氢化反应同时也产生双键的迁移，即生成反式油酸（elaidic acid），它具有比顺式油酸高的熔点（顺式油酸 16.3℃，反式油酸 43.7℃）。如果氢化不完全则可能形成多种酯的混合物。

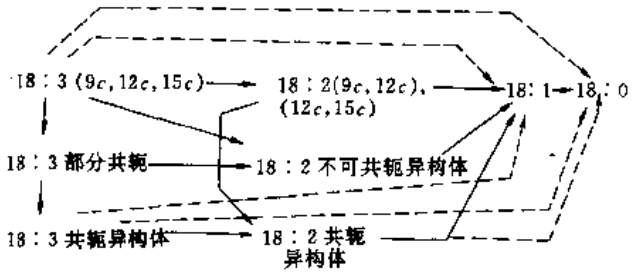
对多烯化合物（例如亚麻酸的甘油酯）的加氢反应所遵循的规律，通常是在催化金属的作用下非共轭二烯或者三烯先共轭化，然后顺序依次氢化，即三烯变成二烯，二烯变成单烯，最后变成饱和。这是由于多烯和单烯 π 键稳定性的差异而造成的。这种从不饱和程度大的脂肪酸开始依次进行氢化的反应形式称为选择性氢化。其示意图见图 2。



a. 单烯酸（油酸）氢化



b. 二烯酸（亚油酸）氢化



c. 三烯酸（亚麻酸）氢化

图 2　油脂选择性氢化过程示意图

所谓选择性氢化的方式只是从理想的角度进行解释，实际应该是不饱和程度大的脂肪酸氢化的速度高于不饱和程度低的。通常以氢化速度间的比值表示氢化的选择性。如以 K_{ln} 表示油脂氢化时亚麻酸被氢化成亚油酸的速率，以 K_l 表示亚油酸被氢化成油酸的速率，以 K_o 表示油酸被氢化成硬脂酸速率，则亚麻酸的氢化选择性比率 S_{ln} 为：

$$S_{ln}=\frac{K_{ln}}{K_l}$$

亚油酸的氢化选择性比率 S_l 为：

$$S_l=\frac{K_l}{K_o}$$

如 S_{ln} 的数值高，即说明亚麻酸的氢化速率高于亚油酸氢化速率的倍数大，S_l 的情况也是如此。对于选择性比率高的氢化反应称为高选择性氢化，比率低的称为低选择性氢化。变化选择性比率则可得到不同组成和性质的氢化油。例如，对亚麻酸含量 8%、亚油酸含量 52%的大豆油氢化时，如选定的 S_{ln} 为 3 时，在大豆油的亚麻酸含量从 8%降到 1%时，亚油酸的含量从 52%降到 30%。如选定的 S_{ln} 为 10 时，则亚麻酸含量降到 1%时，其亚油酸的含量仅降到 40%。这说明高选择性主要是亚麻酸氢化，而低选择性则亚油酸也有较多的被氢化。从图 3 可以看出，在高选择性氢化时能得到较多的低熔点固体脂，而低选择性则熔点高的固体脂较多，即饱和酸酯增多。

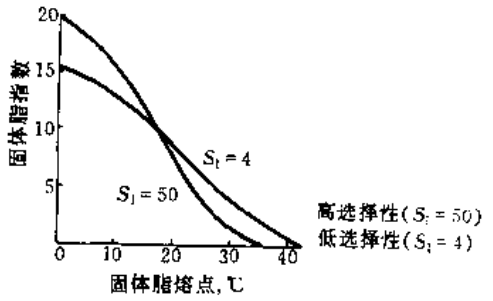


图 3　豆油氢化至碘值 95 时，不同选择性的固体脂指数-熔点关系曲线

因此可以控制氢化反应在所需要的程度停止，所得产品为部分氢化的油脂。若完全氢化使双键全部消失则称为极度氢化油脂，通常用于工业。

氢化反应的选择性受催化剂和操作条件影响，选择合适的原料、催化剂和工艺条件即可制得具有所需要的

物理化学性质的氢化油。

氢化所用油脂必须经过精制，以免降低选择比率和引起催化剂中毒。通常选用“五脱油”(脱杂质、脱胶、脱酸、脱色和脱臭)，并严格控制油中重金属和硫的含量。

所用氢气纯度应≥99.5%，不应含有水、CO和H_2S等对催化剂有毒的其他气体。电解水制得的氢纯度较高。

催化剂的选择至关重要。常用的有镍系、铜系、钯系和铑系。按活性强弱排列大体为：钯＞铑＞镍＞铜，而对亚麻酸选择氢化的顺序为：铜＞钯＞镍。通常使用的氢化催化剂是将催化剂金属沉淀于载体硅藻土或活性炭上，并加入适量的助催化剂。

镍催化剂使用较广泛。它的S_h约为1.5～2.0，S约为10～30。它对油污染少、稳定性高，可多次反复使用，价格便宜。用量约为油重的0.05%～0.07%（按金属计）。工业上一般不单独使用铜催化剂，而是将铜与镍、铬、锰等制成二元或多元的铜系催化剂。铜-镍催化剂对亚麻酸的选择性好，多用于大豆油的轻度氢化。铜-铬-锰催化剂有较高的亚麻酸选择比率，可达10～15，但反应速度慢，易中毒。钯/碳和铑/碳催化剂活性强，选择性好，用量少，但铑/碳催化剂具有更明显的异构化功能。近年发展使用均相催化剂，比这些多相催化剂更能提高氢化选择性并可避免异构化反应。催化剂用量根据油种和氢化要求而定。极度氢化的催化剂用量高于部分氢化。

氢化的反应条件也随原料和成品要求而定。反应温度通常在100～180℃之间，部分氢化温度控制在130～150℃，极度氢化温度可高达200～220℃。反应温度高易产生反式异构体。反应压力大降低选择性，但可加快反应速度，并降低反式异构体生成量。选择氢化压力多在100～700kPa之间，极度氢化可提高到980～2450kPa。工艺条件对氢化的影响列于表9。

表9 氢化工艺条件对化学反应的影响

条件变化趋势	选择性	反式生成	反应速度
提高反应温度	+	+	+
增大压力	−	−	+
增强搅拌	−	−	+
提高催化剂浓度	+	+	+

油脂氢化的工艺流程有间歇和连续两种，基本过程包括：原料油脂预处理；氢化反应循环；放氢冷却；油与催化剂分离（过滤）；油的后处理；催化剂回收。工艺过程示意见图4。氢化工艺的间歇和连续各有优缺点，一般大批量单一品种的油脂氢化宜于采用连续式，如果要经常更换生产不同质量要求的产品，批量不大，可用间歇式工艺。

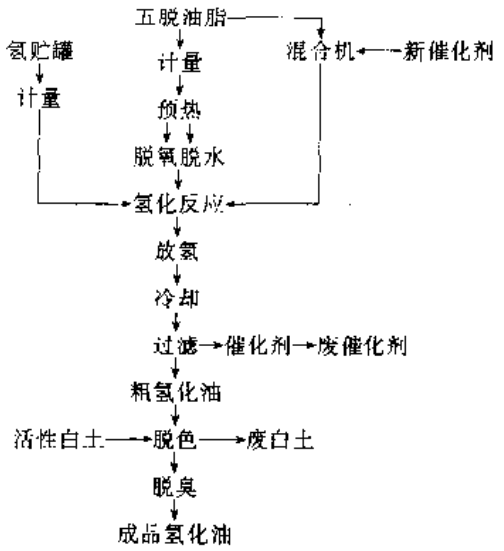


图4 油脂氢化工艺过程

间歇式氢化反应多用封端式(dead-end)反应器，连续式多用泡罩塔式反应器。

油与催化剂分离后，因为粗氢化油有氢化臭味并含有微量的催化剂，要进行漂白过滤和脱臭处理。在油中加入油重0.4%～0.8%的漂土和0.04%～0.08%的柠檬酸，在真空下于100～110℃反应10～15min，可使油中含镍量降至5mg/kg以下。在脱臭后的氢化油中可加入油重0.02%的柠檬酸作为抗氧剂。

8.2. 分 提

分提又称分级(fractionation)，是将油脂中某一或某些甘油三酸酯提取出来的油脂加工过程。

不同脂肪酸组成的甘油三酸酯有不同的熔点。例如：甘油三饱和酸酯的熔点一般为45～60℃，二饱和酸单不饱和酸酯则降为30～45℃，单饱和酸二不饱和酸酯又降至0～10℃，而甘油三不饱和酸酯的熔点则通常在0℃以下。利用熔点的差别，通过冷却方法，让熔点高的结晶成固体，而熔点低的依然保持液体，就可以将其分离，得到不同性能的油脂。

通过分提，既可提高液体油脂在低温下贮存的稳定性，又可得到不同形态、不同用途的油脂。如从植物油中可提取出熔点高的固体代可可脂，也可用为人造奶油的原料，还可得到性能稳定、结晶颗粒很细的塑性固态油脂，用于食品加工。特别对棕榈油加工，分提得到固态棕榈脂（熔点48～50℃）和液体棕榈油（熔点18～20℃），为食品工业提供了品质优良的原料。

分提适用于甘油三酸酯的脂肪酸组成比较整齐的油品，如棕榈油、椰子油、棉籽油、米糠油等，分提效果好，工艺也较简单容易。花生油、豆油等脂肪酸组成参差不齐的油品不适宜分提。

现在工业上常用的分提油脂的方法有冬化冷却法（简称冬化或冻凝，winterization）、表面活性剂法和溶剂分提法等。

冬化冷却法是当前最重要的分提工艺。这个方法只依靠将油冷却析出结晶，不向油内加入水或溶剂，又称“干法”分提。主要经过预冷却、冷却结晶、分离工序而得到液体油和固体脂。冷却结晶的温度随油脂品种不同而异，例如棉籽油为 13～7℃，而棕榈油在 24～18℃等。

表面活性剂法（或称 Lanza 分级法）是在油脂冷却结晶后，加入一定数量的表面活性剂溶液，改变油脂的表面张力和粘度，借亲和力促进油脂晶体离析，为分离创造有利条件，分离工艺采用离心机。常用的表面活性剂为十二烷基磺酸钠，用量一般为油重的 0.2%～0.5%。此法常用以处理牛脂、猪脂、棕榈油、棉籽油、葵花籽油和鱼油等。

溶剂分提法是将油脂溶解于有机溶剂，配成混合油，再将其冷却降温，油中固态硬脂结晶析出，通过离心机分离固体脂。可采用二次冷却结晶。固体脂蒸脱溶剂。滤出的混合油再经过加热、蒸发、汽提、蒸脱溶剂后得到液体油。它比表面活性剂法更能降低油的粘度，提高传热和结晶速率，从而提高分提效率。常用的溶剂有正己烷、丙酮、异丙醇等。棕榈油的分提现多用正己烷和丙酮溶剂分提工艺。

此外还有一种称为液-液萃取法的分提工艺。它利用不同溶剂对混合的甘油三酸酯的不同组分有选择性溶解的特性而对油萃取，使其中分子量低、不饱和程度高的组分与其他组分分开，经过蒸脱溶剂后，可得到不同性能的分提油。工业上常用糠醛为极性溶剂、石油醚为非极性溶剂，进行单元极性溶剂或二元混合溶剂萃取。用糠醛分提亚麻油，采用溶剂比 6∶1，回流比 4∶1，可将碘值为 180 的亚麻油分提为碘值 132.2（占 25%）和 196.3（占 75%）的两种亚麻油。

8.3. 相互酯化

利用甘油三酸酯的相互酯化反应，使油脂中甘油酯的脂肪酸重新分布或重排而构成新的不同品质的油脂，也是油脂改性的一个内容。相互酯化是在相对较低的温度依靠催化作用而实现。经过相互酯化改性的产品没有改变脂肪酸的不饱和程度和异构状态，只是结合位置的改变，某一特定脂肪酸从这一个部位移至另一个部位。在某些工艺条件下，脂肪酸可能比它原先存在的情况更加随机分布；在另外条件下也可使脂肪酸受到控制以达到所要求的油脂品质。通过相互酯化改性以后，油脂的熔点、固体脂指数和结晶性发生相应改变。例如天然猪脂仅在较窄的温度范围内表现有较好的稠度，温度稍高就变软，稍低就变硬，经过相互酯化改性后的猪脂则在较宽的温度范围内都表现出令人满意的稠度。目前相互酯化改性工艺主要用于对猪脂、植物油或氢化油等改性以制造起酥油，在欧洲也用于制备人造奶油。

相互酯化有随机（random）和定向（directed）两种类型。随机相互酯化是在催化剂作用下，使甘油三酸酯中的脂肪酸按照随机分布进行重排。定向相互酯化则可将某些脂肪酸或甘油三酸酯从平衡反应中移去，而使其余部分达到新的平衡，比较常用的是先通过冷却结晶将生成的高熔点的甘油三酸酯分离出去，再强制按照新的定向进行反应。

相互酯化最常用的催化剂是金属钠、甲醇钠或钠钾合金。

随机相互酯化的工艺过程为：油脂在经过精炼，并在惰性气体保护下加热至 150℃后，加入催化剂，在搅拌条件下维持 80℃反应 0.5 小时。反应终了加水或稀酸使催化剂失活。

定向相互酯化反应温度较低（26～38℃），反应时间较长，可能需要几小时以至几天。重排后得到较多的饱和酯结晶。例如定向相互酯化后的猪脂中甘油三饱和酸酯含量可从 2%提高到 14%，甘油三不饱和酸酯含量也从 18%提高到 39%，组成发生很大变化。

9. 应　用

9.1. 食　用

油脂的主要用途是供食用，其中直接食用是主要的，另外就是制造各种食品。现代食用油脂主要是精制油脂和改性油脂，并发展了多种油脂深加工产品，即食用油脂制品。

世界各国饮食习惯不同，食用油脂的主要品种各异。欧美各国习惯食用动物油脂，中国则以植物油为主，芝麻油、花生油、豆油、菜籽油和棉籽油是中国的五大食用油脂。

各国都对食用油脂订有标准。中国订有食用的花生油、大豆油、菜籽油和精炼棉籽油的国家标准，同时还制订了食用植物油卫生标准。

直接食用的有烹饪油和凉拌油之分。烹饪油用于炒菜或煎炸食品，要求在高温下不易发生热分解或热聚合。欧美各国认为氢化猪油和氢化植物油用作烹饪油较好。中国大都用精炼（脱固体杂质、脱胶、脱酸、脱色、脱臭）的植物油。凉拌油又称色拉油（salad oil），讲究油的风味、口感、色泽和新鲜程度，还要有长期贮存稳定性。欧洲各国最早采用橄榄油为凉拌油，一般选用营养价值较高的玉米油、葵花籽油等。凉拌油须经过配制，氢化植物油和分提植物油是配制凉拌油的主要油品。

经过深加工的食用油脂制品品种有起酥油（shortening oil）、人造奶油（margarine）、代可可脂以及食物调味油等。欧美各国因有食用奶油、可可脂等固体脂的传

统习惯，这些制品比较发展，它们大多以精制植物油和改性植物油加工制造而成。

起酥油是一种塑性油脂(plastic fat)，通常用一种或几种部分氢化的植物油为基油经过熔融掺合制造而成。有时加有动物脂肪，如美国曾长期使用80%的棉籽油与20%的硬脂肪配制起酥油。其中也可加入乳化剂。它也是人造奶油的原料。人造奶油是欧美各国代替天然奶油的油脂制品，它是一种油包水的乳浊液。典型的人造奶油应当至少含80%的油脂和近20%的水相，加有乳化剂和一些辅料。国际上起酥油和人造奶油都采用连续生产工艺。

将椰子油、棕榈油、棉籽油或菜籽油等植物油经过氢化、相互酯化和分提改性之后可制成固体脂，用来代替产量较少的可可脂制造巧克力食品。这种产品在欧美各国较多。

食物调味油有蛋黄酱、色拉调味油等品种，都是经过乳化的半固态的油脂制品。

9.2. 工业用

油脂的主要工业应用领域是：肥皂、表面活性剂、涂料、油墨、塑料添加剂、润滑剂、医药以及化妆品等。油脂也是制备甘油、脂肪酸和脂肪醇的主要原料。

肥皂是传统的应用油脂的主要工业领域。过去主要使用牛脂和植物油等，现在则以氢化油和工业硬脂酸为主。

油脂是传统涂料的原料。过去主要应用干性油制备油基涂料。现代涂料对油脂的应用更加广泛，干性油、半干性油和不干性油都可用来制备醇酸树脂（见醇酸树脂），加工生产自干型或烘干型的涂料。油脂也用为聚氨酯涂料、环氧涂料的原料。它也可以制造用于涂料的助剂。

油脂可用于制备乳化剂、起泡剂、匀染剂和选矿剂等。食品工业常用的乳化剂，如甘油单酸酯和二酸酯、硬脂酸山梨醇酯和脂肪酸聚甘油酯等都以油脂为原料。

用油脂特别是蓖麻油制造润滑油有悠久的历史。

现在又开辟了裂解动植物油作为机动车辆燃料的新用途。

基本参考文献

1. 贝雷著，秦洪万主译，《油脂化学与工艺学》，第四版，第一、二、三册，轻工业出版社，北京，1989年。
2. 蒋安民，《脂质化学与工艺学》，中国轻工业出版社，北京，1995年。
3. 油脂加工工艺学编写组，《油脂加工工艺学》，中国财政经济出版社，北京，1992年。
4. 陈士杰主编，《涂料工艺》（增订本），第一分册，化学工业出版社，北京，1994年。

zhifangzu eryuan'an he duoyuan'an

脂肪族二元胺和多元胺 Aliphatic Diamines and Multiamines

张明森 原化学工业部北京化工研究院

1. **概述** …… 701
2. **物理性质** …… 702
3. **化学性质** …… 703
3.1. 碱性 …… 703
3.2. 与有机卤代物的反应 …… 703
3.3. 与醇反应 …… 704
3.4. 与醛或酮反应 …… 704
3.5. 与酰化试剂反应 …… 705
3.6. 与三元杂环化合物反应 …… 705
3.7. 与脂肪腈反应 …… 706
3.8. 与含有 C═C 双键的化合物反应 …… 706
3.9. 与硫化物反应 …… 706
4. **制备方法** …… 706
4.1. 乙二胺系列产品的制备方法 …… 706
4.1.1. 二氯乙烷工艺 …… 706
4.1.2. 乙醇胺工艺 …… 707
4.1.3. 其他方法 …… 707
4.2. 丙二胺系列产品的制备方法 …… 707
4.3. 1,6-己二胺的制备方法 …… 708
4.3.1. 己二酸法 …… 708
4.3.2. 丁二烯法 …… 708
4.3.3. 丙烯腈法 …… 708
5. **生产及消费状况** …… 708
6. **产品规格及分析测试方法** …… 709
7. **毒性、安全、贮存和运输** …… 710
8. **用途** …… 711
8.1. 络合剂 …… 711
8.2. 杀菌剂 …… 711
8.3. 燃料及润滑油添加剂 …… 712
8.4. 聚酰胺树脂 …… 712
8.5. 环氧树脂固化剂 …… 712
8.6. 造纸助剂 …… 712
8.7. 表面活性剂 …… 713
8.8. 其他 …… 713
参考文献 …… 713

1. 概 述

脂肪族二元胺和多元胺是指脂肪烃分子中氢原子被两个或两个以上氨基取代生成的化合物。其脂肪烃可以是线型结构、含支链的结构或环状结构。这类化合物包括一个庞大的化合物家族（见胺）。目前具有应用价值和工业产量的主要有以下几类化合物：第一类是氨基氮原子之间为亚乙基的乙二胺和多亚乙基多胺系列化合物，包括乙二胺（EDA）、二亚乙基三胺（DETA）、三亚乙基四胺（TETA）、四亚乙基五胺（TEPA）、五亚乙基六胺（PEHA）、聚乙二胺（PEA，聚合度在100以上）、二亚乙基二胺（哌嗪，PIP）、三亚乙基二胺（TEDA）、氨基乙基哌嗪等等。第二类是氨基氮原子之间为亚丙基的丙二胺和多亚丙基多胺系列化合物，亚丙基又分为1,2-亚丙基和1,3-亚丙基，相应的是1,2-丙二胺和多1,2-亚丙基多胺、1,3-丙二胺和多1,3-亚丙基多胺系列化合物，其中最重要的化合物有1,2-丙二胺（1,2-PDA）、1,3-丙二胺（1,3-PDA）、二甲氨基丙二胺（DMAPA）、亚氨基双丙二胺（IBPA）和长链脂肪烃基取代的1,3-丙二胺，如*N*-十八烷基-1,3-丙二胺等。第三类为氨基氮原子之间为含四个或四个以上碳原子的脂肪烃基的二元胺，如1,4-丁二胺、1,6-己二胺、1,10-癸二胺等。

上述化合物中，多数二元胺及低分子量的多元胺大多都能够得到其纯品，而对于分子量较大的多元胺，通常把具有一定沸程的混合物作为一种产品进行生产和使用，如通常所说的四胺、五胺、六胺等都是由不同结构的多元胺组成的具有一定沸程的混合物[1]。

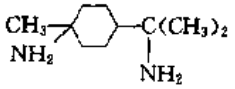
对于脂肪族二元胺和多元胺，分子中的氨基是比较活泼的反应性基团，它们可以与多种化合物反应形成不同形式的衍生物。这类化合物在工业及日常生活各领域

都具有相当广泛的用途。如乙二胺和多亚乙基多胺系列、丙二胺和多亚丙基多胺系列化合物或其衍生物可以作为杀菌剂、燃料添加剂、环氧树脂固化剂、造纸助剂、织物后整理剂、表面活性剂等。己二胺、癸二胺用于生产尼龙类高分子材料。哌嗪、三亚乙基二胺等化合物在医药、兽药、防蚀、橡胶以及塑料制品等行业也具有广泛的用途。其中乙二胺及多亚乙基多胺是脂肪族二元胺和多元胺中最重要的一类化合物。

2. 物理性质

脂肪族二元胺和多元胺其外观大部分为无色到淡黄色的粘稠状液体，如乙二胺系列产品和丙二胺系列产品

表1 重要的脂肪族二元胺及多元胺的物理性质[1]

化合物	CAS登录号	结构式	分子量	凝固点 ℃	沸点⑧ ℃	闪点 ℃	粘度 (20℃) mPa·s	折射率 n_D^{20}	密度 g/cm³
乙二胺(EDA)	[107-15-3]	$H_2N(CH_2)_2NH_2$	60.1	10.8	117.0	40①	1.8	1.4565	0.8995
二亚乙基三胺(DETA)	[111-40-0]	$H_2N(CH_2)_2NH(CH_2)_2NH_2$	103.2	−39	206.9	98⑤	7.2	1.4859	0.9542
三亚乙基四胺(TETA)	[112-24-3]	$H_2N(CH_2CH_2NH)_2CH_2CH_2NH_2$	146.2	−35	277.4	118②	26	1.4986	0.9818
四亚乙基五胺(TEPA)	[112-57-2]	$H_2N(CH_2CH_2NH)_3CH_2CH_2NH_2$	189.3	<−40	315.0	154②	76	1.5067	0.9980
五亚乙基六胺(PEHA)	[4067-16-7]	$H_2N(CH_2CH_2NH)_4CH_2CH_2NH_2$	232.4	−30	180～280⑥	166②	100～300		
哌嗪(PIP)	[110-85-0]	$HN(CH_2CH_2)_2NH$	86.1	109.6	144.1	107④，85③			0.876 (d_4^{124})
氨乙基哌嗪(AEP)	[140-31-8]	$H_2N(CH_2)_2N(CH_2CH_2)_2NH$	129.2	−17	221	93③	15	1.5003	
三亚乙基二胺(TEDA)	[280-57-9]	$N(CH_2CH_2)_3N$	112.2	158	750	>50			
1,2-丙二胺(1,2-PDA)	[78-90-0]	$H_2NCH(CH_3)CH_2NH_2$	74.1	−27	120～130	43③	1.6	1.4455	
1,3-丙二胺(1,3-PDA)	[109-76-2]	$H_2N(CH_2)_3NH_2$	74.1	−12	137～140	50③	2.0	1.4555	
亚氨基双丙二胺(DPTA)	[56-18-8]	$H_2N(CH_2)_3NH(CH_2)_3NH_2$	131.2	−16	110～120	121②	9.6	1.4791	
N-(2-氨基乙基)-1,3-丙二胺	[13531-52-7]	$H_2N(CH_2)_2NH(CH_2)_3NH_2$	117.2		80				
N,*N*′-双(3-氨丙基)乙二胺	[10563-26-5]	$H_2N(CH_2)_3(CH_2)_2NH(CH_2)_3NH_2$	174.3		170				
N,*N*-二甲基-1,3-丙二胺(DMPDA)	[109-55-7]	$(CH_3)_2N(CH_2)_3NH_2$	102.2	−100	134.9	45③		1.4350	
N,*N*,*N*′,*N*′-四甲基乙二胺(TMEDA)	[110-18-9]	$(CH_3)_2N(CH_2)_2N(CH_3)_2$	116.2	−55.1	119～122	17③		1.4160	
N,*N*,*N*′,*N*′-四甲基-1,3-丁二胺(TMBDA)	[94-84-7]	$(CH_3)_2NCH(CH_3)CH_2CH_2N(CH_3)_2$	114.3	<−100	165.1	46③	46	1.4311	
1,4-丁二胺(BDA)		$H_2N(CH_2)_4NH_2$	88.2	27	158				
1,6-己二胺(HDA)	[124-09-4]	$H_2N(CH_2)_6NH_2$	116.2	40	196	85⑨			
薯烷二胺(MDA)	[80-52-4]		170.3	−45	107～126	102④	17.5⑦	1.4790	
1,10-癸二胺(DEA)		$H_2N(CH_2)_{10}NH_2$	172.3						

① Tag 闭杯闪点。② Pensky-Mastin 闭杯闪点。③ Tag 开杯闪点。④ 克利弗兰德开杯闪点。⑤ 101.3kPa 下的沸点。⑥ 0.67kPa 时的沸点。⑦ 25℃时粘度。

等。少数为结晶固体，如哌嗪、三亚乙基二胺、己二胺、癸二胺等。一般都具有中等强度到强烈的氨臭味。低分子量的二元胺和多元胺能与水混溶，但五亚乙基六胺在与水以 1∶1 混合时，形成凝胶状物，三亚乙基二胺在水中的溶解度仅为 33g/100g H_2O。大部分脂肪族二胺及多元胺能与乙醇、丙酮、苯、乙醚、三氯乙烯等混溶，但哌嗪和三亚乙基二胺只微溶于乙醇而不溶于乙醚。几乎所有的脂肪族二元胺和多元胺都不溶于饱和脂肪烃。

一些重要的脂肪族二元胺和多元胺的常用物理性质如表 1 所示。一些能与乙二胺形成共沸物的组分及形成的共沸物的组成和沸点如表 2 所示。

表 2　含乙二胺的共沸物[1]

组　分	共沸物乙二胺含量 %（重量）	共　沸　点 ℃
水	81.6	119
正丁醇	35.7	124.7
异丁醇	50.0	120.5
甲苯	30.8	103
乙二醇单甲醚	31～32	130

3.　化学性质

脂肪族二元胺和多元胺中的氨基是典型的脂肪氨基，根据自身的伯、仲、叔属性，具有脂肪伯、仲、叔一元胺所具有的典型化学性质。同时，在脂肪族二元胺和多元胺中，尤其在乙二胺和多亚乙基多胺系列以及丙二胺和多亚丙基多胺系列化合物中，两个氨基间隔 2 或 3 个碳原子，可以与其他化合物反应从而形成五元或六元环状化合物。另外，脂肪族二元胺和多元胺中有两个或多个可以作为电子给予体的氨基的存在，因此可以与具有空轨道的金属原子或离子形成稳定的络合物或螯合物。以上 3 方面的特性构成了脂肪族二元胺和多元胺的主要化学性质。

3.1.　碱　性

由于氨基氮原子上未共用电子对的作用，与脂肪族一元胺相同，脂肪族二元胺和多元胺也具有一定的碱性。其碱性强度比氨强，但比相应的一元脂肪胺稍弱。其碱性强度可以用解离常数 K_b 或 pK_b（$-\lg K_b$）表示。当脂肪族二元胺或多元胺溶于水时，存在下列平衡，以乙二胺为例：

$$H_2NCH_2CH_2NH_2+H_2O \rightleftharpoons H_2NCH_2CH_2\overset{+}{N}H_3+OH^-$$
$$\Big\downarrow +H_2O$$
$$\overset{+}{H_3}N CH_2CH_2\overset{+}{N}H_3+OH^-$$

$$K_{b1}=\frac{[H_2NCH_2CH_2\overset{+}{N}H_3]\,[OH^-]}{[H_2NCH_2CH_2NH_2]} \qquad pK_{b1}=-\lg K_{b1}$$

$$K_{b2}=\frac{[\overset{+}{H_3}NCH_2CH_2\overset{+}{N}H_3]\,[OH^-]}{[H_2NCH_2CH_2N^+H_3]} \qquad pK_{b2}=-\lg K_{b2}$$

K_b越大，或 pK_b 越小，其碱性越强。部分常见脂肪族二元胺和多元胺的 pK_{b2} 及相应的一元胺和氨的 pK_b 值见表 3。

表 3　部分脂肪二元胺及多元胺的 pK_b 的值

胺	pK_{b1}	pK_{b2}	参考文献
乙二胺	3.83	6.56	[2]
二亚乙基三胺	3.89	4.60	[3]
三亚乙基四胺	3.84	4.47	[3]
1,2-丙二胺	4.03	6.90	[2]
1,3-丙二胺	3.70	5.71	[4]
乙胺	3.25		[5]
氨	4.76		[5]

在通常条件下，脂肪族二元胺和多元胺能与几乎所有的无机强酸发生强烈反应，形成结晶状弱碱性盐，可溶于水并形成离子，与强碱反应会重新游离出原来的胺。利用这一性质可以提纯脂肪族二元胺和多元胺。

$$H_2NCH_2CH_2NH_2+2HCl \longrightarrow (\overset{+}{H_3}NCH_2CH_2\overset{+}{N}H_3)\ Cl_2^-$$
$$\xrightarrow{+2NaOH} H_2NCH_2CH_2NH_2+2NaCl$$

乙二胺在较高的温度下与硝酸反应时，会生成亚乙基二硝胺，是一种具有爆炸性的化合物[6]。

$$H_2NCH_2CH_2NH_2+2HNO_3 \longrightarrow \underset{\displaystyle NO_2}{\overset{\displaystyle |}{NH}}CH_2CH_2\underset{\displaystyle NO_2}{\overset{\displaystyle |}{NH}}+2H_2O$$

3.2.　与有机卤代物的反应

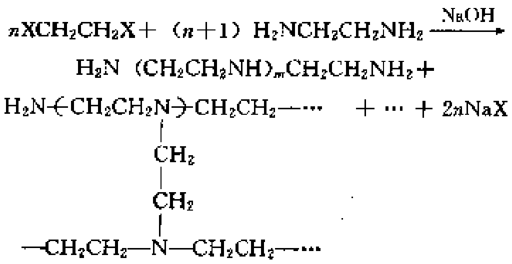
脂肪族二元胺和多元胺在一定条件下能与卤代烃等烃基化试剂作用，其氨基上的一个或两个氢原子被烃基取代形成仲胺或叔胺的盐。如乙二胺与卤代烃的反应如下：

$$H_2NCH_2CH_2NH_2+RX \longrightarrow H_2NCH_2CH_2NHR\cdot HX$$
$$H_2NCH_2CH_2NH_2+2RX \longrightarrow RNHCH_2CH_2NHR\cdot 2HX$$

生成的卤化氢与其中的氨基结合形成胺盐，失去反应活性。如果在强碱存在下，生成的卤化氢被强碱吸收，则反应可继续进行，直到所有氨基氮上的所有氢原子全部为烃基所取代。因此当控制卤代烃的用量时，脂肪族二元胺和多元胺与卤代烃的反应产物是仲胺盐和叔胺盐的混合物，反应产物的分布可以通过控制反应条件、反应物的摩尔比及选择不同的溶剂等方法加以控制[7]。当卤代烃过量时，所有的氨基氢将趋向于完全被取代而形成叔胺盐。

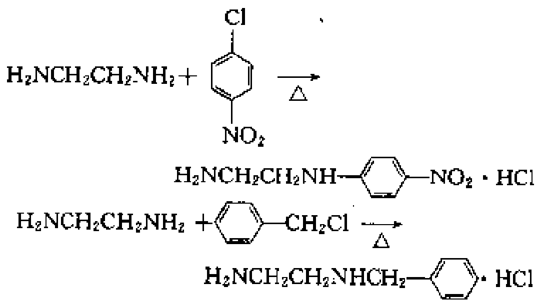
当卤代烃为脂肪族二元卤代烃时，反应可以生成复

杂的聚合物。如1,2-二卤乙烷与乙二胺在氢氧化钠的存在下反应可以形成结构复杂的 n 亚乙基(n+1)胺，产物包括直链、支链及网状结构的二胺及多胺[8]。



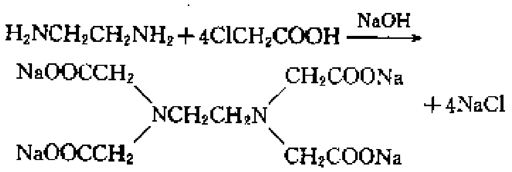
目前工业上常用的二氯乙烷与氨反应制备乙二胺和多亚乙基多胺的方法就是基于上述反应。在该制备方法中，二氯乙烷首先与氨作用生成乙二胺，然后乙二胺再与二氯乙烷作用生成多亚乙基多胺。

卤代芳烃一般难以与脂肪族二元胺和多元胺进行芳基化反应。但对位或邻位有一个或多个强吸电子取代基的卤代芳烃可以发生上述反应。芳烃环上的卤代脂肪取代基与卤代脂肪烃类似，也可以容易地与脂肪族二元胺和多元胺发生烃基化反应[9]。如：



上述反应在一定的条件下也可以继续进行下去，得到多胺的混合物。

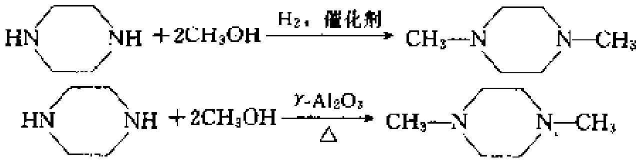
脂肪族二元胺和多元胺除了与卤代烃类反应以外，也可以与其他有机卤代物进行反应。如乙二胺与氯乙酸反应生成乙二胺四乙酸（EDTA）。



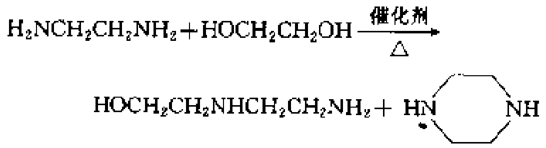
生成的乙二胺四乙酸及其各种盐，由于其分子中的2个氮和其中的4个氧原子都具有作为电子给予体形成配位键的能力，因此它能与多种金属离子形成各种稳定的环状结构的螯合物，是一种应用很广泛的螯合剂。

3.3. 与醇反应

醇在一定的条件下也可以作为烃基化剂与脂肪族二元胺和多元胺反应。反应通常是在氢气气氛和具有加氢脱氢双功能催化剂存在下进行。反应机理一般认为是醇首先脱氢生成醛，醛与胺反应，然后再加氢完全反应。该反应也可以在高温高压下由脱水催化剂直接脱水缩合完成反应。如：

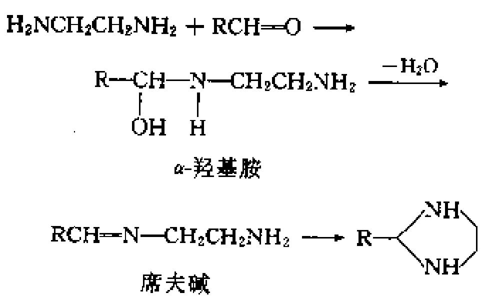


脂肪族二元胺和多元胺与二元醇(如乙二醇)也可以发生烃基化反应。生成醇胺类化合物和分子量增加的多元胺。也可以生成环状化合物。如乙二胺与乙二醇反应生成2-羟乙基乙二胺和哌嗪。2-羟乙基乙二胺还可以进一步与乙二胺反应生成三亚乙基四胺。

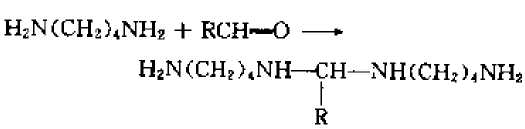


3.4. 与醛或酮反应

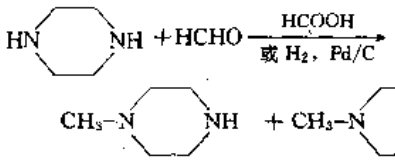
脂肪族二元胺和多元胺中的伯氨基和仲氨基很容易与醛或酮发生亲核加成反应，首先生成 α-羟基胺，然后根据是伯氨基还是仲氨基以及胺的结构决定随后的反应产物。对乙伯氨基，则随后脱水生成席夫碱（Schiff base）。形成的席夫碱不稳定，将进一步聚合或环化。乙二胺与脂肪醛的反应如下[10]：



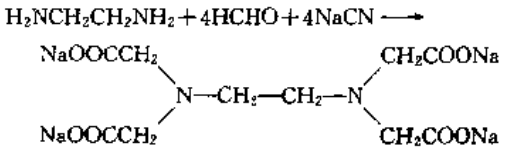
对于多亚乙基多胺也可以发生上述反应。2个氨基之间间隔4个以上碳原子的脂肪族二元胺和多元胺，如丁二胺等将不会发生上述的成环反应，而生成聚合物。



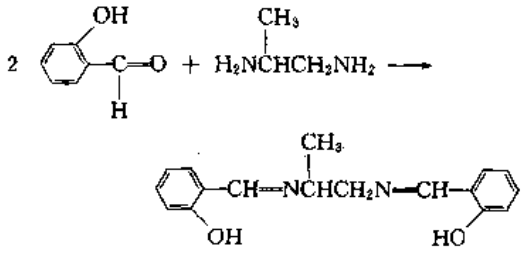
仲氨基与醛或酮反应将不能形成席夫碱，形成的 α-羟基胺在还原条件下将加氢脱水导致烷基化反应。其还原条件一般是催化加氢，也可以用甲酸等还原性物质作还原剂。如哌嗪在甲酸存在下或在催化加氢的条件下与甲醛反应生成 N-甲基哌嗪或 N，N'-二甲基哌嗪[11]。



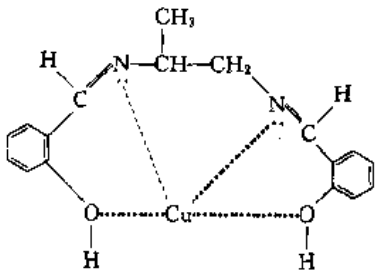
乙二胺在碱存在下与甲醛和氰化钠反应生成乙二胺四乙酸四钠盐。生成的 EDTA 四钠盐经不同程度的中和可以得到一、二、三钠盐。



芳香醛与伯氨基反应一般能生成稳定的席夫碱，反应比较容易进行，几乎定量反应。如乙二胺或 1,2-丙二胺与邻羟基苯甲醛（水杨醛）反应生成稳定的席夫碱[9]。



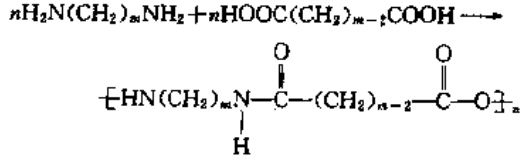
生成的席夫键能够与金属离子形成如下结构的络合物：



该络合物结构中含两个六元环和一个五元环，结构非常稳定。因此该席夫碱常用作络合剂。

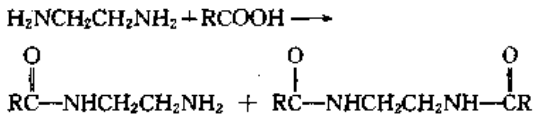
3.5.　与酰化试剂反应

脂肪族二元胺和多元胺可以与羧酸、酯、酰卤等酰基化试剂反应生成一酰胺、二酰胺、多酰胺或聚酰胺。酰化反应是脂肪族二元胺和多元胺的一种重要反应，大部分尼龙类高聚物都是基于这一反应制备的，如尼龙-66、尼龙-44、尼龙-1010 等。

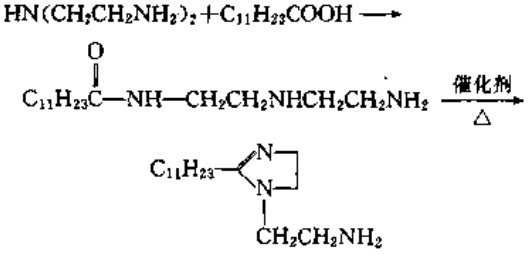


当 $m=4$、6、10 时，得到的高聚物分别是尼龙-44、66 和 1010。

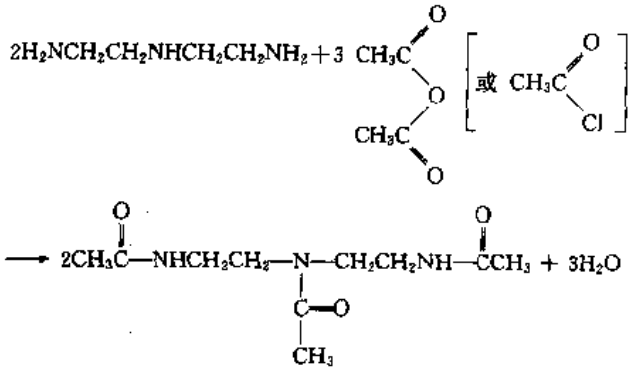
一般情况下，羧酸和酯在加热和不断移出所生成的水的条件下都能够容易地与脂肪族二元胺反应生成一酰胺或二酰胺。如：



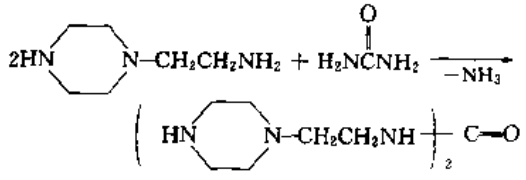
生成的一酰胺在较强的脱水条件下脱水，可以进一步环化，形成环状化合物咪唑啉[12,13]。如：



脂肪族二元胺和多元胺与较强的酰基化剂作用时，所有的伯氨基和仲氨基将完全被酰基化，且反应能迅速定量地完成。常用的强酰基化剂是酸酐和酰卤，乙酸酐或乙酰氯与乙二胺在无水溶剂中反应，氨基将完全被酰基化。如：

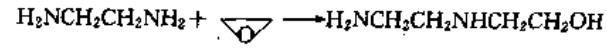


除上述酰基化剂外，脲有时也可以作为酰基化剂与脂肪族二元胺和多元胺反应。如 2-氨乙基哌嗪与脲反应，脱去两分子氨，形成酰化产物[14]。



3.6.　与三元杂环化合物反应

脂肪族二元胺和多元胺中的伯氨基和仲氨基都含活泼氢，可以与环氧乙烷、环氧丙烷等具有不稳定三元环结构的化合物发生加成反应。如乙二胺与环氧乙烷的反应为：



该反应在酸或碱催化剂的作用下很容易进行，如果环氧化合物的量充足，所有的氨基氢原子都可以被羟烷基取代。同时，生成的产物中所含的羟基中也含有活泼氢，也可以与环氧化合物进一步发生类似的加成反应，因此，该反应的产物是一复杂的混合物。其产物分布主要受反应物的摩尔比和催化剂的影响。氨基的反应活性比醇羟基的反应活性高，因此，反应首先发生在氨基上。在所有的氨基氢都被取代之后，醇羟基参与反应，生成具有不同分子量分布的混合物。如足够量的环氧乙烷与乙二胺的反应如下：

$$H_2NCH_2CH_2NH_2+\text{环氧乙烷}\longrightarrow$$

$$H(OCH_2CH_2)_{n_1}\quad (CH_2CH_2O)_{n_3}H$$
$$\diagdown\ NCH_2CH_2N\ \diagup$$
$$H(OCH_2CH_2)_{n_2}\quad (CH_2CH_2O)_{n_4}H$$

n_1、n_2、n_3、n_4 可以相同或不相同，其平均值取决于反应物的配比，而各 n 值的分布状态则主要取决于催化剂。用碱性催化剂时，其 n 的分布较宽，而使用酸性催化剂一般可以得到 n 分布较窄的产物。

脂肪族二元胺和多胺还可以与 1-氮杂环丙烷反应生成分子量增加的多元胺[15]。

$$H_2NCH_2CH_2NH_2+\text{1-氮杂环丙烷}\longrightarrow H_2NCH_2CH_2NHCH_2CH_2NH_2$$

1-氮杂环丙烷也称为环丙啶，它与环氧乙烷一样，也具有一个不稳定的三元环结构，易开环发生加成反应。生成产物中的伯氨基或仲氨基还可以与环丙啶继续反应，最终生成线性或支链的多亚乙基多胺。该反应也是制备多亚乙基多胺的一种方法。

3.7. 与脂肪腈反应

脂肪族二元胺和多元胺可以与氢氰酸或脂肪腈反应生成咪唑啉或烷基咪唑啉[16]。

$$HCN+H_2NCH_2CH_2NH_2\longrightarrow \text{咪唑啉}+NH_3$$

$$RCN+H_2NCH_2CH_2NH_2\longrightarrow \text{2-烷基咪唑啉}+NH_3$$

脂肪腈与乙二胺反应是制备咪唑啉的一种重要方法。后者的各种盐类是用途广泛的表面活性剂。

3.8. 与含有 C═C 双键的化合物反应

脂肪族二元胺和多元胺与 C═C 双键在一定的条件下可以发生加成反应。如在含 3.2% Cr 的硼硅分子筛催化下，于 300℃，异丁烯与乙二胺反应生成 *N*-叔丁基乙二胺。反应符合马氏(Markovnikov)规则[17]。

$$H_2NCH_2CH_2NH_2+CH_2{=}C(CH_3)_2\longrightarrow (CH_3)_3CNHCH_2CH_2NH_2$$

含有 C═C 双键的丙烯酸及其酯类、甲基丙烯酸及其酯类、丙烯腈、甲基丙烯腈等，也都可以与脂肪族二元胺和多元胺发生上述加成反应。如通过下面的反应制备 *N*-烷基-1,3-丙二胺：

$$RNH_2+CH_2{=}CH{-}C{\equiv}N\xrightarrow[\triangle]{}RNHCH_2CH_2C{\equiv}N$$

$$\xrightarrow[\text{催化剂}]{H_2}RNHCH_2CH_2CH_2NH_2$$

得到的产物二元胺可以进一步与丙烯腈反应得到增加了3个碳原子的氰基多胺，通过加氢可以得到相应的多元胺。如此重复，可以得到线型多元胺。

3.9. 与硫化物反应

乙二胺在水溶液中与 1mol 二硫化碳反应形成亚乙基硫脲[18]。

$$H_2NCH_2CH_2NH_2+CS_2\longrightarrow \text{亚乙基硫脲}$$

在碱性溶液中，乙二胺与 2mol 二硫化碳反应生成二硫代氨基甲酸盐[19]。

$$H_2NCH_2CH_2NH_2+2CS_2+2NaOH\longrightarrow \text{乙二胺二硫代氨基甲酸二钠盐}$$

4. 制备方法

4.1. 乙二胺系列产品的制备方法

目前工业上制备乙二胺系列产品的方法主要有两种：第一种是二氯乙烷法，第二种是乙醇胺法。

4.1.1. 二氯乙烷工艺

二氯乙烷工艺是以二氯乙烷为原料，在一定的温度和压力下，与氨水溶液反应，生成乙二胺和多亚乙基多胺的盐酸盐，然后用强碱如氢氧化钠中和释放出胺。

$$ClCH_2CH_2Cl+NH_3\xrightarrow{NaOH}$$
$$H_2NCH_2CH_2NH_2+H_2NCH_2CH_2NHCH_2CH_2NH_2+$$
$$H_2N(CH_2CH_2NH)_nCH_2CH_2NH_2+NaCl+H_2O$$

二氯乙烷工艺是最早用于工业生产乙二胺系列产品的工艺路线，至今已有 60 多年历史，但直到目前仍然被广泛采用[20,21]。

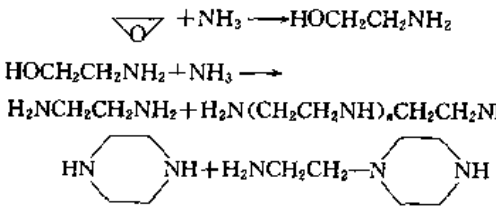
在较高的温度下，二氯乙烷与氨水反应生成包括乙二胺、二亚乙基三胺、三亚乙基四胺等化合物的混合物。反应过程一般不需要催化剂。可以通过改变温度、压力、pH、NH_3：EDC 的摩尔比或通过进行产物循环来控制产物中各种化合物的分布。在 NH_3：EDC 摩尔比为 20：1 时，得到的典型产物分布为：EDA 55%，PIP 1.9%，DETA 23%，AEP 3.5%，TETA 9.9%，TEPA 3.9%，更高的多胺 2.3%[22]。可以将得到的低级胺再进行循环以产出更多的多胺。得到的反应产物可以通过蒸发结晶、脱水、溶剂萃取等方法与溶液中因中和而生成的无机盐进行分离，然后再用蒸馏分离提纯各种产品。

该工艺不需要催化剂，生产条件比较缓和且容易控制，产物分布也比较容易调整。但该工艺需要二氯乙烷作原料，相应需要大量的氯，还需要大量的氢氧化钠，并副产大量的氯化钠。这对于有氯碱基础的地区或公司比较有利，但对于缺乏氯碱基础的地区，用该工艺进行大规模生产乙二胺系列产品将有一定的困难。

二氯乙烷法生产乙二胺系列产品的工艺，美国的 Dow Chemical 公司和 Union Carbide 公司的技术比较成熟。目前 Dow Chemical、Union Carbide、Bayer、Delamine、Tosoh 等公司均拥有二氯乙烷法生产乙二胺系列产品的生产装置，每套装置的生产规模有数千吨及万吨。中国也采用二氯乙烷法生产乙二胺系列产品。

4.1.2. 乙醇胺工艺

乙醇胺工艺是以环氧乙烷与氨反应生成的乙醇胺(MEA)为原料，在还原氨化催化剂的存在下与氨进行反应生成乙二胺及系列产品[23,24]。



乙醇胺与氨的反应在加热、高压、氢气及还原胺化催化剂的存在下进行，反应物一般为气相状态。反应在生成乙二胺、二亚乙基三胺等线性或带支链的多亚乙基多胺的同时，还产生哌嗪、羟乙基派嗪等环状化合物。产物分布受反应温度、氨与乙醇胺的摩尔比、氢气分压以及停留时间等因素的影响。可以通过调整上述各参数以控制产物的分布。如在 NH_3：MEA 摩尔比为 9.3：1 时，MEA 转化率 60%，典型的产物分布为：EDA 71%，DETA 10.2%，AEEA(氨乙基乙醇胺)6.9%，PIP 9.2%，AEP 1.4%，HEP(羟乙基哌嗪)1.3%[25]。也可以将得到的低级胺再循环以提高多元胺的产量。反应中所用的催化剂一般为具有加氢脱氢功能的催化剂。开发初期使用单一的镍催化剂，后来发展成为含镍的双组分或三组分催化剂。所用的助催化剂组分有 Cu、Co、Cr、Fe、B、Re、W 等。以 Cu-Ni 或 Co-Ni 催化剂使用得比较广泛[26]。

乙醇胺工艺自 60 年代后期开发成功，至今已有近 30 年历史，整套工艺技术已经比较成熟，具有代表性的是 Texaco 和 Union Carbide 公司的技术。另外，BASF、Berol、Kemi 等都有该工艺的生产装置。该工艺的特点是不需要氯和碱，也不产生相应的氯化钠，但反应需要在较高的压力下进行，且需要氢气和催化剂，对工程条件的要求要比二氯乙烷法苛刻。

4.1.3. 其他方法

除上述两种方法以外，还有一种使用乙醇胺和乙二胺在非均相缩合催化剂的存在下，于 200～350℃的温度下缩合脱水制备二亚乙基三胺或更高级胺的方法[27,28]。以前，该方法主要用于生产哌嗪等环状多元胺，后来发展为可生产线性多元胺的一种工艺。反应可以在气相中进行，也可以在液相中进行。所用催化剂多为具有脱水缩合作用的氧化物，如ⅣB、ⅤB、ⅥB 族金属的氧化物以及负载型的磷酸、钨酸等[29～31]。其产物的分布主要受 EDA：MEA 摩尔比、反应温度及反应深度的影响，可以通过调整上述反应条件以调整产物分布。也可以将产物中的低级多元胺分离后循环回反应器，以得到更多的高级胺。典型的反应实例为 EDA：MEA 摩尔比为 2：1，控制 MEA 的转化率为 51%，其产物分布为：DETA 77.2%，PIP 2.7，AEEA 0.8%，AEP 2.0%，TETA 16.6%，TEPA 0.5%[32]。

另外，还有以甲烷、甲醛或甲醇为起始原料制备乙二胺系列产品的方法[33]，但基本都处于探索研究阶段，还未见有工业化的报道。

4.2. 丙二胺系列产品的制备方法

1,2-丙二醇还原氨化是工业上常用的一种生产 1,2-丙二胺及相应的高级胺的方法[34]。1,2-丙二醇一般来源于环氧丙烷水解，它在还原催化剂，如 Ni-Cu、Ni-Co、Ni-Cr 等催化剂的存在下，在氢气气氛中与氨反应，生成 1,2-丙二胺以及多 1,2-亚丙基多胺。以环氧丙烷为原料，与氨进行反应得到单异丙醇胺，然后再进行还原氨化制备 1,2-丙二胺及相应的高级胺的方法，其原理是与 1,2-丙二醇还原氨化的方法相同的，这一方法在工业上使用的更为广泛[35]。

对于 1,3-丙二胺系列产品可以用 1,3-丙二醇为原料，通过还原氨化的方法制备[34]。但工业上制备 1,3-丙二胺及 *N*-烷基取代产物，通常是通过氨或胺与丙烯腈加成，经过氨基或烷氨基丙腈中间产物，然后加氢得到 1,3-丙二胺或 *N*-烷基取代的 1,3-丙二胺[36]，通过上述方法得到的多 1,3-亚丙基多胺的线性结构。

4.3. 1,6-己二胺的制备方法

1,6-己二胺是脂肪族二元胺中的一个重要品种。它的主要用途是制备尼龙66及各种尼龙树脂。其合成路线主要有己二酸法、丁二烯法和丙烯腈法。

4.3.1. 己二酸法

己二酸法是生产己二胺的一种重要方法。在该工艺中，首先在脱水催化剂的存在下，己二酸与氨气皂化、脱水生成己二腈，然后己二腈在氢气与氨的存在下加氢得己二胺，其反应过程如下：

$$HOOC(CH_2)_4COOH + 2NH_3 \longrightarrow NH_4OOC(CH_2)_4COONH_4$$

$$\xrightarrow{-H_2O} H_4NOOC(CH_2)_4\overset{O}{\overset{\|}{C}}-NH_2 + H_2N-\overset{O}{\overset{\|}{C}}(CH_2)_4\overset{O}{\overset{\|}{C}}-NH_2$$

$$\xrightarrow{-H_2O} N\equiv C(CH_2)_4C\equiv N \xrightarrow[\text{催化剂}]{H_2} H_2N(CH_2)_6NH_2$$

该工艺中，99.8%以上的己二酸经熔融、气化后进入列管式反应器，液氨经气化加热后进入列管式反应器，在反应器中，在烧结硼酸、磷酸颗粒状催化剂的存在下，己二酸与氨反应并脱水生成己二腈。反应温度约275℃，反应为强吸热反应，须由反应器壳层中的加热介质提供热量。粗己二腈经一系列提纯净化后得纯己二腈。

己二腈加氢到己二胺一般是在液相中进行的。反应温度75℃，反应压力3MPa (30bar)，催化剂为悬浮在氢氧化钠水溶液中的细粉状雷尼镍。反应收率一般可达到99%以上。

4.3.2. 丁二烯法

丁二烯路线是Du Pont公司开发的一种生产己二胺的工艺路线，于60年代开发成功。该工艺中，第一步，1,3-丁二烯氯化成为1,4-二氯-2-丁烯；第二步，1,4-二氯-2-丁烯与氰化钠反应生成1,4-二氰基丁烯；第三步，1,4-二氰基丁烯还原成为己二腈；第四步，己二腈还原成己二胺。4步工艺在80年代已被淘汰，新的工艺只有3步。第一步，丁二烯与氢氰酸反应生成3-和4-戊烯腈混合物；该混合物在第二步中进一步与氢氰酸反应生成己二腈；第三步，己二腈加氢得己二胺。反应过程如下：

$$CH_2=CHCH=CH_2 + HCN \xrightarrow[215℃]{Cu\text{-}Mg\text{-}Cr}$$

$$CH_2=CHCH_2CH_2C\equiv N + CH_3CH=CHCH_2C\equiv N$$

$$\xrightarrow{HCN} N\equiv C(CH_2)_4C\equiv N \xrightarrow{H_2} H_2N(CH_2)_6NH_2$$

该工艺中，首先干燥的丁二烯、HCl和由N_2鼓泡通过液体HCN带出的HCN，以丁二烯：HCN：N_2：HCl为1：1：1：0.1的摩尔比进入第一反应器。该反应器为固定床反应器，内装Cu-Mg-Cr-O催化剂。反应温度215℃，压力0.2MPa (2bar)，停留时间小于1h。在该条件下，氢氰酸基本上完全转化，生成3-和4-戊烯腈的选择性为88%。

经提纯后的3-和4-戊烯腈进入第二腈化反应器。该反应器为液相，内装一种含镍的络合物催化剂。在该反应器中，3-和4-戊烯腈与氢氰酸反应生成己二腈。

己二腈加氢到己二胺的反应与4.3.1.中所述完全相同。

4.3.3. 丙烯腈法

丙烯腈法是60年代Monsanto公司开发成功的生产己二胺的工艺，至今仍然广为采用。在该工艺中，丙烯腈在电解的条件下进行二聚，一步生成己二腈，然后加氢得己二胺。反应过程如下：

$$2CH_2=CHC\equiv N \xrightarrow[2e]{2H} N\equiv C(CH_2)_4C\equiv N \xrightarrow{H_2} H_2N(CH_2)_6NH_2$$

在该工艺中，电解二聚是最重要的一步。电解二聚是在电解池中进行的，阴极为3.17mm (0.125in)的Pb-1% Ag合金，阳极为3.17mm (0.125in)的铅板，隔膜为0.762mm (0.03in)的磺化聚苯乙烯膜，电解电压为11V。电解二聚转化率一般为50%，选择性可达92%，主要副产物为丙腈和高聚物。典型的产物组成为：

组　成	%（重量）
己二腈	91.3
双氰乙基醚	1.6
羟基丙腈	0.4
丙腈	2.7
高沸物	4.0

电解产物经萃取、精馏等分离过程得纯己二腈。己二腈加氢到己二胺的过程与4.3.1.所述相同。

5. 生产及消费状况

1992年，世界各有关公司乙二胺系列产品的生产能力及所采用的生产工艺如表4所示。

表4　1992年乙二胺系列产品生产能力[75]

国家或地区	公　司	工艺路线	生产能力
美国	Air Products and Chemicals Inc.	EDC/MEA	20Mlb
	Dow Chemical U. S. A.	EDC	100Mlb
	Texaco Inc.	EO/MEA	50Mlb
	Union Carbide Corporation	EDC	90Mlb
		EO/MEA	90Mlb
西欧	BASF	MEA	30kt
	Bayer AG	EDC	26kt
	Delamine BV	EDC	25kt
	Dow Benelux NV	EDC	27kt
	Berol Nobel AB	MEA	25kt

续表

国家或地区	公　司	工艺路线	生产能力
日本	Kanto Denka Kogyo Co. Ltd.	进口精制	1.8kt
	Sumitomo Seika Chemicals Co. Ltd.	进口精制	3.0kt
	Tosoh Corporation	EDC	15kt
其他		EDC	6.0kt

注：1Mlb=453.59t。

乙二胺系列产品的主要生产能力在美国和西欧，其次是日本。这些国家和地区的生产能力占全世界生产能力的 95%以上。其中 EDC 工艺和 MEA 工艺各占 50%左右。

乙二胺系列产品的生产与消费状况见表 5。

表 5　1991 年主要国家和地区乙二胺系列产品生产及消费状况[75]，kt

项　目	美　国	西　欧	日　本	总　计
生产能力	159	132	20	311
产量				
乙二胺	39	50		
高级胺	77	40		
合计	116	90	13	219
消费				
乙二胺	23	57	4	84
多元胺	74	28	9	110
合计	97	85	13	194

世界各有关公司 1,6-己二胺的生产能力、主要国家和地区的生产量及其消费状况分别见表 6 和表 7[75]。

表 6　1993 年 1,6-己二胺生产能力[76]

国家或地区	生产厂家	工艺路线	生产能力
美国	Du Pont Chemicals	丁二烯法	530 Mlb
		丁二烯法	400 Mlb
	Monsanto Company	丙烯腈法	200 Mlb
		丙烯腈法	200 Mlb
加拿大	Du Pont Canada Inc.	进口己二腈加氢	68 kt
西欧	SNC Butachimie	丁二烯法	100kt
	Rhone-Poulenc Chimie	己二酸法	80kt
	Radici Chimica SpA	己二酸法	20kt
	BASF PLC	丙烯腈法	90kt
	ICI PLC	己二腈加氢	120kt

续表

国家或地区	生产厂家	工艺路线	生产能力
日本	Asahi Chemical Industry Co. Ltd.	丙烯腈法	48kt
	Toray Industries Inc.	废物回收	2.0kt
其他	Rhodia (Brazil)		33kt
	辽阳化纤（中国）		21kt
	前苏联两套装置		11kt

注：1Mlb=453.59t。

表 7　1992 年主要国家和地区 1,6-己二胺生产与消费情况

国家或地区	产量，kt	消费量，kt
美　国	541	510
加拿大	51	49
西　欧	330	304
日　本	48	56

6. 产品规格及分析测试方法

一些常见的脂肪族二元胺和多元胺的产品规格如表 8 所示。

表 8　常见脂肪族二元胺及高级胺的产品规格[1]

商品名	含　量 %	相对密度 d_4^{20}	胺　值 mgKOH/g	色度 APHA
乙二胺	>99.0	0.896～0.904		15
二亚乙基三胺	>98.5	0.948～0.954		30
三亚乙基四胺	>95.0	0.967～0.983	1410～1480	50
四亚乙基五胺	>90.0	0.987～1.001	1290～1375	2①
1,2-丙二胺	>99.0	0.855～0.885		15
1,3-丙二胺	>99.0	0.886～0.890		20
二亚丙基三胺	>99.0	0.926～0.936		30
N,*N*-二甲基丙二胺	>99.0	0.815～0.820		15
1,6-己二胺②	>99.9	0.889～0.900		10

① Gardner 色标。

② 以无水己二胺为基准，工业产品通常含有 9%～16%的水分。

对于分子量较低的二元胺或多元胺的纯度分析可以采用气液色谱法。色谱柱可以用一般填充柱或毛细管柱。由于该类化合物具有较强的极性，因此当用填充柱分析时拖尾比较严重，且当产物中含有多种组分时，分离效果不够理想。使用毛细管色谱柱一般可以得到比较好的分离结果，并可以很方便地用氢焰检测器进行定量分析。使用填充柱时，由于处理样品量大，可以用热导池作为检测器。通常使用石英毛细管柱，用二甲基硅氧烷或取代的二

甲基硅氧烷聚合物作为固定相，也可以使用PEG20M作为固定相[37]。

对于分子量较高的二元胺和多元胺，由于其沸点较高且组成比较复杂，用气相色谱法分析比较困难。当特别需要分析其产物组成时，可以使用液相色谱法[38]。而通常情况下使用化学方法分析其各种指标，主要是产品的总胺值及伯、仲、叔胺值等。其方法为：在水溶液中或在非水溶液中，用盐酸等强无机酸标准溶液直接滴定产品中总氨基的含量。伯、仲、叔胺值的测定一般是在非水介质中进行。在样品中加入水杨醛，使其中的伯胺与水杨醛反应生成不显碱性的席夫碱，再用强酸标准溶液滴定仲胺与叔胺的胺值。在另一样品中加入乙酸酐，使其中的伯、仲胺与乙酸酐作用生成不显碱性的酰胺，然后使用强酸标准溶液滴定叔胺值。由总胺值、(仲+叔)胺值和叔胺值计算出伯、仲、叔胺值。滴定时可以选用合适的指示剂指示终点，也可以用电位法确定终点，后者由于基本不受产品色泽及杂质等的干扰，而被广泛采用。

另外，一些特殊的产品还有一些特殊的分析方法。如哌嗪可以用吩噻嗪与*N*-溴丁二酰亚胺显色后，用分光光度计进行测定[11]。

空气中的乙二胺类化合物可以通过用经NTIC（异硫氰酸-1-萘酯）处理过的XAD-2树脂富集，脱附后用高效液相色谱定量分析。据报道，灵敏度可以达到0.37mg/m³ EDA和0.016mg/m³DETA[39,40]。

7. 毒性、安全、贮存和运输

脂肪族二元胺及多元胺都具有一定的碱性，因此都具有较强的腐蚀性，对皮肤或眼睛都具有较强的损伤。皮肤接触时会灼伤皮肤引起刺疼、红肿，甚至溃烂。与眼睛接触时会引起严重灼伤。吞入时会造成所有接触部分的损伤，如口腔粘膜、食道等。

除因其碱性造成腐蚀外，脂肪二元胺及多元胺还有一定的毒性。长时间反复摄入会引起肾及肝脏的损伤。部分常见产品对于大白鼠（口服）的LD_{50}值见表9[41]。

表9 常见脂肪族二元胺及多元胺的LD_{50}值（大白鼠经口）

化合物	LD_{50} mg/kg体重	化合物	LD_{50} mg/kg体重
乙二胺	1160	四亚乙基五胺	3900
二亚乙基三胺	1080	哌嗪	3800
三亚乙基四胺	4340		

脂肪族二元胺及多胺的蒸气对眼睛、鼻粘膜、咽喉、及呼吸系统都具有一定的刺激作用，尤其是乙二胺等挥发性较强的低级胺更为严重。高浓度的蒸气吸入也会引起肾及肝脏的损伤。对于乙二胺和二亚乙基三胺，ACGIH允许的TLV分别为25mg/m³(10ppm)和4mg/m³(1ppm)。长期工作的环境中乙二胺和二亚乙基三胺在空气中的浓度不得高于上述值。

针对上述的毒性及危险性，在生产、贮运和使用脂肪族二元胺或多元胺时，一要保持现场的良好通风，避免吸入含有高浓度胺的空气；二要避免产品接触皮肤及眼睛，要使用胶靴、护目镜、橡胶手套和橡胶围裙等防护用具，现场最好备有清水及稀硼酸溶液。一旦与皮肤或眼睛接触应立即使用大量清水冲洗或用稀硼酸溶液冲洗。溅入眼睛或皮肤烧伤严重的应立即冲洗后在1h之内就医；三要避免误吞入，一旦发生吞入应立即催吐并送医院治疗[11,41]。

如上所述，脂肪族二元胺和多元胺具有碱性和很强的反应性能，能够与许多化合物发生反应，有些反应是放热的并进行得相当快，如与强无机酸的反应。有些反应还能够形成爆炸性衍生物，如乙二胺与硝酸的反应产物二硝基乙二胺具有很强的爆炸性，因此在生产、贮存、运输、使用等过程中都要特别注意。

脂肪族二元胺及多元胺的热降解是需要引起注意的第一个问题。一般情况下，乙二胺系列产品是稳定的，但当温度过高、时间过长时也会引起热分解，形成氨和较低分子量的化合物。一些无机杂质的存在，如无机酸等也会降低热分解的温度或提高热分解的速度。因此，在运输过程中要避免高温和日光直晒，贮存于阴凉通风处，并避免混入无机酸、金属离子等杂质。

乙二胺系列产品的自动氧化是需要注意的另一个问题。乙二胺及多亚乙基多胺与吸附剂和高比面多孔性物质接触时，会发生自动氧化反应，至使温度升高，严重时会引起冒烟、燃烧等，造成事故。因此从生产到使用各环节中对粘有乙二胺及多亚乙基多胺产品的破滤纸、滤饼、棉絮、多孔保温材料、吸附剂、除雾器的金属丝网等废弃物都要特别注意。上述废弃物需要用水冲洗，以脱除其上粘着的乙二胺等产品后才能处理。

另外，要求从生产到使用的各个环节中必须设备专用，不得与其他的化合物交替使用，以确保其产品的质量和操作的安全。乙二胺系列产品能够吸收空气中的水分、二氧化碳、氮氧化合物及氧气等，形成相应的产物，导致产品色泽加深、质量下降。故在生产及贮运过程中要确保容器的密封性，并在贮存时充惰性气体以隔绝空气。有时会有乙二胺蒸气溢出贮存容器，与空气中的二氧化碳形成固体氨基甲酸酯类化合物污染容器出口或泄压阀。遇到这种情况时，可以用蒸汽将局部加热到160℃以上，可使氨基甲酸酯类化合物分解。

乙二胺及部分分子量较低的多元胺要求使用300系列不锈钢或铝制造的容器贮存。更高级胺可以用碳钢容器贮存。而哌嗪和三亚乙基二胺等固体产品可以用硬化纸容器或衬里的纤维容器贮存。乙二胺及部分分子量较低的多元胺对碳钢的腐蚀不很严重，在通常的贮存温度

下，腐蚀速率为<0.03mm/a。但由于能够与碳钢中的铁发生作用导致颜色变深、质量下降，因此建议用不锈钢容器贮存。在所有接触乙二胺及其多亚乙基多胺化合物的设备及仪器仪表中，禁止使用镀锌材料、铜及含铜的材料。在生产过程中的泵和阀门可以使用316不锈钢制造。

一般不使用非金属材料制造液体胺类产品的贮存容器和生产设备。这是因为它们对非金属材料具有较强的渗透性。如对于聚乙烯和聚丙烯材料，即使在室温下也会被乙二胺或其他液体多胺渗透。但一些特殊的材料有时也可以用于制造这类贮存容器。有时，有些产品需要在高于室温的温度下贮存，这是为了要使产品保持液体状态或是为了降低产品的粘度。

在乙二胺及其系列产品的生产到使用各个环节中，所有的密封垫片都要求使用柔性石墨或聚四氟乙烯材料制造。在设备保温时所用的保温材料尽量不用岩棉、硅藻土等多孔高比面的材料，以防止万一设备泄漏物料时，被这些材料吸收造成自燃。建议使用多孔玻璃作为保温材料。具有密闭孔的多孔玻璃难以吸收产品物料，故能够避免上述问题的发生。

乙二胺系列产品一般都是水溶性的，但特殊产品也可以形成固体状水合产物。如五亚乙基六胺与水1∶1混合时，会形成凝胶状物质。这些固状物会堵塞设备管线、阀门等。通常加热到50℃以上，以避免上述现象的发生。另外在用水清洗生产或贮运设备时，有时也会发生上述现象，因此建议使用热水清洗。

丙二胺系列产品及其他脂肪族二元胺和多胺系列产品，由于其性能与乙二胺系列产品基本类似，因此，在储存、运输等各方面的注意事项可参照上述对于乙二胺系列产品的规定。

8. 用　途

脂肪族二元胺及多元胺的主要用途是络合剂、杀菌剂、润滑油添加剂、环氧树脂固化剂、聚酰胺树脂、表面活性剂等。除个别产品可以直接用于以上目的外，一般均作为原料，通过与其他各种化合物反应形成各种衍生物而用于各种最终用途。

表10　1991年乙二胺主要用途分布[1]

用　途	美国，Mlb	西欧，kt	日本，kt
络合剂	19	25	0.5
聚酰胺树脂	8.5	4	
汽油/润滑油添加剂	4.5		0.65
表面活性剂	4.0		1.0
杀菌剂	0	12	0.67①
亚乙基双硬脂酰胺	5.0	0	0
其他	9	16	1.43

注：1Mlb=453.59t。

① 包括橡胶化学品。

1991年美国、西欧、日本的乙二胺系列产品的用途分布状况见表10、表11。

表11　1991年多亚乙基多胺主要用途分布[75]

用　途	美国，Mlb	西欧，kt
汽油/润滑油添加剂	70	5
纸湿强树脂	25	2
环氧树脂固化剂	20	5
表面活性剂	12	4
油田化学品	10	1.2
反应性聚酰胺树脂	6	
络合剂	5	2
其他	约20	8.5

注：1Mlb=453.59t。

8.1. 络合剂

脂肪族二元胺和多元胺中的多个氨基氮可以与金属原子或离子形成配位键，故它们自身可以作为络合剂使用。

从二元胺或多元胺衍生的一些既含有氮又含有氧的化合物，由于其中的氮和部分氧都能够与金属离子或原子形成配位键，其络合性能更强。如乙二胺与氯乙酸或与甲醛、氰化钠反应生成的乙二胺四乙酸（EDTA）的各种钠盐就是一种性能良好、用途广泛的络合剂。如美国1990年的产量为49895t（110Mlb），消耗乙二胺8618t（19Mlb）。西欧同期为此耗用乙二胺2000t。EDTA可以与多种金属离子形成稳定的络合物，如Fe^{3+}、Co^{2+}、Ni^{2+}、Cu^{2+}、Zn^{2+}等等。广泛用于化学分析、电镀等行业[42,43]。类似的还有乙二胺四丙酸等。

乙二胺的其他衍生物，如*N*-羟乙基亚乙基二硝基三乙酸及其盐类、乙二胺与水杨醛缩合形成的席夫碱[9]、DETA衍生的（二亚乙基三硝基）五乙酸及其盐类，以及部分多亚乙基多胺用环氧氯丙烷接到一些纤维或树脂上所形成的产物，都是很好的络合剂，具有独特的用途[44,45]。

8.2. 杀菌剂

乙二胺在氢氧化钠或氢氧化铵的作用下与二硫化碳反应生成的亚乙基双硫氨基甲酸酯（EBDCS）是一种广谱、高效的杀菌剂，自40年代初期就已经开始使用。广泛用于水果、蔬菜、马铃薯、谷物，以预防和治疗霉病、痂病、锈病、枯萎病等。通常使用其钠盐、铵盐、锰/锌盐。在1989年USEPA（United States Environmental Protection Agency）曾禁止使用该产品，认为有致癌的危险性，但1992年又规定可以有限度地在45种谷物上使用[46]。

由EDA衍生出的其他一些化合物，如EDA与硬脂

酸合成的2-十七烷基-2-咪唑啉，可以使用其醋酸盐控制苹果腐烂病及草莓叶斑病[47]。

8.3. 燃料及润滑油添加剂

TETA、TEPA以及更高级的多亚乙基多胺与单或双聚异丁烯琥珀酸酐反应形成的酰胺被广泛用作机油及其他润滑油的无灰分散剂，同时它对燃料油具有一定的去污性[48,49]。另一类重要的燃料油无灰分散剂是多元胺与烷基酚以及甲醛反应形成的产物，称为Mannich碱[50]。使用氯化或其他方法进行改性的Ⅵ型聚合物与多亚乙基多胺化合物反应得到的产物用作润滑油添加剂可以同时改善其粘度指数和分散性。多元胺与脂肪酸以及聚烯基琥珀酸酐的反应产物可以用作润滑油的防锈添加剂。

在燃料油方面，EDA、DETA以及*N*-(2-羟乙基)亚乙基二胺与氯代聚丁烯的反应产物可以作为汽油的分散、去污添加剂[51]。当这些化合物用羧酸处理成为相应的羧酸盐后，具有显著的防锈作用。EDA或DETA经烷基化或酰基化后可得到一系列化合物，均可用作燃料油的添加剂，在去污和防结垢方面具有显著的作用。另外，无铅汽油也可以加入PIP或*C*-甲基取代的PIP来改善抗爆性能[52]。对于柴油燃料，可以添加含有EDA的混合物以提高十六烷值，用DETA与甲醛和壬基酚的反应产物作为抗烟雾剂[53]。

8.4. 聚酰胺树脂

脂肪族二元胺和多元胺与二元脂肪酸反应可以得到聚酰胺树脂。根据所用的二元胺和二元酸的不同以及聚合度的不同，得到具有不同性能和不同用途的聚酰胺树脂。

DETA、TETA与二元酸反应得到的低聚合度的液体产物称为反应性聚酰胺树脂，该树脂中含有大量的伯或仲胺氨基，具有较强的反应性能。其最大的用途就是环氧涂料的固化剂。少量用于环氧粘合剂、环氧密封胶等环氧类树脂的固化剂。

EDA、DETA、TETA等与二元酸反应得到的分子量在2000～15000范围的聚合物称为非反应性聚酰胺树脂。由于其聚合度大，分子中伯、仲氨基的含量相对较少，基本不具有反应性。这类树脂是一类良好的热塑性树脂，大量用于热熔粘合剂和绘图及印刷油墨[54]。如可用于皮革、纸张、塑料及金属的热封胶。在压敏胶的配方中也可以使用这类聚酰胺树脂。另外DETA与妥尔油脂肪酸形成的反应产物酰胺还可以用作腐蚀抑制剂[55]。

1,6-己二胺和己二酸缩合得到的高分子量的聚合物通常称为尼龙-66，根据产物分子量及性能的不同，可以分为尼龙-66纤维和尼龙-66树脂。尼龙-66纤维和尼龙-66树脂消耗了世界己二胺总量的95%以上。尼龙-66纤维具有耐磨、耐碱、耐有机溶剂等优点，大量用于制造牢固的织物或线，如鱼网、降落伞、轮胎帘子线及衣袜等日用品。尼龙-66树脂主要用于注塑成型以制造汽车及电器零部件。另外可用于制造袋、带、包、机械零件等。还可以与其他高聚物制成聚合物合金，如尼龙/ABS合金、尼龙/PPO合金、尼龙/HDPE合金等。

与尼龙-66类似的聚酰胺树脂还有尼龙-44、尼龙-1010、尼龙-410、尼龙-69、尼龙-610、尼龙-612等。这些尼龙树脂各自具有不同的特性，具有特殊的用途。

8.5. 环氧树脂固化剂

脂肪族二元胺和多胺以及它们的许多衍生物，由于其分子中的伯、仲氨基团能够与环氧基反应，因此可以作为各种环氧树脂的固化剂。如用TETA、DETA、EDA等作环氧涂料固化剂，用DEA、DETA等作为环氧粘合剂固化剂，用DETA、PIP等作为浇铸及陶瓷业用的粘合剂的固化剂等[56]。

作为环氧树脂的固化剂除了直接使用脂肪族二元胺和多元胺外，还常使用其各种衍生物，以满足不同的要求。其中，脂肪族二元胺和多元胺与脂肪酸反应生成的氨基酰胺，与二元酸反应形成的低聚物——反应性聚酰胺树脂，与环氧化合物反应形成的聚亚烷氧基胺等都是常用的衍生物。如DETA或TETA与二元酸反应形成的反应性聚酰胺树脂作为环氧树脂固化剂具有适用期长、流动性好、粘性高、抗溶剂性好等特点[57]。EDA与赖氨酸甲酯反应形成的氨基酰胺具有良好的低温固化性[58]。TEPA与硼酸双水杨酸酯的反应产物具有反应性高、毒性低、与环氧树脂可以混溶的特点[59]。DETA或TETA与环氧化合物反应得到的羟烷基胺，以及与丙烯腈反应得到的氰乙基胺，对玻璃具有很好的润湿性，适用期较长[60]。另外，甲酸与DETA以及甲醛反应形成的Mannich碱也可以用作环氧树脂固化剂[61]。

8.6. 造纸助剂

脂肪族二元胺和多元胺在造纸行业的主要用途是制造纸张的湿强添加剂或湿强树脂，其次是防水和上浆添加剂。

最广泛使用的湿强树脂是DETA或TETA与己二酸形成的聚酰胺再用环氧氯丙烷改性的改性聚酰胺树脂。该树脂可以在碱性条件下使用，用于制造非酸性纸。在用环氧氯丙烷改性之前先与甲醛作用或先烷氧基化，可以改进这些树脂的稳定性[62,63]。另外，可以用脂肪多元酸直接与多亚乙基多胺化合物反应制备，称为多胺湿强树脂，其分子中含有酰氨基，这类湿强树脂同时可以改善干燥状态下的纸张强度。

另一类比较广泛使用的湿强树脂是用脂肪族二元胺和多元胺改性的甲醛树脂，包括脲醛树脂和蜜胺甲醛树

脂。甲醛树脂经脂肪多元胺改性后在树脂中引进阳离子官能团，可以显著改善薄纸、餐巾纸及包装纸的强度。所用的多元胺一般是 DETA、TETA 或 TEPA。通过胺与甲醛树脂直接反应或胺先与甲醛反应然后再与脲或蜜胺反应的方法将胺引入树脂中。使用多元胺改性的甲醛树脂还可以用环氧氯丙烷等再改性[64]。

另外，脂肪族多元胺与脂肪酸反应生成的聚酰胺等可以用作纸张的防水上胶剂[65]。乙二胺衍生的聚酰胺可以用于制备抗静电纸[66]，脂肪族二元胺和多元胺与顺丁烯二酸酐反应得到的酰胺再与氯化石蜡的反应产物或用乙二胺处理的聚丙烯酸钠可以用于制造蜡面纸[67]。

8.7. 表面活性剂

脂肪族二元胺和多元胺中的多个反应性基团，可以通过与长链脂肪酸（如硬脂酸，油酸等）的酰化反应，引入具有疏水性的长碳链基团。氨基本身具有亲水性，还可以通过进一步脱水生成咪唑啉，或通过酸化形成胺盐，或通过季铵化形成季铵盐，或通过与氯乙酸等化合物反应形成两性离子等方法，以改变其氨基的亲水性。这样可以制备出多种具有不同性能的表面活性剂，分别用于不同的用途。

DETA、TETA 以及 DMAPA 与 1mol 或 2mol 硬脂酸或油酸反应形成相应的咪唑啉衍生物，这些化合物作为表面活性剂可以用作纤维或织物的柔软剂。同时这类化合物还可以进一步改性，如用硫酸二甲酯等季铵化剂季铵化得到的季铵盐，作为家庭织物柔软剂得到了广泛的使用。咪唑啉衍生物用氯乙酸处理后得到的两性离子表面活性剂具有良好的发泡性、低刺激性及良好的配伍性等特点，被广泛用在日用洗涤剂的配方中[68]，尤其适用于配制多功能香波和婴儿洗发香波及浴液。

一些特殊的洗涤剂配方中还可以直接使用多元胺。如包括烷基苯磺酸钠、溶剂及 PIP 的清洗剂，用于清洗镜面、玻璃及其他硬表面，具有清洗效果好、光亮度高且免水冲洗等优点。由水溶性醋酸乙烯-乙烯醇共聚物、EDA、环己酮、二甲基亚砜、表面活性剂、水组成的洗涤剂对硬表面的清洗具有良好的效果[69,70]。

特殊的多元胺衍生物或多元胺的表面活性衍生物还可以作为防锈剂、破乳剂、中和剂等用于石油开采及石油炼制工业。由多元胺和脂肪酸形成的单、双或多酰氨基胺、咪唑啉等衍生物是石油开采中最常用的井下防锈剂[71]。由 EDA 和环氧乙烷或环氧丙烷反应生成的聚醚广泛用作油井采出液的破乳剂[72]。

在沥青乳化剂中可以使用由多元胺脂肪酸形成的单、双、多酰氨基胺或咪唑啉等衍生物作为抗剥离剂，以改善沥青与无机矿砂之间的粘接性。这类化合物通常是由多元胺与妥尔油脂肪酸等反应制备[73,74]。由长链脂肪胺与丙烯腈反应再加氢得到的 *N*-烷基-1,3-丙二胺及其系列产品用于配制高性能的乳化剂。

8.8. 其　他

乙二胺与 2mol 硬脂酸反应得到的亚乙基双硬脂酰胺具有较好的润滑性，可以作为脱模剂、热塑性树脂加工的内、外润滑剂，纸张涂层、粉末金属成型脱模剂，合成蜡、消泡剂等。

EDA 的衍生物四乙酰基亚乙基二胺作为洗涤剂中过氧化物漂白剂的活性剂，近年来在家用洗涤剂方面得到了广泛的使用。

哌嗪的各种盐类可以作为人及动物的驱虫药。通常动物使用的多为哌嗪的无机酸盐，如磷酸盐，硫酸盐，单、双盐酸盐等。人使用的一般为哌嗪的有机酸盐，如己二酸哌嗪、枸橼酸哌嗪等，其商品名为驱蛔灵[11]。

另外，脂肪族二元胺和多元胺在纤维及纺织品的后整理、矿物浮选、树脂的加工等领域均具有广泛的用途，可参见相应的词条。

参考文献

[1] "Kirk-Othmer", 3rd ed., vol. 7, pp. 580～596, 1979.

[2] keller, R. N., Edwards, L. J., *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 2931(1952).

[3] Jonassen, H. B. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 2430 (1950).

[4] Gero, A., *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 5159(1954).

[5] Willard, H. H., Furman, N. H., "Elementary Quantitative Analysis", pp. 474, D. Van Nostrand, Inc., New York, 1940.

[6] US 2011578(1935), Hale, G. C..

[7] Linsker, L., Evans, R. L., *J. Am. Chem. Soc.*, **67**, 1581 (1945).

[8] US 2595935(1952), Daniel, J. H., Landes, C. G. (American Cyanamid Co.).

[9] 天津大学有机化学教研室，《有机化学》，211 页，人民教育出版社，北京，1978 年。

[10] Hine, J., Narducy, K. W., *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 3362 (1973).

[11] 刘君佐，精细石油化工，(5)，61(1989)。

[12] EP 411456(1991), Ebel, K. et al. (BASF AG).

[13] JP-Kokai 79—63077(1979), Kai, Y., Hino, H. (Nisshui Oil Mills, Ltd.).

[14] US 4477646 (1984), Myers, J. (The Dow Chemical Co.).

[15] Dalin, A. R. et al., *Zh. Obshch. Khim.*, **58**, 2098(1988).

[16] DE-OS 2512513 (1976), Frank, A., Dockner, T. (BASF).

[17] DE-OS 2714403(1977), Soula, Gand Duteurtre, P. (Societe Orogil).

[18] DE-OS 2703312 (1978), Gramm, D., Barnike, C. D. (Bayer).

[19] CN-GK 1040583(1990),Wan,D. et al.(西安现代化学研究所)。
[20] GB 1147984(1969),Blears,J. G.,Simpson,P.(Simon-Garves Ltd.).
[21] US 4980507(1990),Mizui,M. et al.(Tosoh Corp.).
[22] EP 222934(1987),Ramirez,E. G.(The Dow Chemical Co.).
[23] US 4912260(1990),Dobson,I. D. et al.(BP Chemicals,Ltd.).
[24] US 5002922(1991),Irgang,M. et al.(BASF AG).
[25] US 4855505(1989),Koll,J.(Berol kemi AB).
[26] 宋锡璠,吴兆立,精细化工,**12**,54(1995)。
[27] US 4036881(1977),Brennen,M. E.,Yeakey,E. L.(Texaco Development Co.).
[28] US 4463193(1984),Johnson,T. A.,Ford,M. E.(Air Products and Chemicals,Inc.).
[29] EP 412611(1991),Doumaux,A. R. Jr. et al.(Union Carbide Chemicals and Plastics Co.,Inc.).
[30] US 5011999(1991),Bowman,R. G. et al.(The Dow Chemical Co.).
[31] US 5030740(1991),Bowman,G. et al.(The Dow Chemical Co.).
[32] US 4914072(1990),Grice,N. J. et al.(Texco,Inc.).
[33] EP 212986(1987),Sherwin,M. B. et al.(W. R. Grace & Co.).
[34] US 3270059(1966),Winderl,S. et al.(BASF).
[35] US 2519560(1950),Fowler,G. W.(Union Carbide & Carbon Corp.).
[36] US 45552862(1985),Larkin,J. M.(Texaco,Inc.).
[37] Bobylev,V. A. et al.,*Zh. Anal. Khim.*,**41**,324(1986).
[38] Weber,J. M. et al.,"Encyclopedia of Industrial Chemical Analysis",vol. 11,pp. 421～428,John Wiley & Sons Inc.,New York,1971.
[39] Eller,P. M.,"NIOSH Manual of Analytical Methods",vol. 1,Method no. 2540,Dept. of Health and Human Services,Washington,D. C.,1984.
[40] OSHA Method No. 60,US Department of Labor,Washington,D. C.,1986.
[41] 世界精细化工手册,pp. 330,386,化工部科学技术情报研究所,1982。
[42] US 2205995(1940),Ulrich,H.,Ploetz,E.(I. G. Farbenindustrie).
[43] US 2855428(1958),Singer,J. J.(Hampshire Chemical Corp.).
[44] JP-Kokai 80—71814(1980),(Nichibi Co.,Ltd.).
[45] Takeda,K. et al.,*React. Polym. Ion. Exch. Sorbents*,**4**,11～20(1985).
[46] *Chem. Eng. News*,6(Feb. 24,1992).
[47] Wellman,R. H.,McCallan,S. E. A.,*Contrib. Boyce Thompson Inst.*,**14**,151(1946).
[48] US 36239855(1971),Hendrickson,Y. G.(Chevron Research Co.).
[49] Danilenko,V. V. et al.,*Khim. Teknol.*(*Kiev*),**2**,26～28(1983).
[50] US 3725277(1973),Worrd,C.(Ethyl Corp.).
[51] US 3864270(1975),Chafetz,H. et al.(Texaco,Inc.).
[52] US 4321061(1982),Parlman,R. M.(Phillips petroleum Co.).
[53] RO 83008(1984),Decean,T. I. et al.(Combinatul Petrochimic Teleajen).
[54] US 3412115(1968),Floyd,D. E.,Glaser,D. W.(General Mills,Inc.).
[55] PL 60,441(1970),Chromy,L. et al.(Instytut Badawczo Projectowy przemyslu Farbi Lakierow).
[56] Skeist,I.,Somerville,G. R.,"Epoxy Resins",p. 21,p. 167,p. 185,p. 233,Reinhold Publishing Co.,New York,1958.
[57] JP-Kokai 75—151998(1975),Nakamura,Y. et al.(Toto Chemical Mills,Inc.).
[58] US 2705223(1955),Renfrew,M.,Wittcoff,H.(General Mills,Inc.).
[59] JP-Kokai 90—115153(1990),Kimura,Y.,Honma,M.(Ajinomoto Co.,Inc.).
[60] Pitl,F.,Paul,M. N.,*Mod. Plast.*,**34**,124(1957).
[61] CS 260720(1989),Klugar,J. et al..
[62] US 3565754(1971),Dachs,N. W.,Wagner,G. M.(Hooker Chemical Corp.).
[63] US 2609126(1971),Asao,H. et al.(Toho Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha).
[64] US 2769800(1956),Suen,T.,Jen,Y.(American Cyanamid Co.).
[65] US 2772969(1956),Lundberg,L. A. et al.(American Cyanamid Co.).
[66] CH 571474(1976),Hochreuter,R.(Sandoz).
[67] US 39029558(1975),Breen,D. L.,Frique,A. J.(Nalco Chemical Co.).
[68] US 3898244(1975),McConnell,R. B.(Ashland Oil,Inc.).
[69] EP 442251(1991),De Waele,J. K. E.,Koenig,A.(Procter and Gamble Co.,USA).
[70] SU 939511(1982),Nikitin,M. K. et al.
[71] GB 1177134(1970),Bundrant,C. O. et al.(Chamion Chemicals,Inc.).
[72] DE-OS 1944569(1971),Schuestler,H. J.,Scharf,R.(Henkel and Cie.,GmbH).
[73] Ostroverkhov,V. G. et al.,*Neftepereab. Neftekhim.*(*Kiev*),**38**,43～47(1990).
[74] WO 8807066(1988),Hopkins,D. L.(Lubrizol Corp.,USA).
[75] Scholz,Anne M. et al.,CEH Product Review,1992,10.
[76] Fred,Stahl W. et al.,CEH Product Review,1993,8.

zhifangzu xian'an

脂肪族酰胺 Aliphatic Amides;Fatty Acid Amides

曾 阳 原化学工业部西南化工研究院

1. **概论**…… 715
1.1. 概述…… 715
1.2. 脂肪族酰胺的分类和命名…… 716
2. **物理性质**…… 716
3. **化学性质**…… 720
3.1. 酰胺的酸碱性…… 720
3.2. 水解…… 720
3.3. 脱水反应…… 720
3.4. 与亚硝酸作用…… 720
3.5. 霍夫曼降级反应…… 720
3.6. 异羟肟酸铁反应…… 721
3.7. 酰化反应…… 721
3.8. 加成反应…… 721
3.9. 取代反应…… 721
3.10. 还原反应…… 721
4. **生产方法**…… 721
4.1. 脂肪酸的*N*-酰化法…… 721
4.1.1. 基本原理…… 721
4.1.2. 生产工艺流程及工艺条件…… 723
4.2. 脂肪酸甲酯氨解法…… 725
4.2.1. 基本原理…… 725
4.2.2. 生产工艺流程及工艺条件…… 725
4.3. 脂肪酰氯*N*-酰化法…… 728
4.3.1. 基本原理…… 728
4.3.2. 生产工艺及主要工艺条件…… 729
4.4. 腈水解法…… 729
4.4.1. 基本原理…… 729
4.4.2. 生产工艺及主要工艺条件…… 730
4.5. 脂肪酰胺与甲醛加成…… 730
4.5.1. 基本原理…… 730
4.5.2. 生产工艺及主要工艺条件…… 730
5. **主要原料及主要设备和材质**…… 730
5.1. 主要原料…… 730
5.2. 主要设备和材质…… 731
6. **经济情况**…… 731
7. **产品规格及分析测试方法**…… 731
8. **安全、卫生、贮存及运输**…… 738
9. **用途**…… 738
参考文献…… 738

1. 概 论

1.1. 概 述

脂肪族酰胺(简称FA)系脂肪酸分子结构上的羟基被氨基取代形成的衍生物。其结构式为$RCONH_2$[1],式中R代表脂肪酸分子结构中饱和或不饱和的烷基,称单酰胺(simple amides;simple fatty acid amides)或伯酰胺(primary amides)。$RCONH_2$中$-NH_2$上一个或两个氢原子为烷基、芳基或其他基团所取代形成的衍生物称为取代酰胺(substituted amides;substituted fatty acid amides)或仲酰胺(secondary amides)RCONHR′和叔酰胺(tertiary amides)RCOR′R″。当$RCONH_2$中$-NH_2$上一个或两个氢原子为同一个酰基RCO—取代形成的衍生物分别称为双酰胺$(RCO)_2NH$和三代酰胺$(RCO)_3N$。

许多酰胺(amides)存在于自然界。如尿素[urea,碳酸二酰胺$CO(NH_2)_2$,也称脲]是碳酸的中性酰胺,最初1773年从尿中取得,它是人类和许多动物蛋白质代谢的最后产物,成人每日排泄的尿中约含30g尿素。另外,蛋白质(分子量为10000至几百万)和肽(分子量<10000)为氨基酸衍生的聚酰胺,它们和若干氨基酸的酰胺类,如天冬酰胺、谷氨酰胺,基本为植物和动物的代谢物,普遍存在于活的细胞中。酰胺亦存在于动物碱中,其中胡椒碱(piperine)来源于黑胡椒,它是由环酰胺、哌啶[$CH_2(CH_2)_4NH$]衍生的叔酰胺。有毒的生物碱马

线子碱也含有叔酰胺键[2]。

脂肪酸酰胺最简单的生产方法为脂肪酸与液氨直接反应。常采用脂肪酸或脂肪酰氯或脂肪酸酯与氨或胺反应生产。取代酰胺如双酰胺可用脂肪酰胺或脂肪酸或脂肪酸酯与甲醛反应生产。带烷醇基的脂肪酸酰胺可用脂肪酸或脂肪酸酯与烷醇胺[乙醇胺 $NH_2CH_2CH_2OH$ 或二乙醇胺 $NH(CH_2CH_2OH)_2$]反应生产。脂肪酸烷醇酰胺的一步法合成工艺是1937年 Wolf Kritehevsky 在尼诺尔(Ninol)实验室研究染料的过程中偶然发现的，因而它又被称之为尼诺尔(Ninol)法[3]。该法采用脂肪酸与二乙醇胺直接缩合制得。两步法合成工艺是在40年代由美国 Lankro Chemical 公司开发，以高级脂肪酸酯为原料，以碱金属为催化剂(例如醇钾或醇钠)与烷醇胺制取，其目的是为了减少脂肪酸酰胺中的杂质[4~6]，产品纯度＞90%。

中国对高纯度的油酸酰胺(oleamide，简称OA)[112-90-3]、硬脂酸酰胺(stearamide，简称SA)[124-26-5]、芥酸酰胺(erucamide，简称EA)[112-84-5]，均于1992年开发成功，前两个产品于1978年付诸工业化，而EA迟至1985年才工业化。*N*-羟甲基硬脂酸酰胺(*N*-methylolstearamide，简称*N*-MS)、亚乙基双硬脂酸酰胺(ethylene bisstearamide，简称EBS)[110-30-5]于1982年、1978年分别进行了工业化生产[7]。

1978年前单酰胺总生产量约10t/a，工业上有广泛用途的取代酰胺如*N*,*N*-双(已-羟乙基)脂肪酸酰胺约100t/a，而*N*，*N*-二甲酰胺、乙氧化酰胺和其他特殊的取代酰胺在工业上生产量不大于20t/a。60年代以后，脂肪族酰胺中尤其是月桂酸酰胺(lauramide，简称LA)[1120-16-7]、油酸酰胺、硬脂酸酰胺、芥酸酰胺等在化学工业许多领域里得到应用。它们作为聚合物、油墨、磁带、纤维加工等的抗结块剂、配合剂、分散剂，起爽滑、抗粘、抗静电和分散等作用。美国在脂肪族酰胺生产领域中产量最大，品种最多，1987年酰胺总产量为85kt[9]。中国最近几年来发展较快。

1.2. 脂肪族酰胺的分类和命名

脂肪族酰胺分为伯、仲、叔酰胺，前者又称单酰胺 $RCONH_2$，其命名和酸相同，主要有下列三种情况[2]。

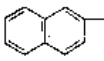
(1) 普通命名可在原来酸的后面加上“酰胺”二字，亦可略去“酸”字，如乙酸酰胺可简称乙酰胺。

(2) 按照 Geneva(日内瓦)或IUPAC(国际纯粹和应用化学联合会)原则进行命名，一般称之为系统命名法。它是在烃类母体名字后加上“酰胺”二字。链烃分子内碳原子数目在10以内时，用天干表示，如碳原子总数 n 为1～10时，分别称甲、乙、丙、……、癸酰胺；在10以上则用汉字表示，如十一、十二……酰胺等；脂肪族酰胺和脂肪酸一样都有俗名，它通常表示某种酸的自然来源，例如十二酰胺俗名月桂酸酰胺，十八酰胺俗名硬脂酸酰胺，二十二烷醇酰胺俗名山嵛酸酰胺，二十二烯酰胺俗名芥酸酰胺。

(3) 羧基部分的命名，“-carboxamide”类似于羧酸。如不饱和脂肪酸酰胺，其不饱和键的位置上一律用阿拉伯数字标在最前面，如油酸酰胺，结构式 $CH_3(CH_2)_7CH{=}CH(CH_2)_7CONH_2$，称为顺-9-十八碳烯酰胺；芥酸酰胺，结构式 $CH_3(CH_2)_7CH{=}CH(CH_2)_{11}CONH_2$，称为顺-13-二十二碳烯酰胺。

取代酰胺(仲酰胺 RCONHR′)和叔酰胺 RCONR′R″的命名是相当于伯酰胺中的 *N*-取代衍生物。如：

$CH_3CON(CH_3)_2$　　*N*,*N*-二甲基乙酰胺

 　　*N*-乙基-2-萘甲酰胺

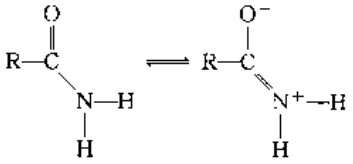
脂肪族二元酸衍生的酰胺类，其命名和羧酸相同；当两个羧酸中一个羧基转变为酰胺，则化合物的名字为酰胺酸。如：

$CH_2(CONH_2)_2$　　丙二酰胺[108-13-4]

$(CH_3)_2NCOCH_2CH_2COOH$　　*N*,*N*-二甲基琥珀酰胺酸

2. 物理性质

脂肪族酰胺的物理性质和溶解度见表1～表3。它们的特殊物理性质，可用其互变异构结构加以解释[1]。



脂肪族单酰胺($RCONH_2$)是无色无臭、挥发性小的物质。除甲酰胺以外，大都是白色结晶，属多晶型结构。由于单酰胺中氨基上的氢原子可以生成氢键，通过氢键有较强的缔合能力，致使脂肪单酰胺的熔点和沸点比相应的脂肪酸高，以及在大多数溶剂中具有较低的溶解度。当酰胺氨基上的氢被羟基取代时(取代酰胺)，就不存在有分子缔合，因而其熔点与脂肪族单酰胺相比较低，且取代较多时更低。如图1、表1所示[10]。

从表2[2,11]可知，脂肪单酰胺与脂肪酸相似，不溶于水，在极性溶剂中的溶解度随碳链长度增加而减小；十四碳以上，在所有溶剂中都不易溶解。低碳(C_1～C_5)酰胺能溶于水，且容易被水解，在非极性溶剂中溶解度很小，只能溶解在油溶性溶剂中；而取代酰胺均可溶解或可混溶在所有溶剂中。

从表3[8,12~14]可知，脂肪酸酰胺的熔点随不饱和程

表 1　脂肪族酰胺的熔点

烷烃中碳原子数	普通酰胺		单乙醇酰胺	
	结　构　式	熔点，℃	结　构　式	熔点，℃
12	$CH_3(CH_2)_{10}CONH_2$ [1120-16-73]	103	$CH_3(CH_2)_{10}CONHCH_2CH_2OH$ [142-78-9]	78.2
14	$CH_3(CH_2)_{12}CONH_2$ [638-58-4]	104	$CH_3(CH_2)_{12}CONHCH_2CH_2OH$ [142-58-5]	87.4
16	$CH_3(CH_2)_{14}CONH_2$ [629-54-9]	108	$CH_3(CH_2)_{14}CONHCH_2CH_2OH$ [544-31-0]	94.4
18	$CH_3(CH_2)_{16}CONH_2$ [124-26-5]	109	$CH_3(CH_2)_{16}CONHCH_2CH_2OH$ [111-57-9]	96.1

烷烃中碳原子数	二乙醇酰胺		脂　肪　酸	
	结　构　式	熔点，℃	结　构　式	熔点，℃
12	$CH_3(CH_2)_{10}CON(CH_2CH_2OH)_2$ [120-40-1]	38.7	$CH_3(CH_2)_{10}COOH$	43.6
14	$CH_3(CH_2)_{12}CON(CH_2CH_2OH)_2$ [7545-23-5]	47.9	$CH_3(CH_2)_{12}COOH$	53.8
16	$CH_3(CH_2)_{14}CON(CH_2CH_2OH)_2$ [7545-24-6]	65.1	$CH_3(CH_2)_{14}COOH$	62.9
18	$CH_3(CH_2)_{16}CON(CH_2CH_2OH)_2$ [93-82-3]	69.7	$CH_3(CH_2)_{16}COOH$	69.9

表 2　在 20℃下脂肪族酰胺的溶解度

溶　剂	溶解度，g/100g							
	辛酰胺	癸酰胺	十二酰胺	十四酰胺	十六酰胺	十八酰胺	加氢牛脂酰胺	油酸酰胺
异丙醇	26.5	10.9	11.4	3.2	1.8	1.0	1.20	
正丁醇	25.8	9.1	10.1	3.8	1.9	1.1		
己烷	0.02	0.01	不溶	不溶	不溶	不溶		
乙酸乙酯	5.7	2.2	2.5	1.0	0.6	0.3	0.375	11
丙酮	7.8	3.8	3.4	1.0	0.8	0.5	0.575	15
苯	0.6	0.8	1.0	0.4	0.4	0.4	0.4	
环己烷	0.1	0.4	0.5	0.2	0.3	0.3		
甲醇	53	15.2	12.4	2.7	1.2	0.7	0.825	
95%乙醇	32.8	12	11.4	3.8	1.5	0.8	0.975	30

注：1. 油酸酰胺溶解度为 25℃下测定的数据。

2. *N*,*N*-二甲基月桂酸酰胺，*N*,*N*-二甲基硬脂酸酰胺及 *N*,*N*-二甲基油酸酰胺在表列溶剂中均可溶解或混溶。

度的增加而降低。例如油酸酰胺的熔点(76℃)低于硬脂酸酰胺的熔点(109℃)，芥酸酰胺的熔点(84℃)低于山嵛酸酰胺的熔点(98℃)。

从图 2[15]可知，脂肪酰胺的熔点均高于脂肪酸，其中丁酰胺的熔点最高，为 115℃。C_6 以上的熔点差距则随碳数的增加而减小。奇碳脂肪酸和偶碳脂肪酸熔点更迭的现象在酰胺化合物中也相应存在，此时熔点与碳原子数关系曲线呈锯齿状。图 3 示出的酰胺二元混合物的熔点也和脂肪酸相同，存在着较低的共熔点。

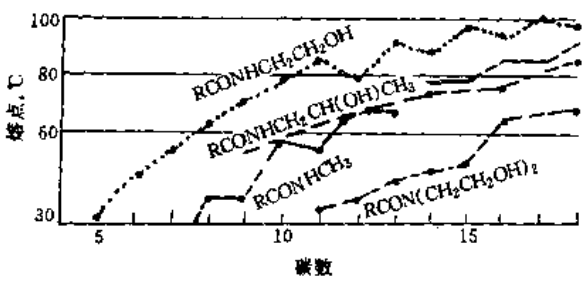


图 1　*N*-取代酰胺的熔点

表 3 脂肪族酰胺的物理性质

名 称		结 构 式	熔点,℃	沸点,℃	密度(20℃) g/cm³	闪点,℃ (COC)	燃点,℃ (COC)	折射率 n_D^{25}
单酰胺								
甲酰胺	[75-12-7]	$HCONH_2$	25	210	1.133	175	>500	1.4468
乙酰胺	[60-35-5]	CH_3CONH_2	82	221(100kPa)	1.15	>104		1.4278($n_D^{78.3}$)
丙酰胺		$CH_3CH_2CONH_2$	79	213				
正丁酰胺	[541-35-5]	$CH_3(CH_2)_2CONH_2$	115	216	0.885(20℃)			1.4087
异丁酰胺	[563-83-7]	$(CH_3)_2CHCONH_2$	129	220	1.013			
戊酰胺		$CH_3(CH_2)_3CONH_2$	106					
异戊酰胺		$(CH_3)_2CHCH_2CONH_2$	137	232				
正己酰胺	[628-02-4]	$CH_3(CH_2)_4CONH_2$	101	255	0.999			1.42(n_D^{110})
庚酰胺		$CH_3(CH_2)_5CONH_2$	96					
辛酰胺		$CH_3(CH_2)_6CONH_2$	105	135～155 (4mmHg)				
壬酰胺		$CH_3(CH_2)_7CONH_2$	99					
癸酰胺		$CH_3(CH_2)_8CONH_2$	108					
十二酰胺	[1120-16-7]	$CH_3(CH_2)_{10}CONH_2$	103	199(12mmHg)				
十四酰胺	[638-58-4]	$CH_3(CH_2)_{12}CONH_2$	104					
十六酰胺	[629-54-9]	$CH_3(CH_2)_{14}CONH_2$	108					
十八酰胺	[124-26-5]	$CH_3(CH_2)_{16}CONH_2$	109	250(12mmHg)	0.96	224	250	
油酸酰胺(顺式)	[112-90-3]	$CH_3(CH_2)_7CH{=}CH(CH_2)_7CONH_2$	76		0.90	210	235	
油酸酰胺(反式)			94					
花生酸酰胺		$CH_3(CH_2)_{18}CONH_2$	108		0.807(130℃)	257	284	
山嵛酸酰胺	[3061-75-4]	$CH_3(CH_2)_{20}CONH_2$	98					
芥酸酰胺	[112-84-5]	$CH_3(CH_2)_7CH{=}CH(CH_2)_{11}CONH_2$	84	200(3mmHg)	0.815(130℃)	262	287	
蓖麻醇酸酰胺		$CH_3(CH_2)_5CH(OH)CH_2CH{=}CH(CH_2)_7CONH_2$	65～68					
取代酰胺								
N-甲基甲酰胺	[123-39-7]	$HCONHCH_3$	−40	180～185	1.011(19℃)	98		1.4319
N,*N*-二甲基甲酰胺	[68-12-2]	$HCON(CH_3)_2$	−61	153	0.9487	57	445	1.4269
N,*N*-二甲基乙酰胺	[127-19-5]	$CH_3CON(CH_3)_2$	−20	166	0.9429	70		1.4380(n_D^{20})
N,*N*-二甲基己酰胺	[5830-30-8]	$CH_3(CH_2)_4CON(CH_3)_2$	−40	83～89 (3mmHg)		88	98	
N,*N*-二甲基月桂酸酰胺		$CH_3(CH_2)_{10}CON(CH_3)_2$	14～16	147～163 (3mmHg)		144		

续表

名　称		结　构　式	熔点，℃	沸点，℃	密度(20℃) g/cm³	闪点，℃ (COC)	燃点，℃ (COC)	折射率 n_D^{25}
N,*N*-二甲基硬脂酸酰胺		$CH_3(CH_2)_{16}CON(CH_3)_2$	38～40	194～214 (3mmHg)		204		
N,*N*-二甲基油酸酰胺	[2664-42-8]	$CH_3(CH_2)_7CH{=}CH(CH_2)_7CON(CH_3)_2$	−8	196～211 (3mmHg)		210		
N-(β-羟乙基)蓖麻醇酸酰胺		$CH_3(CH_2)_5CH(OH)CH_2CH{=}CH(CH_2)_7CONHCH_2CH_2OH$	46		1.0(25℃)			
亚乙基双硬脂酸酰胺	[110-30-5]	$C_{17}H_{35}CONHCH_2CH_2NHCOC_{17}H_{35}$	142～144		0.98(25℃)	285	302	
亚乙基双油酸酰胺	[110-31-6]	$C_{17}H_{33}CONHCH_2CH_2NHCOC_{17}H_{33}$	118～120			270	310	
亚乙基双(12-羟基硬脂酸酰胺)		$CH_3(CH_2)_5CH(OH)(CH_2)_{10}CONHCH_2$ $CH_3(CH_2)_5CH(OH)(CH_2)_{10}CONHCH_2$	140		1.02(25℃)			
亚乙基双蓖麻醇酸酰胺		$CH_3(CH_2)_5CH(OH)CH_2CH{=}CH(CH_2)_7CONHCH_2$ $CH_3(CH_2)_5CH(OH)CH_2CH{=}CH(CH_2)_7CONHCH_2$	89		1.02			
亚甲基双硬脂酸酰胺		$C_{17}H_{35}CONHCH_2NHCOC_{17}H_{35}$	138～143		0.93	243	250	
亚甲基双(硬脂酸酰-山萮酸酰胺)		$C_{21}H_{43}CONHCH_2NHCOC_{17}H_{35}$	≥135					
N-硬脂酸酰基-12-羟基硬脂酸酰胺		$CH_3(CH_2)_5CH(OH)(CH_2)_{10}CONHCOC_{17}H_{35}$	102		0.98(25℃)			
N-(2-羟基乙基)-12-羟基硬脂酸酰胺		$CH_3(CH_2)_5CH(OH)(CH_2)_{10}CONHCH_2CH_2OH$	104		1.05(25℃)			
丙二酰胺	[108-13-4]	$CH_2(CONH_2)_2$	170					
羟乙基乙酰胺	[142-26-7]	$CH_3CONHCH_2CH_2OH$	15.8	166～167 (8mmHg)	1.1079(20℃)			1.4730
N,*N*′-二甲基乙二酰胺	[615-35-0]	$(CONHCH_3)_2$	217		1.3(4℃)			
N-羟甲基丙烯酰胺	[924-42-5]	$H_2C{=}CHCONHCH_2OH$	74～75℃		1.185(23℃)			
丙烯酰胺	[79-06-1]	$H_2C{=}CHCONH_2$	84～85	125℃ (25mmHg) 103℃ (5mmHg) 87℃ (2mmHg)	1.122(20℃)			1.460 (计算值)

注：1. COC——克里夫兰开杯法。

2. 1mmHg＝133.322Pa。

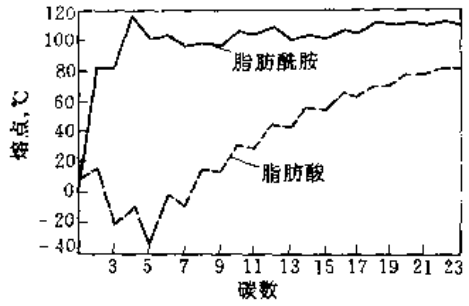


图2 正构饱和脂肪酰胺的熔点图

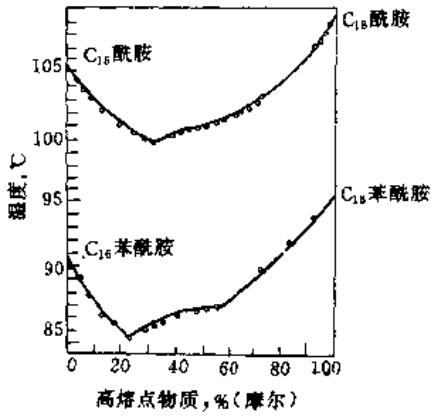


图3 酰胺二元混合物的熔点

3. 化学性质

脂肪酰胺分子中,氨基直接与羰基相连,由于羰基是吸电子基,因而降低了氨基氮原子上的电子云密度,所以酰胺是近乎中性的物质。脂肪酰胺对空气氧化、加热及稀酸、稀碱均是稳定的,但其稳定性随不饱和程度的增加而降低[1]。

3.1. 酰胺的酸碱性[16]

脂肪酰胺的碱性很弱,与酸不能形成稳定的盐。

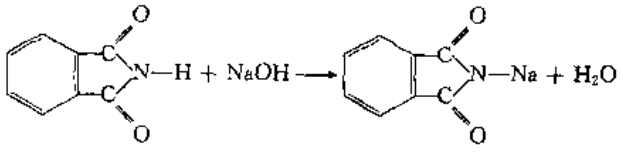
$$CH_3CONH_2 + HCl \longrightarrow CH_3CONH_2 \cdot HCl$$

$$\text{不稳定} \quad \longrightarrow CH_3CONH_2 + HCl$$

脂肪酰胺呈现出微弱的酸性,它能与氧化汞作用。

$$2RCONH_2 + HgO \longrightarrow [RCONH^-]_2Hg + H_2O$$

酰胺分子中第二个氢原子被酰基取代生成的酰亚胺化合物,其酰亚氨基上的氢原子呈显著的酸性,能与强碱的水溶液生成盐。



因此当氨基中的氢被酰基取代后,其酸碱性变化如下:

$$\underset{\text{酸性加强,碱性减弱}}{NH_3 \longrightarrow NH_2COR \longrightarrow NH(COR)_2}$$

3.2. 水 解[2,14]

脂肪酰胺与酯一样,易在酸、碱溶液或酶类催化剂存在下水解,这是酰胺的重要特性之一,它可生成羧酸和氨或胺类。但取代酰胺难以进行类似反应。

$$\left.\begin{matrix} RCONH_2 \\ RCONHR' \\ RCONR'R'' \end{matrix}\right\} + H_2O \longrightarrow RCOOH + \left\{\begin{matrix} NH_3 \\ R'NH_2 \\ R'R''NH \end{matrix}\right.$$

3.3. 脱水反应[2]

脂肪酰胺与强的脱水剂如五氧化二磷、亚硫酰氯等共热,脱水生成腈。

$$RCONH_2 + P_2O_5 \longrightarrow RCN + 2HPO_3$$

$$RCONH_2 + SOCl_2 \longrightarrow RCN + SO_2\uparrow + 2HCl$$

3.4. 与亚硝酸作用[2]

伯酰胺可与亚硝酸反应,生成脂肪酸并放出氮气

$$RCONH_2 + HNO_2 \longrightarrow RCOOH + H_2O + N_2\uparrow$$

仲酰胺与亚硝酸反应生成 *N*-亚硝基衍生物。

$$RCONHR' + HNO_2 \longrightarrow RCONR' + H_2O \quad (NO \text{ 在 } N \text{ 上})$$

3.5. 霍夫曼降级反应

脂肪酰胺与次氯酸钠或次溴酸钠的碱溶液反应,分子中失去一个羰基而生成比原来脂肪酰胺少一个碳原子的伯胺,这一反应称为霍夫曼(Hofmann)降级反应。该反应是1881年A. W. Hofmann发现的制胺方法,也是制备化学纯伯胺和光学纯伯胺的好方法,产物纯度高,制得的伯胺不含有仲胺和叔胺,反应产率也较高。

$$RCONH_2 + NaOBr + 2NaOH \longrightarrow$$

$$RNH_2 + Na_2CO_3 + NaBr + H_2O$$

采用铜-铬氧化物催化剂[17]或金属氢化物[18],可将酰胺类还原为伯胺和仲胺。

3.6. 异羟肟酸铁反应

酰胺和酯一样，可生成紫色异羟肟酸铁，利用此反应可以检验酰胺类化合物。

$$3RCONHOH+FeCl_3 \longrightarrow (RCONHO)_3Fe+3HCl$$

3.7. 酰化反应[2,19]

脂肪酰胺与酰氯或酸酐反应，生成双酰胺和酸。

$$RCONH_2+\begin{cases}R'COCl\\(R'CO)_2O\end{cases}\longrightarrow RCONHCOR'+\begin{cases}HCl\\R'COOH\end{cases}$$

与胺反应生成 N 取代酰胺。

$$RCONH_2+\begin{cases}R'NH_2\\R'R''NH\end{cases}\longrightarrow\begin{cases}RCONHR'\\RCONR'R''\end{cases}+NH_3$$

3.8. 加成反应

酰胺与醛的加成反应，能生成在工业上有用的一系列产品。在催化剂如硼酸、氢氧化钠或碳酸钾存在下，脂肪酰胺与甲醛能迅速加成，高产率地生成 N-羟甲基酰胺($RCONHCH_2OH$)[20]。分子量较大的醛，由于进一步产生缩合，结果生成 N，N'-亚甲基双酰胺$(RCONH)_2CHR'$[21]，可用作粉末冶金的粘合剂[22]。

$$RCONH_2+HCHO\longrightarrow RCONHCH_2OH$$

$$2RCONH_2+R'CHO\longrightarrow (RCONH)_2CHR'+H_2O$$

在酸催化剂存在下，酰胺与甲醛缩合生成亚甲基双酰胺[1]。

$$2RCONH_2+HCHO\longrightarrow RCONHCH_2NHCOR$$

酰胺与甲醛、吡啶在盐酸存在下能进行加成，反应产物为水溶性季铵盐，涂敷于纺织品上，受热时生成双酰胺防水膜，常用于作棉麻丝织物等的防水整理剂，美国产品名称为 Zelan，英国产品名称为 Velan。

$$RCONH_2+HCHO+C_5H_5N\xrightarrow{HCl}$$

$$[RCONHCH_2(NC_5H_5)]^+Cl^-+H_2O$$

脂肪酰胺与环氧乙烷在碱性催化剂存在下进行加成反应[1,24~26]，生成聚氧乙烯烷基酰胺(ethamid)，该类产品为非离子表面活性剂，可通过对原料脂肪酰胺碳链长度、不饱和程度及添加环氧乙烷的比例控制其稠度，可以得到从液体到蜡状固体的一系列产品。反应式如下：

$$RCONH_2+(x+y)CH_2-CH_2\longrightarrow RCON\begin{matrix}(CH_2CH_2O)_xH\\(CH_2CH_2O)_yH\end{matrix}$$

脂肪酰胺　　环氧乙烷　　聚氧乙烯烷基酰胺

环氧乙烷与脂肪酸的 N-羟乙基酰胺的加成产品也是表面活性剂，可作泡沫稳定剂[24]。

3.9. 取代反应[2]

脂肪酰胺氮上的氢原子，可以被各种基团如烷基、酰基、酸酐、卤化酰基及酯等取代。

$$RCONH_2+R'X\xrightarrow{NaNH_2}RCONHR'+HX$$

$$RCONH_2+R'COCl\longrightarrow RCONHCOR'+HCl$$

$$RCONH_2+Cl_2\longrightarrow RCONHCl+HCl$$

3.10. 还原反应[2]

在高温和压力下，酰胺可催化氢化还原为胺。采用金属氢化物，可在较温和的条件下进行反应，它是酰胺还原为胺的主要还原剂。

$$\begin{matrix}RCONH_2\\RCONHR'\\RCONR'R''\end{matrix}\xrightarrow[H_2O]{LiAlH_4}\begin{cases}RCH_2NH_2\\RCH_2NHR'\\RCH_2NR'R''\end{cases}$$

4. 生产方法

工业脂肪酰胺的生产常采用 N-酰化法[2]，使氨或胺类化合物与酰化剂反应，在氨基的氮原子上引入酰基而生成酰胺衍生物。酰化剂常用脂肪酸及其衍生物，如脂肪酸酯、脂肪酰氯、酸酐等。N-酰化反应为亲电子取代反应，胺类化合物的氨基氮原子上的电子云密度愈高，则愈易被酰化，而酰化剂的酰基碳原子所带部分正电荷愈大愈易起酰化反应。当酰化剂具有相同的烷基 R 时，酰化反应活性的大小次序为：$RCOOH<(RCO)_2O<RCOCl$，而碳链增长时，酰化活性减弱。长碳链酰化剂需采用更加活泼的酰氯等，此外还有脂肪腈水解法及尿素、硫脲(NH_2CSNH_2)、硫酰胺($H_2NSO_2NH_2$)、甲酰胺等与脂肪酸的置换反应法。

4.1. 脂肪酸的 N-酰化法

脂肪酸酰化法的优点是合成工艺路线较短，原料单一，容易取得，反应条件较温和，因此为工业上广泛采用。

4.1.1. 基本原理

脂肪酸对胺类的酰化反应是可逆的，其反应方程式为：

$$RCOOH+\left\{\begin{matrix}NH_3 & RCONH_2\\R'NH_2 & \rightleftharpoons RCONHR'\\R'R''NH & RCONR'R''\end{matrix}\right\}+H_2O$$

(1) 单酰胺　脂肪酸与无水氨反应，首先生成脂肪酸铵盐，然后铵盐在升高温度时脱水为单酰胺[2]，例如：

a. 乙酰胺

$$CH_3COOH+NH_3 \longrightarrow CH_3COONH_4$$

$$CH_3COONH_4 \xrightarrow{100\sim200℃} CH_3CONH_2+H_2O$$

b. 硬脂酸酰胺

$$C_{17}H_{35}COOH+NH_3 \longrightarrow C_{17}H_{35}COONH_4$$

$$C_{17}H_{35}COONH_4 \longrightarrow C_{17}H_{35}CONH_2+H_2O$$

c. 油酸酰胺

$$C_{17}H_{33}COOH+NH_3 \longrightarrow C_{17}H_{33}COONH_4$$

$$C_{17}H_{33}COONH_4 \longrightarrow C_{17}H_{33}CONH_2+H_2O$$

d. 芥酸酰胺

$$C_{21}H_{41}COOH+NH_3 \xrightarrow[0.3\sim0.7MPa]{160\sim180℃} C_{21}H_{41}COONH_4$$

$$C_{21}H_{41}COONH_4 \xrightarrow{230\sim260℃} C_{21}H_{41}CONH_2+H_2O$$

(2) 取代酰胺　取代酰胺是在脂肪酰胺的氨基上被烷基、芳基等取代的衍生物。

a. 双酰胺

$$2RCOOH+(CH_2)_n(NH_2)_2 \xrightarrow{<100℃} (CH_2)_n(NH_3OOCR)_2$$

亚烷基二胺

$$(CH_2)_n(NH_3OOCR)_2 \xrightarrow{>140℃} (CH_2)_n(NHOCR)_2+2H_2O$$

脂肪双酰胺

式中R为脂肪烷基、脂肪烷烯基、取代脂肪烷基、取代脂肪烷烯基，$n=1\sim6$。

$$2C_{17}H_{35}COOH+NH_2CH_2CH_2NH_2 \xrightarrow{180\sim185℃}$$

硬脂酸　　乙二胺

$$C_{17}H_{35}CONHCH_2CH_2NHCOC_{17}H_{35}+2H_2O$$

亚乙基双硬脂酸酰胺

b. 脂肪酸烷醇酰胺

酸/胺摩尔比为1∶1型：

主反应

$$RCOOH+HN(C_2H_4OH)_2 \xrightarrow{\triangle} RCON(C_2H_4OH)_2+H_2O$$

脂肪酸　　二乙醇胺　　烷醇酰胺

副反应

$$RCOOH+HN(C_2H_4OH)_2 \xrightarrow{\triangle} HN(CH_2CH_2OOCR)(CH_2CH_2OH)+H_2O$$

氨基单酯

$$2RCOOH+HN(C_2H_4OH)_2 \longrightarrow HN(CH_2CH_2OOCR)_2+2H_2O$$

氨基双酯

$$2RCOOH+HN(C_2H_4OH)_2 \longrightarrow RCON(CH_2CH_2OH)(CH_2CH_2OOCR)+2H_2O$$

酰胺单酯

$$3RCOOH+HN(C_2H_4OH)_2 \longrightarrow RCON(CH_2CH_2OOCR)_2+3H_2O$$

酰胺双酯

二次转化反应：

酰胺单酯转化

$$RCON(CH_2CH_2OH)(CH_2CH_2OOCR)+HN(C_2H_4OH)_2 \xrightarrow[快]{碱催化剂\ 40℃} 2RCON(C_2H_4OH)_2$$

酰胺单酯　　烷醇酰胺

酰胺双酯转化

$$RCON(C_2H_4OOCR)_2+2HN(C_2H_4OH)_2 \xrightarrow[40℃(快)]{碱催化剂} 3RCON(C_2H_4OH)_2$$

酰胺双酯　　二乙醇胺　　烷醇酰胺

氨基单酯转化

$$HN(CH_2CH_2OH)(CH_2CH_2OOCR)+HN(C_2H_4OH)_2 \xrightarrow[(慢)]{催化剂} RCON(C_2H_4OH)_2$$

氨基单酯　　二乙醇胺　　烷醇酰胺

氨基双酯转化

$$HN(C_2H_4OOCR)_2+2HN(C_2H_4OH)_2 \xrightarrow[(慢)]{催化剂} 2RCON(C_2H_4OH)_2+HN(C_2H_4OH)_2$$

氨基双酯　　二乙醇胺　　烷醇酰胺　　二乙醇胺

酸/胺摩尔比为1∶2型：

$$RCOOH+2HN(C_2H_4OH)_2 \longrightarrow RCON(C_2H_4OH)_2\cdot HN(C_2H_4OH)_2+H_2O$$

从反应式可知，脂肪酸是较弱的酰化剂。一般适用于碱性较强的胺类。为使反应向右转移，必须用过量的反应物。有时是取过量的脂肪酸或加入少量的强酸如苦味酸、盐酸等以加速反应，并不断移除反应所生成的水。对于单酰胺，反应的第一步是形成铵盐，当液相中保持有过量氨时，就能使平衡向形成铵盐的方向移动，而铵盐脱水生成

酰胺的速度大于酰胺脱水生成腈的速度，故在反应过程中可使生成的副产物腈保持最少含量。水在脂肪酸液相中的存在，增加了氨在液相中的溶解能力，因而存在一定量的水，可以促进反应的进行（起着催化剂作用），而过量水的存在则可抑制酰胺的生成，因此必须不断地排除水。其方法有在反应物中加入甲苯或二甲苯进行共沸蒸馏脱除其中的水分；也可加入脱水剂如 P_2O_5、$POCl_3$、PCl_3 等；如果脂肪酸和胺均为不挥发物，可直接加热反应物料蒸出水分；如果胺类为挥发的，可将胺通入熔融的脂肪酸中进行反应。此外，也可将脂肪酸和胺的蒸气通入热至 280℃的硅胶或 200℃的三氧化二铝上，进行气固相酰化反应。

4.1.2. 生产工艺流程及工艺条件

（1）单酰胺的生产流程　工业上制备单酰胺（$RCONH_2$）常用脂肪酸与无水氨进行酰化反应，再经精制获得产品。

在间歇式生产工艺中，脂肪酸和氨在约 170～200℃温度和 0.3～0.7MPa 压力下，反应 10～12h，控制加氨速度，以维持反应压力，氨和水连续排出。使反应趋向完全[27]。连续法生产工艺是连续加入原料，连续排出产品，并采用催化剂如硼酸、活性氧化铝、烷氧基锌或烷氧基钛等，以加速酰化反应的完成[28,29]。

a. 乙酰胺[2]　乙酰胺　(acetamide) [60-35-5]，结构式 CH_3CONH_2，分子量 59.07，为易吸湿的无色透明菱形晶体。它的制备方法很多，采用的酰化剂有氯化乙酰（CH_3COCl）、醋酐［$(CH_3CO)_2O$］、醋酸乙酯（$CH_3COOC_2H_5$）、醋酸（CH_3COOH）。工业上常采用醋酸与氨连续进入反应器，生成醋酸铵，经加热脱水为乙酰胺半成品，再经精制、结晶、分离制得产品，其生产工艺流程示意图见图 4。

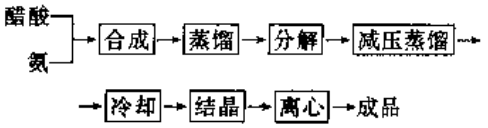


图 4　乙酰胺生产工艺流程示意图

b. 硬脂酸酰胺[6,33]　硬脂酸酰胺 (stearamide, octadecanamide)　[124-26-5]，即十八酰胺，结构式 $CH_3(CH_2)_{16}CONH_2$，白色或淡黄褐色粉末，分子量 283.5。生产方法为脂肪酸酰化法，也有采用脂肪酸酯氨解法。

酰化法生产工艺流程与图 4 相似。

c. 油酸酰胺　油酸酰胺 (oleamide) [112-90-3]，即 9-十八碳烯酰胺，结构式：$CH_3(CH_2)_7CH{=}CH(CH_2)_7CONH_2$，系白色粉末状、碎片状或珠粒状物，分子量 281.5。生产方法有油酸酯氨解法等。中国上海中华化工厂采用油酸与氨反应生成铵盐，再经脱水、精制获得产品，生产工艺流程与图 4 相似。

d. 芥酸酰胺　芥酸酰胺 (erucamide) [112-84-5]，别名芫酸酰胺、氨儿菜酰胺，学名顺式-13-二十二碳烯酸酰胺（*cis*-13-docosenoic acid amide），结构式 $CH_3(CH_2)_7CH{=}CH(CH_2)_{11}CONH_2$，分子量 337.575。通常为白色片状结晶（粉末）或白色蜡状物，物理性质见表 3。

工业生产方法常采用芥酸酰化法，间歇式生产工艺流程如图 5[30]。也可采用芥酸甲酯氨解进行生产。

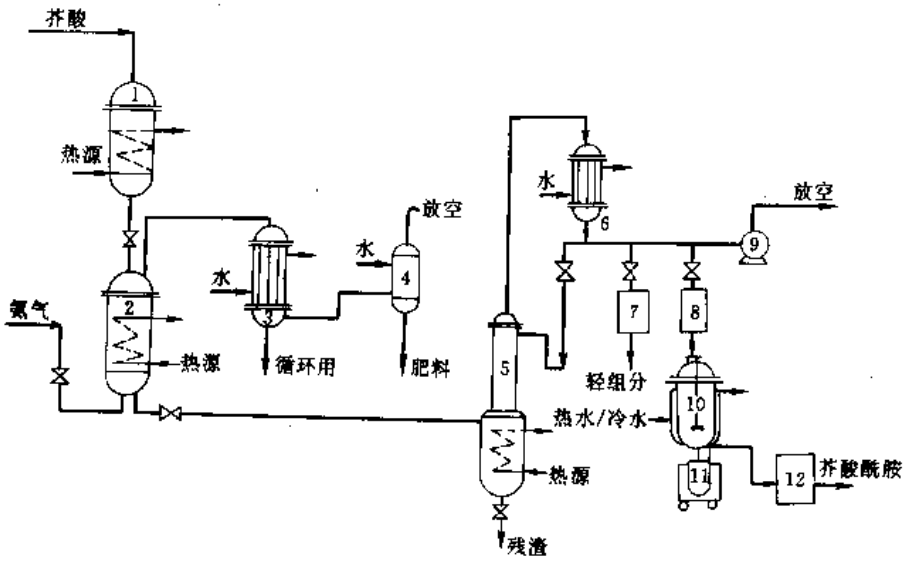


图 5　芥酸酰胺生产工艺流程图

1—熔融罐；2—氨化反应器；3—冷凝器；4—尾气吸收塔；5—减压蒸馏塔；；6—冷凝器；7—轻组分槽；8—重组分槽；9—真空泵；10—结晶槽；11—离心机；12—干燥器

芥酸装入熔融罐中，升温熔融后，送入氨化反应器。然后将氨气调节好流量通到氨化反应器底部进行鼓泡，并开始升温，同时加大氨气流量，以利于平衡反应向生成芥酸酰胺的方向进行。控制反应温度在160～180℃，此时芥酸分子中的羧基与氨作用生成芥酸铵盐。随着反应温度的上升，待反应液体温度达到230℃时，芥酸铵盐开始脱水，此时应及时减小氨气流量。但通氨量必须保持其尾气吸收塔一直处于鼓泡状态。氨化反应器出口气体中含有水、氨、芥酸酰胺等，进入冷凝器进行冷却、冷凝后，液体收集于冷凝器的下部，用作下批配料之用。此时尾气主要为氨气，进入尾气吸收塔，用水吸收制成农用肥料，以氨水形式出售。

接着将氨化反应器下部的芥酸铵盐进行脱水，前1.5～2.0h，控制液体温度在200℃左右，然后逐渐升温到260℃，并不断取样分析酸值，当样品的酸值<5.0时，继续保温0.5h，即达到脱水终点。在氨化、脱水制备芥酸酰胺粗产品时，由于在高温的工艺条件下，伴随有一些芥酸发生脱羧、裂解等产生的副产物，致使产品呈棕褐色，因此需降温趁热将粗产品芥酸酰胺送到减压蒸馏塔中进行精制脱色。在减压（气相压力<1500Pa）条件下，将低沸点组分（<180℃）收集在轻组分槽，沸点180～259℃芥酸酰胺馏分收集在重组分槽中，利用芥酸酰胺易溶于热乙醇、难溶解于冷乙醇的性质，用重结晶的方法进一步精制为纯品。趁热将重组分槽中的料液送入结晶槽中，在充分搅拌条件下，用2倍重量的热乙醇（浓度为95%）将其溶解，然后让其静置，当料液温度降至20℃时，完全析出结晶，用离心机进行离心分离后送红外线减压干燥器于60℃下烘干后，即得白色片状结晶的芥酸酰胺产品。滤液经回收得到的乙醇可循环使用。

主要工艺条件如下：

温度　反应温度160～180℃，脱水温度230～260℃

压力　0.3～0.7MPa

反应时间　间歇式生产7～8h

催化剂　70年代开始采用各种催化剂，特别是过渡金属催化剂。如Ti(i-OC_3H_7)$_4$用量为0.5%～2%，可在较温和的条件下获得高产率的芥酸酰胺[31]。

(2) 取代酰胺

a. 双酰胺　具有较高的沸点和熔点，在水和极性溶剂中的溶解度也较相同分子量的醇、酯为高，对热稳定性好，不易水解，耐酸碱，由于长链烷基和极性酰胺基团的存在，显示出一定的表面活性与聚合物树脂的有限相容性，在聚合物加工中得到了广泛应用。

亚乙基双硬脂酸酰胺(ethylene bis-stearamide)是开发最早、应用最广泛的脂肪酸双酰胺产品。1928年发表第一项有关制备的专利后，基于结构上的特点，被用于消泡剂、洗涤剂、造纸碱液等含水体系中。1949年Bakelite首先将其用作聚氯乙烯薄膜的防粘剂[32]。生产方法采用乙二胺和硬脂酸进行生产，反应式如下：

$$2C_{17}H_{35}COOH+NH_2CH_2CH_2NH_2 \longrightarrow C_{17}H_{35}CONHCH_2CH_2NHCOC_{17}H_{35}+2H_2O$$

采用脂肪酰氯、脂肪酸酯为原料，可以获得纯度高、质量好的产品。但由于酰氯化、酯化工艺过程复杂，设备投资费用大，产品成本高，因而工业上普遍采用脂肪酸与乙二胺直接缩合的工艺。

中国兰州化学工业公司有机化工厂生产亚乙基双硬脂酸酰胺的工艺流程示意图见图6[33]。

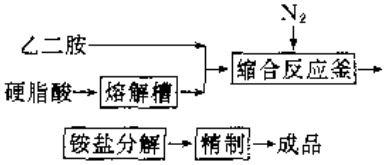
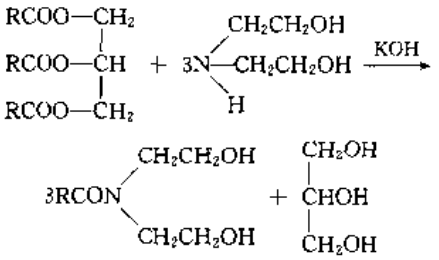


图6　亚乙基双硬脂酸酰胺生产工艺流程示意图

在氮气保护下，将乙二胺加到熔融状态（165～175℃）的硬脂酸缩合反应釜中，并不断搅拌，在反应温度180～185℃下，直接缩合制得亚乙基双硬脂酸酰胺，此时应连续除去反应所生成的水，直至获得酸值和胺值[34]在允许含量内的产品。

b. 烷醇酰胺　烷醇酰胺(alkanolamide)是脂肪酸烷醇酰胺（FAA）的简称，它是多元醇类非离子表面活性剂的一种，主要用于稳泡和增稠的非离子表面活性剂，在化妆品和洗涤剂工业中用量最大[35]。30年代美国Wolf Kritchevsky在Ninol实验室研究染料时，发现用椰子油脂肪酸与二乙醇胺（DEA）反应制得：



它可直接一步法缩合制得酸胺摩尔比为1∶1型脂肪酸二乙醇酰胺，结构式为RCON(CH_2CH_2OH)$_2$。其中R为C_{11}～C_{15}的产品一般性能较好。与此同时，也制得酸胺摩尔比为1∶2型的脂肪酸二乙醇酰胺，结构式为RCON(C_2H_4OH)$_2$·NH(C_2H_4OH)$_2$，并获得了专利[3,36]，美国商品名为Ninol，日本商品名为アミゾール CD，中国商品名为6501和6502。该法工艺简单、投资少，但产品纯度低（60%～65%），副产物多，质量差，能耗大，对设备材质要求高。为了提高产品质量，40年代改用不同温度的两步法工艺[4～6]，也就是在过量脂肪酸、低二乙醇胺/脂肪酸的比例、较高温度条件下，有利于生成烷醇酰

表 4　直接法生产烷醇酰胺的工艺条件

脂肪酸/二乙醇胺 mol 比	1∶1	1∶(1.15～1.20)	1∶(1.0～1.3)	1∶(1.1～2.0)	1∶2	1∶2
缩合温度，℃	120～170	120～180	120～180	80～160	135～160	150～170
分解温度，℃	40～100	50～70	30～100			
催化剂用量，%		0.2～0.3	0.3～8	0.5	0.5	
缩合时间，h				4～9	3～10	6
分解时间，h		2～4	4			
压力，MPa	0.1013	0.0533～0.0667	0.1013	0.1013	0.1013	0.1013
酰胺纯度，%	93.06	77.10～84.80	96.0	94.27	95～97	60～70
备注	通 N_2		通 N_2	通 N_2	通 N_2	

胺和酰胺单酯、酰胺双酯，控制氨基酯的生成，然后将剩余的二乙醇胺和碱性催化剂加入第一步反应生成物中，在较低温度下，可使酰胺单酯、酰胺双酯很快转化为烷醇酰胺。两步法工艺获得的产品纯度高、产率也高，反应时间短，工艺简单。

50 年代又改用脂肪酸甲酯与二乙醇胺或单乙醇胺的合成工艺[37]。产品的活性物高达 90%以上，称之为“超级酰胺”(superamide)，并且胺化时间缩短，操作容易，设备材质无特殊要求，能耗低，但增加了油脂醇解制取脂肪酸甲酯的工序。80 年代起由于改进了脂肪酸直接合成工艺的反应条件，产品也达到了“超级酰胺”(superamide) 的质量要求，因此又重新广泛应用于工业生产。工业生产中大都采用两步合成法。也就是在第一步反应减少烷基醇胺的用量，以控制氨基酯的生成，使其只生成酰胺单酯和酰胺双酯。第二步反应时再补充加入烷基醇胺，使酰胺单酯和酰胺双酯转化为烷醇酰胺，最终可得到活性物含量＞90%的烷醇酰胺产品。工业上有间歇法和连续法两种工艺，其工艺条件大同小异。间歇法工艺简单，技术成熟，反应温度 100℃左右，4～6h 后即可获得该产品。常用釜式反应器，上面附有变速搅拌装置。连续法工艺要求严格控制反应线速度和接触时间，其生产流程如图 7 所示[33]。



图 7　烷醇酰胺生产工艺流程示意图

二乙醇胺与催化剂氢氧化钾溶液充分混合后和脂肪酸分别加入缩合反应器中，在加热升温和减压条件下进行反应后，经中和、分离精制获得产品烷醇酰胺。

连续法反应器有薄膜反应器和精制塔反应器。薄膜反应器的原理是利用搅拌叶片高速旋转时，形成约 0.8～1.6mm薄膜，进行物料反应及能量交换。

直接法生产烷醇酰胺工艺条件详见表 4[39]。

4.2.　脂肪酸甲酯氨解法

脂肪酸甲酯氨解法可制得高纯度的“超级酰胺”(superamide)，合成条件温和，原料消耗低，腐蚀性小。50 年代开发了脂肪酸甲酯为原料的工艺路线[38]。

4.2.1.　基本原理

脂肪酸甲酯氨解生产脂肪酰胺的反应方程式为[2]：

$$RCOOR+\begin{cases}NH_3 & RCONH_2\\ R'NH_2 & \longrightarrow RCONHR'\\ R'R''NH & RCONR'R''\end{cases}+ROH$$

(1) 单酰胺

甲酰胺　$HCOOCH_3+NH_3\longrightarrow HCONH_2+CH_3OH\quad \Delta H_{298}=-71.2kJ/mol$[41]

油酸酰胺　$C_{17}H_{33}COOH+CH_3OH\longrightarrow C_{17}H_{33}COOCH_3+H_2O$

$$C_{17}H_{33}COOCH_3+NH_3\xrightarrow[12.4MPa,\ 1h]{220℃}C_{17}H_{33}CONH_2+CH_3OH$$

硬脂酸酰胺　$C_{17}H_{35}COOH+CH_3OH\longrightarrow C_{17}H_{35}COOCH_3+H_2O$

$$C_{17}H_{35}COOCH_3+NH_3\longrightarrow C_{17}H_{35}CONH_2+CH_3OH$$

(2) 取代酰胺

二甲基甲酰胺　$HCOOCH_3+(CH_3)_2NH\longrightarrow HCON(CH_3)_2+CH_3OH$

双酰胺　$2RCOOCH_3+H_2NCH_2CH_2NH_2\xrightarrow{180℃}RCONHCH_2CH_2NHCOR+2CH_3OH$

烷醇酰胺　$RCOOCH_3+HN(C_2H_4OH)_2\xrightarrow[\Delta]{催化剂}RCON(C_2H_4OH)_2+CH_3OH$

$$RCOOCH_3+2HN(C_2H_4OH)_2\xrightarrow[\Delta]{催化剂}RCON(C_2H_4OH)_2\cdot NH(C_2H_4OH)_2+CH_3OH$$

4.2.2.　生产工艺流程及工艺条件

(1) 单酰胺

a. 甲酰胺 甲酰胺 (formamide) [75-12-7] 为一种透明油状略有氨味并有吸湿性的粘稠液体，能与水和乙醇混溶，微溶于苯、三氯甲烷和醚。

1863年 A. W. Hofmann 用甲酸乙酯与氨反应首次制得甲酰胺，其后在工业上大规模采用，此法为生产甲酰胺的合成工艺[42~44]方法之一。

其次用甲酸甲酯和气态氨在常压、温度 20～30℃下合成甲酰胺，或者在压力 0.4～0.6MPa，温度 80～100℃条件下，甲酸甲酯与液氨合成甲酰胺。甲酸甲酯可用甲酸与甲醇酯化经精制得到，或用甲醇脱氢经精制生产。

第3种方法是用一氧化碳与甲醇在高压、温度 60～100℃，在甲醇钠催化剂存在下生成甲酸甲酯，经分馏使其与催化剂分离制得。

此3种方法各有利弊。其中甲酸与甲醇酯化法产品纯度高，但致命缺点是原材料消耗高，设备腐蚀严重，故日趋淘汰；甲醇脱氢法与酯化法相比，生产成本下降 20%～30%，无腐蚀，无污染，操作简单，产品质量高，不含酸和水，并能副产氢气；一氧化碳与甲醇合成甲酸甲酯的工艺过程较繁杂，单位成本高，且需在高压下进行。

第二步为甲酸甲酯氨解，将 97% 的甲酸甲酯与液氨在 0.2～0.6MPa 压力、80～100℃温度下进行反应；或用气态氨在大气压下，温度 20～30℃，与甲酸甲酯反应，生成含醇的甲酰胺，然后通过蒸馏制得纯度≥95%的甲酰胺，含水甲醇通过蒸馏回收甲醇，供循环使用，其生产工艺流程如图 8 所示。

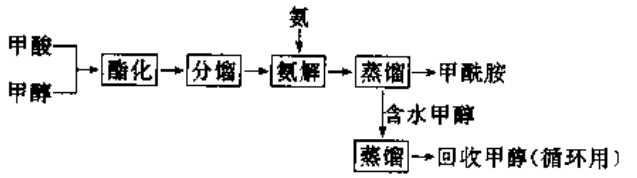


图 8 甲酰胺生产工艺流程示意图

b. 油酸酰胺（或硬脂酸酰胺） 在高压下，油酸酯（或硬脂酸酯）与液氨反应生成油酸酰胺（或硬脂酸酰胺），再经分离精制获得成品。中国上海中华化工厂生产流程如图 9 所示。

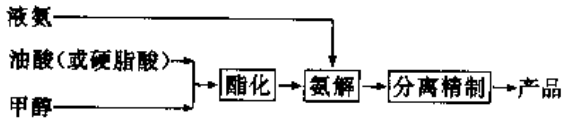


图 9 油酸酰胺（或硬脂酸酰胺）生产工艺流程框图

(2) 取代酰胺

a. 二甲基甲酰胺 二甲基甲酰胺 (dimethylformamide，简称 DMF) [68-12-2]，结构式 $HCON(CH_3)_2$，分子量 73.9，为无色、高沸点的极性液体，有微弱的特殊气味，可进行分馏而不分解，能与水和许多有机物相混溶，是最广泛使用的极性溶剂之一，但不与脂肪烃相混溶（另见甲酸及其衍生物）。

加拿大的 Chinook 公司采用甲酸甲酯法生产二甲基甲酰胺，其工艺流程如图 10 所示。因直接采用邻厂的廉价副产甲酸甲酯为原料，故产品成本较低，在国际市场上具有较强的竞争力。该工艺的大致流程是，计量好的无水二甲胺和甲酸甲酯连续加入合成塔，液流在合成塔中循环，并换热冷却后排出，为消除在反应过程中不断产生的氢气，需间断地将气体放空，可以免除气体的积累。其反应式为：

$$HCOOCH_3+(CH_3)_2NH \longrightarrow HCON(CH_3)_2+CH_3OH$$

$$HCOOCH_3+(CH_3)_2NH \longrightarrow (CH_3)_2CONH+2H_2$$

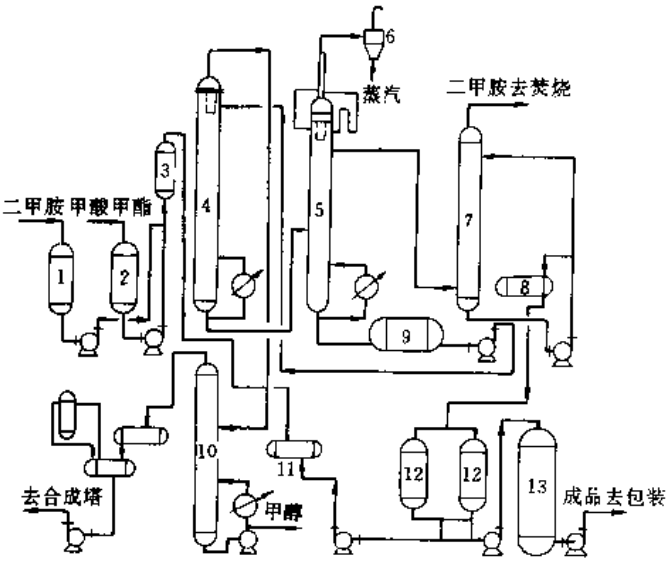


图 10 加拿大 Chinook 公司甲酸甲酯法生产二甲基甲酰胺工艺流程

1—二甲胺贮槽；2—甲酸甲酯贮槽；3—合成塔；4—初馏塔；5—精馏塔；6—蒸汽喷射泵；7—脱气塔；8—冷却器；9—中间槽；10—甲醇回收塔；11—冷却器；12—DMF 中间槽；13—DMF 成品槽

合成塔出来的物料在初馏塔中从塔顶蒸出，过量的二甲胺及甲醇送至甲醇回收塔回收二甲胺及甲醇。釜液送到精馏塔，二甲基甲酰胺从塔顶排出，送到脱气塔除去二甲胺后，经冷却器后送入二甲基甲酰胺贮槽，包装后出售。

中国化学工业部西南化工研究院开发了甲醇脱氢法制甲酸甲酯生产二甲基甲酰胺工艺流程，见图 11。

第一步为甲醇脱氢：

$$2CH_3OH \xrightarrow{\text{催化剂}} HCOOCH_3+2H_2\uparrow$$

甲醇气化并预热到反应温度，进入装有专用脱氢催

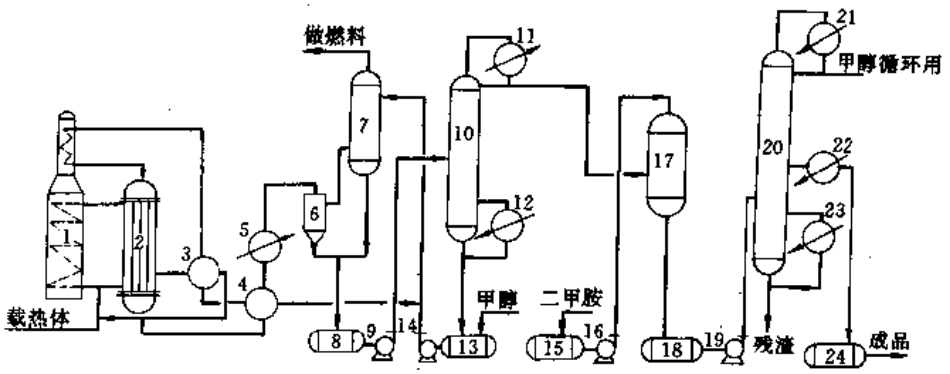


图 11　甲醇脱氢法与二甲胺生产二甲基甲酰胺工艺流程

1—载热体蒸汽锅炉；2—甲醇脱氢反应器；3,4—换热器；5,22—冷却器；6—气液分离器；7—洗涤塔；8,13,15,18,24—贮槽；9,14,16,19—泵；10—蒸馏塔；11,21—冷凝器；12,23—再沸器；17—胺化反应釜；20—DMF 蒸馏塔；22—产品冷却器

化剂的甲醇脱氢反应器，反应所需热量由载热体蒸汽锅炉提供。反应物经换热、冷却、冷凝、分离精制得到产品。气相中含少量的甲酸甲酯送入洗涤塔，用新鲜甲醇吸收，含 80%～90%氢尾气由洗涤塔顶部排出，用作燃料也可用变压吸附分离精制技术，获得高纯氢加以利用。在气液分离器和洗涤塔底部收集的液相产物一起送入蒸馏塔，塔顶为纯甲酸甲酯。塔底得到甲醇与补充的新鲜甲醇一起返回循环使用。

第二步为氨解反应：

$$HCOOCH_3+NH(CH_3)_2 \longrightarrow HCON(CH_3)_2+CH_3OH$$

将第一步获得的甲酸甲酯与二甲胺同时送入胺化反应釜进行反应，反应产物经 DMF 蒸馏塔精制，塔顶出口甲醇供循环使用，塔底获得 95%的产品二甲基甲酰胺。

主要工艺条件：

甲醇脱氢制甲酸甲酯

反应温度	300℃
反应压力	常压
甲酸甲酯选择性	90%
甲醇转化率	40%～53%
甲酸甲酯产率	50%

甲酸甲酯氨解

反应温度	50℃
反应压力	0.5MPa

b. 烷醇酰胺　脂肪酸甲酯胺解法是 1949 年 E. Meade 所发明。原料可用脂肪酸或脂肪酸甲酯，但工艺条件不同。与二乙醇胺制取烷醇酰胺的工艺条件见表 5。脂肪酸甲酯胺解法的优点是产品质量高，酰胺纯度>90%，色泽浅，副产物少，对设备材质无特殊要求，能耗低，但工艺过程较长，产品成本较高，它仍然是工业生产化妆品较好的主要方法之一。

表 5　制取烷醇酰胺的工艺条件比较[40]

项　目	以脂肪酸法制取	以脂肪酸甲酯法制取
反应温度，℃	140～160	90～115
反应压力	常压	常压或减压
反应时间，h	约 6	约 4
催化剂	不用或用醇钾(或钠)	醇钾或者醇钠
反应物处理	生成水不易移去	生成醇易除去
反应器材质	不锈钢	一般碳钢
安全设施	无需	甲醇易燃，应设防爆装置
产品组成	有效物含量低，副产物多	含有效物量高，副产物少

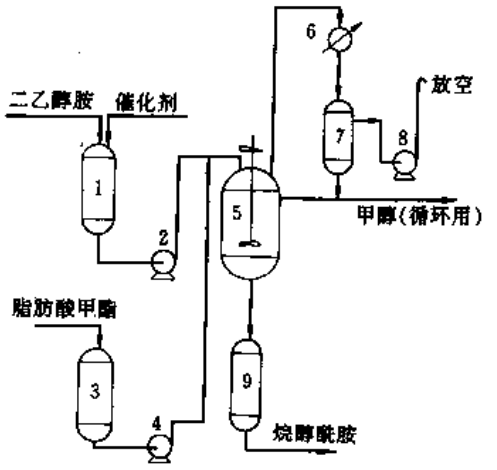


图 12　胺解法制取烷醇酰胺工艺流程

1—二乙醇胺贮槽；2—二乙醇胺泵；3—甲酯贮槽；4—甲酯泵；5—反应器；6—冷凝器；7—真空罐；8—真空泵；9—烷醇酰胺贮槽

表6 胺解法制烷醇酰胺的工艺条件

甲酯/二乙醇胺摩尔比	1∶1	1∶1	1∶1.05	1∶1.03	1∶1.1	1∶1.5	1∶1.7
反应温度,℃	100	135～148	149	60～120	50～100	160～170	155～165
压力,MPa	减压	0.0267	0.0013～0.1013	减压	0.1013		0.1013
反应时间,h	3	2～3	2～6		>4	2～3	3
催化剂及其用量,%	NaOMe	KOH,0.2	KOH,0.2	NaOH,0.5	NaOH,0.5		Na_2CO_3,1
酰胺纯度,%	92	86～99	95～97	>90	95.5		97

脂肪酸甲酯不含烃基(—OH),形成氢键能力有限,而脂肪酸具有形成氢键的能力,因此甲酯比对应的脂肪酸沸点低。例如在10mmHg压力下,比对应的酸沸点平均低30℃左右,甲酯易蒸馏分离,能耗较小,腐蚀性小。另外甲酯比较稳定,特别是加热时不易分解变色,可保证产品质量,而脂肪酸对颜色的形成很敏感。采用脂肪酸甲酯为原料与二乙醇胺在碱性催化剂作用下,直接缩合后,以制取烷醇酰胺,其工艺流程见图12。

主要工艺条件[39]见表6。

4.3. 脂肪酰氯 *N*-酰化法

脂肪酰氯是强酰化剂,对胺类酰化可生成较高收率的脂肪酰胺,是制取脂肪酰胺最简单和有效的方法。

4.3.1. 基本原理

脂肪酰氯与胺类反应属放热反应,须进行冷却或使用溶剂如水、氟仿、乙醇、二氯乙烷、四氯化碳、苯、甲苯等,以减缓反应速度。反应中放出的氯化氢能与游离胺化合成盐而降低酰化速度。若在水介质中进行反应,需加入缚酸剂,如氢氧化钠、碳酸钠、碳酸氢钠、乙酸钠、三甲胺、三乙胺、吡啶等,以控制介质为中性或pH=8左右,防止酰化剂的大量水解。脂肪酰氯对胺类的酰化,为不可逆反应。其反应方程式为[2]:

$$RCOCl+\begin{cases}NH_3 & RCONH_2\\ R'NH_2 & \longrightarrow RCONHR'\\ R'R''NH & RCONR'R''\end{cases}+HCl$$

工业上广泛使用的取代酰胺的合成反应有如下几种。

(1) 亚乙基双硬脂酸酰胺:

$$2C_{17}H_{35}COCl+NH_2(CH_2CH_2)NH_2\longrightarrow$$

硬脂酰氯

$$C_{17}H_{35}CONHCH_2CH_2NHCOC_{17}H_{35}+2HCl\uparrow$$

亚乙基双硬脂酸酰胺

(2) 雷米帮(Lamepon)型酰胺,如肌氨酸与多肽化合物的酰化产物。

$$RCOCl+HN(CH_3)CH_2COOH\xrightarrow{NaOH}$$

脂肪酰氯 肌氨酸

$$RCON(CH_3)CH_2COONa$$

Lamepon型取代酰胺

$$3C_{17}H_{33}COOH+PCl_3\xrightarrow{45\sim50℃}3C_{17}H_{33}COCl+H_3PO_3$$

油酸 油酰氯

$$C_{17}H_{33}COCl+NH_2R^1(CONHR^2)_nCOONa\xrightarrow[60℃]{NaOH}$$

油酰氯 多肽化合物

$$C_{17}H_{33}CONHR^1(CONHR^2)_nCOONa$$

Lamepon A

(3) 依捷帮(Igepon)型酰胺,如*N*-甲基牛磺酸钠的酰化产物。

$$RCOCl+HN(CH_3)-CH_2CH_2SO_3Na\longrightarrow$$

脂肪酰氯 *N*-甲基牛磺酸钠

$$RCON(CH_3)CH_2CH_2SO_3Na+NaCl$$

Igepon型取代酰胺

N-甲基牛磺酸钠:

$$\underset{\diagdown O\diagup}{CH_2-CH_2}+NaHSO_3\longrightarrow HOCH_2CH_2SO_3Na$$

环氧乙烷 亚硫酸氢钠 羟乙基磺酸钠

$$HOCH_2CH_2SO_3Na+CH_3NH_2\xrightarrow[18\sim22MPa]{255\sim265℃}$$

羟乙基磺酸钠 甲胺

$$CH_3NH(CH_2)_2SO_3Na+H_2O$$

N-甲基牛磺酸钠

Igepon T:

$$C_{17}H_{33}COCl+CH_3NH(CH_2)_2SO_3Na+NaOH\longrightarrow$$

油酰氯 *N*-甲基牛磺酸钠

$$C_{17}H_{33}CON(CH_3)CH_2CH_2SO_3Na+NaCl+H_2O$$

N-油酰基-*N*-甲基牛磺酸钠(Igepon T)

4.3.2. 生产工艺及主要工艺条件

工业上具有广泛用途的且有复杂结构的取代酰胺，如雷米帮(Lamepon)型[$RCON(CH_3)CH_2COONa$]和依捷帮(Igepon)型[$RCON(CH_3)CH_2CH_2SO_3Na$][33,45,46]，系采用脂肪酰氯为酰化剂制备。Lamepon A 型为黄棕色粘稠液体产品，含活性物 32%～40%，它是一种优良的表面活性剂。而 Igepon T 型具有阴离子表面活性剂及肥皂的特性。两者均用作洗涤剂、润滑剂、扩散剂和乳化剂等。中国上海制皂厂、中国上海制革厂和中国上海合成洗涤剂三厂等均有生产，其生产工艺流程如图 13、图 14 所示[33,47]。

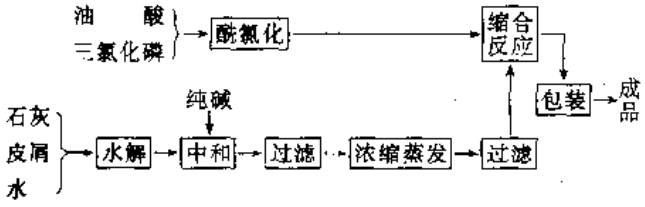


图 13　雷米帮 (Lamepon) A 型生产工艺流程示意图

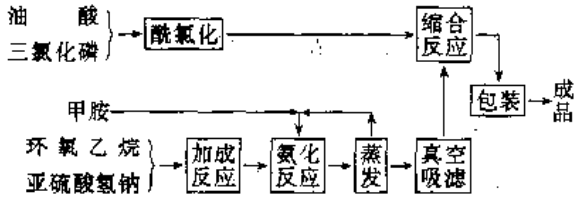


图 14　依捷帮 (Igepon) T 型生产工艺流程示意图

雷米帮 (Lamepon) A 型的制备过程如下。

油酰氯的制备：将油酸加热、干燥后加入搪瓷反应釜。在干燥条件下加入三氯化磷（为油酸量的 20%～22%），反应温度为 40～50℃，最后升温到 60℃。上层反应物为油酰氯，密封保存。但贮存期不得超过 3～4 天，否则会分解失效。

多肽化合物的制备：将干燥无臭的皮屑或脱脂蚕蛹等，加入定量水，放于密封的加压水解釜中，加入皮屑重量 10%～14%的小块石灰，通入 0.3～0.4MPa 的直接蒸汽，不断搅拌约 2h 进行碱性水解，然后压滤；滤液浓度 3～4°Bé。再次加入新皮屑继续水解、压滤，可得到 5～7°Bé 的多缩氨基酸钙溶液。在此压滤液中加入碳酸钠并搅拌，将其转变为多缩氨基酸钠，过滤除去碳酸钙，将滤液送入不锈钢薄膜蒸发器进行蒸浓到 20～30°Bé（不能久存，否则需加入防腐剂）。

缩合反应：在带搅拌和附有加热夹套的搪瓷釜中加入 20°Bé 的多缩氨基酸钠溶液，然后边搅拌边加入油酰氯。例如 100kg 浓缩液加入 20～22kg 油酰氯，控制反应温度为 60℃，最终温度可达到 80℃，然后用碱调至 pH=8.2～9.0。如果成品色泽不合要求，可用稀硫酸处理，活性物遇酸沉淀，将上层水溶液除去，加入碱液使沉淀重新溶解，即可得浅色产品，如果用氢氧化钾溶液溶解，所得产品适合用于洗发香波。

依捷帮 (Igepon) T 型制备方法如下。

N-甲基牛磺酸钠的合成：在 70～80℃温度和一定压力下，将环氧乙烷通入亚硫酸氢钠水溶液中，可得到羟乙基磺酸钠。35%浓度的羟乙基磺酸钠水溶液，与 25%浓度的甲胺水溶液混合均匀，送入高压氨化反应器，物料在 Cr-Mo 不锈钢管内先预热至 150～160℃后，送入竖式圆筒状主反应釜，加热至 255～265℃，反应系统压力为 18.0～22.0MPa。反应液连续流出，在常压薄膜蒸发器中蒸发，除去过量的未反应的甲胺（甲胺供循环使用），溶液再经真空吸滤，以除去少量的焦化颗粒，得到 25%～30%的淡黄色的 *N*-甲基牛磺酸钠。

N-甲基牛磺酸钠与油酰氯缩合得到 Igepon-T，反应可在釜式反应器中间歇式操作，也可在用泵循环的连续缩合装置中进行。连续加入 *N*-甲基牛磺酸钠、碱、水和油酰氯，控制加入原料配比（摩尔比）为 *N*-甲基牛磺酸钠（浓度 8.5%）：油酰氯：氢氧化钠=1：1：(1.26～1.30)，反应温度 60～80℃，pH=7.2～8，制取的 Igepon T 型的活性物含量为 20%左右，以 *N*-甲基牛磺酸钠计的转化率，在间歇法生产装置和连续法生产装置上分别为 87%～88%和 92%～94%。

4.4. 腈水解法

腈的部分水解或催化水合法，也是合成酰胺的重要方法。

4.4.1. 基本原理

以丙烯腈为例，腈的部分水解是丙烯腈和水在硫酸存在下，水解成丙烯酰胺的硫酸盐，然后用液氨中和生成丙烯酰胺和副产物硫酸铵。或者采用丙烯腈与水在铜系催化剂作用下，进行液相催化水合，同样制得丙烯酰胺，反应式如下：

$$RCN + H_2O \longrightarrow RCONH_2$$

$$CH_2{=}CHCN + H_2O + H_2SO_4 \xrightarrow{90\sim100℃} CH_2{=}CHCONH_2 \cdot H_2SO_4$$

丙烯腈　　丙烯酰胺硫酸盐

或

$$CH_2{=}CHCN + H_2O \xrightarrow[80\sim120℃,\ 0.29\sim0.39MPa]{铜催化剂} CH_2{=}CHCONH_2$$

丙烯腈　　丙烯酰胺

4.4.2. 生产工艺及主要工艺条件

丙烯酰胺（acrylamide）[79-06-1]，结构式 $H_2C{=}CHCONH_2$，分子量71.08，无色透明片状结晶，熔点84～85℃，沸点125℃/3333.0Pa（25mmHg）、103℃/666.6Pa（5mmHg）、87℃/266.6Pa（2mmHg），密度（20℃）为1.122g/cm³。1954年美国Cyanamid公司采用丙烯腈硫酸水合法生产丙烯酰胺，该法缺点是投资大，原材料消耗定额高，并污染环境。1971年美国Dow化学公司建成无公害的催化水合法，1972年日本三井东压化学公司建立了骨架铜催化水合法制取丙烯酰胺的工业装置（见丙烯酰胺及其衍生物）。目前丙烯酰胺的生产工艺是利用丙烯腈经水合制得，以前主要用一水合硫酸作水合剂。丙烯腈与硫酸混合时，须缓慢进行，该反应为放热反应，包括混合热约为－130kJ/mol（－31kcal/mol），一般使用搪瓷衬里反应器在90～100℃下，经1h反应即完成。

中国浙江省临海、椒江两个化工厂均采用图15所示过程生产。

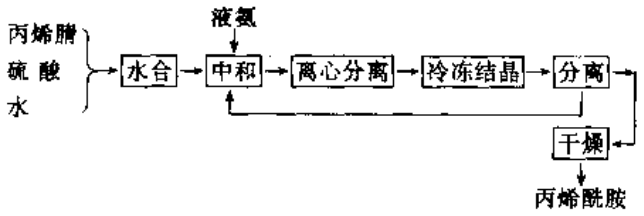


图15 硫酸法生产丙烯酰胺工艺流程示意图

4.5. 脂肪酰胺与甲醛加成[11]

脂肪酰胺与甲醛加成，是合成羟甲基酰胺的良好方法。

4.5.1. 基本原理

在碱性催化剂存在下，1mol硬脂酸酰胺与1mol甲醛反应生成1mol羟甲基硬脂酸酰胺，后者是重要的化学中间体，用作纺织品助剂、防水剂、塑料助剂、洗涤剂等。

$$C_{17}H_{35}CONH_2+HCHO \longrightarrow C_{17}H_{35}CONHCH_2OH$$

硬脂酸酰胺　甲醛　羟甲基硬脂酸酰胺

2mol硬脂酸酰胺与1mol甲醛反应生成1mol亚甲基双硬脂酸酰胺。后者为粉末冶金脱模剂、塑料挤压的润滑剂。

$$2C_{17}H_{35}CONH_2+HCHO \xrightarrow{180\sim200℃} C_{17}H_{35}CONHCH_2NHCOC_{17}H_{33}+H_2O$$

硬脂酸酰胺　甲醛　亚甲基双硬脂酸酰胺

4.5.2. 生产工艺及主要工艺条件[11]

羟甲基硬脂酸酰胺生产工艺流程示意图如图16所示。

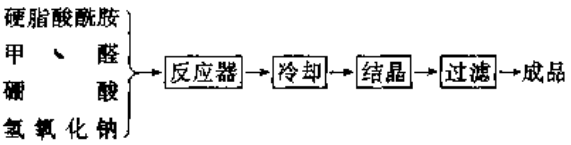


图16 *N*-羟甲基硬脂酸酰胺生产工艺流程示意图

将180g硬脂酸酰胺放入反应器内，用3.5L甲醇在70℃下溶解，加入1%硼酸和250mL 40%甲醛溶液，并用氢氧化钠溶液调整pH值至8.5～9.0，在70℃下搅拌。待反应完成后，将混合物冷却、结晶、过滤可得产率为83%的产品。

亚甲基双硬脂酸酰胺的生产工艺是：将2mol硬脂酸酰胺和1mol甲醛在200℃下进行反应得到坚硬蜡状固体或喷成粉状物[48]。反应是在无溶剂情况下，用强酸如硫酸或三氯化铝、四氯化硅、三氯化磷作催化剂，用量为0.1%～0.2%（重量），加热共熔完成。由于反应活性高，反应过程迅速，产品收率也较高。

5. 主要原料及主要设备和材质

5.1. 主要原料

脂肪酸酰胺的主要原料有各种脂肪酸、有机碱及辅助原料。

脂肪酸的原料多数取自天然油脂，主要是牛油、猪油、鱼油、豆油、椰子油、棕榈油、棉籽油和菜油等动植物油以及牛脂、骨脂水解而得，分布于动、植物油脂中最多最广的有C_{12}、C_{16}、C_{18}饱和脂肪酸和C_{18}不饱和脂肪酸。例如含偶数碳原子的直链中、高级饱和脂肪酸广泛存在于自然界中，特别是正十六酸（软脂酸）和正十八酸（硬脂酸）的甘油酯是动植物油脂的主要成分，工业上所谓硬脂酸就是将油脂水解所得的这两种酸的混合物。高碳（$C_{16}\sim C_{18}$）的脂肪酸通常称之为脂肪酸，而$C_1\sim C_4$为低级脂肪酸，$C_6\sim C_8$为中碳脂肪酸，也有人认为6个碳原子以上长链脂肪族一元酸称为高级脂肪酸。含偶数碳原子的脂肪酸存在于自然界。含奇数碳原子的脂肪酸均由人工合成。由于合成的脂肪酸成分复杂，有特殊气味和较深的颜色，常需进行精制、除臭和脱色，以保证产品的质量。用它制造的肥皂，在气味、性能、质量等方面与天然脂肪酸皂相比显得低劣，美国基本上不用合成脂肪酸作家用和个人洗涤用制品。

有机碱类有单乙醇胺（无悬浮物、洁净液体，含量≥99%）、二乙醇胺（微黄至淡黄粘稠液体，含量≥98.4%）、异丙醇胺等。

辅助原料有氨（液体，含量在 99%以上）、甲醇（工业品级）、氢氧化钠（符合 GB 209—84）、氢氧化钾（符合 GB 1919—80）等。

5.2. 主要设备和材质

胺化反应器有间歇法和连续法两种工艺（用脂肪酸法制取工艺时），前者采用釜式反应器，上面装有变速搅拌装置，后者一般采用薄膜式反应器，它们采用的材质，均由不锈钢制作。而用脂肪酸甲酯法制取工艺时，反应器一般由碳钢制作。但是依捷帮（Igepon）的合成采用高压胺化器（18～22MPa，255～265℃），材质用铬-钼不锈钢制作，其余设备均系常规化工容器，不再述及。

6. 经济情况

不同生产厂家的工业脂肪酰胺商品名称如表 7[1,8,13,49]所示。据 1996 年美国国际贸易委员会关于工业脂肪酸烷醇酰胺数据表明，已超过 60 家生产公司。1992 年最大工业生产厂家有 Stepan 公司、Mona、Lonza 工业有限公司等。另外在工业上主要生产者有 Henkel 公司、Witco 化学公司和 Rhône-Poulenc 公司等[9]。美国脂肪酸烷醇酰胺历年产量情况，详见图 17[9]。

7. 产品规格及分析测试方法

脂肪酰胺产品质量标准，各生产厂由于采用不同质量的原料而略有不同。表 8、表 9 为主要脂肪酰胺及烷醇酰胺产品规格。

酰胺类的分析测试通常直接用高氯酸在无水溶剂中滴定[52,53]或用电位滴定[54]，求出酰胺和胺盐的总数。Link 报道可用铱光谱进行脂肪酰胺的分析[55]。用质谱法可测定出不饱和酰胺双键的位置[56]。

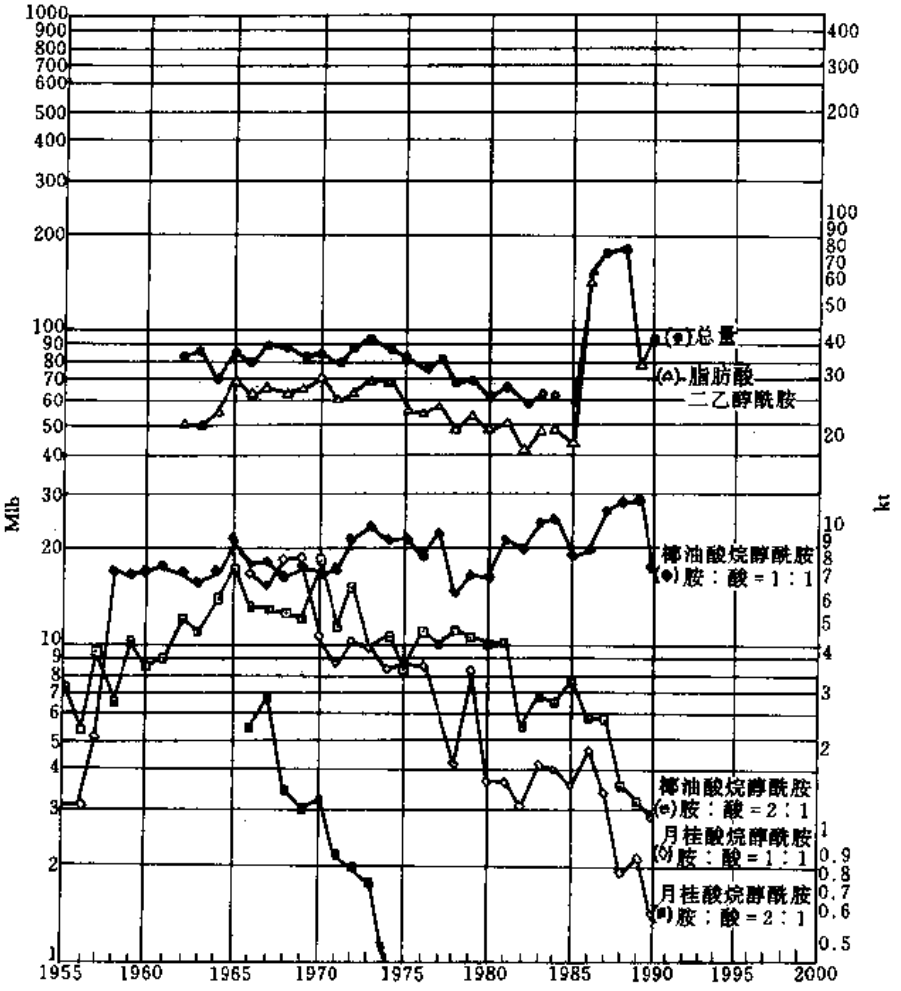


图 17　美国脂肪酸烷醇酰胺历年产量

1993 年化学经济手册—斯坦福（SRI）国际咨询公司

1Mlb＝453.59237t

表7 不同生产厂家脂肪酰胺的商品名称

（一）单酰胺

化学名称	生产厂家					
	美国					英国
	Armour① 化学工业公司	Ashland② 化学公司	Humko	Noury Chem. Co.	Fine Organic	ICI
椰子油酸酰胺	Armid C（固体、薄片）	Adogen 60（固体）				
硬脂酸酰胺（十八酰胺）	Armid 18；HT（薄片）	Adogen 42（珠粒）	Kemamide S（珠粒）	Armoslip 18		
加氢牛脂酰胺	Armid HT（薄片、粉末）	Adogen 40		Armoslip HT		
山嵛酸酰胺		Adogenl（珠粒）	Kemamide B（粉末）		Behenamide —55	
油酸酰胺	Armid O；（固体、薄片）Armoslip CP（丸、薄片）	Adogen 72；73（固体、薄片）	Kemamide U（粉末）	Armoslip CPM		Lubrol RO-O
芥酸酰胺	Armid E（薄片、丸）Armoslip E；E-1（丸、粉末）	Adogen 58	Kemamide E（粉末、薄片）	Armoslip EXP		

化学名称	生产厂家					
	德国	日本			中国	
	Henkel	日本化成	日本精化	日本ライオン・アクゾ	上海染化十四厂	上海中华化工厂、南京油脂厂等
硬脂酸酰胺（十八酰胺）	Stearic Acid Amid	アマイド A-1，Ap-1；ダイセミッド 200（精制品）	アマイド A-1 Ap-1	アマイド HT		硬脂酸酰胺
加氢牛脂酰胺						
山嵛酸酰胺						
油酸酰胺	Oleic Acid Amide	ダイセミッド O，O-200	ニマートロン アマイド O，アーモスリップ	ップ CP		油酸酰胺
芥酸酰胺		ダイセミッド L-200	ニユートロン S	アーモスリップ E	芥酸酰胺	

续表

（二）取代酰胺

化学名称		生产厂家	商品名称
聚氧乙烯油酸酰胺(polyoxyethylated octadecenamide) $RCON\begin{cases}(CH_2CH_2O)_xH\\(CH_2CH_2O)_yH\end{cases}$　$x+y=5$		Armour 化学工业公司	Ethomid O/15(液体)
聚氧乙烯加氢牛脂酰胺　$x+y=5$ $x+y=50$			Ethomid HT/15(固体) Ethomid HT/60(固体)
N,*N*-双(2-羟乙基)十二烷酰胺[120-40-1]		Stepan 化学公司	Ninol AA62-Extra(膏状物)
N,*N*-双(2-羟乙基)椰子油酸酰胺		Stepan 化学公司	Ninol 2021-Extra(液体)
N-(2-羟丙基)十二烷酰胺[142-54-1]		Stepan 化学公司	Ninol AD31(薄片)
椰子油酸二乙醇酰胺		Stepan 化学公司	Ninol 128-Extra(液体)
月桂酸二乙醇酰胺		Stepan 化学公司	Ninol 4821(液体)
油酸二乙醇酰胺		Stepan 化学公司	Ninol 201(液体)
脂肪酸烷醇酰胺	(1∶1)	Mona 工业公司	Monamid 982(液体);150-ADY(液体)
	(1∶2)	Mona 工业公司	Monamine AC-100;R_8-26;CF-100M;ADY-100;ADS-100(液体)
椰子油酸二乙醇酰胺	(1∶1)	Mona 工业公司	Monamid 7-100;7-153CS;150-AD;150-ADD;150-DR;150-GLT;770(液体)
	(1∶2)	Mona 工业公司	Monamine AA-100;AD-100;ADD-100;(液体)　ALX-80SS;ALX-100S;1-76
月桂酸二乙醇酰胺	(1∶1)	Mona 工业公司	Monamid 150-LW;150-LWA(固体),716(液体)
	(1∶2)	Mona 工业公司	Monamine ACO-110(膏状物)
癸酸二乙醇酰胺	(1∶1)	Mona 工业公司	Monamid 150-CW(液体)
	(1∶2)	Mona 工业公司	Monamine T-100(液体)
肉豆蔻酸二乙醇酰胺(1∶1)		Mona 工业公司	Monamid 150-MW(固体)
硬脂酸二乙醇酰胺(1∶1)		Mona 工业公司	Monamid 718(固体)
硬脂酸二乙醇酰胺(1∶1)		Lonza 工业公司	Unamids S(固体)
椰子油酸烷醇酰胺乙氧基化物		Lonza 工业公司	Unamide C-2(固体)
椰子油酸二乙醇酰胺	(1∶1)	Lonza 工业公司	Unamide CDX;LDL;JJ-35(液体)
	(1∶2)	Lonza 工业公司	Unamide C-72-3;D-10;GG-75;N-72-3(液体)
月桂酸二乙醇酰胺	(1∶1)	Lonza 工业公司	Unamide LDX(固体)
	(1∶2)	Lonza 工业公司	Unamide J-56(液体)
	(1∶1)	Nippon oil & Fats Co. Ltd.	Stafoam DL;(固体)
脂肪酸二乙醇酰胺(1∶2)		Nippon oil & Fats Co. Ltd.	Statoam F(液)
十八烯肽钠盐(Sodium Salt of Octadecenylpeptide)		Maywood 公司	Maypon K(44%溶液)
N-甲基-*N*-(1-氧代十二烷基)氨基醋酸[97-78-9] [*N*-Methy-*N*-(1-oxododecyl)glycine]		Geigy 化学公司	Sarkosyl L(95%粉末)

续表

(二)取代酰胺

化学名称	生产厂家	商品名称
N-甲基-*N*-(1-氧代十八烷基)氨基醋酸[142-48-3]	Geigy 化学公司	Sarkosyl S(粉末)
N-甲基-*N*-(1-氧代十八烯基)氨基醋酸[110-25-8]	Geigy 化学公司	Sarkosyl O(糊)
N-酰基-*N*-甲胺乙磺酸钠 由椰子油酸制造的	GAF 公司	Igepon Tc-42(22%溶液)
由动物脂肪酸制造的	GAF 公司	Igepon T_E-42(24%溶液)
由硬脂酸制造[137-20-2]	GAF 公司	Igepon T-77(67%薄片)
由棕榈酸制造[3737-55-1]	GAF 公司	Igepon T_N-71(14.5%液体)
N,*N*-二甲基己酰胺[5830-30-8]	Hall 公司	Hallcomid M-6(液体)
N,*N*-二甲基十二烷酰胺	Hall 公司	Hallcomid M-12(液体)
N,*N*-二甲基十八烷酰胺	Hall 公司	Hallcomid M-18(固体)
N,*N*-二甲基油酸酰胺[2664-42-8]	Hall 公司	Hallcomid M-18-OL(液体)
亚甲基双硬脂酸酰胺	Armak 公司	Armowax
	日本化成	ビスアマイド ダイセミッド 200ビス
	ライオン・アクゾ	アーモワックス
亚乙基双硬脂酸酰胺(1,2-ethanediyl bis--octadecanamide)[110-30-5]	Armak 公司	Armowax EBS(粉末)
	Glyco 公司	Acrawax C(粉末、珠粒)
	Humko 公司	Kemamide W_{35}、W_{39}、W_{40}(粉末)
	日本化成	ルブロンE,ES
	ライオン・アクゾ	アーモワックス EBS
	花王石鹸	カオーワックス EB
	Chemetron	Chemetron,Wax-100
	Nopco	Nopco Wax 22DS
	Astor	Astrawax 19
	ICI	Lubrol EA
	Hoechst	Hoechst Wax C
	中国兰州化学工业公司有机化工厂等	亚乙基双硬脂酸酰胺
亚乙基双油酸酰胺(1,2-ethanediyl bis--octadecenamide)[110-31-6]	Humko 公司	Kemamide W_{20}(粉末)

① 或 Armak 化学公司。

② 或 Archer-Daniels-Midland 公司。

表 8　脂肪酰胺产品规格[11,33,49,50,51]

项　目	甲酰胺	乙酰胺	硬脂酸酰胺		油酸酰胺	
			中国上海企业标准 Q/HG 13-538—86（上海中华化工厂）	美　国 Kemamide	中国上海企业标准 Q/HG 13-298—86（上海中华化工厂）	美　国 Kemamide
外观		白～微黄色	白色固体		白色固体	
分子量				278		275
含量，%	＞99.5	≥99.0				
色泽(APHA)	10			5①	400	5①
熔点，℃	2.1～2.3	78～82	98～105	98～108	72～76	68～78
酸值，mg KOH/g　＜			≤2	4	≤0.8	4
碘值				3	≤86	72～90
水分，%	＜0.1					
甲醇，%	＜0.1					
灰分，%						
含氮量，%						

项　目	芥酸酰胺			亚甲基双硬脂酸酰胺	亚乙基双硬脂酸酰胺
	中国上海染化十四厂等	美　国 Kemamide	日本化成工业公司	日本化成工业公司	中国兰州化学工业公司有机化工厂等
外观	白色固体			白色粉末	白色粉状或珠状
分子量		335			
含量，%	88～98		86.05		
色泽(APHA)	＜200	5①			≤5②
熔点，℃	81～83	76～86	81.2～82.3	140～143	142～144
酸值，mg KOH/g　＜	1.2 (GB 1668—81)	5	1.6	11～12(pH)	≤7.5
碘值	68～75 (GB 1676—81)	70～80	72.1		
水分，%				11～12(干燥失重)	
甲醇，%					闪点 285℃
灰分，%				0.03	
含氮量，%				4.6±0.2	
相对密度 d_4^{25}					0.98

① Gardner。

② 碘比色法。

表 9　烷醇酰胺产品规格[39,57]

生产厂家	2∶1 型(胺∶酸)					1∶1 型(胺∶酸)			
	德国 Henkel 公司	日本东棉公司	日本川研		中国标准 GB（天津助剂厂等）	德国 Henkel 公司	日本油脂公司	日本川研	中国湘潭市电化厂等
			Amisol-CD	Amisol-FD					
外观	淡褐色透明粘性液体	黄色透明液体	淡黄色液体	淡黄色液体	透明液体	白色固体	白色固体	白色固体	白色固体
总胺值	游离胺 20%～25%	125～155	125～155	135～155	125～155		25～35	27～35	≤40
pH 值(1%溶液)	9～10	9.5～10.8	8.3～10.3	9.5～10.5	9.5～10.8	8～10	9.6～10.6	9.9～10.7	9～11
色泽(APHA)	Gardner 4.5	≤400	≤300	≤300	≤400	Gardner ≤3	≤400	≤200	≤400
粘度(25～20℃)，Pa·s	1.430	0.9～1.400			0.7～0.860				
活性物，%						>90			88～92

表10 脂肪酰胺产品的安全技术数据

化合物		毒性	LD_{50}(鼠经口) mg/kg	TLV mg/m³(ppm)	贮存运输
单酰胺	甲酰胺	低毒，能刺激皮肤和粘膜，长期接触须对皮肤和眼进行防护	>1250	37(20)	对铜、黄铜、铅、天然橡胶有腐蚀。采用不锈钢或铝制槽罐（槽车）及60kg，220kg圆桶包装。容器材料可用聚乙烯或衬聚乙烯的钢材。密封保存，置于防水、干燥阴凉通风处
	乙酰胺	低毒。操作人员应穿戴防护用品（如眼镜、口罩等）	2500		用玻璃瓶或塑料瓶包装。每瓶0.5kg，外用木屑加固。按有毒化学品规定贮运
	丙烯酰胺	神经毒剂，剧毒。操作人员须进行防护	170	0.3	用胶合板桶、塑料桶或纤维板桶内衬塑料纸包装，每桶20kg或25kg。贮存于20～30℃阴凉干燥通风处，严防雨淋、日晒，保存期1年，按有毒化学品规定运输
	芥酸酰胺				用衬塑料袋的塑料桶包装，净重50kg。置于防热、防火阴凉通风干燥处。按危险品贮运
	油酸酰胺、硬脂酸酰胺	无毒			纸袋包装，每袋15kg或10kg
取代酰胺	二甲基甲酰胺	低毒。长期接触须对皮肤和眼进行防护。生产设备要密闭	1122	(10)	能腐蚀Cu、Sn及Cu-Sn合金。用铝桶或200kg合金钢或镀锌铁桶包装。按易燃化学品规定贮运
	亚甲基双硬脂酸酰胺	有毒。操作人员应穿戴防护用具			内衬塑料袋，外包牛皮纸袋或瓦楞纸箱包装，净重10kg或15kg。按有毒化学品规定贮运
	亚乙基双硬脂酸酰胺	低毒			纸袋包装，每袋净重10kg、30kg。按一般化学品规定贮运
	烷醇酰胺	无毒（与肥皂毒性相当）	>10000		小油桶包装，每桶18kg；用铁桶或塑料桶包装，每桶200kg

表11 脂肪族单酰胺的用途

应用领域	化学工业	塑料工业	纺织助剂工业	日用化学工业	其他工业
甲酰胺	有机合成中间体，用于制造甲酸，合成咪唑、嘧啶、1，3，5-三嗪等的原料及优良的有机溶剂	用于离子交换树脂、防静电涂饰或导电涂饰等	丙烯腈共聚物的抽丝、纤维的柔软剂	防静电涂敷、纸张处理剂、动物胶的软化剂	用于青霉素与二氢链霉素硫酸盐结晶咖啡因、可可碱、茶叶碱及分离氟硅烷提纯油脂等
乙酰胺	主要用作工业上的溶剂	聚合物溶剂、增塑剂、稳定剂	纺织工业上用助剂及染料溶剂	用于皮革、布料、薄膜和涂敷的处理，化妆品工业中的抗酸剂，造纸工业中润滑剂	制备杀虫剂、安眠药、氯乙酰胺中毒时解毒剂以及抗酸剂

续表

应用领域	化学工业	塑料工业	纺织助剂工业	日用化学工业	其他工业
丙烯酰胺	制备水溶性聚合物、聚丙烯酰胺，在水中起絮凝、分散及增稠作用，广泛用于工农业部门	使亲油性聚合物形成透水的亲水中心，增加粘合力，增加树脂的软化点和抗溶剂性能、胶乳的增稠剂	处理合成纤维的糊剂，具有活泼的酰氨基，可用于乙烯基聚合物的交联剂	澄清糖液，颜料分散剂，造纸工业增强剂，食品工业添加剂	高效絮凝剂，广泛用于废水处理，农业上土壤改良剂，石油开采中泥浆处理剂，防垢剂，水的增稠剂，油田中选择性堵水剂，降摩阻剂
芥酸酰胺	芥酸酰胺是芥酸的衍生物，具有较高的熔点和良好的热稳定性，是塑料工业加工的优良助剂	用于增塑剂和脱模剂，可改善聚乙烯薄膜的油墨粘着性，聚氯乙烯薄膜性能良好的耐摩增塑剂，也可作聚氯乙烯树脂的软化剂	聚丙烯加工中用助剂	包装和热封，稳定泡沫和防腐、照相上感光材料、蜡光纸表面光洁剂，磺酸型洗涤剂的泡沫稳定剂等	电缆涂层(包皮)做电器绝缘体，转印材料的脱模剂以及金属减摩剂和缓蚀剂

表 12　脂肪族取代酰胺的用途

应用领域	塑料工业	日用化学工业	纺织助剂工业	其他工业
二甲基甲酰胺	主要作溶剂，如聚氨酯溶剂，生产高级合成革等	涂敷电线，可制成良好的漆包线，为重要的化工原料和优良的溶剂	合成纤维纺丝用的优良溶剂	工业上广泛使用的优良溶剂，如提浓乙炔，从 C_4 烃混合物中抽提丁二烯，烟道气中抽提 H_2S 和 SO_2
烷醇酰胺	在聚乙烯、聚丙烯及聚氯乙烯等产品中用做抗静电剂、润滑剂、防粘剂等	多用途的特殊化妆品，系洗涤去污性能优异的配方佳品，具有增泡、稳泡、增稠、去污、乳化及缓蚀等特性，主要作为非离子表面活性剂、皮革加脂剂，以及广泛用于个人防护之佳品	纺织工业中的柔软剂	金属清洗剂和防锈剂等
亚甲基双硬脂酸酰胺	合成树脂用润滑剂，用于聚氯乙烯、苯乙烯树脂等，可增加其润滑性和防止自身粘连，降低与金属面的摩擦系数、提高其加工性能	涂料添加剂及颜料的分散剂等	化学工业用助剂、防水剂、防粘剂等	外壳铸造用润滑剂，在树脂与砂子的混合物中，加入少量双酰胺，可改善铸造的脱模性及流动性，粉末冶金及拔丝用润滑剂，电气绝缘涂敷
亚乙基双硬脂酸酰胺	在许多热塑性和热固性塑料如聚氯乙烯，聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯、ABS 树脂、酚醛和氨基塑料等中用作润滑剂、脱模剂、抗粘结剂和抗静电剂	粘度调节剂，用于沥青、脱漆剂方面，在涂料或喷漆中加入本品，可提高其耐盐水性及耐水性。表面增光剂，在涂料和橡胶中添加本品，可提高烧烤表面的光滑性及橡胶制品的表面光泽度等		• 防腐蚀剂，在电气涂蜡防腐蚀中添加本品，可提高蜡层的性质。铸造用润滑剂及粉末冶金用润滑剂

8. 安全、卫生、贮存及运输[33]

脂肪酰胺类产品的安全技术数据及有关贮存运输的规定见表10。

9. 用 途[33]

脂肪族酰胺的用途十分广泛。其中单酰胺主要供化学工业、纺织助剂工业、日用化学工业中的优良溶剂等。取代酰胺主要在日用化学工业、塑料工业等领域中具有特别重要的地位，具体用途见表11、表12。

参考文献

[1] "Kirk-Othmer",3rd ed.,vol. 2,pp. 252～259,1978.

[2] "Kirk-Othmer",2nd ed.,vol. 1,pp. 142～145;vol. 2,pp. 66～76,1963;1st ed.,vol. 1,pp. 667～671,1947.

[3] US 2089212(1937),2096479(1937),Kritchevsky,W.

[4] US 3024260(1962),Robert,E.

[5] 公開特許公報 昭53—44513(1978),小山基雄.

[6] Kroll,H. et al.,*J. Am. Oil. Chem. Soc.*,**34**(6),323～326(1957).

[7] 陈延安,福建化工,(1),33～35(1994)。

[8] 吕世光编,《塑料助剂手册》,892～902页,中国轻工业出版社,北京,1988年。

[9] Julie Sheehy, CEH Data Summary Fatty Alkanolamides—United States, Surface-Active Agents 585.8000A(January 1993).

[10] D'Alelio,G. F.,Reid,E. E.,*J. Am. Chem. Soc.* **59**(1),111～112(1937).

[11] 王福海等编,《硬脂酸及脂肪酸衍生物生产工艺》,270～275页,319～325页,中国轻工业出版社,北京,1991年7月。

[12] 童思规等主编,《精细有机化工制备手册》,232,242,243,246,431,818页,科学技术文献出版社,1994年。

[13] 《工业化学助剂品种大全》,上册,278页;下册,114～115页,139～140页,201页,324～325页,419～426页,438页,450～452页,516页,530页,化学工业部科技情报研究所,北京,1990年2月。

[14] 吴懋仪编,《有机化学》,上册,180～191页,高等教育出版社,北京,1958年12月。

[15] 顾良荧主编,《合成脂肪酸化学及工艺学》,下册,92页,中国轻工业出版社,北京,1987年。

[16] 同[15],上册,174页,1984年。

[17] Adkins,H.,*J. Am. Chem. Soc.*,**56**,247(1934).

[18] Wessely, F., Swoboda. W., *Monatsh. Chem.*, **82**, 621(1951).

[19] US. 2672470(1954),Reck,R. A.,Turnisky,O. (Armour & Co.).

[20] Haworth,R. D. et al.,*J. Chem. Soc.*,1493(1950).

[21] Zaugg,H. E. et al.,*Org. Reactions*,**14**,52(1966).

[22] Reck,R. A.,*J. Am. Oil. Chem. Soc.*,**39**,461(1962).

[23] Weaver,J. W. et al.,*J. Org. Chem.*,**16**,1111(1951).

[24] Prozondo,J. et al.,Tluszcze Srodki Piorace Kosmet,**19**,11(1975).

[25] US 2002613(1935),Orthner,L.,Keppler,H(General Aniline Works).

[26] US 2085706(1937),Schoeller,C.,Wittwer,M. (I. G. Farbenindustrie A. G.).

[27] Potts,R. H.,Mcbride,G. W.,*Chem. Eng.*,**57**(2),124(1950).

[28] DE 2110060(1972),Werdehausen,A.,Weiss,H. (Henkel and Cie. GmbH).

[29] US 2546521(1951);2555606(1951),Potts. R. H. (Armour & Co.).

[30] 精细与专用化学品,(12),24～27(1993)。

[31] DE 2026832(1970),Werdehausen,Achim;Weisse,Herbert;Schuette,Hartwig (Henkel and cie. GmbH);US 3816483.

[32] US 2464855(1949),Duggan,F. W.,Stambaugh. R. P. (Bakelite Co.).

[33] 化学工业出版社组织编写,《中国化工产品大全》,上卷,609～615页;下卷,883～884页,931～933页,979～982页,化学工业出版社,北京,1994年。

[34] JP 7343089(1973),Kaneko,T et al. (Nippon Kasei Co.,Itd.).

[35] 杨跃飞,四川日化,(2),44(1990)。

[36] Monick,J. A.,*J. Am. Oil. Chem. Soc.*,**39**,213(1962).

[37] US 2464094(1949),Meade,E. M. (Lankro Chemicals Itd.).

[38] 徐以俊等主编,《石油化工关联行业概览——精细化学品(一)》362～363页,上海科技普及出版社,上海,1992年。

[39] 成四喜,湖南化工,(1),8～11(1990)。

[40] 石英华,高桥石化,(1)35～39(1993)。

[41] 江一蛟,天然气化工,(2),25～28(1990)。

[42] DE 924928(1937),Tanner,W. B. (E. I. du pont de Nemours & Co.,Inc.).

[43] DE 1215130(1962),German,E.,Friz. H. (BASF A G).

[44] "Kirk-Othmer",3rd ed.,vol. 11,p. 258～262,1980.

[45] US 2729657(1956),Krems,I. J. (Colgate-Palmolive Co).

[46] Kastens,M. L.,Ayo,J. J.,*Ind. Eng. Chem.*,**43**,1626(1950).

[47] 梁梦兰,《表面活性剂和洗涤剂制备、性质、应用》,39页,120页,科学技术文献出版社,1990年8月。

[48] US 2554846(1951),Otto Turinsky(Armour & Co.).

[49] 中国化工商品大全编委会,《中国化工商品大全》,上册,316～317页,中国物资出版社,北京,1991年7月。

[50] 《世界精细化工手册》,460页,化学工业部科学技术情报研究所,北京,1986年。

[51] 汪巩等,油脂,(2),15～19(1986)。

[52] Wimer,D. C.,*Talanta*,**13**(10),(1967).

[53] Wimer,D. C.,*Anal. Chem.* **30**,77(1958).

[54] Zelenaya, S. A., Pantelel, T. I., Kostenko, O. F., *Zarodsk Lab.*, **30**(9), (1977)(Russ); *CA* **62**, 5895e (1965).

[55] Link, W. E., Buswell, K. M., *J. Am. Oil. Chem. Soc.*, **39**, 39(1962).

[56] Anderson, B. A., Heimermann, W. H., Holman, R. T., *Lipids*, **9**(7), 443(1974).

[57] 日用化工原料手册编写组编,《日用化工原料手册》,64页,中国轻工业出版社,北京,1993年。

zhiye weisheng

职业卫生 Occupational Health

赵金垣 北京医科大学第三医院(1.,2.,统稿)
王自齐 原化学工业部技术监督司(3.)
冯裕庭 原化学工业部职业安全卫生研究院(2.)
刘卓宝 上海化工职业病防治研究所(3.)
张国高 武汉同济医科大学(组稿,一稿统稿)

1. 前言 …… 741
2. 职业危害 …… 742
2.1. 化学性危害 …… 743
2.1.1. 职业性中毒 …… 743
2.1.2. 化学灼伤 …… 745
2.1.3. 职业性变态反应疾病 …… 746
2.1.4. 化学致癌 …… 746
2.2. 物理性危害 …… 747
2.3. 生物性危害 …… 747
2.4. 心理性-社会危害因素 …… 747
2.5. 尘肺 …… 747
2.6. 工作有关疾病 …… 748
3. 职业危害的防护 …… 748
3.1. 第一级预防 …… 749
3.1.1. 工程控制 …… 749
3.1.2. 工艺、设备改革 …… 749
3.1.3. 卫生防护 …… 749
3.1.4. 化学毒物登记 …… 750
3.1.5. 化工有害作业分级 …… 750
3.2. 第二级预防 …… 750
3.2.1. 化工职业健康监护 …… 750
3.2.2. 职业病早期诊断 …… 751
3.2.3. 职业病早期治疗 …… 752
3.3. 第三级预防 …… 752
3.3.1. 事故性卫生监督 …… 752
3.3.2. 化学事故应急救援 …… 752
3.3.3. 职业病致残程度鉴定 …… 753
3.3.4. 化工职业卫生的特殊管理系统 …… 753
参考文献 …… 753
基本参考文献 …… 754

1. 前 言

人类在从事生产活动的过程中，由于生产劳动条件不良而产生的不利于劳动者健康的各种有害因素被称之为职业有害因素 (occupational adverse factors)，它对劳动者健康所造成的影响被称为职业危害 (occupational hazards)。职业卫生 (occupational health) 或职业医学 (occupational medicine) 最基本的任务就是对职业有害因素进行防护，以有效控制职业危害的发生。

早在公元前1500年就有采石工人致残的报道，公元前400年，Hippocrates 在铅矿中观察到工人中有腹绞痛的职业病；公元前40年 Pling 描述了在铅、汞、硫和锌矿中的职业危害和与石棉纤维、尘埃环境下的职业病；公元250年 Galen 曾鉴定了铜矿开采中酸雾的危害。

中国汉代王充（公元27～100年）在《论衡》中曾提到冶炼中可发生灼伤；隋朝卓文方的《诸病源候论》（公元605～616年）中记载古井及深坑阱中多有毒气，明代李时珍在《本草纲目》(1593年）中描述了铅矿工人铅中毒的症状。

1700年意大利 Ramazzini 出版了《职业者的疾病》一书，列举了50多种职业病，1925年，德国公布了第一批职业病正式清单[1]。中国于1957年第一次公布14种职业病名单，1987年又进行修订并增加了病种。

职业卫生是工农业和科技事业得以持续高速发展的重要保证，对职业卫生的任何忽略或懈怠都必然会给经济发展带来难以逾越的障碍。1994年世界卫生组织

(WHO)职业卫生合作中心全球会议曾指出：职业病、工作有关疾病和职业性损伤已对工业生产、社会经济、工人福利及其家庭产生深刻的不良影响，因而迫切需要发展、加强职业卫生。另据有关资料统计，全世界每年约有一亿工人遭受职业性伤害，约导致20万工人死亡；每年有6800万～15700万新职业病病例的发生与职业卫生不良有关。因此职业卫生在国民经济和社会发展中的重要作用日益引起各方的关注[2~4,8]。

职业卫生的基本任务是以预防为主要目的，积极防护职业有害因素对人体的不良影响，从而有效地控制职业危害的发生。如对生产环境进行动态监测，并结合职业人群的流行病学调查，以判断生产环境的安全程度；对职业人群生物材料中有害物质或其代谢物进行定期监测，结合职业人群的定期健康检查，以发现个体的早期或尚处于可逆阶段的职业危害；对新产品、新技术、新设备、新工厂的投用进行预审，并进行必要的毒理学、工效学等研究，以早期筛除可能出现的新的职业危害因素；此外，职业卫生还应承担对新工人进行职业禁忌证筛检，为有毒有害作业工人诊断治疗职业病，为事故或工伤患者提供急救服务等任务。由于职业卫生是生产和科技发展的直接产物，随着工农业生产的发展，科学技术的应用，都必然引起职业卫生的工作内容、方式和重点相应的扩大、调整或转移，它和任何其他学科一样，不是一成不变的，而是不断更新发展的科学。

作为一个行业，职业卫生是从美国和英国开始的，1914年美国公共卫生协会(Public Health Association)成立了工业卫生部门，1939年成立了美国卫生协会(The American Hygiene Association)[5]。而其他欧洲国家相当一段时间内只把它作为企业安全的一个内容[6]。按照世界卫生组织和国际劳工组织(International Labour Office，ILO)的要求，职业卫生的任务应是为所有的工作人群服务。

中国的化学工业经过几十年的建设发展，已经从无到有逐渐成长为产量高、门类全的国民经济支柱产业，但化工系统的职业危害问题也是各工业部门中最为突出的一个。仅据80年代末期的调查资料，化工系统常见的有毒有害物质已达600余种，接触人数逾40万，不少化学物质的急、慢性中毒发病率一直徘徊不下。要保持化工生产的高速持续发展，职业卫生工作确是刻不容缓且任重道远。

80年代以来，中国化工系统职业卫生工作得到了进一步加强，如1985年曾对全系统开展尘、毒情况摸底，在27个省、市、自治区调查了3546个工厂，第一次获得了中国化学工业建立以来有关职业卫生状况的完整基础资料。1988年，又在此基础上在整个化工系统推行“健康监护”制度，即通过对生产区域有害物质监测、生产工人个体接触程度监测及控制、医学监护等手段，全面监控生产环境的卫生状况及生产工人的健康状况，为工业部门的职业卫生提供了更为科学、规范的工作模式，并且基本上实现了1977年第30届世界卫生大会提出的“2000年人人享有卫生保健”的目标，也为疾病的预防战略中的高级阶段——一级预防的落实奠定了初步基础。1992～1997年，化工系统进而在全行业开展了细致的化学毒物登记，为今后更扎实有效地开展职业卫生工作准备了良好条件。

大量的研究资料表明，生产和科技无节制的发展已经给地球环境带来毁灭性的影响。1992年在巴西召开的全球首脑会议上，有关“环境与发展”的议题在人类历史上还是第一次。会议发表的有各国元首签字的“里约热内卢环境与发展宣言”、“21世纪议程”等文件指出，人类在未来岁月中的首要任务，即是调整好环境与发展关系，必须在工农业生产和科学技术高速发展的同时，尽快改善不断恶化的生存环境，绝不能只顾发展不顾环境；否则，人类自身健康生存的正常繁衍的基本条件也将难以保证。如此严峻的前景不能不使各个国家，各个生产科技部门认真思索、检讨，并严格规范今后的发展规划和行为标准。这表明，今后职业卫生必须树立“大卫生”观念，将本身与人类生活环境的卫生溶合在一起，才能符合时代的要求。

2. 职业危害

职业危害可分为3种类型，即职业病(occupational diseases)、工作有关疾病(work-related diseases)、事故伤害(accident injuries)。

在广义上，凡由职业危害因素引起的疾病都可视为职业病，但由于社会保障的需要，各个国家尚根据自己的具体情况，由政府以法律形式规定了职业病范围，称为法定职业病，仅有法定职业病在确诊后，其治疗、休养期间以及被定残废或治疗无效死亡时，才能享受劳动保险中规定的劳保待遇。1957年中国卫生部公布的《职业病范围和职业病患者处理办法的规定》，规定了14种职业病为法定职业病。1987年，卫生部、劳动部、财政部和总工会又联合修订颁发了新的《职业病范围和职业病患者处理办法的规定》，列出的法定职业病共有9类101种，包括：①职业中毒，如苯中毒、铅中毒等共51种；②尘肺，如矽肺、石棉肺、电焊工尘肺等共12种；③物理因素职业病，如中暑、局部振动病、放射性疾病等共6种；④职业性传染病，如炭疽、森林脑炎、布氏杆菌病等共3种；⑤职业性皮肤病，如接触性皮炎、光敏性皮炎、黑变病等共7种；⑥职业性眼病，如化学性眼部灼伤、电光性眼炎、职业性白内障，共3种；⑦职业性耳鼻喉疾病，如噪声聋、铬鼻病，共2种；⑧职业性肿瘤，如苯所致白血病、氯乙烯所致肝血管肉瘤、联苯胺所致膀胱癌等，共8种；⑨其他职业病，如化学灼伤、金属烟热、职业性哮喘、

职业性变应性肺泡炎、棉尘肺等，共7种。

职业有关疾病在职业人群中较职业病更为多见，故也称职业性多发病。职业有关疾病与职业病的区别在于，职业病的发生与职业危害因素之间有直接、明确的因果关系，而在职业有关疾病中，职业危害因素只是疾病发生、发展的众多因素之一，甚至可能只是疾病的诱因或加重因素，而非该疾病唯一、直接的原因，如工作繁忙的金融业从业员的高血压、冠心病、消化性溃疡，体力劳动者的腰背痛等，发病率虽较高，仍属职业有关疾病，而非职业病。但由于积极防治职业有关疾病对保护工人健康、提高劳动生产率有重要意义，近年已引起各方面的逐渐重视。

事故伤害系指在生产劳动过程中，由于设备安装、维修、使用不当，或违章操作、粗心失手、人为破坏，或各种意想不到的原因，使化学反应装置泄漏、燃烧、爆炸，或使人体受到机械性撞击等各种情况下发生的损伤称为事故伤害。根据引起伤害的原因，可分为化学中毒、化学灼伤、热力灼伤、电击伤、冻伤、爆炸伤、电离辐射伤、机械伤等，后者又可分为砸伤、切伤、撞伤、绞伤、跌伤等。由于每种伤害重者均可造成残废甚至死亡，后果严重；化学性事故更常累及现场其他人员甚至厂外居民，影响甚大，故为各生产部门最为关注的问题。事故伤害并非都属"工伤"，故其相应的劳保待遇及经济赔偿尚缺乏确切的法律依据。

为方便叙述，本章拟按职业危害因素的性质介绍各种不同的职业危害，如化学性危害（chemical hazards）、物理性危害（physical hazards）、生物性危害（biologic harzards）、社会心理性危害（social psychic hazards）、尘肺（pneumoconiosis）、工作有关疾病（work related diseases）等。

2.1. 化学性危害

2.1.1. 职业性中毒

（1）刺激性气体中毒　刺激性气体是工业生产中常见的一类有害气体。其大多数是化学工业的原料和副产品，医药、冶金行业中也经常接触到。刺激性气体中毒（irritant gases poisoning）包括对眼睛、呼吸道粘膜和皮肤的不同程度刺激作用，特别是对呼吸道有明显的损害，轻者为上呼吸道刺激症状，重者则致喉头水肿、痉挛、支气管炎、中毒性肺炎，严重者可发生肺水肿。刺激性气体多具有不同程度的腐蚀性，生产过程中常因设备、管道被腐蚀而发生的跑、冒、滴、漏，或因管道、容器内压力增高而大量外逸造成中毒事故。刺激性气体种类繁多，按其化学结构大致分类如表1所示。其中某些非气态物质，可通过蒸发、升华及挥发后以蒸气和气体作用于机体。

氯气、光气、氨、氮氧化物、硫酸二甲酯等在化工系统中是引起中毒的常见化学物质，其诊断标准及处理原则可参见国家标准，如《职业性急性氯气中毒诊断标准及处理原则》（GB 4866—85）、《职业性急性氨中毒诊断标准及处理原则》（GB 7800—87）、《职业性急性氮氧化物中毒诊断标准及处理原则》（GB 7801—87）、《职业性急性光气中毒诊断标准及处理原则》（GB 8787—88）、《职业性急性硫酸二甲酯中毒诊断标准及处理原则》（GB 11507—89），《职业性急性甲醛中毒诊断标准及处理原则》（GB 8791—88）等。

表1　刺激性气体分类

类　别	化 学 物 质
酸	无机酸　如硫酸、硝酸、氢氟酸等 有机酸　如甲酸、乙酸、乙二酸、丙烯酸等
成酸氧化物	如二氧化硫、二氧化氮、铬酐等
成酸氢化物	如氟化氢、氯化氢、溴化氢等
卤素及其化合物	如氟、氯、溴、碘；光气、三氯化磷、氯化锌、氟化物等
成碱氢化物	如氨、甲胺、乙胺、丙烯胺等
酯类	如硫酸二甲酯、乙酸甲酯等
醚类	如氯甲基甲醚
醛类	如甲醛、丙烯醛、糠醛等
强氧化剂	如臭氧
金属化合物	如氧化镉、羰基镍、硒化氢等

1984年12月3日凌晨，印度中部博帕尔市（Bhopal）美国联合碳化物公司农药厂，异氰酸甲酯（methyl isocyanate，MIC）第610号贮罐爆裂，MIC外泄，造成20万人受伤，2500人死亡（第一周），2500人遗留有呼吸系统疾病，7400人患眼疾，流产、死产122例，77名新生儿出生后不久死亡。据美国1996年报道，此事故共死亡5168人，是有史以来世界上最大的工业灾害性事故[7]。

异氰酸甲酯是制造农药西维因及其他氨基甲酸酯农药的重要原料，是呋喃丹、残杀威、涕灭威等农药生产流程中的中间体。在发生博帕尔事故前，文献中没有人的中毒报告，也很少有人知道MIC污染环境的危险，只有4名自愿受试者的试验报告：浓度为0.4mg/kg时无反应、2mg/kg时有眼疼、流泪及鼻咽部刺激。

事故发生后，世界卫生组织和美国政府对此十分重视，组织了流行病学调查和实验研究。据资料报道，接触高浓度的MIC蒸气后，对眼、鼻、咽喉有严重刺激、局部烧灼感、咳嗽、恶心、呕吐、大量流涎、眩晕、胸痛、气急、窒息感等，严重时可发生肺水肿、出血、呼吸窘迫、缺氧、代谢性酸中毒，甚至诱发急性成人呼吸窘迫综合征（ARDS），可迅速致死；部分严重者可能出现癫痫、虚脱、

意识丧失等；接触的长期效应可能为肺气肿、支气管炎和肺纤维化；博帕尔事故的长期效应目前仍在随访中。

博帕尔中毒事故引起全世界震惊并使世界各国对毒物的管理和出现事故后的紧急救援计划更为重视。

(2) 窒息性气体中毒 以气态形式侵入机体，能直接妨碍氧的供给、摄取、运输和利用，从而造成机体缺氧的症状，称为窒息性气体中毒 (asphyxiant gases poisoning)。

窒息性气体按其毒作用机理，可大致分为3类：

① 单纯窒息性气体 单纯窒息性气体本身的毒性很低或属于惰性气体，但由于它们的大量存在，使空气中氧的相对含量降低，而导致机体缺氧窒息，如气压在101kPa (760mmHg)、空气中氧含量低于16%时，即可使机体引起缺氧；低于10%时，可引起昏迷甚至死亡。常见的此类窒息性气体有氮气、氩气、甲烷、乙烷、乙烯、二氧化碳、水蒸气等。

② 血液窒息性气体 这类窒息性气体可阻碍血红蛋白对氧气的化学结合能力或阻碍它向组织细胞释放携带的氧气，导致组织供氧障碍而发生窒息，故此类毒物也称化学窒息性气体，常见的有一氧化碳、苯胺及硝基苯蒸气等。

③ 细胞窒息性气体 这类窒息性气体主要作用于细胞内的呼吸酶，使其失活，从而直接阻碍细胞对氧的利用，使生物氧化过程不能进行，造成机体发生细胞内的"窒息"。属于这一类的毒物主要有氰化氢和硫化氢。

窒息性气体主要致病环节都是引起机体缺氧。脑是机体耗氧量最大的组织，对缺氧最为敏感。研究表明，大部分神经细胞在短期缺氧时只发生功能性障碍，经适当治疗处理，多能恢复；若供氧受到进一步限制，其损伤常不可恢复，甚至造成细胞死亡。窒息性气体中毒的治疗，除及时解除毒物的继续作用外，脑水肿及其他缺氧性损伤的防治是重要关键。

一氧化碳是大气和工厂空气中常见的污染物质，在化工系统，一氧化碳中毒成为众所关注的问题。据报道，急性中毒死亡事故中，一氧化碳的致死人数占49%。尤以化肥行业小氮肥厂的一氧化碳中毒死亡人数最多。

一氧化碳的中毒作用在于它与血红蛋白的亲和力比氧与血红蛋白的亲和力大240倍，故可明显阻碍血红蛋白与氧结合，并形成碳氧血红蛋白，妨碍血液携氧功能导致组织缺氧，产生中毒症状。

长期接触低浓度一氧化碳能否造成慢性中毒以及对心血管的影响尚未肯定。长期反复接触一定浓度一氧化碳后，可出现神经衰弱综合征，表现为头痛、眩晕、记忆力减退，注意力不集中，对声、光等微小改变的识别能力较差。

预防一氧化碳中毒的措施有：①做好设备密闭，加强通风；②矿井下放炮后，应按规定通风20min后方可进入工作区，检修贮存一氧化碳的设备或进矿井检查误炮等情况时应戴防毒面罩，并由两人以上一起操作；③产生一氧化碳的场所可安装一氧化碳自动报警器或自动记录仪；④普及预防煤气中毒知识，防止发生中毒事故。

中国规定车间空气中一氧化碳最高容许浓度为30mg/m³。作业时间1h以内，一氧化碳容许浓度可放宽到50mg/m³；0.5h以内为100mg/m³；15～20min为200mg/m³。在上述条件下反复作业时，两次作业之间需间隔2h以上。

(3) 有机溶剂中毒 指生产和使用过程中由有机溶剂引起的中毒 (organic solvents poisoning)。有机溶剂种类多，用途广。目前在工业及科研领域应用的有近500种，大致包括10类：芳香烃类（如苯、甲苯等）；脂肪烃类（如汽油、煤油等）；脂环烃类（如环已烷等）；卤代烃类（如氯仿、氯苯等）；醇类（如甲醇、异丙醇等）；醚类（如乙醚、异丙醚等）；酯类（如甲酸乙酯、乙酸甲酯等）；酮类（如丙酮、丁酮等）；二醇类（如乙二醇）；其他如二硫化碳、吡啶等。

有机溶剂可经呼吸道、胃肠道及皮肤吸收。对机体具刺激作用和麻醉作用。急性大量吸入可产生先兴奋后抑制的麻醉作用，严重者可迅速昏迷、死亡；长期低浓度吸入可引起神经衰弱综合征。不少有机溶剂尚具特殊毒性，如二硫化碳、汽油等具神经毒性；酚类、吡啶等具肝肾毒性；苯具有造血毒性，可导致血小板减少、贫血、诱发白血病等。

有机溶剂中毒早已受到重视。中国已制订的国家标准有：《职业性苯中毒诊断标准及处理原则》(GB 3230—82)、《职业性急性甲苯中毒诊断标准及处理原则》(GB 7802—87)、《职业性溶剂汽油中毒诊断标准及处理原则》(GB 8785—88)、《职业性急性四氯化碳中毒诊断标准及处理原则》(GB 11509—89) 等。

预防有机溶剂中毒的措施主要是杜绝设备的跑、冒、滴、漏现象，提高生产机械化、自动化程度，对职工认真做好健康监护工作。

(4) 高分子化合物中毒 高分子化合物具有耐腐蚀或耐高温、高强度、质轻、绝缘，成品无毒或毒性小等优良性能，早已广泛用于工业、农业、交通运输以及制备日常生活用品等方面，并在建筑、航天、生物医学工程、感光材料等领域逐渐采用。

高分子化合物本身虽无毒或毒性很小，但在加工及使用过程中可释放出游离单体，多数单体对人体有一定危害，这种情况称为高分子化合物中毒 (high molecular compound poisoning)。一般来说，高分子化合物的毒性主要取决于所含游离单体的量和助剂的种类，聚合物本身的毒性较低，例如，聚氯乙烯塑料当加热温度超过300℃，除分解出氯化氢外，还有一氧化碳、二氧化碳、苯、氯乙烯单体；温度超过600℃时，则有少量光气和氯气产

生。氯乙烯单体引起的急性中毒，临床上主要表现麻醉症状；长期接触，可引起神经衰弱综合征、雷诺氏综合征、肢端溶骨症、硬皮病、肝血管肉瘤等，所谓“氯乙烯综合征”。又如，聚四氟乙烯塑料加热至 250℃，开始有热解物逸出；420℃以上将分解出四氟乙烯、六氟丙烯、八氟异丁烯等，这些物质对机体有较强的毒性。国内外氟工业产量最大的是氟塑料，氟塑料本身无毒，但生产过程中产生的裂解气或裂解残液及加工过程中的热分解物则有害。中国有机氟化合物中毒的病例，主要是吸入有机氟裂解气、裂解残液、热分解物及不纯的有机氟气体所致。

聚合物单体的危害早已引起人们的重视。在开展研究工作的基础上，中国已制订了：《职业性急性有机氟聚合物单体和热裂解物中毒诊断标准及处理原则》（GB 4867—85）、《职业性急性丙烯腈中毒诊断标准及处理原则》（GB 7799—87）、《职业性氯丁二烯中毒诊断标准及处理原则》（GB8790—88）。有关氯乙烯单体中毒的临床表现、毒理以及致肿瘤等研究工作已陆续有报道，但国内尚未正式颁布诊断标准。

预防措施是完善设备管理，防止跑、冒、滴、漏。裂解残液绝对禁止随意排放。安装排风设备，降低局部或车间内毒物的浓度。注意个人防护，保持良好的个人卫生习惯，工作时严禁吸烟。做好就业前体检及定期的健康检查工作。

（5）金属中毒　以气体、蒸气、气溶胶状态存在的金属可经呼吸道吸收。消化道可吸收水溶性较强的金属或其化合物，但经消化道摄入在工业生产中较少见。通过各种途径进入人体的金属或其化合物对人体造成的危害称为金属中毒（metals poisoning）。金属不易经由完整的皮肤吸收，但其有机化合物因其脂溶性故可经由皮肤吸收，如四乙基铅、有机汞、有机锡等。

有 10 多种金属是人体必需元素，如铁、铜、锌、锰、钴、铜、铬等，但摄入过量仍有毒性，如铜可引起胃肠炎、肝炎和溶血。金属的主要毒性有：

① 刺激性　如汞、铍、镍、铊等可引起皮炎、灼伤、溃疡、皮肤角化；金属氧化物、羰基镍等可引起呼吸道急、慢性炎症及水肿。

② 免疫致敏性　锌、铜、铝、钴、镍等烟尘可引起“金属烟尘热”，主要见于铸造黄铜的工人，因此又称铸造热；铬盐、铂盐、钨尘、钴尘等可引起过敏性哮喘；汞、镉、金等可引起急性间质性肾炎、肾小球肾炎。

③ 致癌性　砷、铬、镍、镉、锑、铍等金属具有致癌性，如铝和铜的冶炼工接触无机砷，可使引发肺癌的危险性增加。

④ 肾脏毒性　肾脏是金属主要的排泄和蓄积器官，有些金属可引起急性肾小管坏死、肾小管功能障碍甚至慢性间质性肾炎等，常见的有汞、镉、铅、铬、铋、铀等。

在一般的环境接触中，汞、铅、镉和砷是常见的危害，如在日本富山县，曾因镉污染水源而致数百人患“痛痛病”，在约 30 年期间，近 200 例患者死亡[8]；日本还曾发现由于进食受甲基汞污染的鱼而引发“水俣病”[9]；伊拉克则发生因进食经甲基汞处理的种子引起的中毒，造成约 6000 人住院，500 人死亡。

几十年来，中国已经开始进行金属中毒的研究工作和日常监督工作，先后颁布了一些有关的国家标准，如《职业性慢性锰中毒诊断标准及处理原则》（GB 3232—82）、《职业性铍病诊断标准及处理原则》（GB 4868—85）、《职业性铬鼻病诊断标准及处理原则》（GB 7798—87）、《职业性镉中毒诊断标准及处理原则》（GB 7803—87）、《职业性羰基镍中毒诊断标准及处理原则》（GB 8786—88）、《职业性四乙基铅中毒诊断标准及处理原则》（GB 11503—89）、《职业性慢性铅中毒诊断标准及处理原则》（GB 11504—89）、《职业性急性钒中毒诊断标准及处理原则》（GB 11514—89）、《金属烟热诊断标准及处理原则》（GB 11515—89）等，并有一些专著问世[10]。

2.1.2.　化学灼伤

化学物质接触皮肤、组织导致的急性损伤，称为化学灼伤（chemical burns）〔常可伴有全身中毒现象〕。化学灼伤的严重程度取决于化学物质的种类、浓度、剂量、作用方式、接触时间以及是否同时引起全身中毒等。

（1）单纯化学性灼伤　指一种或一种以上化学物质所致的灼伤，并伴有一定程度的全身中毒。多见于化工生产中发生的跑、冒、滴、漏以及运输、贮存、灌装过程中溅落化学物质引起的皮肤损伤。

（2）复合性化学灼伤　指有化学性因素和物理性因素同时存在造成的复合性损伤。多见于化工设备的安装、检修或化工生产爆炸性事故中。

临床统计资料表明，复合性化学灼伤约占 60%以上，单纯性化学灼伤约占 35%。

常见化学灼伤致伤物质有：

① 酸类　无机酸——硫酸、盐酸、铬酸、硝酸和氢氟酸；有机酸——草酸、醋酸等。

② 碱类　如氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化铵、甲基胺、乙醇胺等。

③ 某些元素及其盐类　如磷和磷酸盐、砷和砷盐、锌及锌化合物等。

④ 有机物　脂肪烃类化合物如乙炔、乙醛等；芳香烃类化合物如苯酚、甲苯酚等；高分子化合物如塑料燃烧时常引起的灼伤兼中毒。

化学灼伤的临床表现和分度，见表 2。

对化学灼伤的处理是尽快将伤员救离现场，了解致伤的性质，及时采取治疗措施。防治休克、防治灼伤感染至为重要，灼伤感染仍是目前灼伤病人的主要死亡原因。中毒者按该化合物中毒治疗原则处理。

表2 化学灼伤的临床表现和分度

分度	灼伤程度	临床特点	疼痛	血管栓塞	愈合(周)	瘢痕
Ⅰ度	表皮	红斑	+	—	<1	—
浅Ⅱ度	表皮及小部真皮	水疱	++	—	2	—
深Ⅱ度	表皮及大部真皮	苍白	±	网状	3~5	±
Ⅲ度	表皮及全部真皮	焦痂	—	树枝状	植皮	+

2.1.3. 职业性变态反应疾病

职业性变态反应疾病(occupational allergic diseases)系由生产环境中的致敏原引起的。生产环境中的致敏原多为分子量较小的简单化合物，往往不具备完全抗原的性质，称为半抗原，它们在体内可与蛋白分子或细胞结合后成为全抗原而产生变态反应。职业性变态反应疾病的病变虽涉及到全身各系统和器官，但临床表现主要见于呼吸系统(如支气管哮喘、间质性肺炎)、皮肤(如荨麻疹和湿疹性皮炎)，以及血细胞方面(如免疫性白细胞减少症)。职业性哮喘属支气管哮喘的一种，它是由于接触工作环境中职业致喘物后所引起的呼吸道疾病。临床表现为接触职业致喘物后出现的发作性胸闷、气短、喘息、哮鸣，常伴咳嗽、咯痰等。

由于合成化学工业如塑料、染料、橡胶等，以及以动植物等有机物为原料的食品和其他加工工业的迅速发展，近年来职业性哮喘发病人数有逐年增多的趋势，如日本，约有15%的男性哮喘患者是与职业接触有关。据报道异氰酸酯生产中的哮喘患病率约4%~5%，邻苯二甲酸酐作业工人中约15%的工人发生哮喘；接触铂、松香树脂、含酶洗涤剂、谷物粉尘的工人中发生哮喘的人数也可达10%~40%。因此，目前防治职业性哮喘已成为世界各国临床和职业医学中广泛重视的课题。

世界各国根据本国具体情况限定了职业性哮喘范围，如英国规定有赔偿的职业性哮喘范围只包括7类：异氰酸酯类，铂复合盐，酸酐与多胺固化剂，松香树脂助焊剂，工业蛋白水解酶，研究、教学部门试验室用动物、昆虫，收割、研磨、加工、干燥过程中的谷物粉尘。中国现阶段研制的职业性哮喘诊断标准规定的范围为：异氰酸酯类、酸酐类、胺类、铂复合盐、剑麻。

目前，已知引起职业性哮喘的物质超过200多种，这些物质有动物皮毛、鸟类羽毛、木尘、橡胶、药物、蛋白水解酶，以及化学物质如甲苯二异氰酸酯(TDI)、对苯二胺等。所涉及的职业包括化工、合成纤维、冶金、制药、印刷、电子、皮革、实验动物和家禽饲养，粮食、食品加工等工农业部门。

对职业性哮喘较有意义的预防措施是进行就业前健康检查，发现有明显特异质者应作为接触职业变应原的禁忌者；对已发现有接触后早期过敏症状者(如过敏性鼻炎、皮炎或哮喘迹象)，应早期调离。这既是重要的预防措施，也是重要的治疗措施。

2.1.4. 化学致癌

凡是在适当接触条件下，能引起人或动物发生癌症的化学物质和化学物组以及生产过程(在该生产过程中致癌的化学物质尚未被鉴定出来)皆归属为化学致癌因素，这种现象称为化学致癌(chemical carcinogenesis)。据统计，约有70%~90%的癌症直接或间接与环境因素有关。

从1971年起，世界卫生组织(WHO)所属的国际癌症研究机构(IARC)开始汇集并出版世界各国化学致癌物的研究成果。从1972年开始，先后出版了一系列有关化学物或其他因素对人致癌危险评价的单行本，至1994年已有60卷，还出版了8卷增刊。至1994年，已对775种化学物、生产过程或环境对人致癌性作了综合评价[10]，其中对人肯定是致癌的化学物和生产过程共63种，如黄曲霉毒素、联苯胺、石棉、氯乙烯、2-萘胺、铍及其化合物、接触氡的地下赤铁矿开采等；对人可能致癌的物质50种，如丙烯腈、丙烯酰胺、氯霉素、苯并(a)芘、硫酸二乙酯等；对人疑似致癌物质209种，如乙醛、乙酰胺、杀螨特、钴及其化合物、博莱霉素、灰黄霉素等；对人的致癌性尚无法分类的物质452种，如丙烯酸、丙烯醛、苋菜红、艾氏剂、苯胺、甲基对硫磷等(见致癌化学物质)；对人大概不致癌的物质1种，即己内酰胺。随着工农业生产的发展和研究工作的不断深入，已有的化学致癌物质中有的会被淘汰，也会出现一些新的化学致癌物质。

化学物致癌机制的研究工作不断深入、发展。目前，一般认为致癌过程是长期的、多阶段的、多基因和多病因参与的过程。基因因素和基因外因素，环境因素和宿主因素都是重要的；此外，精神因素对致癌过程的影响也日益受到重视。从细胞和分子水平探讨致癌机制，目前的学说有：体细胞突变学说、非遗传机制学说和癌基因学说等，目前倾向于将这些学说结合起来解释肿瘤的发生。

中国60年代就开展了实验肿瘤的研究工作，70年代已有化学致癌实验的报道。1981年9月，卫生部提出了对8种工业毒物(多环芳烃、氯甲醚、石棉、联苯胺、氯乙烯、砷、铬酸盐和苯等)的致癌作用进行了行业性的重点调查。于1987年颁布的中国职业病名单中规定石棉所致肺癌、间皮瘤，联苯胺所致膀胱癌，苯所致白血病，氯甲醚所致肺癌，砷所致肺癌、皮肤癌，氯乙烯所致肝血管肉瘤，焦炉工人肺癌，铬酸盐制造工人肺癌属法定职业性肿瘤。

中国化工系统曾对橡胶行业进行恶性肿瘤流行病学调查，发现硫化、炼胶作业，压出、压延、成型等工种中，恶性肿瘤居其死因的首位。癌谱分布中，肺癌居首位，肝

癌次之，胃癌占第三位。橡胶行业恶性肿瘤高发可能与接触硫化炼胶烟雾有关[12]。硫化炼胶烟雾中化学物质的组分复杂，其致癌性问题，仍在继续研究中。

对致癌化学物应禁止或限制其生产和使用，如联苯胺、石棉，并防止发达国家将带有化学致癌物的生产转嫁进来。在无法降低化学物的环境浓度下应使用个人防护用品；对可能发生职业性肿瘤的人群应定期进行针对性体验，并做好企业的毒物登记和健康监护工作。

2.2. 物理性危害

物理性危害是由物理性有害因素引起的，它对人体的危害，随着科学技术的发展而逐渐为人们所认识。据统计，物理性危害因素之一的噪声为七大公害之首，中国有上千万人暴露在可致听觉损伤的噪声环境中工作，有上亿人受噪声严重干扰。物理性有害因素有：

异常的气象条件 ①高温，强烈的热辐射或高湿相结合作用可引起中暑，包括热射病、热痉挛和热衰竭；②低温或与高湿相结合的作用，可引起冻伤；③在潜函、潜水作业或高压氧舱内工作的人员，可能发生减压病；④从事高原作业的各类人员、战士、登山队员、高空飞行人员，由于未能适应低气压环境可发生高原病、航空病。

电磁辐射 ①激光可引起视网膜灼伤、眼炎及皮炎；②红外线辐射可引起皮肤灼伤、视网膜灼伤或白内障；③紫外线照射能引起皮肤红斑、光敏感作用和眼角膜结膜炎（电光性眼炎）；④在高频及微波辐射作用下，可出现神经衰弱综合征，慢性职业性微波辐射可促使眼晶状体"老化"。

电离辐射 意外事故或防护不周可致放射性疾病（急性外照射放射病、慢性外照射放射病、内照射放射病、放射性皮肤烧伤）。

噪声、振动、超声波 ①噪声。化工系统的化肥行业、橡胶制品行业、化工原料行业、染料行业、高分子聚合物行业、化工机械行业、化学试剂行业、化学矿山、涂料和颜料行业、农药行业都有不同程度的噪声危害，可引起噪声聋（另见噪声）。据上海市化工系统调查，在上海市化工系统中以化工原料、高分子聚合物、化学肥料和化工机械等行业的噪声较为突出，半数以上的声源超过 90dB(A)[13]；②振动。使用风动工具、电动工具或研磨作业、发动机等机械工人，由于长期接触振动可引起振动病；③超声波。在超声波的直接作用下，可出现指端坏死。

2.3. 生物性危害

生物性危害系指经常密切接触病原微生物或寄生虫的职业人群引起与职业有关的传染病。此类生物病原体称为生物性有害因素。接触或处理动物、动物尸体、兽毛、皮革等污染物品时，可能传染布氏杆菌病、炭疽病；在林区工作可罹患森林脑炎；在潮湿地带野外工作可罹患钩端螺旋体病；在卫生条件不好的煤矿中，可能发生钩虫病；酿酒、制酱、制药、制革等接触真菌的部门可能发生真菌病。

中国生物因素引起的法定职业病有炭疽、森林脑炎和布氏杆菌病。

生物性因素危害的预防措施，首先在于对可能引起职业性危害的生物因素加以识别，然后采取相应的切断病原传播的途径，销毁传染原，积极治疗患者；对家畜和畜产原料必须严格执行检疫制度。

2.4. 心理性-社会危害因素

心理社会危害因素是职业病的病因之一。随着科学技术的高度发展，现代社会的发展趋向工业化、都市化、自动化，使各行各业职工的生活节律加快。社会的进步，虽然物质生活得到提高，但竞争加剧，给人带来精神压力，如处理不当，可影响身心健康。外界环境的刺激可引起人的适应性反应。如果刺激过强，超出人的适应能力，可产生病态。工作中，"高要求、高自主"的作业有利于激发职工的积极性和主动性；而"低要求、低自主"的作业，则易使作业者处于消极被动状态。负担过多、过重，难度过大，或者负担过少，工作单调，交往过少，缺乏社会支持，都可以成为心理社会因素，而产生生理、心理行为的影响。

一般认为，职业性心理紧张来自 4 方面的失衡和交互作用：①环境状况（包括作业、社会与生活环境）；②作业条件（包括体力与脑力负荷、工作节奏与速度等）；③劳动组织（包括领导的行为与风格、人际关系与作息安排等）；④个人因素（包括能力与个性素质等）。

职业性紧张可引起不良的行为效应和精神紧张效应，以至诱发紧张有关疾病。个人对心理社会因素的适应能力不同，取决于个体的体质和心理特性。人处于应激状态时，可产生神经内分泌系统和植物神经系统功能紊乱，出现情绪改变和行为异常，易出现差错事故。长期应激状态可造成躯体疾病，如高血压、冠心病、胃溃疡、支气管哮喘等。

心理社会因素所致的"紧张有关疾病"，应尽早发现、及时处理，减少或消除作业环境与劳动组织中的不利因素，同时增强个人能力，提高个性素质，加强心理卫生教育，注意保健卫生。

2.5. 尘 肺

尘肺是由于长期吸入一定量的生产性粉尘引起的以肺组织纤维化病变为主的全身性疾病。

中国最早的医书《黄帝内经》素问篇载有："金石之物，其燥有毒。"北宋孔平仲的《谈宛》提到："贾谷山，采石人，石末伤肺，肺焦多死。"资料说明，中国的前人对尘肺已有所了解。国外，1867 年，德国学者 Zenker

Viconte提出由粉尘引起的矿工病是尘肺；1870年Viscoⁿte把这种病称为矽肺[14]。

尘肺是中国最严重的一种职业病。据80年代全国尘肺流行病学调查，到1986年底，中国县及县以上全民和集体所有制企业单位，累计发生尘肺病例393787例，其中已死亡79627例。自1980年以后，每年新发生的尘肺病例在2万以上。

可能发生尘肺病的主要工种有各种矿山作业中的掘进工、风钻工、爆破工、支柱工、矿石搬运工等；耐火材料工业、石粉、玻璃、陶瓷、石棉等生产中的粉碎工、配料工、搬运工、包装工等；以及其他生产过程中接触各种粉尘的工人。

尘肺的分类方法很多。按照粉尘的病因可将尘肺分为六类：矽肺、矽酸盐尘肺、炭素尘肺、混合尘肺、金属尘肺和有机尘肺。中国《职业病范围和职业病患者处理方法》规定的职业病名单中列出有12种法定尘肺：矽肺、煤工尘肺、石墨尘肺、炭黑尘肺、石棉肺、滑石尘肺、水泥尘肺、云母尘肺、陶工尘肺、铝尘肺、电焊工尘肺和铸工尘肺。其中，危害最大的是矽肺和煤工尘肺，据80年代中国的尘肺流行病学调查资料，两者占尘肺总例数的77.4%。

尘肺的治疗，虽经几十年的实验研究和临床应用，但是，仍未有特效的尘肺治疗药物。中国自50年代末已将中草药用于矽肺的试验性治疗；1964年合成了克矽平；70年代全国进行广泛的药物筛选，应用较广的有：克矽平、柠檬酸铝、汉防己甲素、磷酸羟基喹哌、矽宁等。这几种药物，在动物实验中都显示了一定的效果，但用于矽肺病人治疗时，效果远不理想[15]。因此，防治尘肺的根本方向在于预防。

新中国成立后的40多年，党和政府不断改善工人的劳动卫生条件，建立健全劳动卫生管理机构，大力开展防尘工作。50～80年代中先后对全国尘肺发病情况做过多次大规模普查，总结出综合防尘的“八字”经验——“革、水、密、风、护、教、管、查”，即生产技术革新、湿式作业、密闭尘源、通风除尘、个人防护、加强管理、宣传教育、定期检查。1986年修订了于1963年制订的矽肺诊断标准。1987年国务院发布了《中华人民共和国尘肺病防治条例》。

在化工系统，尘肺的防治问题也不容忽视。据对20个省、自治区县属以上的化工矿山进行调查，“六五”期间尘肺患病率为10.15%，其中矾矿为32.60%，硫铁矿为13.23%；“七五”期间尘肺患病率为9.8%，其中矾矿21.57%，硫铁矿12.80%，而在同期，全国1986年尘肺普查结果的患病率只有3.96%。看来，化工矿山的尘肺患病率是比较高的[16]。除化工矿山外，硫酸制造、化肥生产等行业均有不同程度的粉尘危害。

2.6. 工作有关疾病

工作有关疾病也称职业有关疾病、职业性多发病；凡与职业因素有关，但又不是法定职业病的一些多因素疾病，皆可称之为工作有关疾病[17]。在工作有关疾病中，职业因素只是疾病发生、发展中的多种因素之一，不是唯一的、直接的原因；改善工作条件可使工作有关疾病缓解或消失，故工作有关疾病是可预防的疾病。工作有关疾病的研究已开始受到人们的重视。WHO从80年代以来曾多次召开会议讨论职业有关疾病。中国也陆续有这方面的资料报道，并不断深入研究[18,19]。

工作有关疾病的病因是多方面的，它包括工作环境、家庭环境的心理社会因素，也有个人方面的遗传因素、特异体质、原有疾病，还包括工作、生活环境中的化学物质、噪声、振动、寒冷、潮湿、工作中的躯体损伤等。

常见的工作有关疾病的类型：①慢性非特异性呼吸系统疾病。由于工业发展，人口密集、环境污染、交叉感染、吸烟、个体敏感性等因素已造成发病条件，加上工作环境的粉尘、刺激性气体，更促进了发病，使有些工人易患慢性支气管炎、肺气肿和支气管哮喘；②心血管疾病。资料报道，噪声、振动、高温、高湿环境可使工人的高血压发病率增高；一些年轻人患急性冠状动脉性心脏病，往往与从事两种职业或长时间超时工作有关；③肌肉骨骼病。常见的有腰背痛、颈肩腕综合征和骨关节病。如长期从事举重过肩的手工操作者易患颈肩腕综合征；井下矿工易患肘和膝关节病；④心理社会因素易引起的行为反应和心身疾病、消化系统疾病等。

工作有关疾病的诊断首先需有职业流行病学调查资料及对资料的正确分析，在综合考虑病因后，方可确诊。治疗主要采用对症疗法。消除此类疾病的关键在于加强预防和控制措施，如进行心理卫生教育，注意卫生保健，加强人体工效学的应用，保持合理劳动姿势，养成良好的生活方式，增强自我保护，正确使用工具，避免超负荷的劳动等。

3. 职业危害的防护

职业危害的防护（control of occupational hazards）是有效控制职业危害发生的根本途径。目前世界通用的做法是采取“三级预防”的手段。

（1）一级预防 即病因预防。通过合理安排企业厂址，对工厂生产工艺进行改革，改善劳动条件，制订接触阈限值和卫生标准，使作业场所的有害因素符合安全卫生要求。

（2）二级预防 即健康监护。对作业场所的职工实施医学检查和环境监测，早期发现职业性病损，做好诊断和鉴别诊断，便于及时治疗处理。

（3）三级预防 职业病的及早诊断和治疗，对已患

职业病者积极治疗，脱离接触，防止病情加重和并发症的发生。

近几十年来，事故性卫生监督亦提到了工作日程，因其常可在短时间内造成大规模的人员伤亡和物质损失，使事故性应急救援工作尤显重要。在印度的博帕尔事故之后，中国政府及有关部门对此更为重视。中国的化学工业系统在吸收国外先进做法的基础上也建立了相应的应急救援组织并采取了积极的措施，对减少突发性事故的危害起到了积极作用。

3.1. 第一级预防

第一级预防（primary prevention）（病因预防），是针对职业环境各种危害因素的预防措施，主要包括以下几方面。

3.1.1. 工程控制

（1）厂址选择 化学工业新建、改建项目的厂址选择时，必须依据国家《工业企业设计卫生标准(TJ 36—79)》和《化学工业环境保护管理规定》(1990.12.21.化学工业部)，首先由持有环保评价资格的甲级证书单位编写出环境影响报告书，内容包括气象、水文、地质、环境、毒物资料和总平面图等。凡大量排放“三废”、烟尘、粉尘、恶臭气体、放射性物质以及设备震动、噪声大的化工企业和生产装置，不得建在靠近城市上风向、水源保护区、风景游览区、城镇居民稠密区、文化教育区、疗养区和自然保护区。对排放筒的高度，排放量，排放浓度以及毒物的分类级别，可能影响范围，与生活区的最小间隔距离或建设绿化隔离带等，均应作出具体设计预测说明。在环境影响报告书获审批同意前，主管部门不得批准或上报计划任务书，设计部门不得进行设计。

（2）设计审查 化工设计单位在初步设计中，必须包括环境保护和劳动安全卫生篇（包括各种图纸和文字说明），提请政府劳动部门、职业卫生监督机构及环保部门等审查。设计中应最大限度减少乃至消除“三废”的排放量，对工程建成后的有害污染物排放量和车间环境质量状况要进行模拟性预测；对厂房和车间内的大小、配置、结构、材料的选择确定，对生活、生产用水水源和辅助用房的设计均应根据具体情况和劳动卫生、环境卫生的具体要求进行。参加审查的劳动卫生医师尤其要重点审查职业有害因素的发生源的密闭、通风及回收、处理等防护措施是否落实和切实可靠。

（3）竣工验收 工程建设竣工后，政府劳动部门应会同行业主管部门、环保部门及劳动卫生监督人员，进行试运行前的项目竣工检查（一般于正常生产至少3个月后再进行验收审查）。环保部门按《化工建设项目环境保护设施竣工验收办法（试行）》(1989年6月12日）检查防治污染的措施和效果。

1978年中共中央在《关于认真做好劳动保护的通知》中，要求生产性工程与劳动卫生工程同时设计、同时施工、同时验收的“三同时”；化工部结合本行业特点，先后也颁发了一系列有关的法规性文件，如《加强化工企业工业卫生和职业病防治工作的规定》（[83]化生字第1434号）、《化学工业安全卫生工作条例》（[84]化生字第0091号）、《化学工业职业中毒防治工作管理办法》（[84]化生字第0183号）等，都重申了“三同时”规定。1995年1月1日起施行的《劳动法》，不论对执行“三同时”的范围，还是对违法者的处罚，均更为明确、严格，从而使职业危害的第一级预防纳入了法制管理轨道。

3.1.2. 工艺、设备改革

改革生产工艺和改造生产设备，使化工生产过程中尽量不采用、不产生、不泄漏有毒有害物质，以尽可能减少职工在生产过程中与有毒有害因素的接触量，也是重要的第一级预防措施。如：

（1）以无毒、低毒原料代替有毒、高毒原料。

（2）改革有害生产工艺。如生产高纯度烧碱中，采用离子膜电解新工艺代替水银电解工艺；制取氯乙烯生产中，采用乙烯直接氯化新工艺代替汞剂催化工艺；生产染料中间体1-氨基蒽醌中，采用硝化还原工艺代替汞定位工艺等。

（3）改造设备，保持密闭化，力争自动化，是化工企业减少职工接触生产性化学毒物的重要途径。

3.1.3. 卫生防护

（1）通风排毒设施 即利用排风来排除或稀释生产过程中散发出来的尘毒物质，以防止职业中毒。工业通风按风力来源可分为自然通风与机械通风，按通风范围又可分为全面通风与局部通风等。

（2）报警装置 特别适用于无色无味的有毒有害易燃易爆气体。

（3）化学危险品标志 1987年国务院颁布了《化学危险品安全管理条例》，明确规定化学危险品的生产、贮运过程中必须有规范包装和明显标志。近年来又相继颁布了全国统一的各类化学危险品的不同颜色标志的国家标准，如《气瓶颜色标志》(GB 7144—86)、《危险货物包装标志》(GB 190—90)、《包装储运图示标志》(GB 191—90)，规定化学危险品标志应由生产单位在货物出厂前标打，出厂后如改善包装，其标志由改换包装单位标打，标志的位置应在最显眼处。

（4）隔离屏蔽设施 对一些无法密封的有毒物质发生源、热源、噪声源及振动源，可选用不同的合适材料（玻璃、隔热石棉板、泡沫塑料等）建立密闭式隔离间、隔离柜或隔离区等；对高频、微波发射源则应加罩金属屏蔽网。

(5) 个体防护用品[20] 在劳动条件尚不能完全从设备和环境方面改善时，个体防护手段是卫生防护的有效措施，在事故抢险、现场急救或进入设备检修时，显得尤为必要。个体防护用品主要有呼吸防护和皮肤防护两类，要正确使用。

3.1.4. 化学毒物登记

近半个世纪来，随着世界各国化学工业的蓬勃发展，化学事故的频繁发生，越来越引起国际社会对化学危险品管理的关注。当前，国际上对化学危险品的毒物登记工作已很普遍，对化学危险品的管理非常严格。联合国公布的《伦敦准则》要求化工产品的进出口必须提交相应的标识、物化、毒理、人体反应、环保安全措施等资料[21]。认真开展毒物登记工作，并将工作重点转移到化学物品的监督管理上来，尽快使中国化学品的管理与欧美各国同步，才能保证化工生产和产品的进出口贸易得以顺利进行。可见毒物登记建档管理，不仅是化工企业劳动安全卫生的一项基础工作，也是化工行业与国外经贸交流的前提。

随着工厂新建、改建、扩建乃至转产、试生产过程及人员更迭等，化学品种类、状态及数量均可能发生变化，因此，必须及时调查研究、更新调整并纳入新的监督管理机制，这就是化学危险品管理的新概念——"动态安全管理"[22]。截至90年代后期，中国已有70%的重点化工企业顺利进行了首批毒物登记工作。

3.1.5. 化工有害作业分级

根据化工部1978年发布的《化学工业有毒有害作业工种范围表》([78]化劳字第935号)，全国化工行业与346种(类)产品生产有关的363种(类)作业工种确定为有毒有害作业工种，实施分级监督，这是将经常性劳动安全卫生监督纳入规范化管理的关键。分级的依据是国家标准局1983～1990年先后颁布的《高温作业分级》(GB 4200—84)、《职业性接触毒物危害程度分级》(GB 5044—85)、《生产性粉尘作业危害程度分级》(GB 5817—86)、《有毒作业分级》(GB 12331—90)等已经正式颁布的国家标准。

化工企业的职业有害因素以化学毒物为主，根据《有毒作业分级》的原则，主要依据分级指数C进行，其主要取决于化学毒物本身的危害程度(设级别权数D)，作业场所该毒物浓度超标倍数B以及有毒作业劳动时间(设权数L)，即：

$$分级指数\ C=D\times B\times L$$

根据C值的大小，将职业接触毒物的化工作业划分为0级($C\leqslant 0$，安全作业)、Ⅰ级($0<C\leqslant 6$，轻度危害作业)、Ⅱ级($6<C\leqslant 24$，中度危害作业)、Ⅲ级($24<C\leqslant 96$，高度危害作业)、Ⅳ级($C>96$，极度危害作业)5个危害级别。

毒物本身的危害程度则是根据其急性毒性(LC_{50}或LD_{50})、急性中毒发病情况(易发、可发、偶发和不发生)、慢性中毒患病情况(发病率或症状发生率)、慢性中毒后果(可逆、不可逆及进行性发展)以及致癌性和最高容许浓度6项指标综合分析、全面权衡后作出评价，国家标准《职业性接触毒物危害程度分级》(GB 5044—85)就中国当时情况，列举了56种常见毒物，其危害程度分级为：

Ⅰ级(极度危害毒物) 汞及其化合物、苯、砷及其无机化合物、氯乙烯、铬酸盐及重铬酸盐、黄磷、铍及其化合物、对硫磷、羰基镍、八氟异丁烯、氯甲醚、锰及其无机化合物、氯化物(级别权数D为8)。

Ⅱ级(高度危害毒物) 三硝基甲苯、铅及其化合物、二硫化碳、氯、丙烯腈、四氯化碳、硫化氢、五氯酚及其钠盐、镉及其化合物、敌百虫、钒及其化合物、溴甲烷、硫酸二甲酯、金属镍、甲苯二异氰酸酯、环氧氯丙烷、砷化氢、敌敌畏、光气、氯丁二烯、一氧化碳、硝基苯(级别权数D为4)。

Ⅲ级(中度危害毒物) 苯乙烯、甲醇、硝酸、硫酸、盐酸、甲苯、二甲苯、三氯乙烯、二甲基甲酰胺、六氟丙烯、苯酚、氮氧化物(级别权数D为2)。

Ⅳ级(轻度危害毒物) 溶剂汽油、丙酮、氢氧化钠、四氟乙烯、氨(级别权数D为1)。

3.2. 第二级预防

第二级预防(secondary prevention)亦称临床前期预防，主要指针对化工职业性危害因素可引起职业病发生所采取的早期发现、早期诊断、早期治疗的"三早"预防措施，如化工系统开展的职业健康监护即为第二级预防。

3.2.1. 化工职业健康监护

80年代中期，中国化学工业部通过试点逐步开展了化工职业健康监护，将职业危害防护列为日常工业卫生工作，即对尘害监测、医学体检所得各项资料信息的系统化、规范化处理，经总结后，进一步提出推进化工职业健康措施的新思维，并先后发布了《化工系统健康监护管理办法》[(88)化工字第598号]等组织管理和技术规范性文件，使健康监护在整个化工企业顺利展开[23]。

(1) 尘毒监测 即对职业危害因素进行检测和评定。内容包括：①对有毒有害作业环境中有代表性的监测点进行定点定期采样分析(区域监测)；②利用个体采样器或噪声计量计等，在一个工作班内连续不断地采样和测定(个体监测)，测定方法应遵照《作业场空气中粉尘测定方法》(GB 5748—85)、《车间空气监测检验方法》(人民卫生出版社1990年版)、《手传振动测量规范》(GB 11523—89)以及迄今已颁布的国家各项卫生标准进行；

③接触评定，根据国家标准TJ36—79中规定的“车间空气中有害物质最高容许浓度”和国家标准局已颁布的卫生标准，通过计算样品合格率、监测点合格率等，对劳动环境每年进行一次评定分级。一般点合格率>85%，评定为Ⅰ级（优）；70%～85%为Ⅱ级（良）；50%～70%为Ⅲ级（中），50%以下为Ⅳ级（差）。如果监测率低于80%或环境监测结果最高值超标50倍以上，评定结果均降一级。同时，为了明确从事该毒物作业的全体职工实际接触量的总体水平，以便指导一级预防，还需进行群体接触评定，方法是根据区域或个体监测资料按照职业史接触时间，推算出群体年平均接触量，然后与时间加权平均阈限值（TLV-TWA）比较，后者即指美国政府工业卫生学家会议推荐的按正常8小时工作日或40小时工作周的时间加权平均浓度规定的阈限值。以低于该阈限值（TLV-TWA）者定为合格群体，超过者定为不合格群体。后者提示群体的接触量水平超标，有导致多人健康损害的可能。以上劳动环境评定与群体接触评定各反映两个不同方面，其结果多一致，二者相互引证，能较完整地显示职业危害接触状况。

（2）医学体检　内容包括就业前体检、职业病普查等。

a. 就业前体检　指对新进厂或刚调入有毒有害作业岗位职工（包括合同工）进行的上岗前健康体检，目的主要在于通过以往职业史的采集和健康状况的检查明确被检职工是否适于该项作业。同时，应将调查及体检结果作为基础健康资料，按一人一卡建立职工健康档案，有条件时可输入计算机数据库。

b. 定期体检　是指按一定的监护周期对从事有毒有害作业职工的健康状况进行常规的及某些特殊项目的检查，这是早期发现职业病发生的重要措施。中国《劳动法》第54条中明确规定“对从事有职业危害作业的劳动者，应当定期进行健康检查”。《化工健康监护技术规定》中对监护周期作了明确划分：有职业病诊断标准的毒物，体检周期按照诊断标准的要求确定；无职业病诊断标准的毒物，按GB 5044—85《职业性接触毒物危害程度分级》确定，如Ⅰ、Ⅱ级毒物监护周期为1～2年，Ⅲ、Ⅳ级毒物监护周期为4年；粉尘、高温、电离辐射作业者监护周期参照《卫生防疫工作规范》有关规定执行；接触噪声强度在78～85dB（A）者其监护周期为4年，接触噪声强度>85dB（A）者为2年等。不接触有毒有害作业的职业，其监护周期为4年，有毒、粉尘作业应按毒物作业确定监护周期。

定期体检除进行一般内科基础项目检查外，还要根据《化工健康监护技术规定》中附录G的“健康监护体检特殊项目选择”表所列出的“必做”和“有条件时做”栏目，有针对性地确定特殊检查项目。如苯作业查血白细胞、血小板；铅作业查尿铅、锌原卟啉；光气作业摄X线胸片等。

c. 职业病普查　是指在接触某种（或多种）有毒有害因素的作业人群中普遍进行健康检查，以期检出受职业危害的观察对象或职业病患者。普查工作面广、量大，须预先制定周密的组织实施计划。为提高效率通常先要确定统一的早期检查指标进行筛检，以检出可疑患者或超限接触、高危人群等重点监护人员，作为进一步系统检查的对象。

（3）健康评定　通过上述健康监护体检，结合职业有害因素接触评定结果，对职工个体健康状况和群体健康水平作出诊断性结论。对个体主要是确定以下4种人员：①职业病疑似患者；②职业因素影响人员，即按照职业病诊断标准确定的新发现或既往发现至今未愈的“观察对象”，包括“吸入”、“吸入反应”、“刺激反应”、“接触反应”、“聚合物烟热”和尘肺0^+等；③职业禁忌证人员，即患有不宜从事某种作业的疾病及生理缺陷，或处于特殊生理期者（如妇女月经期、妊娠期、哺乳期等）；④重点监护对象，包括累积接触量较大的超限接触人员、由于个体健康素质差异（如嗜好吸烟、遗传缺陷、发育不良、年老多病等）而对职业有害因素特别敏感的高危人员、以及并非职业有害因素直接引起的工作有关疾病者等。群体健康评定是指通过对该群体（工段或班组至全厂或整个系统）医学检查和环境监测资料进行综合分析评价，来判断职业环境因素与人群健康之间是否存在“剂量-反应关系”，后者亦即接触一定量环境有害因素的群体中出现某种生物效应的个体比例关系，效应包括各种体检项目的阳性检出率，职业病的发病率、患病率、病死率等。

个体和群体健康评定作出后，就应及时向受检企业或单位书面报告结果，同时还应认真作好疾病登记工作。

（4）疾病登记　是指对健康监护体检中确诊的各种疾病及死亡原因，进行分类记录。疾病登记范围按疾病类别可分为：职业病登记、常见病（包括妇女病）登记、异常生育登记和死亡登记等。在《化工健康监护技术规定》中，附有各类疾病登记表式和评细的填表说明，有条件单位还可按照其统一编码代号的登记资料直接存入电脑备用。

3.2.2. 职业病早期诊断

对职业健康监护性体检中发现的疑似职业病患者须及早明确诊断。中国职业病的诊断，国家颁布有一套严格的法规[24]。

（1）诊断范围　中国卫生部、劳动部、财政部和全国总工会于1987年11月5日修订颁布的《关于职业病范围和职业病患者处理办法的规定》列出9大类99种《职业病名单》，为中国的法定职业病范围。

（2）诊断标准　为维护职业病诊断的严肃性和科学性，由全国职业病学专家组成的全国卫生标准技术委员

会职业病诊断标准分委员会，自1982年起陆续制定了《职业病诊断标准及处理原则》。至1996年底，经过国家标准局审批并颁布了共60种职业病诊断标准及处理原则(GB)。对某些法定职业病目前尚无国家标准者，暂按各省、自治区、直辖市卫生行政部门组织制订的临时标准处理，待国家标准实施日起，该临时标准即行废止。为达早期诊断目的，尤要注意能反映人体亚临床损伤的敏感生物标志物[25]和新的先进诊断技术的应用[24]。

(3) 诊断机构 中国卫生部1988年颁布的《职业病诊断管理办法》对具有职业病诊断权的机构有明确规定：国家、省(自治区、直辖市)和市(地、州、盟)级职业病防治机构或由上述级别的卫生行政部门指定的医疗卫生单位，负责本地区的职业病诊断。国务院各工业交通部门(总公司)、省(自治区、直辖市)各工业交通厅(局)、公司和各大型厂矿企业所属的职业病防治机构，经所在地区卫生行政部门批准，分别负责本部门在该地区的直属企业和本企业的职业病诊断。国家和各省、自治区、直辖市均设立有职业病诊断组及下设若干专业小组，负责诊断指导、监督和疑难病例诊断。

(4) 诊断程序 职业病诊断实行以当地为主和以职业病防治机构或职业病诊断组的集体诊断为准的原则。除需立即抢救的职业病患者可在附近医疗单位或职业病防治单位诊治外，一般化工慢性职业病的诊断，职工均须持本单位介绍信和详细职业史的证明材料。到本地区职业病防治机构或指定的医疗卫生单位就诊并获得确诊[25]。

3.2.3. 职业病早期治疗

职业病一经确诊，患者所在单位即应根据职业病诊断机构(诊断组)的意见，及时安排到职业病防治单位医治或疗养。治疗方法主要有病因治疗、特殊解毒剂治疗、高压氧治疗、血液净化治疗、抗氧自由基治疗、心理治疗以及化学性灼伤的中和治疗对症支持治疗等。接触某种毒物后，虽未出现明确病变，也可早期进行预防性治疗，如吸入较多刺激性气体后可早期进行抗肺水肿治疗等。

3.3. 第三级预防

第三级预防(tertiary prevention)亦称临床预防。关键在于提高职业卫生技术人员的医疗质量和职工的自我保健意识，使职业病患者疗效增高，防止病情恶化，促进早日康复。针对化工行业化学事故发生频度高的特点，第三级预防还应做好化学事故应急救援工作以及职业病致残的及早鉴定处理等。

3.3.1. 事故性卫生监督

职业性事故一般指职工在劳动过程中由于职业危害因素突然意外造成的人身伤害、急性中毒和重大化学危险性事故。1956年5月25日国务院颁布的《工厂安全卫生规程》首次以国家法规形式对防止生产事故发生所必须具备的职业卫生基础设施作了明确规定，并且还制定了《工人职员伤亡事故报告规程》。以后，化工部颁布了《化工劳动安全监督试行条例》、《化工企业有关安全生产的基本规程》。1989年、1991年国务院相继颁发了《关于特别重大事故调查程序暂行规定》(国务院第34号令)《企业职工伤亡事故报告和处理规定》(国务院第75号令)，使事故性处理纳入法制轨道。

3.3.2. 化学事故应急救援

按照1994年国际化学品安全规划署(IPCS)、经济合作与发展组织(OECD)、联合国环境规划署工业与环境活动中心(UNEPI-EAC)和世界卫生组织欧洲环境与健康中心(WHO-ECEH)4个国际组织讨论通过的《化学事故应急救援指南[21]，化学事故是指一种或数种物质释放的意外事件或危险事件，能在短期或较长时间内损害人体健康和(或)污染环境。化学事故包括可引起疾病、损伤、残废或死亡的火灾、爆炸、有害物质的泄漏或释放等，通常涉及人数较多。

(1) 化学事故原因 化工生产工艺复杂、品类繁多，生产中涉及成千上万种有毒有害、易燃易爆、强腐蚀的化学物质，故化学事故原因也最为复杂。根据研究，国内外引起化学事故发生的根本原因，可大致归纳为5种：

① 生产违章操作 是化学事故最常见的原因，约占40%左右，往往与企业管理不善有关。

② 设备简陋缺陷 约占1/4左右，主要因化工设备、管道受腐蚀而未定期检修、更换，造成突然破裂泄漏。

③ 贮运泄漏防护不当 约占20%左右，如化学品包装材料选用不当、包装瓶破损等。

④ 个体防护不当，约占15%左右，多系操作工人缺乏对化学品防护知识或对职业性危害认识不清、不掌握个体防护用品使用常识、缺乏自身保护意识所致。

化学事故是化工生产三大灾害之一，重者导致中毒死亡，其中以刺激性气体和窒息性气体为常见，二者约占全部化学事故的70%以上，排在前5位的是一氧化碳、氨气、氯气、硫化氢和氮的氧化物[27]。

(2) 化学事故分类 中国一般多按受害人数分类[25,28]：

① 一般化学事故 指一次引起3人或3人以上急性中毒的事故，又称多人急性中毒事故。一般只需事故单位劳动安全及职业病防治人员处理，尚不需组织社会力量救援。

② 重大化学事故 指突然发生化学泄毒且危及周围居民，造成2人或2人以上急性中毒死亡的事故。这类事故必要时需动员部分社会力量和组织专业人员实施救援，又称重大灾害事故。

③ 特大化学事故　又称灾害性事故，一般指有大量有毒气体泄漏并迅速扩散，短时间内造成至少 10 人中毒死亡或 100 名以上职工或居民急性中毒的灾害性事故。这类事故危害范围大，甚至使整个城市或地区的综合功能遭受破坏，引起社会秩序混乱，必须动员广大社会力量予以救援。

(3) 化学事故应急救援　一旦发生灾害性化学事故则需迅速组织力量控制危险源，抢救受害人员，以消除危害后果，这种社会性救援称为化学事故应急救援。包括单位的自救、对事故单位的支援和对事故单位危害区的救援。

(4) 化学事故预测　在对危险源调查和潜在危险度评估的基础上，预测可能发生的化学事故所造成的破坏程度，灾害范围，以便判定应急措施和救援预案，最大限度地减少人员伤亡和经济损失。化工企业（系统）尤应对其潜在危险性进行综合分析、科学量度。

可用"权重迭加积分法"对有毒物品的存量、急性毒性、周围居民密度、季节气象影响、既往发生化学事故的频率、企业管理水平及设备状态等因素，按其在引发化学事故中的作用地位，评定不同分值，然后再根据积分的多少，最终评出化学危险重点目标潜在危险的不同等级。

1994 年化工部首先在上海成立了"南方化工急性中毒应急救援中心"；1996 年又组建"全国化学事故应急救援抢救系统"，由化工部和国家经贸委设立"化学事故应急救援指挥中心"，共同负责重大化学事故处理的指挥工作。

化学事故一旦发生，事故发生单位要组织起一支以职业病临床医师为主的熟悉中毒急救措施的、训练有素的医疗队伍，在抢救时应首先将中毒者以最快速度撤出染毒环境（如转移至空气新鲜处），尽快对所有中毒者进行初检分类，并对重度中毒者及时重点处理。医务人员和现场所有应急救援人员在实施抢救的过程中，还须注意强化自我保护，防止自身中毒事故发生。

(5) 化学救援的预案[29]　灾害性化学事故发生后要在极短时间内组织实施有效救援，必须事先做好救援的预案工作才行。可根据本单位（系统）影响大、危害重的潜在危险源调查情况和可能发生的急性灾害性化学事故预测的结果，制订出化学救援预案，如加强化工厂区医院的"预案性"建设，提高厂区医务人员的紧急救援水平等。

3.3.3.　职业病致残程度鉴定

职业病致残系指经确诊的职业病患者由于器质性损害而引起的功能不全或障碍；致残程度亦即丧失劳动能力的程度。医疗单位对职业病患者医疗终结后，在其本人及有关单位要求进行伤残医疗检查及劳动能力鉴定时，均需作职业病致残程度鉴定。

1992 年劳动部、卫生部和中华全国总工会联合颁布了《工伤与职业病致残程度鉴定标准》，根据伤病者医疗终结时的器官损伤、功能障碍及其对医疗和护理的依赖程度，综合判断职业病致残而丧失劳动能力的程度，共分 10 级，其中 1～4 级为完全丧失劳动能力，5、6 级为大部分丧失劳动能力。

3.3.4.　化工职业卫生的特殊管理系统

化工生产具有易燃、易爆、毒物多的特点，自 60 年代以来，全国化工系统职业卫生工作已逐渐形成了一套特殊管理系统，主要是：

(1) 系统报告制度　化学工业按生产特点分为若干个行业系统，各行业系统的生产工艺、化学原料、产品各有不同，职业危害和防护工作也各具特点，职业卫生的各项工作按行业特点进行并遵照化工部《化学工业安全卫生条例》等一系列法规性文件办理。

(2) 系统报告内容　系统报告的范围涉及化工安全卫生的各个方面，包括新建、改建、扩建、续建项目"三同时"设施的卫生学报告，化学品登记报告，健康监护结果报告，职业病报告，化学事故调查处理报告，工业卫生基本情况年度报告及职工伤亡月、季报告等；报告工作应落实到人，必须及时、准确。上级部门在接到报告后应及时分析、汇总、核准，分类建立档案妥善保存，有条件的应及时输入计算机数据库，并在所辖范围内对发现的共性倾向或突出问题，适时提出处理意见。

(3) 特殊管理系统　各地化工企业可以行业、公司或集团为单位成立职业卫生协作组，隶属各厂的卫生医师、安全管理人员为小组成员。化工职业病防治专业机构可派出分管医师指导和协助其定期组织包括职业卫生报告方面的专业学习工作研讨、经验交流等活动，使在职工卫生管理工作中充分发挥其基层网络的枢纽作用。有条件地区也可通过计算机联网的方法将管理网络中各行业系统、各企业的报告信息及时入网，供相互交流借鉴和研究使用。上海、北京、广州等地化工企业自 70 年代起即按各自行业系统成立了职业卫生协作组，并由化工职防专业机构负责职业卫生管理联网，在化工职业卫生管理中发挥了积极作用。

参考文献

[1] "Ullmann", 5th ed., vol. B8, p. 432～433.

[2] Schillang, R., Occupational Medicine for Ore and All, *Brit. J. Ind. Med.*, (48), 445 (1991).

[3] Editorial Occupational and Environmental Medicine, What is It? *Occup. and Environ. Med.*, (51), 577 (1994).

[4] Ferbelini, L., from "Occupational Medicine" to "Occupational Health", *J. Occup. Health*, **38** (4), 201 (1996).

[4a] 吉村健清，濱上哲也，田中勇武，WHO 指定研究協力センター（産業保健）動向と北京宣言，産業衛生雑誌，**38** (5)，248 (1996).
[5] 同 [1]，p. 467.
[6] 同 [1]，p. 435.
[7] 参考消息，1996 年 10 月 8 日第三版。
[8] 王世俊主编，《金属中毒》，第 2 版，222 页，人民卫生出版社，北京，1988 年。
[9] 同 [8]，136 页。
[10] 同 [8]，1～635 页。
[11] 陈纪刚摘译，"对人致癌危险的评价表"，劳动医学，**12** (2)，49～57 (1995)；**12** (3)，50～60 (1995)。
[12] 王菱芝等，"橡胶行业硫化炼胶作业工人恶性肿瘤流行病学调查"，化工劳动保护工业卫生与职业病分册，**12** (4)，155～158 (1991)。
[13] 王世俊主编，《工业卫生与职业病学》，1～66 页，331～334 页，469～494 页，化学工业出版社，北京，1990 年。
[14] 刘世杰主编，《中国医学百科全书劳动卫生与职业病学》，125～126 页，上海科学技术出版社，上海，1988 年。
[15] 温凤玉，白伟，"浅谈矽肺治疗"，工业卫生与职业病，**12** (4)，253 (1995)。
[16] 孙维生，"加强化学矿山工业卫生管理，保护职工身体健康"，化工劳动保护工业卫生与职业病分册，**15** (4)，177 (1994)。
[17] 薛寿征等，"工作有关疾病及其流行病学分析方法"，劳动医学，**10** (2)，6 (1993)。
[18] 韩向午，"职业流行病学与工作有关疾病"，中国工业医学杂志，**4** (1)，59～61 (1991)。
[19] 郎燕英等，"工作有关疾病的防治研究"，工业卫生与职业病，**23** (2)，81 (1997)。
[20] 周恩源、王方安编著，《劳动保护用品选用规则》，29～31，34 页，中国计量出版社，北京，1991 年。
[21] P. 巴斯克特，R. 韦勒主编，张建平译，《灾害医学》，498～515页，人民军医出版社，1992 年。
[22] 职业卫生与应急救援编辑部，"加强化学危险物品管理、健全化学事故应急救援体系"，职业卫生与应急救援，**14** (3)，1～2 (1996)。
[23] 马洪年，"化工健康监护的管理"，化工劳动保护工业卫生与职业病分册，**14** (4)，180 (1993)。
[24] 王培安、刘卓宝、赵金垣等主编，《职业病临床指导》，271～273，700～735 页，上海医科大学出版社，上海，1995 年。
[25] 黄金祥，"生物标志物与生物监测"，职业卫生与应急救援，**13** (1)，44 (1995)。
[26] 王莹、顾祖维、张胜年等主编，《现代职业医学》，48～58 页，75～76 页，人民卫生出版社，北京，1996 年。
[27] 王自齐，"化学事故和应急救援"，职业卫生与应急救援，**13** (1)，2 (1995)。
[28] 金水才、刘卓宝、任财鸿，"群体性化学灼伤的应急救援"，职业卫生与应急救援，**14** (4)，1～2 (1996)。
[29] 胡建屏、刘卓宝，"化学事故应急救援预案浅谈"，职业卫生与应急救援，**15** (1)，1997。

基本参考文献

1. 王世俊主编，《工业卫生与职业病学》，化学工业出版社，北京，1990 年。
2. 任引津、丁训杰主编，《职业病临床实践》，上海科学技术出版社，上海，1983 年。
3. 王自齐、吴振球主编，《化工企业工业卫生管理》，化学工业出版社，北京，1989 年。
4. 夏元洵主编，《化学物质毒性全书》，上海科学技术文献出版社，上海，1991 年。
5. 王簃兰、刚保琪主编，《现代劳动卫生学》，人民卫生出版社，北京，1994 年。
6. Zenc, C., "Occupational Medicine Principles and Practical Applications", 2nd ed., Year Book Medical Publisher Inc., Chicago, 1988.
7. WHO, "Health Promotion in Hin Workplace, WHO Technical Report Series 833", WHO, Geneva, 1993.
8. Clayton, G. D., Clayton F. F., "Patty's Industrial Hygiene and Toxicology", 4th ed., vol. Ⅰ, Ⅱ$_A$, Ⅱ$_B$, Ⅲ, Intersc, N. Y., 1994.
9. 王世俊主编，《临床职业病学》，北京医科大学，中国协和医科大学联合出版社，北京，1994 年。
10. Rom, W. N., "Environmental and Occupational Medicine", 2nd ed., pp. 1～6, Little Brown Company, Boston, 1992.

zhijie ranliao

直接染料 Direct Dyes

赵淑娥 天津染料化学三厂

1. **概述**…… 755
2. **制备**…… 756
2.1. 偶氮型直接染料…… 756
2.1.1. 双偶氮和多偶氮型直接染料…… 756
2.1.2. 联苯型偶氮直接染料…… 757
2.1.3. 尿素型偶氮直接染料…… 759
2.2. 二苯乙烯型直接染料…… 760
2.3. 噻唑型直接染料…… 761
2.4. 三聚氯酰型直接染料…… 762
2.5. 酞菁型直接染料…… 764
2.6. 二噁嗪型直接染料…… 764
3. **应用**…… 765
4. **发展趋势和经济概况**…… 765
4.1. 发展趋势…… 765
4.2. 经济概况…… 766
5. **商品化及贮运**…… 766
基本参考文献…… 767

1. 概 述

直接染料系指在中性或弱碱性染浴中，加入电解质，能上染纤维素的水溶性染料。也可用于蛋白质纤维的染色。从1884年由P. Böttiger合成第一个直接染料刚果红（CI直接红28，22120）起，直接染料已有百余年的历史。

直接染料是一类历史悠久、色谱齐全、品种多、产量大、应用简便的染料。70年代初期，公认生产直接染料的重要中间体联苯胺致癌，中国和世界各国相继决定停止这一类型直接染料的生产，使直接染料的产量受到很大影响。中国直接染料1973年产量为12295t，到1980年下降为4205t。

经过近几年的市场竞争，直接染料以其生产简单、价格低廉、应用方便等特点，重新引起人们的重视。科研单位和生产厂家纷纷对联苯胺系列品种的代用品种，以及其他类型的新品种进行了开发研制，并陆续投入生产，致使直接染料从80年代初期的低谷中走出来。到1990年中国的产量增加到7870t，品种达到41个。

中国染料年产量在120～140kt，直接染料占总产量的5%～6%。

世界直接染料年产量在100～120kt之间，约占染料总产量的17%，在纤维素纤维用染料中仅次于硫化染料，居第2位。世界直接染料品种为1468个，实际生产品种为496个。1986～1990年中国曾生产直接染料品种为88个。

根据直接染料的使用特性和使用牢度情况对直接染料可分为以下几类。

（1）各项牢度一般，中国产染料冠称“直接”。

（2）日晒牢度达到4级以上，中国产染料冠称“直接耐晒”。

（3）染色后通过铜（或铬）盐处理，提高耐晒牢度和水洗牢度的品种，中国产染料冠称“直接铜盐”。

（4）染色后可以通过重氮化显色处理，提高日晒、水洗牢度的品种，中国产染料冠称“直接重氮”，该类染料经重氮显色处理后往往颜色增深。

（5）在涤-棉混纺织物染色时采用一浴一步染整工艺时所采用的直接染料，中国产染料冠称“D型直接混纺”，在中国这一类染料是新发展起来的，很有前途。

欧洲、美国、日本等生产的直接染料商品名称、各厂商按性能和用途进行分类，各自有专用的冠称作为注册商标，详见表1。

表中直接染料商品分类，并不存在严格界线，同一化学结构的染料，厂商不同可能出现在不同的类别。

另外，直接染料还可按结构分类，见2.。

表1 各国直接染料冠称情况

国家	冠称			
中国	直接	直接耐晒	直接铜盐	直接重氮
瑞士				
山道士 Sandoz	Chloramine	Solar Pyrazol	Cuprofix	Diazamine
汽巴-嘉基 Ciba-Geigy	Direct Diphenyl	Chlorantine Solophenyl	Coprantine Cuprophenyl	Diazaphenyl
德国				
拜耳 Bayer	Direct	Sirius	Benzo Copper	Benzamine
	Benzo	Sirius Supra	Benzo Cuprol	Diazanil
英国				
约克希 YCL	Benzanil	Benzanil	Benzanil	Benzanil
卜内门 ICI	Chlorazol Fixanol	Durazol	Chlorazol Copper	Chlorazol Diazo
好来台 LBH	Paramine	Suprexcel		Paramine Diazo
日本				
住友 NSK	Nippon Japanol	Sumilight Supa	Nippon	Japanol Diazo
化药 KYK	Kayaku Direct	Kayarus Kayarus Supra	Kayarus Cupro	Kayaku Direct
三菱 MCI	Diacotton	Dialuminous	Diacopper Diacupro	Diacotton
法国				
法兰 · Fran	Diazol	Diazol Light	Cuprodiazol	Diazamine
意大利				
阿克纳 Acna	Direct	Eliamine	Eliamine	Diazo
美国				
顿内科 TCD	Direct	Durofost		Diazo
德克				
契玛玻 Chem	Direct	Saturn	Cuprostan	

2. 制 备

直接染料绝大多数品种的合成工艺比较简单，绝大多数品种是偶氮型结构，所用的生产设备通用性很强。

2.1. 偶氮型直接染料

偶氮型直接染料在制备中重氮化反应、偶合反应是合成染料的两个主要反应，详见重氮化合物。在直接染料分子中一般含有两个或多个偶氮基，其化学结构通式表示为：

$$Ar—N=N—X—N=N—Ar'$$

2.1.1. 双偶氮和多偶氮型直接染料

偶氮型直接染料合成方式大体可以分为两类。一类为一个偶合组分与一种或两种重氮组分偶合两次。合成的方式用通式表示如下：

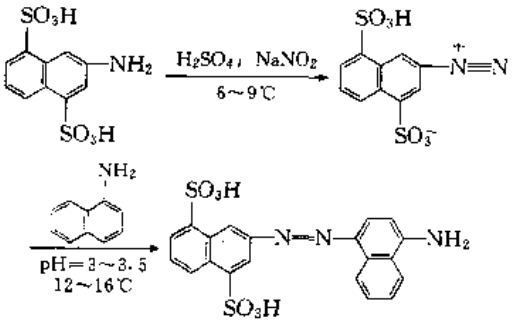
$$D_1→C←D_1;\ D_1→C←D_2$$

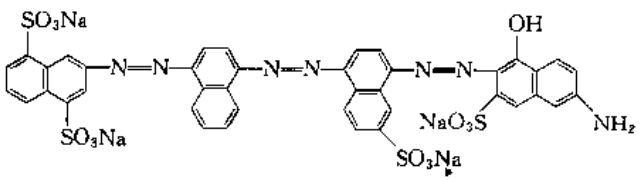
如直接橙 S (CI 直接橙 26，39150)、直接耐酸大红 4BS (CI 直接红 23，29160)。另一类为重氮组分先和一个带伯氨的芳胺偶合，生成单偶氮染料，然后再把单偶氮染料分子上的伯氨重氮化，再与另一个带伯氨的芳胺偶合，得到二次双偶氮染料，以此类推，通式如下：

$$A→M_1→M_2→E$$

式中 A 为伯芳胺，M_1、M_2 为中间组分，可与重氮盐偶合生成氨基偶氮化合物，生成物能再重氮化并能进行偶合，如：α-萘胺、克利夫酸、1-氨基-2-乙氧基-6-萘磺酸等。E 为能与重氮盐偶合的第二组分，如伯芳胺或酚等。

多偶氮型直接染料具有线性大分子平面性好的结构特点，一般分子里含有一定数量的羟基和磺酸基。如：直接耐晒蓝 B_2RL (CI 直接蓝 71，34140)(1)，$C_{40}H_{23}O_{13}N_7Na_4$，分子量 1029.89。按如下所示反应步骤进行制备，工艺流程见图 1。





(1)

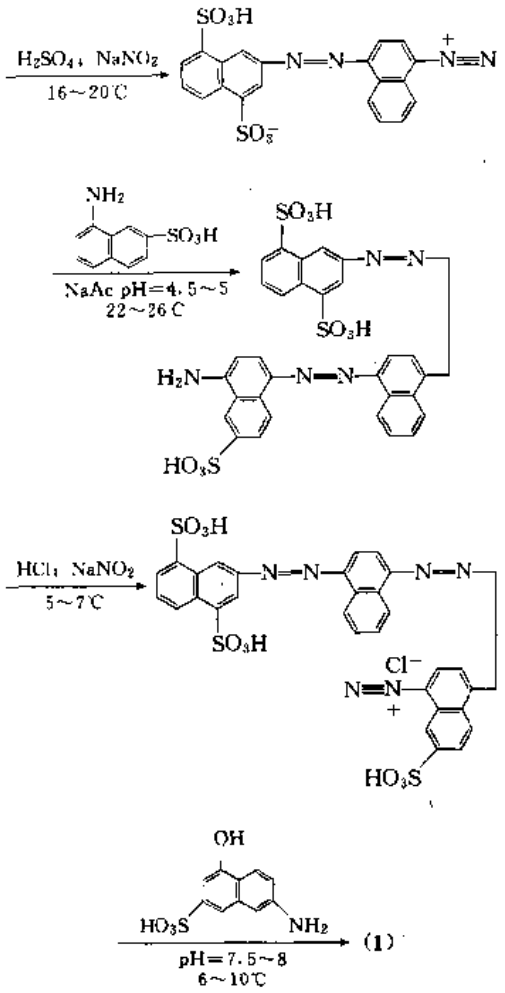
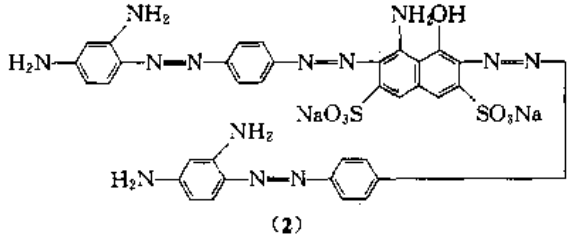


图 1　制备直接耐晒蓝 B_2RL 的工艺流程示意图

含有 4 个偶氮基以上的直接染料，按上面的合成方式比较困难。一般采用 A→M_1→Z←M_2←A 合成方式，其中 Z 为分子中具有两个偶合位置的偶合组分，如 H-酸。如：直接耐晒黑 G（CI 直接黑 19，35255）（**2**），$C_{34}H_{27}N_{13}O_7S_2Na_2$，分子量 839，按如下所示化学反应进行制备，工艺流程见图 2。



(**2**)

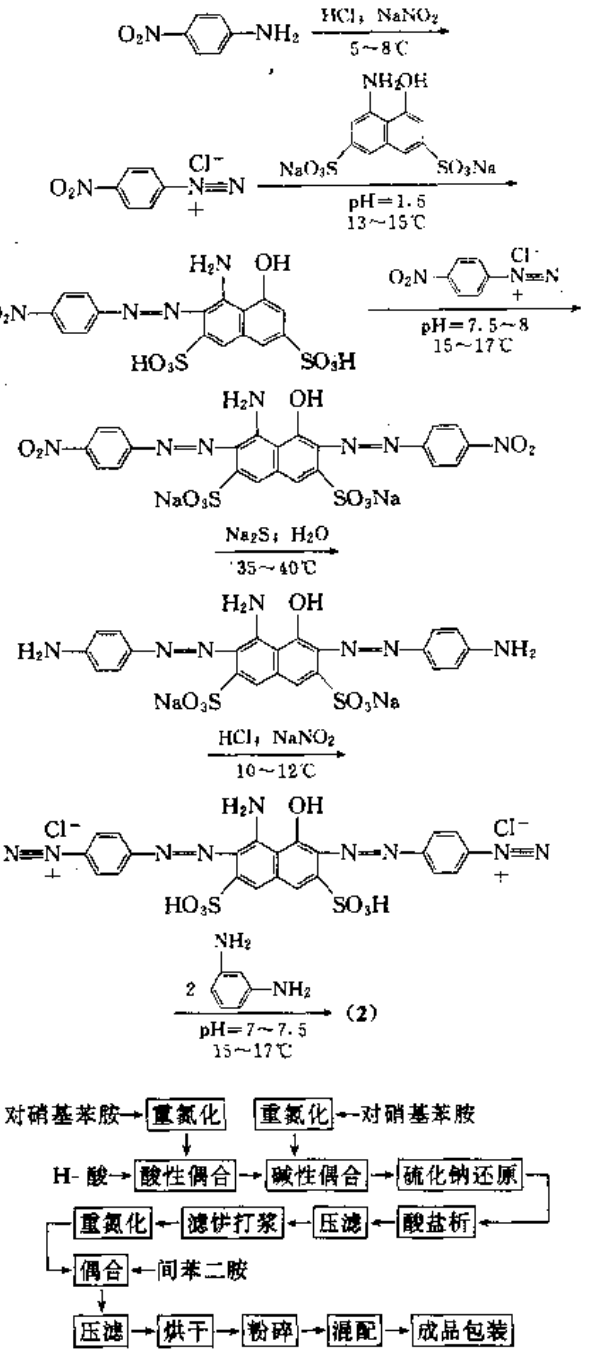


图 2　制备直接耐晒黑 G 的工艺流程示意图

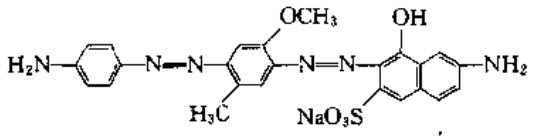
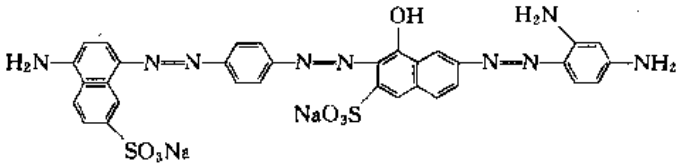
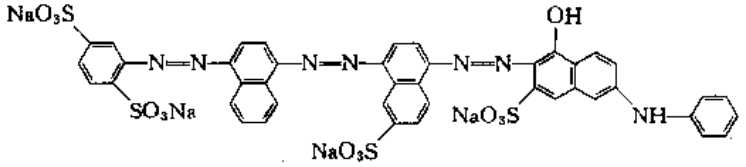
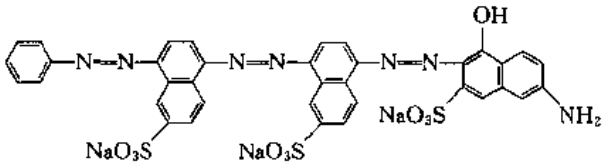
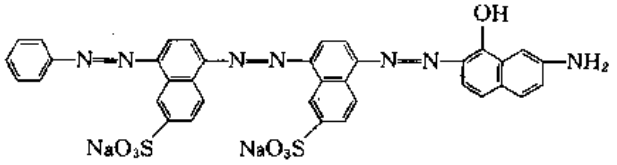
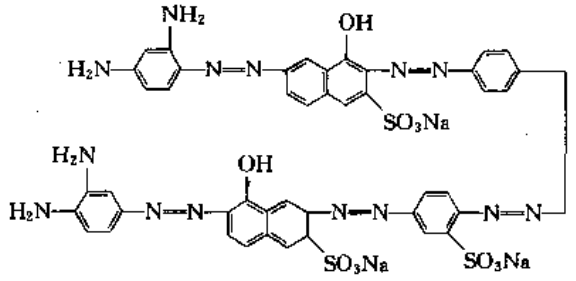
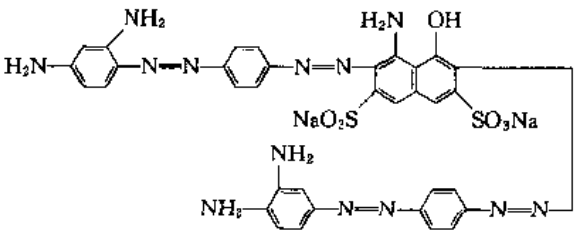
多偶氮型直接染料主要品种见表 2。

2.1.2.　联苯型偶氮直接染料

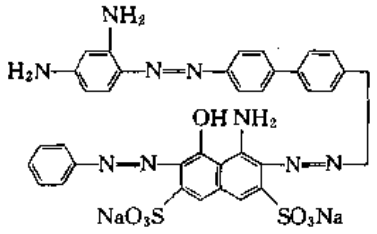
以联苯胺为中间体合成的偶氮型直接染料品种多、色谱全、得色强度高，生产工艺简单，价格便宜，是近百年来直接染料的主导品种。世界各国由于联苯胺致癌被确认以后，联苯胺系列品种停止生产和应用。这对直接染料的生产和应用影响很大，但其主要品种的结构、生产工艺、应用等方面的研究及生产实践，对直接染料的开发研制及生产仍具有一定的指导意义。

如：直接黑 RN（CI 直接黑 38，30235）（3），

表2 多偶氮型直接染料主要品种

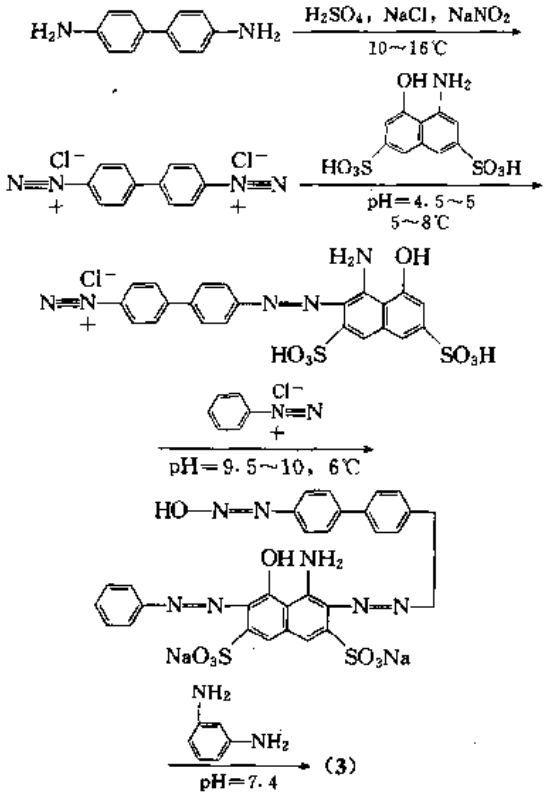
名 称	CI名称和结构编号	结 构 式
直接灰D	直接黑17（27700）	
直接黑FF	直接黑3（31560）	
直接耐晒蓝BGL	直接蓝70（34205）	
直接耐晒蓝FRL	直接蓝72（34145）	
直接耐晒灰LBN	直接黑56（34170）	
直接耐晒黑GF	直接黑22（35435）	
直接耐晒黑G	直接黑19（35255）	

$C_{34}H_{25}N_9O_7Na_2$，分子量 781.73。



(3)

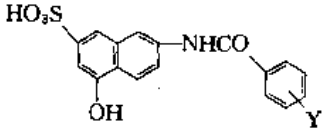
可按如下反应式制备。



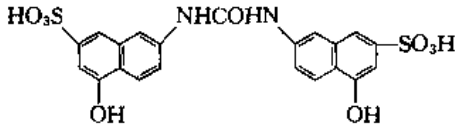
2.1.3. 尿素型偶氮直接染料

尿素型直接染料分子中具有尿素母体结构，尿素分子中的—CN—键具有部分双键特性，整个分子呈平面型。大多数尿素型直接染料是用 J-酸及其衍生物在碱性介质中与重氮盐偶合，生成物具有向一个方向延伸的线型共轭体系，是一个线性平面型大分子，直接性好。

主要中间体以 J-酸衍生物及酰替苯胺为主，(4) 中 Y=H，则为苯甲酰 J-酸，是 J-酸与苯甲酰氯反应的生成物。(5)是 2 个 J-酸分子与 1 个光气分子反应制得的中间体猩红酸。(6) 中 Y=H 时，是酰替苯胺；$Y=CH_3$ 或 $Y=OCH_3$时，分别是 3,3′-二甲基酰替苯胺或 3,3′-二甲氧基酰替苯胺。



(4)



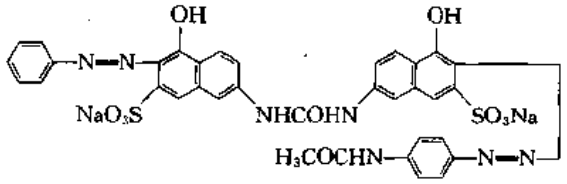
(5)



(6)

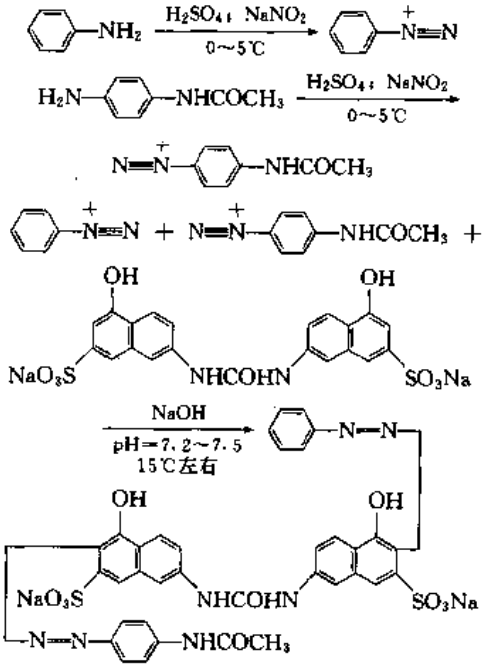
另外也有不利用上述中间体，而是通过先制得单偶氮染料，然后再与光气反应而制得该类直接染料。

尿素型偶氮直接染料的重要品种直接耐酸大红 4BS (CI 直接红 23，29160) (7)，$C_{35}H_{25}N_7O_{10}S_2Na_2$，分子量 813.77。



(7)

可按下述化学反应式制备。



其生产工艺流程见图 3。

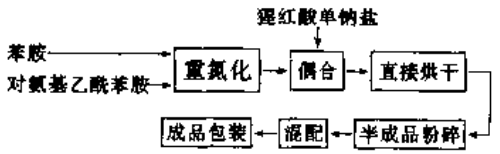
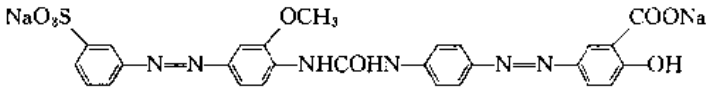
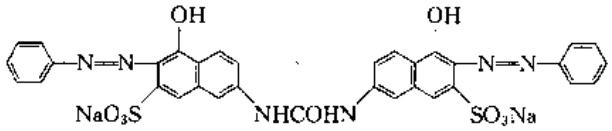
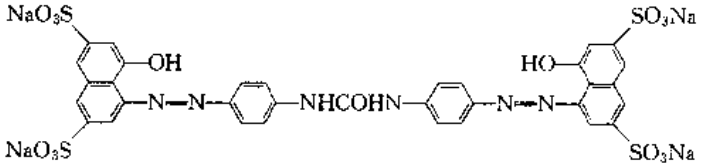
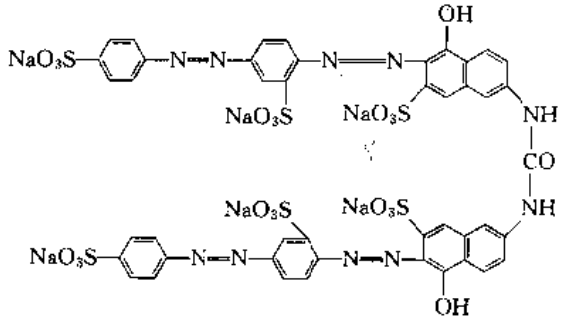
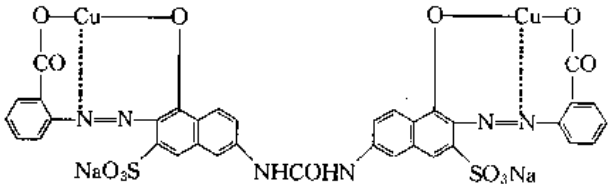


图 3　直接耐酸大红 4BS 生产工艺流程示意图

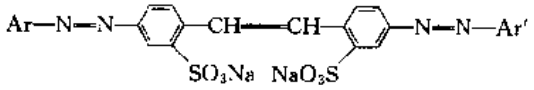
尿素型偶氮直接染料主要品种见表 3。

表3 尿素型偶氮直接染料主要品种

名　称	CI名称和结构编号	结　构　式
直接耐晒黄GC	直接黄44（29000）	
直接橙S	直接橙26（29150）	
直接耐晒桃红G	直接红101（25320）	
直接耐晒红BA	直接红80（35780）	
直接耐晒棕8RLL	直接棕112（29166）	

2.2. 二苯乙烯型直接染料

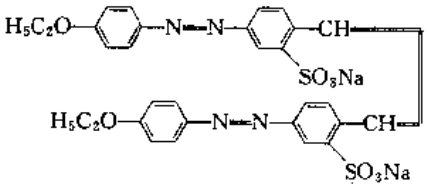
二苯乙烯型直接染料，具有线性平面大分子，直接性好，其结构可用通式（8）表示。



（8）

4,4′-二氨基二苯乙烯-2,2′-二磺酸（DSD酸）与4-氨基-4′-硝基二苯乙烯-2,2′-二磺酸（ANSD酸）为制备此类染料的重要中间体。DSD酸在中国已有30多年的生产历史，90年代的年总产量已达到2kt左右。ANSD酸在中国产量不大，处于试生产阶段。

此类染料的重要品种直接冻黄G（CI直接黄12，24895）（9），$C_{30}H_{26}N_4O_8S_2Na_2$，分子量680.67。



（9）

可按如下反应制备。

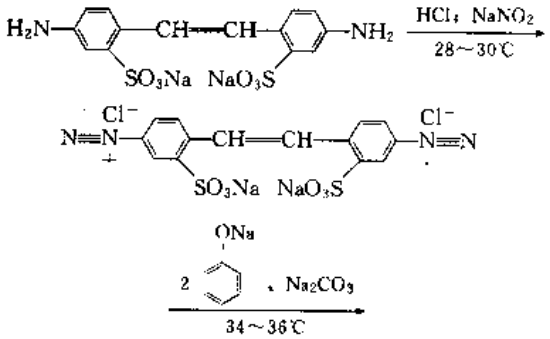
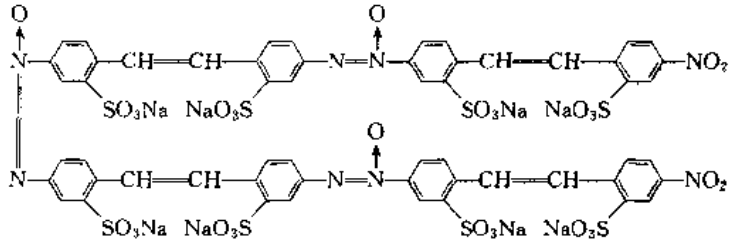
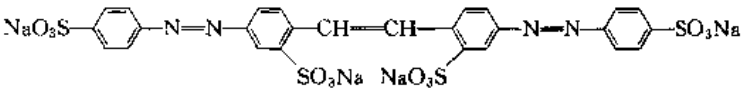
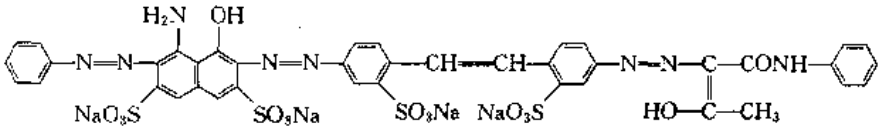
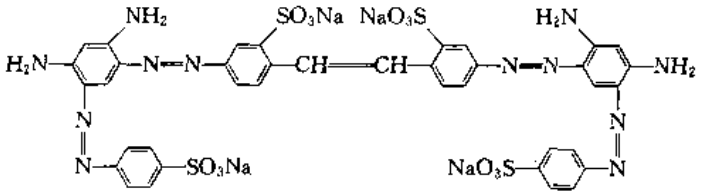
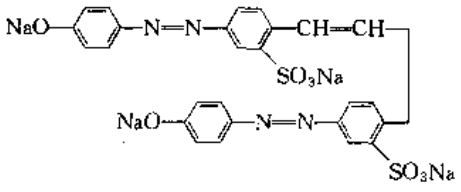


表 4　二苯乙烯型直接染料主要品种

名　称	CI 名称和结构编号	结　构　式
直接黄 R	直接黄 11（40000）	
直接耐晒橙 GLL	直接橙 39（40215）	
直接绿 GN		
直接红棕 RN		



其生产工艺流程见图 4。

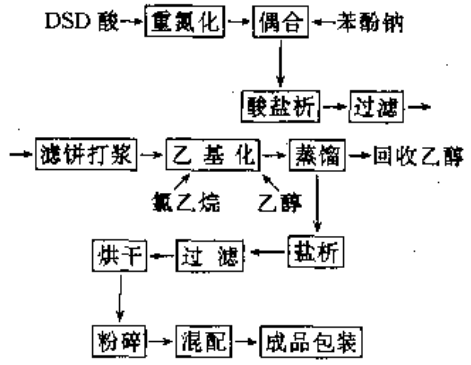


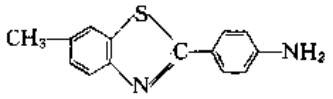
图 4　直接冻黄 G 的生产流程示意图

二苯乙烯型直接染料主要品种见表 4。

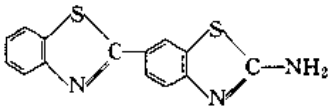
2.3.　噻唑型直接染料

噻唑型直接染料分子中含有五杂环，色光鲜艳，日晒牢度好。

制备此类染料的主要中间体为脱氢硫代对甲苯胺（10）及其衍生物，樱草黄碱（11）及其衍生物。

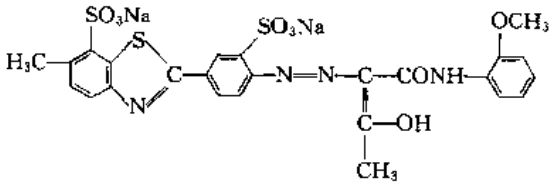


（10）



（11）

重要品种直接耐晒黄 5GL（CI 直接黄 27，13950），（12），$C_{25}H_{20}N_4O_9Na_2$，分子量 662.67。



（12）

可按下述反应式制备。

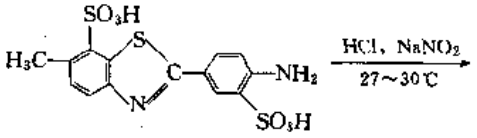
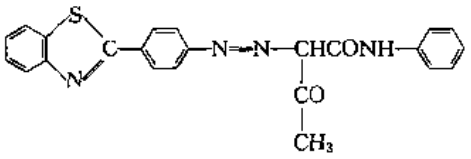
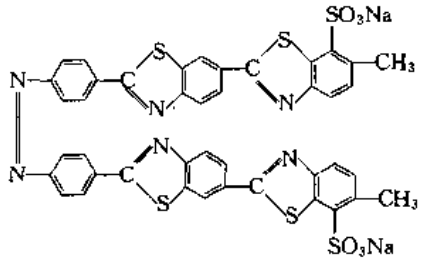
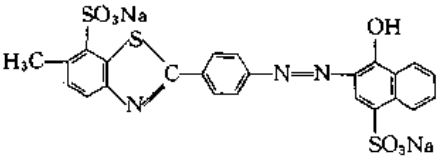
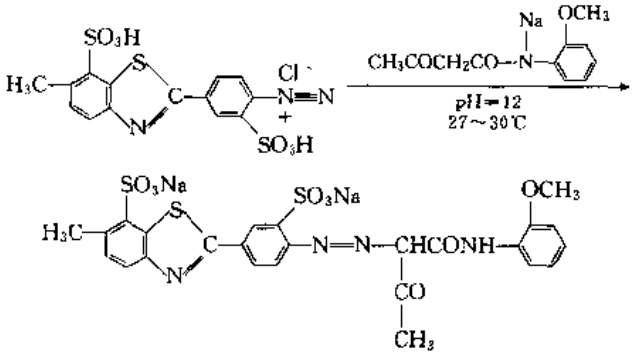


表 5　噻唑型直接染料主要品种

名　称	CI 名称和结构编号	结　构　式
直接黄 5G	直接黄 8（13920）	
直接耐晒黄 RT	直接黄 29（19556）	
Rosophenine 10B	直接红 45（14780）	



其生产工艺流程见图 5。

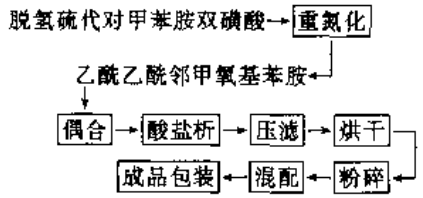
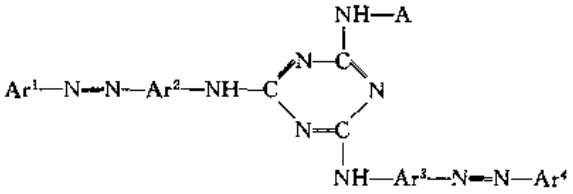


图 5　直接耐晒黄 5GL 生产工艺流程

噻唑型直接染料主要品种见表 5。

2.4.　三聚氯酰型直接染料

这类直接染料以三聚氯氰为核心中间体，在染料分子中，三氮苯核是一个隔离基，整个分子的发色基团是由两个含氨基的单体染料组合形成的，其结构可用通式（13）表示。

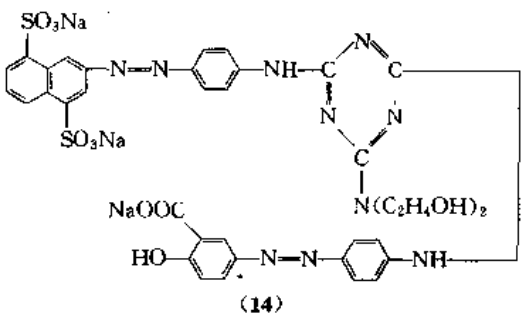


（13）

其中　$Ar^1—N=N—Ar^2—NH_2$、$Ar^4—N=N—Ar^3—NH_2$ 为含氨基的偶氮染料；$A—NH_2$　为多元醇胺或芳胺

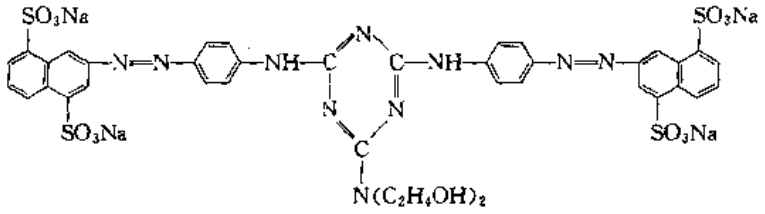
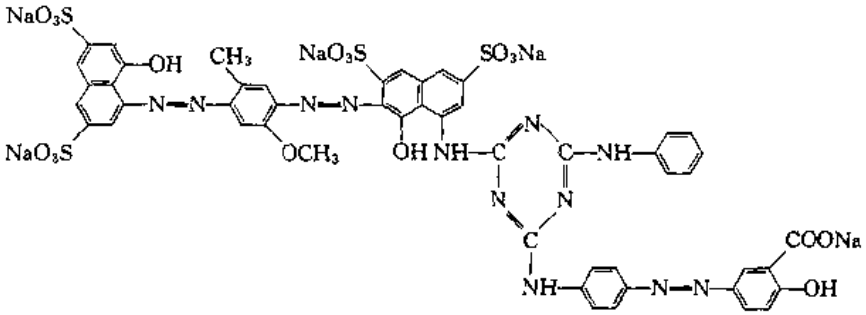
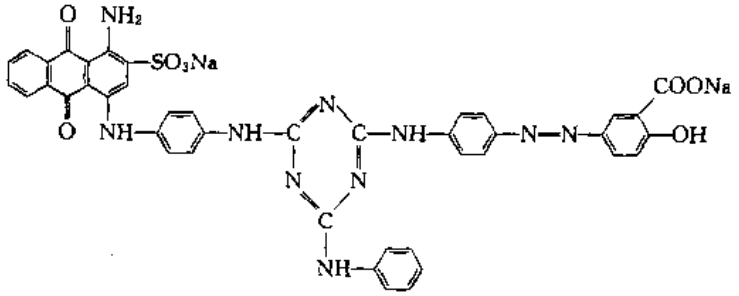
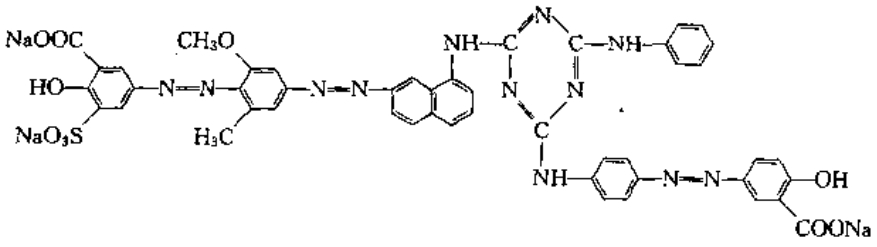
染料合成反应主要由 3 部分组成：一是两个含氨基的偶氮染料的合成；二是三聚氯氰与两个含氨基偶氮染料的一次和二次缩合反应；三是多元醇胺或芳胺与三聚氯氰的第三次缩合反应。

重要品种直接耐晒嫩黄 3GN（14），$C_{36}H_{29}N_{10}O_{11}S_2Na_2$，分子量 887.75。

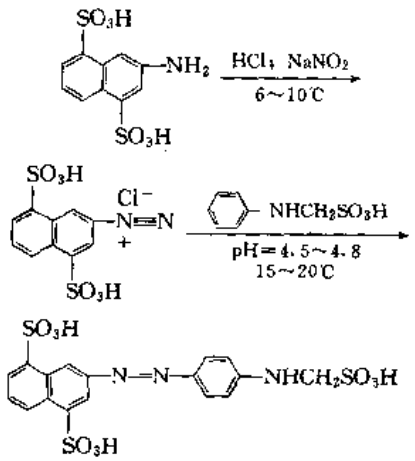


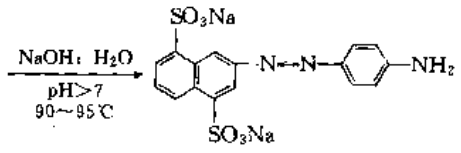
（14）

表 6　三聚氯酰型直接染料主要品种

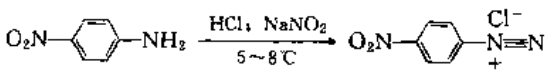
名　称	CI 名称和结构编号	结　构　式
直接耐晒黄 3GC		
直接耐晒绿 BLL	直接绿 26 (34045)	
直接耐晒绿 5GLL	直接绿 28 (14155)	
直接铜盐绿 B	直接绿 59 (34040)	

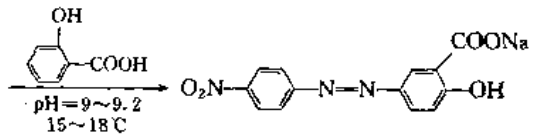
可按如下所示反应步骤制备。

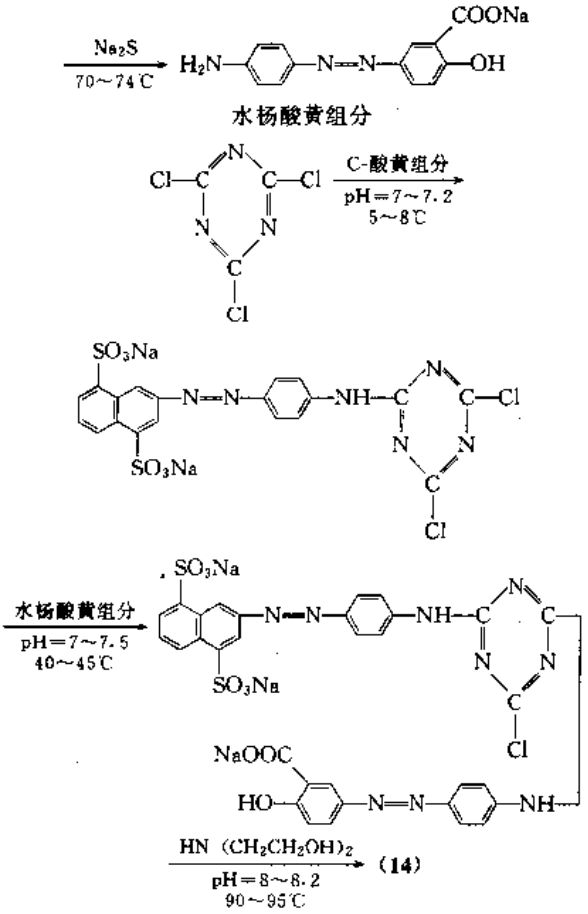




C-酸黄组分







其生产工艺流程见图6。

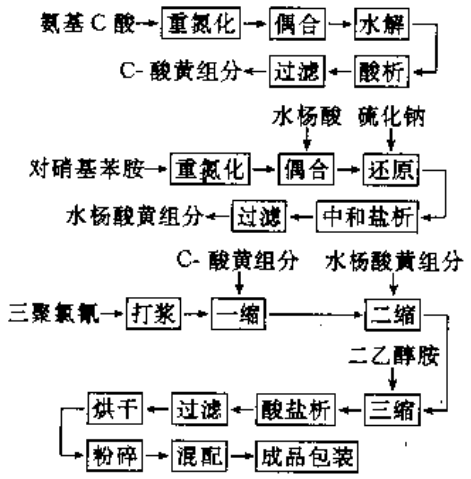


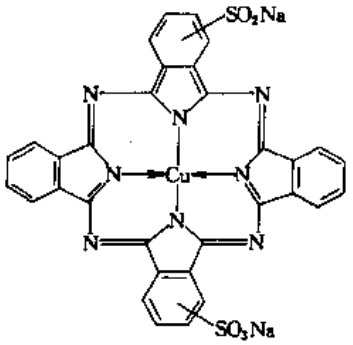
图6 直接耐晒橄黄3GN生产工艺流程

三聚氯酰型直接染料主要品种见表6。

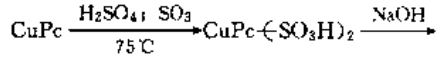
2.5. 酞菁型直接染料

酞菁型直接染料分子是由一个酞菁铜分子和一部分磺酸基水溶性基团组成，线性和平面性差，对纤维素纤维的直接性亦差，所以应用时不适宜染深色。但其色泽鲜艳、耐晒牢度好，生产工艺简单，产量大，仅次于偶氮型直接染料。

重要品种直接耐晒翠蓝GL（CI直接蓝86，74180）(15)，$C_{32}H_{14}N_8O_6S_2Na_2Cu$，分子量779.8。



可按下述反应式制备。



CuPc代表铜酞菁

其生产工艺流程见图7。

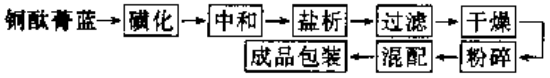
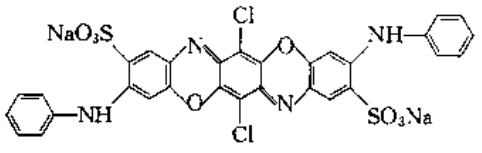


图7 直接耐晒翠蓝GL生产工艺流程

2.6. 二噁嗪型直接染料

二噁嗪型直接染料，中国生产品种较少，西欧国家相对商品多一些。该类染料分子中含有一个或几个六元杂环，以艳蓝色谱较多，色光鲜艳，着色强度高，耐晒牢度好。

重要品种直接耐晒蓝FF2GL（CI直接蓝106，51300）(16)，$C_{30}H_{16}N_4O_8S_2Na_2Cl_2$，分子量741。



可按下述反应式制备。

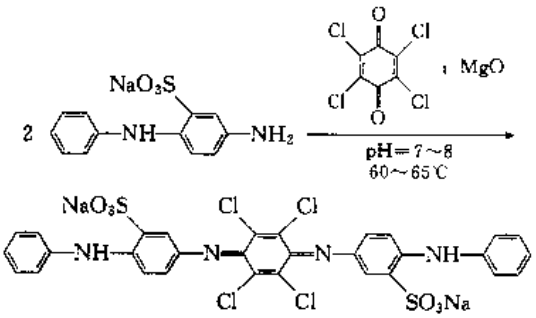
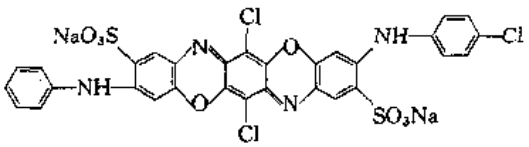
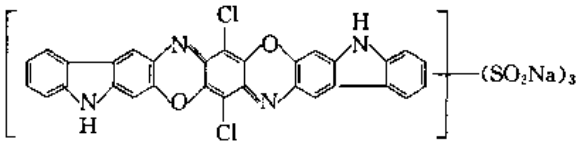
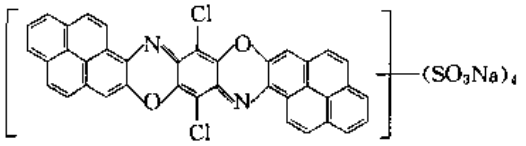


表 7　二嗪嗪型直接染料主要品种

名　称	CI 名称和结构编号	结　构　式
直接耐晒蓝 FFB	直接蓝 190(31305)	
直接耐晒蓝 F3RL	直接蓝 107(51315)	
直接耐晒蓝 F3GL	直接蓝 109(51310)	

$$\xrightarrow[50\sim55℃]{[O],\ H_2SO_4,\ SO_3} \quad (16)$$

其生产工艺流程见图 8。

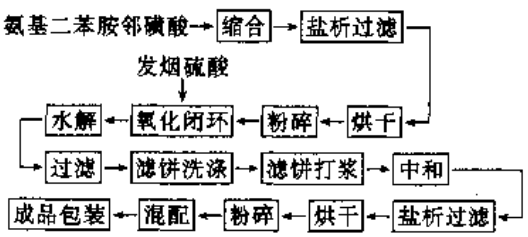


图 8　直接耐晒蓝 FF2GL 生产工艺流程

二嗪嗪型直接染料主要品种见表 7。

3. 应　用

直接染料主要应用于棉、麻、粘胶等织物的染色和印花，也可以说主要应用对象是纤维素纤维。纤维素纤维在中国是所有纤维中产量最大、历史最长的一种纤维。由于它具有良好的吸湿性和染色性能，以及穿着舒适等优点，迄今为止其产量占纤维总数一半以上。随着社会经济的发展，人民消费水平的大幅度提高，一方面人们追求色彩的多样化，同时亦希望穿着更舒适。这样高档次的棉、麻、丝纺织品就越来越成为人们喜欢的服装和床上用品的材料。

另外，直接染料也大量使用在皮革、纸张、草编制品等方面的着色。

随着人造纤维和合成纤维的发展，纺织工业相应也得到了较大发展，出现了各式各样的混纺织物。直接染料在混纺织物的应用上显示了它特殊的应用性能。如涤-粘长纤维织物，涤-棉纤维织物，蚕丝与人造丝交织物等的染色，大量应用直接染料与分散染料或酸性染料进行同浴染色，效果很好。详见染料的应用和评价。

4. 发展趋势和经济概况

4.1. 发展趋势

目前，世界染料主要生产国和公司主要在以下 4 个方面进行开发研究。

(1) 联苯胺代用染料的研制　主要是进一步完善和配套。目前中国和世界各国开发了一批联苯胺的代用品种，如 4，4′-二氨基二苯胺-2-磺酸、4，4′-二氨基苯甲酰苯胺及其衍生物、DSD 酸系列、4，4′-二氨基二苯脲系列、联大茴香胺系列、联甲苯胺系列等。

日本住友公司于 1973 年首先以联甲苯胺为中间体生产了直接黑 XA，代替了 CI 直接黑 38 (30235)。接着又开发了替代 CI 直接棕 2 (22311)、CI 直接蓝 2 (22590)，CI 直接绿 1 (30280) 等代用染料品种。

波兰 Kubicki 公司等以商品名为 Coriamino 黑 BR、Direct 黑 ANB 代替 CI 直接黑 38 (30235)。

美国 Fabricolo 公司也在大力开发非联苯胺直接染料，深色品种有棕、绿、黑等。

(2) 涤-棉混纺一浴用直接染料的研究　近来世界各国对涤-棉混纺一浴用的直接染料做了大量的染色选用、研究开发新品种等工作，并取得了一定进展。

美国的一些公司大多是从老的直接染料品中进行选择，也开发了少数新品种。

日本化药公司主要是开发新品种，如 Kayacelon C 型直接染料，与分散染料 Kayacelon E 型形成一套高温

高压一浴法，为涤-棉混纺织物专用染料，色谱齐全，特别是中深色，现有12个品种，其中染料黄C-2G、红C-BL、蓝C-G为三原色。

涤-棉混纺一浴一步法染色所用直接染料应具备以下几点特性：能耐130℃高温；在弱酸性条件下上染率不受影响，也就是对酸不敏感；有良好的染色性能，如对涤纶织物不沾色，各项牢度较好。

推荐在130℃下稳定性能好的直接染料品种如下。

a. 黄色品种 CI直接黄8，CI直接黄11，CI直接黄12，CI直接黄27，CI直接黄28，CI直接黄29，CI直接黄86，CI直接黄87，CI直接黄98，CI直接黄106，CI直接黄114，CI直接黄127，CI直接黄130，CI直接黄137等。

b. 橙色品种 CI直接橙15，CI直接橙34，CI直接橙37，CI直接橙39，CI直接橙57，CI直接橙105：1等。

c. 红色品种 CI直接红2，CI直接红16，CI直接红76，CI直接红81，CI直接红89，CI直接红224，CI直接红225，CI直接红226，CI直接红227，CI直接红243等。

d. 紫红色品种 CI直接紫66。

e. 蓝色品种 CI直接蓝76，CI直接蓝80，CI直接蓝86，CI直接蓝98，CI直接蓝100，CI直接蓝106，CI直接蓝108，CI直接蓝109，CI直接蓝160，CI直接蓝191，CI直接蓝199，CI直接蓝200，CI直接蓝218，CI直接蓝236，CI直接蓝237，CI直接蓝285，CI直接蓝289，CI直接蓝291等。

f. 绿色品种 CI直接绿26，CI直接绿29，CI直接绿33，CI直接绿59，CI直接绿80等。

g. 棕色品种 CI直接棕195，CI直接棕209，CI直接棕210等。

h. 黑色品种 CI直接黑78，CI直接黑80，CI直接黑91，CI直接黑117，CI直接黑132，CI直接黑173等。

(3) 性能优良的直接染料的研制 直接染料新品种的开发数目仅次于活性、分散、酸性染料。世界上先进国家直接耐晒染料有配套品种，从品种和数量上都比中国要优越。为了满足市场需要，中国大约每年需进口20个品种。

(4) 纸用液状直接染料的开发 近年来直接染料用于纸张上的数量不断增长，约占纸用染料的60%，因此染纸用低浓度液状直接染料急剧增长，在这方面中国尚需做工作。

4.2. 经济概况

美国是直接染料的生产大国，在1976～1986年间染料总产量下降约10%，而其直接染料和荧光增白剂所占比例却有所增加，为了市场需要，美国也进口一部分直接染料和中间体。

欧洲国家着力发展新品种，如拜耳公司的Benzo Fast Copper染料、山道士公司的Cuprofix染料，开发了一些把金属离子预先引入染料分子中的铜络合直接耐晒染料。

日本直接染料的研制重点为改进和提高直接染料的坚牢度。化药公司在这方面做了许多工作，目前正着重研究联大茴香胺系列染料、铜盐结构的直接染料。

印度是近年来崛起的染料生产国。进行了广泛的技术合作，采用国外技术或与国外公司联合生产。印度的染料和中间体出口量逐渐增加。

中国是世界染料生产大国，产量仅次于德国，与美国相当。出口品种以硫化、冰染、直接染料为主。

中国的直接混纺、耐晒染料品种不全，缺少橙、红、棕、绿品种，每年尚需进口部分品种来补充市场的需要。直接普通型染料产量基本平稳，主要问题是对联苯胺系染料代用品种的进一步研究。

对直接混纺D型染料，关键是开发新品种，上海染料行业从1986年开始成功的研究了12个品种，其类型与日本化药Kayacelon C型相似，为涤-棉一浴一步染色工艺做出了贡献。

中国直接染料主要有以下几个方面的问题：

(1) 研制或筛选涤-棉一浴用直接染料。

(2) 开发高级直接耐晒新品种，满足市场需要。例如，光气缩合型金属络合直接染料，酞菁型直接染料，以J-酸为偶合组分的多偶氮直接染料、三苯二噁嗪型直接染料。

(3) 对丝绸、皮革、纸张等专用直接染料的研制。直接染料在丝绸织物用量较大，丝绸产品是中国主要出口纺织品之一，为了占有国际市场，必须在丝绸专用直接染料的研究上下力量。

5. 商品化及贮运

在染料产品生产过程中，染料产品的商品化是一项重要环节。染料产品除了在生产过程中严格执行工艺规程外，还必须在产品商品化过程中严格执行质量标准。只有这样才能赢得用户的信誉。中国的染料质量标准一般分3级：① 国家级，如直接耐酸大红的质量标准为GB 1651—82；② 行业标准，如直接耐晒蓝B2RL的质量标准为HG 2082—91是行业级；③ 企业标准，如直接橙S的质量标准为津Q/HG-3281—91是企业级。

直接染料与其他类型的染料一样执行产品标准以最高一级为准，即某产品已制定了国家级标准，那么行业标准或企业标准在相应的国家质量标准公布后立即废止。

直接染料产品应贮存在阴凉、干燥、通风处，避免阳光照射、受热、受潮。

搬运时小心轻放，避免倒置。运输过程中严禁雨淋日晒。

基本参考文献

1. 侯毓汾等编著，《染料化学》，化学工业出版社，北京，1994年。
2. 上海市纺织局，《染料应用手册·第1分册·直接染料》，纺织工业出版社，北京，1983年。
3. "Colour Index", 3rd. ed., vol. 2, vol. 4, vol. 5.
4. 化学工业部染料工业科技情报中心站编，《化工产品手册·染料》，化学工业出版社，北京，1985年。

zhiwu shengzhang tiaojieji

植物生长调节剂 Plant Growth Regulators

陈馥衡 中国农业大学应用化学系

1. 概述 …… 770
1.1. 发展概况 …… 770
1.2. 分类 …… 770
1.3. 应用范围 …… 771
1.4. 加工剂型 …… 771
1.5. 使用方法 …… 771
1.6. 作用方式 …… 771
2. 芳基羧酸类植物生长调节剂 …… 771
2.1. 发展与特点 …… 771
2.2. 合成方法及性质 …… 772
2.2.1. 2,3,5-三碘苯甲酸 …… 772
2.3. 生理功能 …… 772
2.4. 分析方法 …… 772
3. 烷基羧酸类植物生长调节剂 …… 772
3.1. 发展与特点 …… 772
3.2. 合成方法及性质 …… 772
3.2.1. 3-吲哚乙酸 …… 772
3.2.2. 3-吲哚丁酸 …… 772
3.2.3. α-萘乙酸 …… 773
3.3. 生理功能 …… 773
3.4. 分析方法 …… 773
4. 芳氧基烷酸类植物生长调节剂 …… 773
4.1. 发展与特点 …… 773
4.2. 合成方法及性质 …… 773
4.2.1. 对氯苯氧乙酸 …… 773
4.2.2. 对碘苯氧乙酸 …… 773
4.2.3. 3-氯苯氧异丙酸 …… 774
4.3. 生理功能 …… 774
4.4. 分析方法 …… 774
5. 茚酸类植物生长调节剂 …… 774
5.1. 发展与特点 …… 774
5.2. 合成方法及性质 …… 775
5.2.1. 整形素 …… 775
5.2.2. 赤霉素 …… 775
5.3. 生理功能 …… 776
5.4. 分析方法 …… 776
6. 三唑类植物生长调节剂 …… 776
6.1. 发展与特点 …… 776
6.2. 合成方法及性质 …… 776
6.2.1. 多效唑 …… 776
6.2.2. 特效唑 …… 777
6.3. 生理功能 …… 778
6.4. 分析方法 …… 778
7. 其他杂环类植物生长调节剂 …… 778
7.1. 发展与特点 …… 778
7.2. 合成方法及性质 …… 778
7.2.1. 6-苄基氨基嘌呤 …… 778
7.2.2. 玉米素 …… 779
7.2.3. 6-呋喃甲基氨基嘌呤 …… 780
7.2.4. 吲熟酯 …… 780
7.2.5. 调嘧醇 …… 780
7.3. 生理功能 …… 780
7.4. 分析方法 …… 781
8. 有机磷类植物生长调节剂 …… 781
8.1. 发展与特点 …… 781
8.2. 合成方法及性质 …… 781
8.2.1. 乙烯利 …… 781
8.2.2. 增甘膦 …… 781
8.2.3. 脱叶磷 …… 781
8.2.4. 调节膦 …… 782
8.2.5. 三丁氯丁膦 …… 782
8.3. 生理功能 …… 782
8.4. 分析方法 …… 782
9. 醇类植物生长调节剂 …… 782
9.1. 发展与特点 …… 782
9.2. 合成方法及性质 …… 783
9.2.1. 三十烷醇 …… 783
9.3. 生理功能 …… 783
9.4. 分析方法 …… 783
10. 苯酚类植物生长调节剂 …… 783
10.1. 发展与特点 …… 783
10.2. 合成方法及性质 …… 784

10.2.1. 邻硝基苯酚、对硝基苯酚和2,4-二硝基苯酚 …… 784
10.2.2. 2-甲基-4,6-二硝基苯酚和地乐酚 …… 784
10.2.3. “802”和爱多收 …… 784
10.3. 生理功能 …… 784
10.4. 分析方法 …… 784
11. 甾醇内酯类植物生长调节剂 …… 784
11.1. 发展与特点 …… 784
11.2. 合成方法及性质 …… 785
11.2.1. 油菜素内酯 …… 785
11.2.2. (22*S*, 23*S*)-高油菜素内酯 …… 785
11.3. 生理功能 …… 785
11.4. 分析方法 …… 785
12. 酰胺类植物生长调节剂 …… 787
12.1. 发展与特点 …… 787
12.2. 合成方法及性质 …… 787
12.2.1. 抗倒胺 …… 787
12.2.2. 比久和青鲜素 …… 788
12.3. 生理功能 …… 788
12.4. 分析方法 …… 788
13. 季铵盐类植物生长调节剂 …… 789
13.1. 发展与特点 …… 789
13.2. 合成方法及性质 …… 789
13.2.1. 矮壮素 …… 789
13.2.2. 调节啶 …… 789
13.2.3. 菊壮素 …… 789
13.3. 生理功能 …… 790
13.4. 分析方法 …… 790
14. 化学杀雄剂 …… 790
14.1. 发展与特点 …… 790
14.2. 合成方法及性质 …… 791
14.2.1. 甲基肿酸钠 …… 791
14.2.2. FW-450 …… 791
14.2.3. DPX-3778 …… 791
14.3. 生理功能 …… 792
14.4. 分析方法 …… 792
15. 其他植物生长调节剂 …… 792
15.1. 有机硅类植物生长调节剂 …… 792
15.2. 脲类植物生长调节剂 …… 793
15.3. 烯类植物生长调节剂 …… 793
参考文献 …… 793

1. 概 述

农业生产的历史就是试图通过各种途径调节和改变作物的生长发育以生产更多、更好的食物及其他产品的历史。长期以来，人们往往从以下3个方面来提高作物的产量和质量，即：①通过施肥、灌溉、中耕、除草等改善作物生长的环境；②通过杂交育种培育选择高产优质、抗性强的品种改善作物的遗传性；③通过整枝、修剪、疏果、摘心等手段调节作物光合产物的分配。第二次世界大战以来，人们开辟了新的提高作物产量和质量的途径，即用化学方法，通过对作物应用植物生长调节剂来调节作物的生长和发育，达到优质高产的目的[1]。

植物生长调节剂是指在低浓度下能调节控制植物生长发育，改变其形态结构和影响其生理代谢过程，最终达到增加农作物产量和提高品质的人工合成的化学物质[2~4]。

植物生长调节剂本身不是营养物质，同时也区别于植物激素。植物激素仅限于植物自身代谢产生的能调节本身生理过程的微量活性物质，一般称为内源激素。植物生长调节剂与除草剂及其他农药也没有截然的界限。有些化合物在低浓度时起调节植物生理的作用，高浓度时则具有除草的作用，如2,4-D、2,4,5-T等。有些杀虫剂如西维因等也具有一定的生长调节作用。

1.1. 发展概况

早在1880年英国达尔文(C. Darwin)首先发现植物胚芽鞘尖端受光刺激部分有某种物质在起作用。1928年文特(F. W. Went)发现了生长素。1934年F. Kögl等从人尿和根霉菌的培养基中提取出吲哚乙酸(IAA)[5]。此后，人工合成了IAA类化合物吲哚丁酸(IBA)和萘乙酸(NAA)，大量应用于植物。

1935年日本藪田等从水稻恶苗病的代谢物中发现了赤霉素。从此，各国对植物激素的研究范围越加广泛。几十年来，不仅从天然产物中不断发现新的植物激素，如激动素、玉米素、脱落酸等等，并且经过化学家的研究探索其化学结构，不断筛选合成大量类似物和新型结构的化合物。其后又发展到矮壮素(CCC)、比久(B-9)、整形素等。70年代又掀起了三唑类植物生长调节剂研究的热潮，在植物生长调节剂的研究史上是一个重大的突破。近年来，油菜素内酯类化合物(BR)得到了重视，无论从化学全合成或生理机理的各个方面都在进行深入的研究。近几十年来，中国不断引进国外新的植物生长调节剂，并开发国内新产品，取得了显著的成效。

1.2. 分 类

植物生长调节剂种类繁多，其化学结构、生理功能及

应用、用途各异[2,6,7]。

植物生长调节剂按化学结构可分为：①羧酸类；②芳基羧酸类；③芳氧羧酸类；④酚类；⑤茚类；⑥杂环类；⑦有机磷类；⑧取代烃类；⑨内酯类；⑩酰胺类和酰肼类；⑪取代脲类；⑫无机物类；⑬化学杀雄剂；⑭其他。

植物生长调节剂按生理功能和作用方式可分为：①生长素类；②赤霉素类；③细胞分裂素类；④乙烯释放剂类；⑤生长抑制剂类；⑥生长延缓剂类；⑦油菜素内酯类。

一种植物生长调节剂往往具有多种生理功能。经常是具有一种主要的生理功能，兼具其他生理功能。不同植物对同种植物生长调节剂的敏感性不同，同种植物在不同植物生育期的生理效应也不相同。因此，在应用植物生长调节剂时，施用浓度、施用时期和施用方法对植物生长调节剂的作用是否充分发挥是至关重要的。

1.3. 应用范围

植物生长调节剂的应用范围很广，在农业生产上发挥特殊的功效[4,5,9]。它们能起到如下作用：①诱导生根，加速繁殖；②控制休眠与萌发；③控制抽苔开花，调节花期；④疏花、疏果；⑤坐果、保果，防止器官脱落，提高结实，诱致无籽；⑥整枝造型，矮化抗倒；⑦抗旱、抗寒，增强抗逆性能；⑧防止衰老，促进成熟；⑨化学杀雄，杂交育种；⑩增加产量，提高品质。

目前植物生长调节剂在农业生产上已广泛应用[2,8]。它的使用剂量极低，剂量为每 666.7m^2（1 亩）3～5g 或以 mg/kg 为单位剂量，而其生理效应和增产效果显著，具有很高的经济价值。植物生长调节剂已成为现代化农业生产不可缺少的重要措施和手段。例如，小麦喷施生长延缓剂矮壮素(CCC)、水稻施用三唑类化合物多效唑，可使节间缩短，茎杆坚实，防止倒伏，提高产品质量和产量；割胶时经常由于乳管堵塞而减少割胶产量，外用乙烯利或整形素等可延缓乳管的堵塞，干胶产量可大幅度提高；棉花适时施用乙烯利或调节啶，可大面积增加内围铃，增高叶绿素含量，减少霜后花，便于集中采收，提高棉花的质量和产量。

1.4. 加工剂型

植物生长调节剂常用的加工剂型如下。

(1) 水剂　一般为羧酸盐类，钠盐或钾盐。它们易溶于水。浓度以 mg/kg、%或 mol/L 表示。例如，2,4-D 钠盐，IAA、NAA 的盐类可直接溶于水；赤霉素常先用乙醇溶解，再用水稀释成水剂。

(2) 粉剂　使用浓度高，处理时间短，效果优于水剂。需配制成可湿性粉剂。

(3) 油剂　其特点是不易流失，可局限于某个部位施药，适用于科学实验。

(4) 乳剂　原药用有机溶剂溶解，加入适宜的乳化剂配制而成。这种剂型的渗透性和植物叶面上的粘着性强，是常用的一种剂型。

(5) 气雾剂　挥发性强，可喷雾施于植物。例如，萘乙酸甲酯可采用气雾剂型喷布于马铃薯，以抑制块茎发芽。

1.5. 使用方法

植物生长调节剂的使用方法如下。

(1) 溶液喷洒法　液滴细小均匀，可用于喷洒植物叶、果、全株。为增加湿润性，可酌加少量乳化剂，如吐温 20、吐温 80、烷基磺酸钠等。

(2) 溶液浸沾法　IAA、IBA、NAA 等药剂可采用浸沾法促进插条生根。

(3) 溶液点滴法　定点、定量使用药剂，如茎端生长点、花朵、休眠芽等部位定量使用 GA_3，可以 1μL 丙酮液滴于胚芽鞘与第一叶之间。用药量要求精确度较高。

(4) 土壤浇施法　药剂直接施入土壤或放水浇灌，或与肥土混合浇施。

(5) 药液涂布法　采用毛笔或其他工具将药液涂抹于处理部位，如叶、茎、芽、花、果枝切口等处。

(6) 粉剂沾蘸法　对于一些难生根的作物，需要药剂浓度高、药效维持时间长，常采用沾蘸法。

1.6. 作用方式

植物生长调节剂要起到调控植物生长发育的作用，首先要进入植物体内，通过叶面喷洒或根部吸收进入叶面或根系，穿过角质层和细胞壁进入表皮细胞。植物生长调节剂进入植物体内后，在酶的作用下经过不断的降解与合成形成糖苷、糖酯或氨基酸，继而加速形成肽链，构成淀粉、蛋白质或纤维素。同时，也可通过对植物体内赤霉素生物合成的抑制作用阻止贝壳杉烯氧化成贝壳杉烯酸而发挥使植物生长延缓或抑制的效能。总之，植物生长调节剂在植物体内可影响植物的多种生理过程，引起一系列的生长发育效应，促进或抑制细胞分裂，细胞扩大，分化和花、果的形成等等[10]。

2. 芳基羧酸类植物生长调节剂

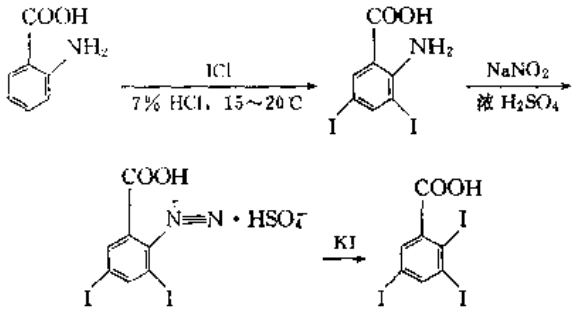
2.1. 发展与特点

苯基羧酸类化合物中很多是卤代苯甲酸衍生物，具有除草活性，如麦草畏、草芽平等（见除草剂）兼具微弱的生长刺激活性。少数卤代苯甲酸是十分有效的植物生长调节剂[11~13]，如 2,3,5-三碘苯甲酸（TIBA）、2,3,5-三溴苯甲酸、2,3,5-三氯苯甲酸、四氯苯甲酸等，其中以 2,3,5-三碘苯甲酸最为重要。

2.2. 合成方法及性质

2.2.1. 2,3,5-三碘苯甲酸

2,3,5-三碘苯甲酸可以2-氨基苯甲酸为原料，碘化后，将氨基重氮化，经碘化钾处理获得[14,15]。



纯2,3,5-三碘苯甲酸为菱形晶体，熔点230～231℃。酸性较强，易与碱成盐、形成铵盐或酰胺，与酸生成酯。它们都具有生长调节剂的活性。

2,3,5-三碘苯甲酸属低毒农药。工业品大鼠急性经口LD_{50}为813mg/kg。

2.3. 生理功能

2,3,5-三碘苯甲酸在低浓度（0.5mg/kg）下可促进生根，高浓度下则有抑制生长的作用[16]。用于苹果树可使幼树整形，促进花芽的形成，并能克服苹果树出现大小年的现象。以三碘苯甲酸及其盐喷施大豆叶面，可减少落荚，促进早熟，增加产量，效果显著。2,3,5-三碘苯甲酸具有抗生长素的作用，可以抑制IAA在燕麦屈曲试验中的作用，即使添加生长素也无法逆转其抑制作用。

2.4. 分析方法[17,18]

卤代苯甲酸类生长调节剂可用测定卤素及酸量的方法进行定量分析。此外，还可用红外光谱法、气相色谱法。残留分析多用气相色谱法。

3. 烷基羧酸类植物生长调节剂

3.1. 发展与特点

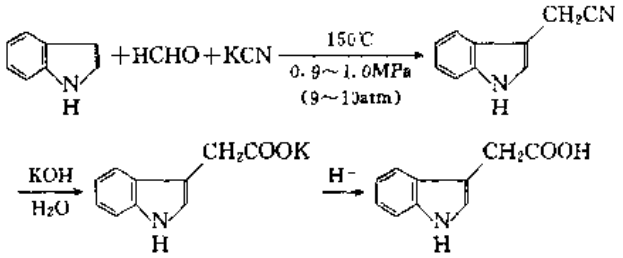
烷基羧酸类植物生长调节剂系指烷基羧酸上烷基氢被取代的系列产品，其中占重要地位的有萘乙酸系列和吲哚乙酸系列两大类产品，它们都属于生长素类植物生长调节剂。吲哚乙酸类化合物是最早人工合成的一类植物生长调节剂（Zimmerman，1937），其后又发展了吲哚丙酸和吲哚丁酸。此外，在此基础上又开发了萘酸的系列产品，包括α-萘乙酸、β-萘乙酸、萘乙腈、萘乙酰胺、萘乙酸乙酯、α-萘乙酸3-甲基-2-丁烯酯、β-甲基-α-萘乙酸、β-甲基-α-萘乙酰胺等系列化合物，其中活性最高的是α-萘乙酸、α-萘乙酸乙酯等。α-萘乙酸比β-萘乙酸的活性要高3倍[19～21]。

3.2. 合成方法及性质

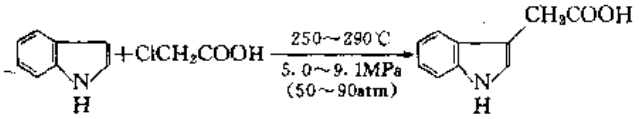
3.2.1. 3-吲哚乙酸

3-吲哚乙酸的合成方法很多[22～24]。常用的有两条路线，它们都以吲哚为起始原料。

（1）吲哚与甲醛、氰化钾在一定温度和压力下反应，生成吲哚乙腈后水解获得。



（2）吲哚与一氯乙酸在碱性溶液中反应，直接获得3-吲哚乙酸。

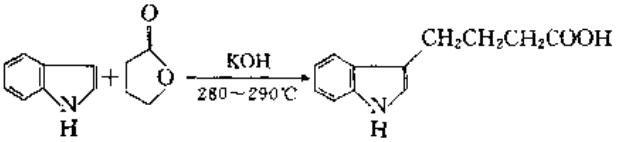


3-吲哚乙酸纯品为无色结晶，熔点164～165℃，见光迅速变红。3-吲哚乙酸具有弱酸性，遇碱成盐，形成钠盐与钾盐，易溶于水，较为稳定。3-吲哚乙酸在酸性溶液中不稳定，室温下pH值低于2即迅速胶化失活。3-吲哚乙酸对人畜低毒，使用安全。一般使用粉剂和可湿性粉剂。

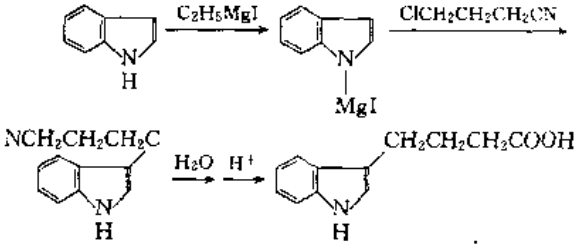
3.2.2. 3-吲哚丁酸

3-吲哚丁酸按下列方法合成。

（1）吲哚与γ-丁内酯在碱存在下反应获得，吲哚：γ-丁内酯：氢氧化钾＝1：1.05：1（摩尔比）。该法收率较好[25]。



（2）吲哚与格式试剂反应后再与4-氯丁腈反应，产物水解、酸化即得3-吲哚丁酸[26]。

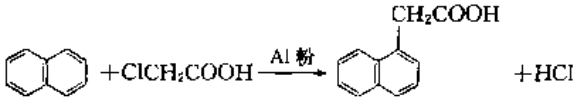


3-吲哚丁酸纯品为白色结晶，熔点 124～125℃。对酸稳定。对人畜低毒。

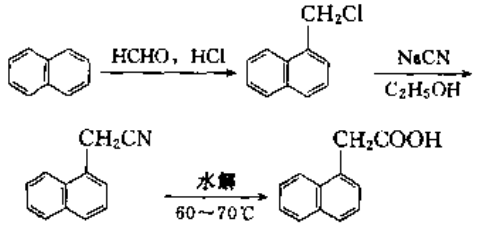
3.2.3. α-萘乙酸

α-萘乙酸可由下列两种方法合成。

（1）萘与氯乙酸在催化剂存在下缩合生成。



（2）萘与甲醛及氯化氢反应生成 α-萘氯甲烷，再与氰化钠反应生成 α-萘乙腈，在酸性条件下水解后即得产物 α-萘乙酸。



α-萘乙酸纯品为无色结晶，熔点约 130℃。α-萘乙酸呈弱酸性，与碱生成盐，其钾盐和钠盐都易溶于水。萘乙酸可进一步反应生成萘乙酸乙酯、萘乙酰胺。它们在贮存中都较稳定。都属于低毒级植物生长调节剂。

3.3. 生理功能

吲哚乙酸、吲哚丁酸和萘乙酸都属于生长素类型的植物生长调节剂。它们的生理功能是促进细胞伸长，促进生根和延缓衰老。萘乙酸的主要作用是促进细胞扩大（低浓度下刺激植物生长，高浓度下则抑制植物生长），促进植物的新陈代谢和光合作用，加速生长发育，增强抗性。萘乙酸目前主要用于促进扦插生根，疏花疏果，防止落果，诱导开花。萘乙酸性质稳定，不易氧化失活，且价格便宜，生产上广泛使用。吲哚乙酸除能促进细胞伸长、促进生根外，还能使甜菜、胡萝卜等块茎提高糖分，增加产量。吲哚丁酸主要用于促进生根，其效果是生长素中最好的。吲哚乙酸受强光被破坏，且易被植物体内的吲哚乙酸氧化酶分解。吲哚丁酸则较稳定，不易被氧化酶分解。吲哚丁酸在植株体内移动速度很慢，易停留在使用部位，因此作用强烈，持效期长，并且安全性高。

很多研究表明，这些生长素类型的植物生长调节剂主要是活化原生质膜的 ATP 酶，促进原生质的增加，活化软化细胞壁的酶系统，促进细胞壁的伸长。细胞壁中非纤维素糖类发生了变化，聚糖酶的活性增高，增加了细胞壁的可塑性，从而导致细胞延伸能力。

3.4. 分析方法

萘乙酸的分析可采用酸碱滴定。萘乙酸、吲哚乙酸、吲哚丁酸等都可采用气相色谱法、高压液相色谱法进行分析。

4. 芳氧基烷酸类植物生长调节剂

4.1. 发展与特点

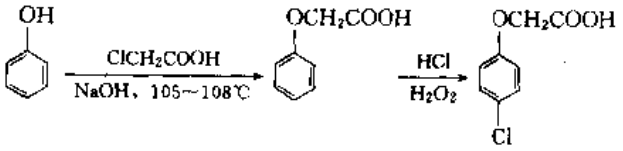
芳氧基烷酸类植物生长调节剂的品种中多数是苯环上的氢被卤素取代的化合物，主要是卤代苯氧乙酸和卤代苯氧异丙酸类化合物。2,4-二氯苯氧乙酸（2,4-D）、2,4,5-三氯苯氧乙酸（2,4,5-T）及 2-甲基-4-氯苯氧乙酸（2-甲 4-氯）等在除草剂中已有介绍。此外，常见的还有对氯苯氧乙酸（4-CPA，tomatotone）、对溴苯氧乙酸（PBPA，增产素）、对碘苯氧乙酸（PIPA，增产灵）、3-氯苯氧乙酸（调果酸，3-CPA，fruitone-CPA）等。萘类化合物还有萘氧乙酸及其衍生物。目前使用较多的是对氯苯氧乙酸、对碘苯氧乙酸和 3-氯苯氧丙酸。

芳氧基烷酸类化合物的化学结构和其生理活性之间存在着一定的相关性[27]。活性较强的多在化学结构上具有下列几个特点：①苯环和羧基之间具有奇数碳原子；②侧链的 α-碳原子上必须有一个氢原子；③苯环上具有卤原子取代，其中卤代的活性最高，溴代次之，碘代最低；④苯环上取代基的位置，对位最有效，间位次之，邻位最差。

4.2. 合成方法及性质

4.2.1. 对氯苯氧乙酸

对氯苯氧乙酸可由苯酚与氯乙酸在碱性介质中反应，然后进行氯化获得产品。

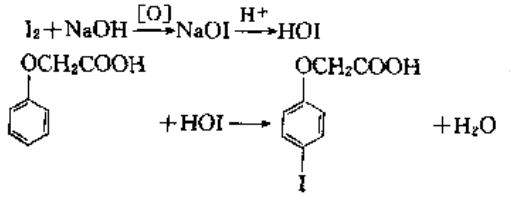


对氯苯氧乙酸为白色针状结晶，熔点 157～158℃。微溶于水，易溶于醇和酯。白鼠急性经口 LD_{50} 为 850 mg/kg。

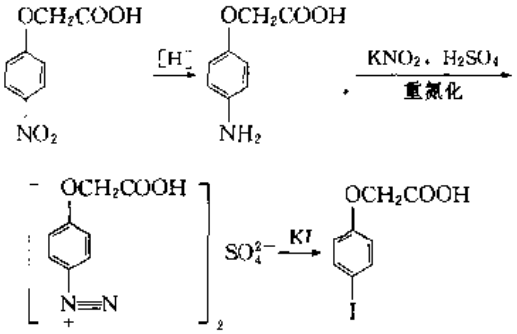
4.2.2. 对碘苯氧乙酸

对碘苯氧乙酸可由两种合成方法获得产品。

（1）先把碘溶于氢氧化钠，加入一定量的氧化剂碘酸钠得到次碘酸钠，经与硫酸反应获得次碘酸，用次碘酸与苯氧乙酸反应。



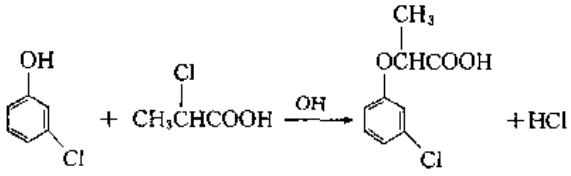
(2) 也可将4-硝基苯氧乙酸还原重氮化后，再引入碘，即可获得产物。



对碘苯氧乙酸为白色针状或鳞片状结晶，熔点154～156℃，略带刺激味。

4.2.3. 3-氯苯氧异丙酸

3-氯苯氧异丙酸可由3-氯苯酚在碱性条件下与氯代异丙酸反应获得[28]。



3-氯苯氧异丙酸为无气味的白色结晶粉末，熔点117～118℃。

卤代芳氧基羧酸的芳环上连有卤素和醚键，性质都比较稳定，可贮存2～3年而不损药效。羧酸可与碱成盐，形成碱金属盐和铵盐，还可形成酯和酰胺。它们都可用作植物生长调节剂或除草剂。

4.3. 生理功能

卤代苯氧烷酸及其衍生物2,4-D和2,4-D丁酯等是一类除草剂，其他一些化合物则主要用作植物生长调节剂。一般在高浓度下使用具有除草作用，低浓度下使用具有生长调节作用。

对氯苯氧乙酸是一类多功能植物生长调节剂，具有内吸传导作用、能促进作物生长、改善作物品质和提高产量等特性。可使水稻提前成熟，颗粒饱满；使小麦增加穗重；对柑桔、荔枝等果树可防止落花落果，促进果实肥大；能诱导黄瓜和甜瓜单性结实；提高橡胶产量等。对氯苯氧乙酸钠能溶于水，效果比对氯苯氧乙酸更好。

对碘苯氧乙酸能加速水稻秧苗生长，促进提早抽穗，提高成熟率和结实率。用于棉花可防止蕾铃脱落，提高结铃率，增加铃重，并增加产量。对碘苯氧乙酸的生理作用主要是提高叶片光合作用，加速灌浆过程，从而提高结实率。对碘苯氧乙酸从叶片进入，运转至叶鞘、茎、穗各部。根施时，大部分在根内，少部分向上运转，叶鞘积累较多。根据标记对碘苯氧乙酸的试验，结果表明标记物积累于叶、茎较多，它具有调节韧皮部的运输以及动员贮存物向代谢中心运转的作用。

3-氯苯氧异丙酸具有促进果实长大、可抑制冠芽、促进果实增长的作用，高浓度时具有微弱除草活性。雄大鼠急性经口 LD_{50} 为3360mg/kg。

4.4. 分析方法[29～34]

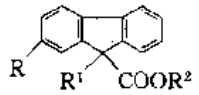
芳氧基烷酸类植物生长调节剂一般用比色法和硅胶色谱法进行定性分析，用紫外光谱法、红外光谱法、气相色谱法和液相色谱法（紫外检测器）进行定量分析。

5. 芴酸类植物生长调节剂

5.1. 发展与特点

芴酸类植物生长调节剂包括整形素（morphactins）和赤霉素（gibberellins）两类化合物。

整形素是1960年联邦德国Merck公司Schneider首先发现并开发的一类植物生长调节剂。整形素的通式为：



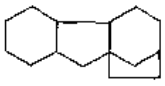
R=H，卤素；

R^1=H，OH，Cl；

R^2=H，C_1～C_8烷基

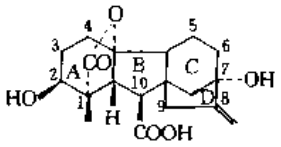
有关整形素的研究很多，应用范围也比较广[35～37]。

赤霉素是一类历史较久、应用范围很广的植物生长调节剂。1938年日本从水稻恶苗菌中分离得到其代谢产物，经研究确定其化学结构和立体构型。1955年开始正式工业生产。赤霉素目前已发现的异构体达70多种[38,39]。从真菌及植物来源分离出的赤霉素可分为两类：含19个碳原子的赤霉素（C_{19}赤霉素）和含20个碳原子的赤霉素（C_{20}赤霉素）。各种赤霉素的分子中都含有共同的基本骨架赤霉烷（gibberane），其结构式如下：



只是其上所含的甲基、羟基、羧基和不饱和键的数目、位置不同。人们将首次分离得到的赤霉素结晶定名为赤霉素A（gibberellin A），此后根据赤霉素发现的先后次序命名为赤霉素A_1、赤霉素A_2、赤霉素A_3、……，或简称为GA_1、GA_2、GA_3、…。

目前国内外市场上出售的赤霉素主要是GA_3。GA_3的通用名称为赤霉酸（gibberellic acid），中国曾称为九二〇。它是赤霉素中生理活性较高且最容易获得的一种。其化学结构式为：

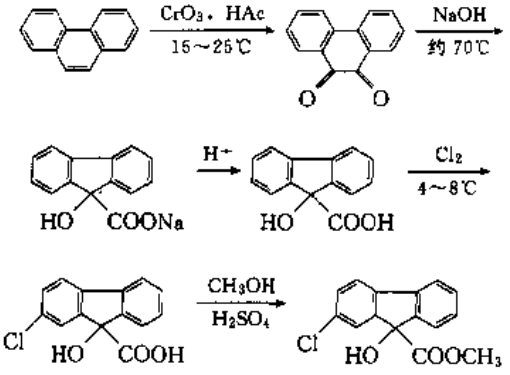


国外市场上还有 GA_1 和 GA_2 的混剂、GA_4 和 GA_7 的混剂，它们的商品名称分别为 Gibbescol 和 Progibb 47。

5.2. 合成方法及性质

5.2.1. 整形素

整形素可以非作为起始原料，经下列各步反应合成：



主要工艺过程如下：

非、乙酸混合→于 15～25℃滴加三氧化铬乙酸溶液→于40℃反应 1h→反应物加水→沉淀物过滤→于约 70℃加入 20%氢氧化钠溶液→加入盐酸→沉淀（弃去油状杂质）→加入催化剂溶液，通氯→脱溶→固体中间产物→加入甲醇、硫酸酯化→粗产品→纯品。

整形素纯品为白色结晶，熔点 158～159℃。大白鼠急性经口 LD_{50}>12800mg/kg，属低毒植物生长调节剂，对蜜蜂无毒。

5.2.2. 赤霉素

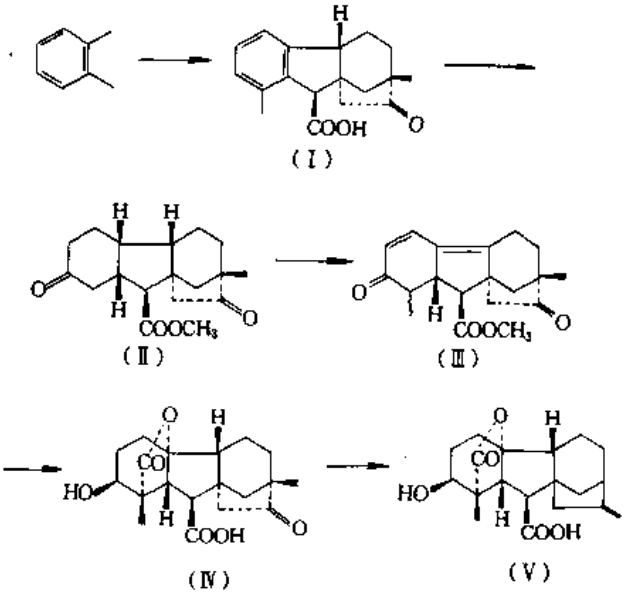
赤霉素的合成有生物合成和化学合成两种方法。目前赤霉素的生产主要采用生物合成方法[40～42]，利用麸皮、蔗糖、无机盐等培养基进行发酵，赤霉菌代谢产生赤霉素，发酵液经溶剂提取、浓缩后即可获得赤霉素粗品，经用适宜的溶剂进行重结晶，可获得赤霉素含量>95%的纯品。

生产 GA_3 的工艺流程如下：

蜡封斜面→斜面菌种（27℃，3 天）→种瓶（27℃，3 天）→种子罐（液体培养、固体培养，27℃，6 天）→发酵罐（27℃，6 天）→板框过滤（滤出的菌丝体残渣作饲料或食用菌培养基）→薄膜浓缩→乙酸乙酯萃取→离心分离→乙酸乙酯相（水相弃去）→真空浓缩→GA_3 粗品（含量约 20%，可配制乳剂）→重结晶→GA_3 纯品（含量>95%）。

赤霉素的化学合成最初是日本 K. Mori 于 1959 年开始研究。此后各国相继开展这方面的研究工作。英国、日本等先后发表了 GA_2、GA_4、GA_9 和 GA_{10}的全合成[43～48]。1969 年 K. Mori 也详细报道了(±)-GA_2、GA_4、GA_9 和 GA_{10}的全合成研究。1978 年美国 E. J. Corey 等也报道了赤霉酸的化学全合成。

K. Mori 合成的赤霉素 A_4，以邻二甲苯为起始原料，经过 5 个阶段完成全合成，即：①先从邻二甲苯合成外消旋表赤霉酸（epigibberic acid）（Ⅰ）；②从（Ⅰ）合成外消旋二氧酯（Ⅰ）；③从光学活性的二氧酯（Ⅰ）合成二烯酮（Ⅱ）；④从（Ⅱ）合成赤霉素 C（Ⅳ）；⑤从（Ⅳ）转化为赤霉素 A_4（Ⅴ）。



E. J. Corey 合成赤霉酸(GA_3)主要通过下列几个步骤：①A 环通过分子内的 Diels-Alder 反应形成，经立体定向甲基化形成五元环内酯；②B/C 环通过 Diels-Alder 反应进行立体专一性顺式结合；③D 环通过分子内的 Pinacol 环化作用形成；④B 环由六元环缩成五元环。

赤霉酸（GA_3）为白色结晶粉末，熔点 233～235℃（分解）。易溶于甲醇、乙醇、丙酮等有机溶剂，难溶于水，可溶于碳酸氢钠或醋酸钠水溶液中。赤霉素在干燥状态下较稳定。但赤霉素溶液的稳定性随 pH 值不同而有所不同，在 pH 值 3～4 时，赤霉素溶液最稳定。pH 值过高或过低时，赤霉素会分解为多种产物，其中最重要的一种是伪赤霉素（pseudogibberellin），它没有生理活性。加热至 50～100℃都可使赤霉素失活而生成异赤刀菌酸（allogibberic acid，亦称异赤霉低酸）。因此，在配制赤霉素或贮存时，务需注意酸碱度和温度。赤霉酸的小鼠急性经口 LD_{50}>25000mg/kg，属低毒植物生长调节剂。

5.3. 生理功能[49~54]

赤霉素的生理功能是多方面的。它能打破休眠，促进细胞伸长、茎叶增长，改变雌、雄花比率，诱导单性结实，促进果实增大，减少花果脱落。其作用机理说法不一。有人认为赤霉素的作用在于提高植物体内生长素的含量水平，起了生长素媒介的作用；有人认为赤霉素与生长素是相互独立的，不能相互替代，并且是对不同生理过程起作用的两种物质。赤霉素促进茎叶增长和刺激种子萌发的作用与核酸和蛋白质的代谢关系密切。赤霉素也是启动α-淀粉酶合成的化学信使。

整形素是一类广谱生长延缓剂，它的主要作用是作为抗生素。整形素具有内吸性，能被植物种子、叶、根系吸收，传导并分布至植物各个部位，积累在新生的组织和器官内。它能抑制顶端分生组织细胞的有丝分裂，延缓植物的生长，使植株矮壮，对植物的形态变化具有强烈的影响，低浓度时能短暂地促进发芽和侧芽的生长，高浓度时能导致植物矮化。整形素适用于桃树整形，促进早熟，提高工效，增加经济收益；亦适用于苹果和桃树疏果，提高坐果率；此外，还可使花椰子提早采收，小萝卜提高品质，橡胶提高乳胶的产量。

5.4. 分析方法

赤霉素在紫外光照射下呈现蓝绿色荧光，常用荧光比色法测定其含量。

6. 三唑类植物生长调节剂

6.1. 发展与特点

唑类植物生长调节剂是20世纪70年代发展起来的一类高效植物生长调节剂，其中以三氮唑类植物生长调节剂发展最为迅速和广泛。最初是为筛选杀菌剂而合成，但在进行除草活性试验时发现它对多种植物具有矮化作用，从而发展成为兼具杀菌作用的植物生长调节剂。发展至今，已成为世界范围内广泛研究和应用的一类很有价值的植物生长调节剂[55]。

这类植物生长调节剂在化学结构上的特点是具有下列结构通式[56,57]：

$$R^1—X—\underset{\displaystyle Azole}{\underset{|}{Y}}—Z—R^2$$

式中R^1为（取代）Ar，ArO，脂环等；R^2为$C(CH_3)_3$；X为CH_2；Y为CH═C；Z为C═O或CH(OH)；Azole为唑环（主要是1,2,4-三唑），唑环的位置往往是唑环的1位与Y上的碳相连。目前已经生物筛选而广泛应用的品种有多效唑、特效唑、抑芽唑、三唑酮、烯唑醇、缩株唑等。

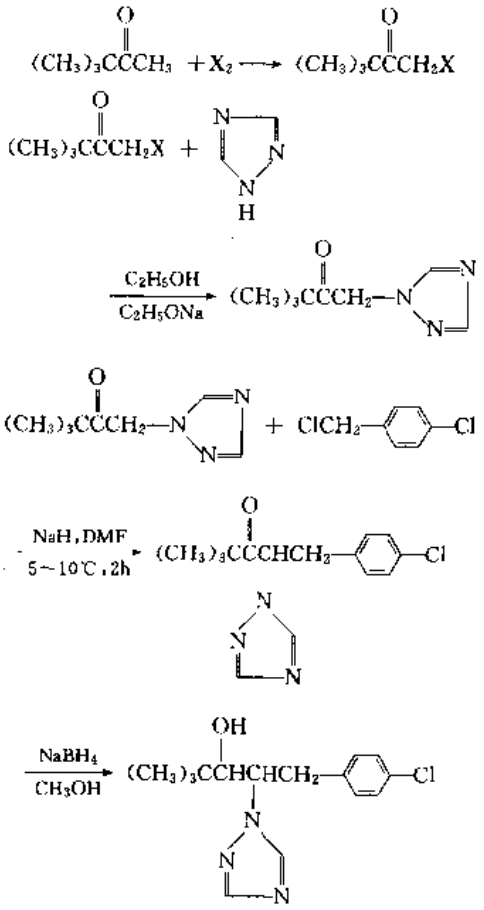
6.2. 合成方法及性质[58~62]

三唑类植物生长调节剂在工业上多以频哪酮和1,2,4-三唑为原料进行合成。

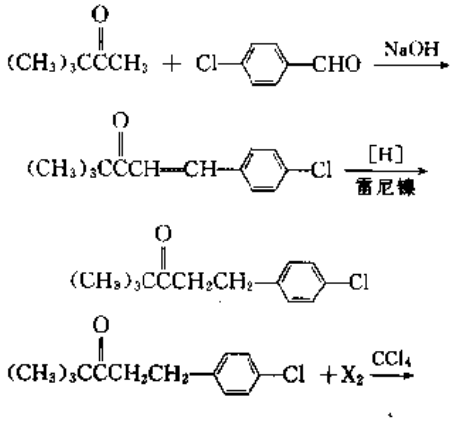
6.2.1. 多效唑

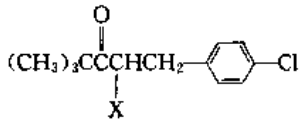
多效唑（paclobutrazol）的合成方法如下。

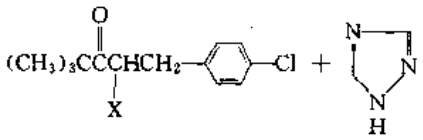
（1）以频哪酮为原料，卤化后，与1,2,4-三唑反应生成1,2,4-三唑频哪酮，再与对氯氯苄缩合，经硼氢化钠还原而获得。

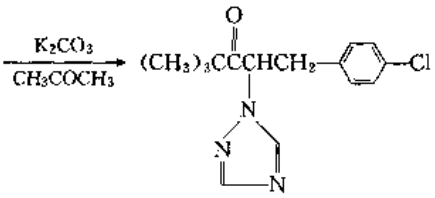


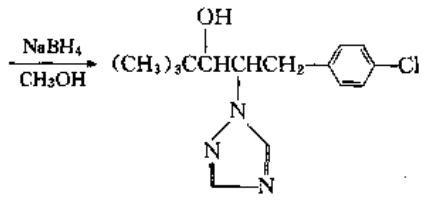
（2）也可将频哪酮先与对氯苯甲醛缩合，然后在雷尼镍存在下加氢，卤化，与1,2,4-三唑反应，再还原获得多效唑。







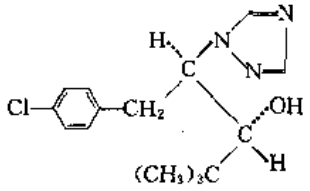




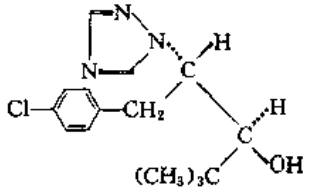
上述两种方法中，前法反应步骤较少，且 1,2,4-三唑频哪酮与对氯氯苄缩合而得的中间体也是良好的杀菌剂。

多效唑原药为白色固体，熔点 165～166℃。它属于低毒植物生长调节剂。

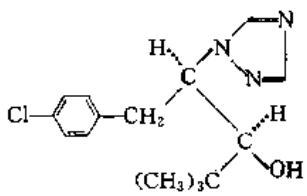
多效唑的分子结构中具有两个不对称碳原子，因此具有 4 个对映立体异构体，即（2*R*，3*R*）、（2*S*，3*S*）、（2*R*，3*S*）和（2*S*，3*R*）型。结构式如下：



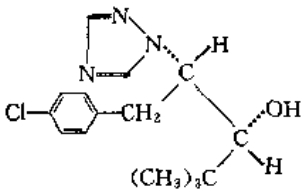
（2*R*，3*R*）型



（2*S*，3*S*）型



（2*R*，3*S*）型



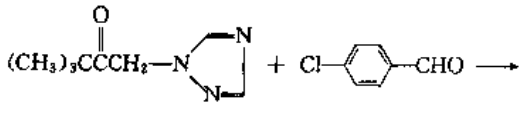
（2*S*，3*R*）型

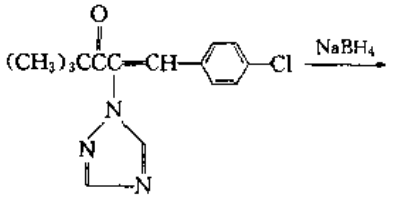
多效唑的主要成分是（2*R*，3*R*）和（2*S*，3*S*）型两个对映体的混合物，即（2*RS*，3*RS*）体。在合成反应中，最后一步的还原剂的选择对于最终产物的立体异构体的比例至关重要。采用硼氢化钠还原时，收率可达 100%，而（2*RS*，3*RS*）体的含量可达 96%以上。用溴丁基镁还原时，则可生成 100%的（2*RS*，3*RS*）体，但收率仅 50%。用氢化铝锂还原时，收率可达 100%，（2*RS*，3*RS*）体的含量为 80%[63]。若采用樟脑磺酸进行拆分，则可获得光学纯度为 99%的（2*RS*，3*RS*）体[64]。

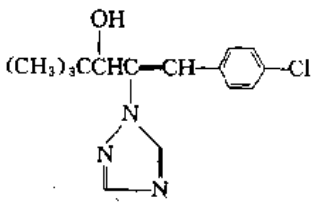
多效唑的 4 个对映立体异构体具有不同程度的生理活性。植物生长调节剂活性：（2*S*，3*S*）＞（2*R*，3*S*）≫（2*R*，3*R*）＞（2*S*，3*R*）。杀菌活性：（2*R*，2*R*）＞（2*S*，3*R*）＞（2*R*，3*S*）≈（2*S*，3*S*）。抑制真菌体内麦角甾醇的生物合成活性：（2*R*，3*S*）＞（2*R*，3*R*）＞（2*S*，3*S*）＞（2*S*，3*R*）。

6.2.2. 特效唑

特效唑（uniconazole，sumi seven，烯效唑，S-07，S-3307）的合成[65～70]，前两步与多效唑的第一种方法相同。在获得 α-（1,2,4-三唑-1-基）频哪酮后，在有机碱作用下与对氯苯甲醛反应生成三唑烯酮，再经硼氢化钠还原即得最终产物。







其他合成方法还很多，它们都是通过各种途径先生成三唑烯酮，然后用硼氢化钠等还原剂进行还原，获得产物。由于（*Z*）构型的三唑烯酮在热力学上是稳定的，缩

合产物为（Z）-三唑烯酮。经热或光处理，可异构化成（E）-三唑烯酮。（E）-三唑烯酮在0℃至室温下还原，即获得（R，S）-(E)-产物。

特效唑是日本住友化学工业公司开发的产品。原药为无色结晶固体，熔点147～164℃。雄大鼠急性经口LD_{50}为2020mg/kg，雌大鼠急性经口LD_{50}为1790mg/kg。

特效唑分子结构中含有1个不对称碳原子和1个双键，因此它具有4个立体异构体，即（RS）-(E)、(RS)-(Z)、(R)-(E)和（S）-(E)型，其中（S）-(E)型异构体的生理活性最高。各立体异构体的延缓植物生长活性的高低顺序为：(S)-(E)＞(RS)-(E)≥(RS)-(Z)≥(R)-(E)。而抑菌活性顺序为：(R)-(E)≥(RS)-(E)＞(RS)-(Z)≥(S)-(E)。

6.3. 生理功能[71～75]

三唑类植物生长调节剂是一类活性谱非常宽的植物生长调节剂。它对多种植物具有延缓生长、缩短茎节长度、控制株高的作用，还能促进豆类作物开花、生荚，促进水稻分蘖，提高茎秆强度，降低稻秆高度，防止倒伏，增加产量。适用于稻类、谷类和牧草等单子叶作物，也适用于棉花、花生、豆类、甘薯等双子叶植物。对苹果、梨等果树和观赏植物、花卉也具有明显的生理活性，尤其是能促进花芽的形成和发育，抑制营养体的生长，提高座果率，改善果实品质以及提高果树抗寒、抗逆能力等。

三唑类植物生长调节剂是赤霉素合成抑制剂[65,66]，它主要抑制由内根-贝壳杉烯C_{19}氧化生成内根-贝壳杉烯酸这一中间途径，切断了赤霉素的合成，从而导致很多双子叶和单子叶植物生长延缓和节间缩短。在抑制赤霉素合成的同时，也使吲哚乙酸含量显著降低，乙烯释放率显著增高。三唑类植物生长调节剂易被根、茎、叶吸收，通过植物的木质部进行传导，并转移至顶端分生组织，具有向顶输导性。因此，它们具有较好的生理效应，在效应上特效唑更优于多效唑。

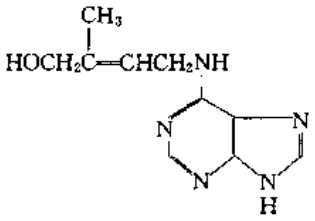
6.4. 分析方法

三唑类化合物的分析多采用气相色谱法和高效液相色谱法。

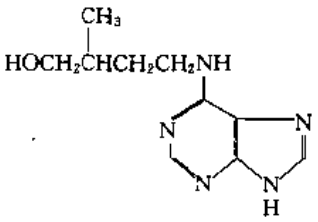
7. 其他杂环类植物生长调节剂

7.1. 发展与特点

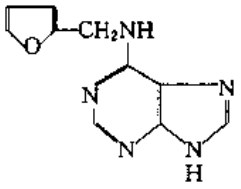
自20世纪50年代初Folke Skoog第一个从鲱鱼精子DNA中发现一种能促进细胞分裂的物质——激动素（kinetin，6-呋喃甲基氨基嘌呤）以来，很多科学家又从各种植物、细菌和真菌中发现了10余种作用类似的细胞分裂素。1963年新西兰Letham和印度Carlos Miller从未成熟玉米的乳状胚乳中分离到玉米素和双氢玉米素。其后，人工仿造合成了多种细胞分裂素，其中主要的有6-呋喃甲基氨基嘌呤、6-苄基氨基嘌呤（BA）、6-苄基腺苷、四氢吡喃基苄基腺嘌呤（PBA）等。



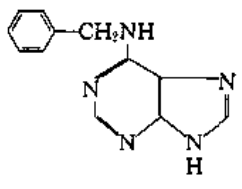
玉米素



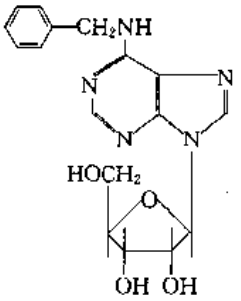
双氢玉米素



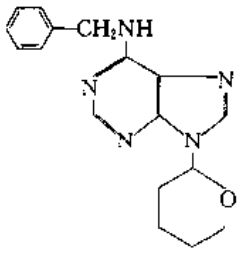
6-呋喃甲基氨基嘌呤



6-苄基氨基嘌呤



6-苄基腺苷



四氢吡喃基苄基腺嘌呤

近年来，除上述吲哚类，嘌呤类植物生长调节剂外，又开发了不少其他类型的杂环类植物生长调节剂，如含吲哚杂环的吲熟酯以及含嘧啶杂环的嘧啶醇、调嘧醇等。吲熟酯（figaron）是1981年日本日产化学工业公司研制的产品，它能改善果品的质量，增加糖含量和氨基酸含量。调嘧醇（flurprimidol）是1989年Elililly公司开发的产品，它是赤霉素合成抑制剂，可改善草皮的质量，延缓观赏植物的生长，对水稻具有生根抗倒伏作用。

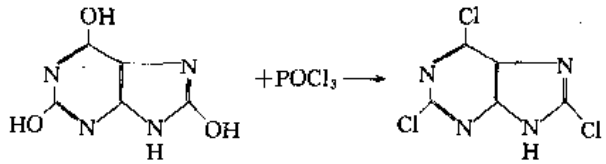
7.2. 合成方法及性质

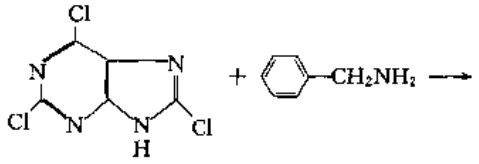
7.2.1. 6-苄基氨基嘌呤

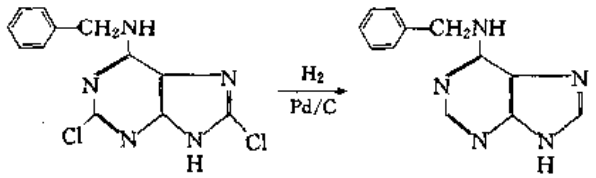
6-苄基氨基嘌呤的合成方法很多[76,77]。主要可从两

大类原料即由尿酸(2,6,8-三羟基嘌呤)或氨基嘌呤起始进行合成。

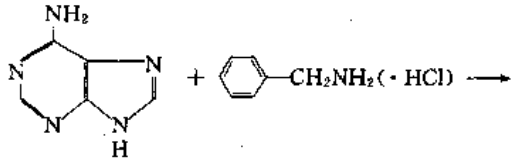
(1) 由尿酸合成

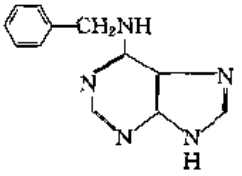


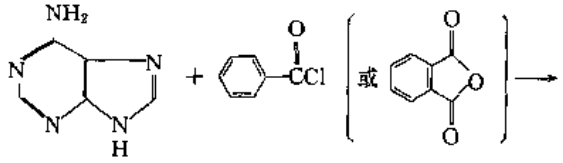


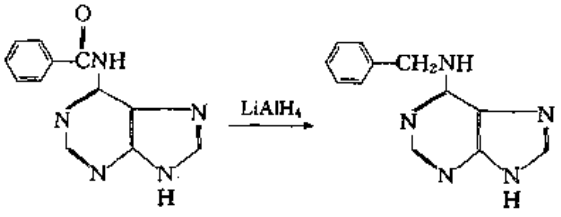


(2) 由氨基嘌呤合成





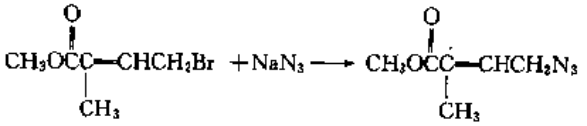


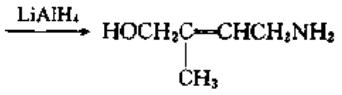


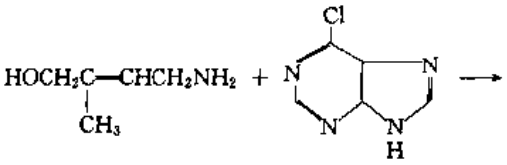
7.2.2. 玉米素

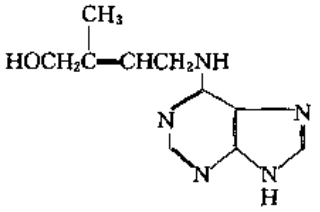
玉米素的合成方法如下[78,79]。

(1) 以 α-甲基-γ-溴代丁烯酸甲酯与叠氮钠反应，经氢化铝锂还原后，与 6-氯代嘌呤反应。

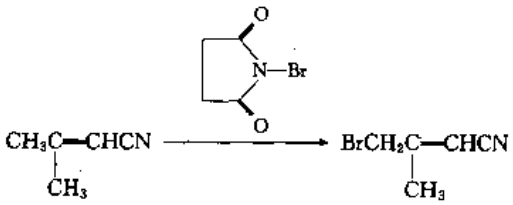


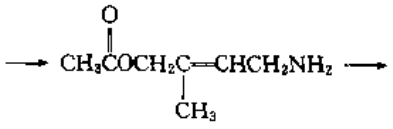


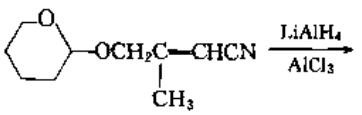


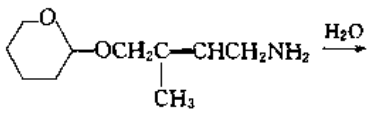


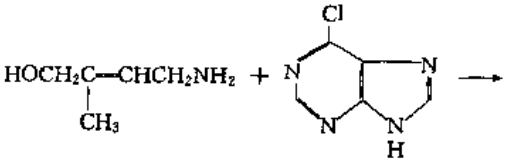
(2) 3-甲基-2-丁烯腈与溴代丁二酰亚胺经过一系列反应，再与 6-氯代嘌呤缩合。

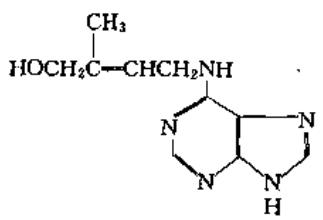










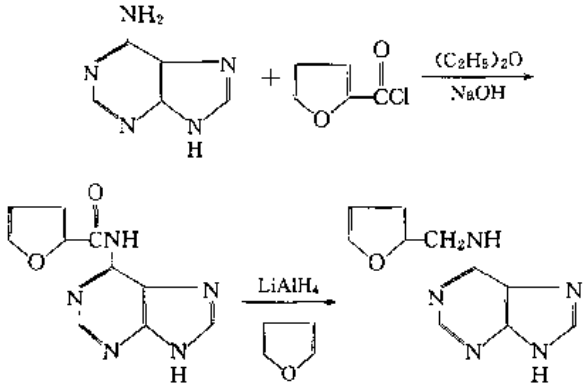


上述两种方法中，第一种方法需用叠氮钠；第二种方法步骤虽多，但反应平稳。

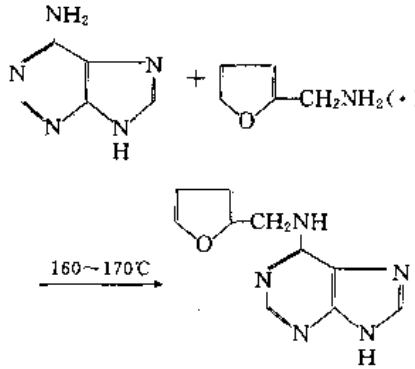
7.2.3. 6-呋喃甲基氨基嘌呤

6-呋喃甲基氨基嘌呤的合成方法如下[80]。

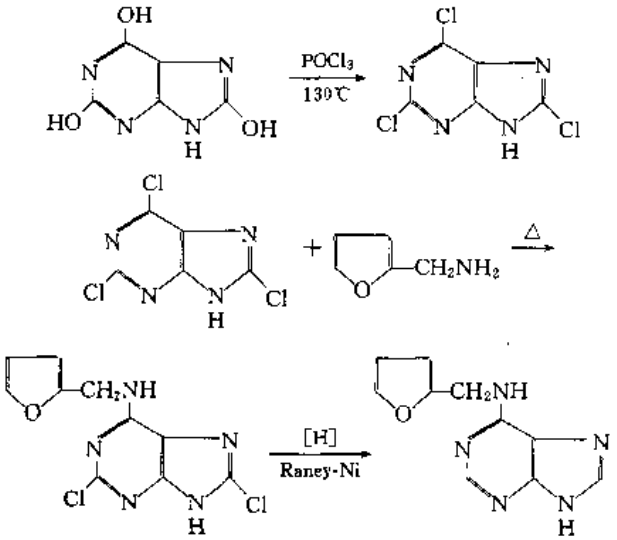
(1) 6-氨基嘌呤先与α-呋喃甲酰氯缩合，再用氢化铝锂还原。



(2) 6-氨基嘌呤与α-呋喃甲胺反应。



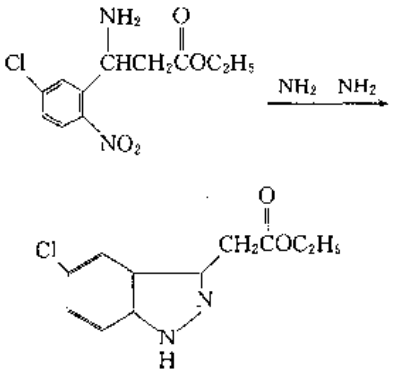
(3) 2,6,8-三羟基嘌呤与三氯氧磷作用后，再与α-呋喃甲胺缩合。



以上各种方法合成的6-呋喃甲基氨基嘌呤总收率仅55%～57%，成本价格昂贵。

7.2.4. 吲熟酯

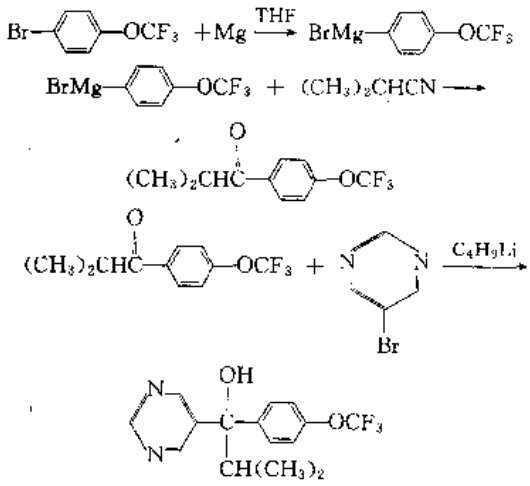
吲熟酯的合成方法如下[81,82]：



吲熟酯为白色结晶，熔点75～76℃。大鼠急性经皮 $LD_{50}>10000mg/kg$。

7.2.5. 调嘧醇

调嘧醇的合成方法为[83,84]：先将对溴苯基三氟甲基醚转化为格氏试剂后与异丁腈反应生成异丙苯基对三氟甲氧苯基酮，然后与5-溴代嘧啶在四氢呋喃-乙醚中在氮气保护下于−70℃加丁基锂反应获得产物。



调嘧醇为无色结晶，熔点94～96℃。水溶液易遇光分解。大鼠急性经口 LD_{50} 为709 mg/kg。

7.3. 生理功能

6-苄基氨基嘌呤、6-呋喃甲基氨基嘌呤、玉米素等都属于细胞分裂素类植物生长调节剂。它们的主要生理作用是促进细胞分裂，对细胞的扩大具有促进作用，还能调节植物的形态。玉米素促进细胞分裂的效果比激动素大得多。

吲熟酯是具有生长素活性的植物生长调节剂。在柑桔生理落果期使用吲熟酯，能使其呼吸作用增强，叶片和果实内产生较多的乙烯，果柄处形成离层，致使幼果脱落，因此常作疏果剂使用。柑桔吸收吲熟酯后，能迅速输送到根部，促进根系的生理活性，增强水分和矿物质的代谢功能，加速果实养分的转化和积累，有利于促进柑桔成熟和改善品质。

调嘧醇是赤霉素合成抑制剂，能抑制大豆、观赏花卉的高度，延缓其生长速度。在水稻分蘖期使用调嘧醇，可通过根部吸收，转移至植株顶部，促进植株高度降低，诱发分蘖，增进根的生长，提高水稻抗倒伏的能力。

7.4. 分析方法[85]

杂环类植物生长调节剂(如调嘧醇等)可采用气相色谱法进行分析，用电子捕获检测器检测。

8. 有机磷类植物生长调节剂

8.1. 发展与特点

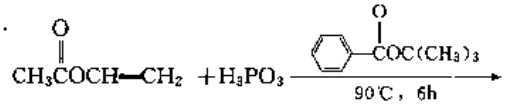
有机磷类植物生长调节剂品种不多[1]。其中乙烯利(ethephon，ethrel)是最主要的品种，它是 1967 年 Amchem. 产品公司推出的产品，在植物细胞中可释放出乙烯，目前已成为广泛应用、举世公认的优良的植物生长调节剂。增甘膦(glyphosine)是 1969 年美国 Monsanto 公司开发的产品，主要用于甘蔗、甜菜增高含糖量。脱叶磷(merphos)是 1956 年美国 Chemagro-corp. 推出的产品，主要用于棉花采收前脱叶。调节膦(fosamine)是 1975 年美国 Du Pont 公司开发的产品，主要用于控制杂灌木，它不完全损伤一些植物，具有对环境损害较小的优点，但成本较高，发展缺乏前途。三丁氯苄鏻(chlorphonium，phosphon)是 1975 年 Mobil 化学公司推出的产品，它对菊花、玫瑰等观赏植物具有延缓高度的作用，并能使花朵数目增多。

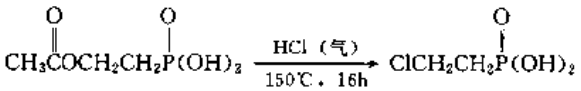
8.2. 合成方法及性质

8.2.1. 乙烯利

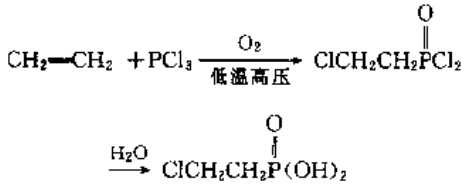
乙烯利的合成方法有下列几种[86~94]。

(1) 乙酸乙烯酯与亚磷酸在苯甲酸叔丁酯中反应。

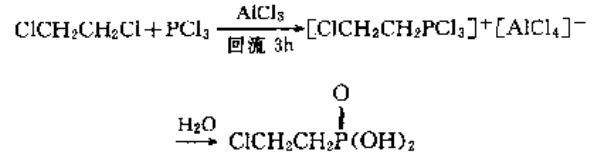




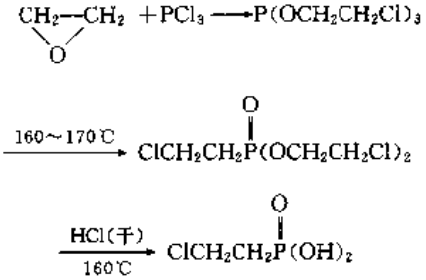
(2) 乙烯在低温高压及氧气存在下与三氯化磷反应。



(3) 二氯乙烷与三氯化磷在三氯化铝存在下反应。



(4) 环氧乙烷与三氯化磷反应。



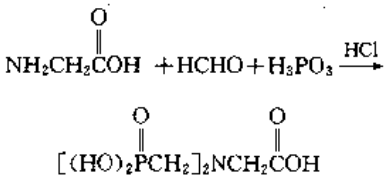
上述各反应路线中，第一种方法反应时间太长；第二种方法需要一定的设备、条件；第三种方法操作复杂，收率较低；第四种方法工艺设备简单，原料来源充足，投资少，且副产物还可利用、出售。

乙烯利为白色针状晶体，熔点 74~75℃。易溶于水和乙醇。在酸性介质中稳定，在碱性介质中迅速分解放出乙烯。大鼠急性经口 LD_{50} 为 4229mg/kg，属低毒植物生长调节剂。

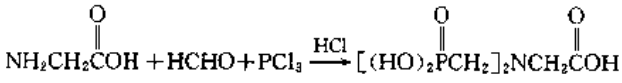
8.2.2. 增甘膦

增甘膦的合成方法如下[95]。

(1) 甘氨酸与甲醛、亚磷酸在酸性介质中反应。



(2) 甘氨酸与甲醛、三氯化磷在酸性介质中反应。

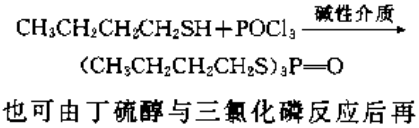


增甘膦为白色固体，熔点 260℃(分解)。易溶于水。常温下无挥发性，易发生水解反应。大鼠急性经口 LD_{50} 为 3925mg/kg，对人畜低毒。

8.2.3. 脱叶磷

脱叶磷的合成方法如下。

(1) 可由丁硫醇与三氯氧磷在碱性介质中反应获得。



(2) 也可由丁硫醇与三氯化磷反应后再经氧化获得[96]。

$$CH_3CH_2CH_2CH_2SH+PCl_3 \longrightarrow (CH_3CH_2CH_2CH_2S)_3P$$

$$\xrightarrow{\text{空气氧化}} (CH_3CH_2CH_2CH_2S)_3P{=}O$$

脱叶磷为浅黄色液体，具有硫醇的臭味。难溶于水，能溶于大多数有机溶剂。大鼠急性经口 LD_{50} 为 850mg/kg（雄性）、325mg/kg（雌性）。

8.2.4. 调节膦

调节膦的合成方法为亚磷酸三乙酯与氯甲酸甲酯经缩合、氨化等几步反应获得。

$$(CH_3CH_2O)_3P+ ClC(=O)OCH_3 \longrightarrow$$

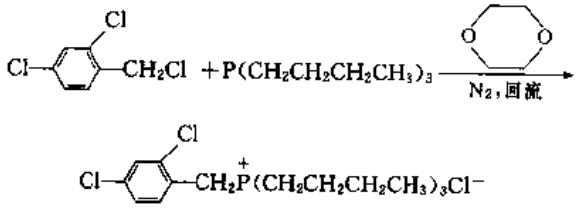
$$(CH_3CH_2O)_3P(Cl)C(=O)OCH_3 \xrightarrow{-CH_3CH_2Cl}$$

$$(CH_3CH_2O)_2P(=O)COCH_3 \xrightarrow{NH_3} CH_3CH_2OP(=O)(ONH_4)CNH_2$$

调节膦为白色结晶固体，具薄荷香味，熔点 175℃。工业品为琥珀色液体。水中溶解度大。稳定性较好，在酸性条件下易分解。大鼠急性经口 LD_{50}，纯品为 10200mg/kg，工业品为 16410mg/kg，毒性极低。进入土壤被迅速吸附，半衰期约 7 天，被微生物分解。

8.2.5. 三丁氯苄鏻

三丁氯苄鏻可由 2,4-二氯氯苄与三丁基膦在二噁烷中回流获得[97]。



三丁氯苄鏻为白色结晶固体，有芳香味，熔点 114～120℃。易溶于水、丙酮、乙醇等极性溶剂。工业品大鼠急性经口 LD_{50} 为 178mg/kg。

8.3. 生理功能[98~103]

乙烯利在植物上使用，能被迅速吸收，由叶片、树皮、果实、种子进入植物体内，然后传导到各个部位。由于植物细胞液 pH>4，乙烯利能逐渐分解并释放出乙烯，如下式所示：

$$ClCH_2CH_2P(=O)(OH)_2 + OH^- \longrightarrow CH_2{=}CH_2 + Cl^- + P(=O)(OH)O^-$$

在多种作物上 ^{14}C-乙烯利的示踪研究表明，乙烯利在植物体内运输分配规律如同同化产物，是在韧皮部运行的。乙烯利进入植物体内分解释放出乙烯，能起内源激素乙烯同样的生理功能，它能增强叶片的呼吸强度，控制顶端优势，促进果实成熟，加速叶片和果实的脱落，控制性别分化，改变雌雄花的比率，诱导某些作物的雄性不育以及打破休眠等。乙烯利的生理生化作用主要是，它能显著增加过氧化酶和吲哚乙酸氧化酶的活性，加速叶绿素、蛋白质和氨基酸的降解。乙烯利适用于棉花、橡胶、水稻、黄瓜、茶树、烟草、麻类等作物。

增甘膦能被植物吸收，传导至植株其他器官。增甘膦能延缓植株生长，改变同化产物在器官间的分配。对酸性转化酶具有专一的抑制作用，在增糖的同时酸性转化酶活性显著下降，从而减少了蔗糖的转化和消耗，增加了糖分的积累和贮藏。因此，增甘膦适用于甘蔗和甜菜的催熟和增糖。

脱叶磷对植物毒性较高，主要用作棉花脱叶剂。

调节膦主要经茎、叶吸收进入植物体内，主要抑制光合作用和蛋白质的合成，在植株幼嫩部分抑制细胞分裂和伸长，抑制枝条花芽的分化。可用于防除和控制多种杂灌木的生长，促进所需树种的生长和发育。此外，还可控制柑桔夏梢，减少结果柑桔的生理落果，促进西红柿坐果及增加葡萄的含糖量等。

三丁氯苄鏻低浓度时可促进蕃茄种子发芽，抑制油菜幼苗生长，冬季增强根部的耐霜力。三丁氯苄鏻也是菊花、百合等的生长延缓剂，并抑制苹果树梢的生长及花的形成[97]。

8.4. 分析方法[90,104]

乙烯利可用薄层扫描进行定量分析；也可用强碱处理，测定释放出的乙烯量；或将样品中的乙烯利用有机溶剂提取，经重氮甲烷酯化后用气相色谱法测定，并采用碱热离子型或磷火焰光度计检测器检测。增甘膦可用离子交换树脂处理后采用磷火焰光度计检测器用气相色谱法测定。脱叶磷和三丁氯苄鏻也可经前法处理后用气相色谱法测定。

9. 醇类植物生长调节剂

9.1. 发展与特点

属于醇类的植物生长调节剂种类不多，有 2-肼基乙醇、丁炔二醇、丙炔双溴乙二醇、正癸醇、辛-癸混剂、醇草啶和三十烷醇等。它们多数是 20 世纪 70 年代开发的产品，但有的应用和进度缓慢。其中，辛-癸混剂为辛酸甲酯和癸酸甲酯（56∶38）的混合物，商品名为 Off-Shoot-O、整枝灵，主要用于喷洒或涂抹植株顶端或茎尖嫩枝前端，抑制顶端组织生长，促进分枝，代替人工剪枝；

醇草啶（aneymidol）最初用作除草剂，后作为植物生长调节剂用于降低植物株高，尤其适用于花卉等观赏植物，对花无害。近年来被一些价格便宜、用量较低的品种替代。

三十烷醇（TRIA）是 1975 年美国 Michigan 大学 S. Ries 教授发现的一种对植物生长发育具有特殊调节作用的化学物质。早在 1933 年 Chibnall 等已从苜蓿的叶蜡中鉴定到三十烷醇[105,106]，此后人们从其他许多植物如玉米、棉花、向日葵等的植物蜡中也发现有三十烷醇存在，此外虫蜡中尤其是蜂蜡中含量比较丰富。由于三十烷醇来源丰富，用量小，作用大，且成本低廉，无毒性，近年来对它的开发研究比较热门。目前存在的问题是大田试验药效不够稳定，可能的原因之一是夹杂的其他不同碳数的醇影响了产品质量和使用效果。此外，三十烷醇的剂型和使用条件等方面的问题都尚待进一步深入研究解决。

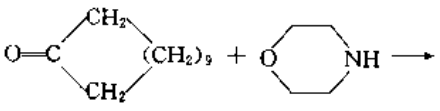
9.2. 合成方法及性质

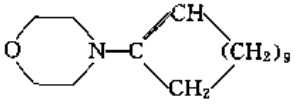
9.2.1. 三十烷醇

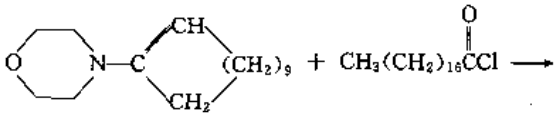
目前三十烷醇主要是从蜂蜡、糠蜡中分离提取获得的[107]。具体方法是：蜂蜡经加热熔融，除去杂质，用 95% 乙醇加热回流提取，然后在苯和乙醇中皂化，分离后得到粗产物，用苯多次重结晶即可得含量为 95%的三十烷醇。

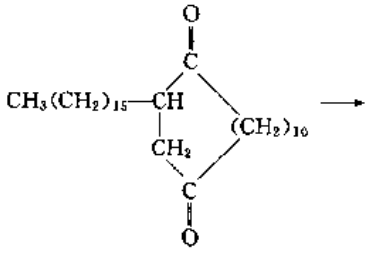
三十烷醇的合成方法有多种[108~111]。

（1）以环十二酮（合成尼龙 12 的原料）与吗啉为起始原料，经 4 步反应获得。









$$CH_3(CH_2)_{16}C(=O)(CH_2)_{11}COH \longrightarrow CH_3(CH_2)_{29}OH$$

（2）以 α-烯烃为原料，经下列各步反应获得。

$$2CH_3(CH_2)_{13}CH{=}CH_2 \longrightarrow$$

$$CH_3(CH_2)_{13}CH{=}CH(CH_2)_{13}CH_3 \longrightarrow$$

$$CH_3(CH_2)_{29}ZrCp_2Cl \xrightarrow{[O]} CH_3(CH_2)_{29}OH$$

上述合成方法中，第一种方法合成路线短，反应条件温和，产品纯度较高；第二种方法产品纯度较高，但应用于工业生产尚待进一步研究。其他方法还有采用格氏试剂、Wittig 试剂和傅氏反应合成三十烷醇，可见参考文献[108，109]。

三十烷醇纯品为白色鳞片状结晶，熔点 85~86℃。几乎不溶于水，难溶于冷的乙醇、苯，溶于乙醚、氯仿、热苯、二氯甲烷。对光、热稳定。具有高级脂肪族伯醇的一般性质。目前，三十烷醇多数配制成 0.1%乳剂、1%乳粉、10%乳块和高浓度乳精使用。

9.3. 生理功能[110~112]

根据 ^3H 标记的高纯度三十烷醇的试验研究，表明植物体可通过根、叶吸收，主要通过韧皮部，以纵向运输。三十烷醇能够提高植物体内硝酸还原酶的活性，有利于氮肥的吸收、转化和利用；能增强植物的光合作用；促进异柠檬酸脱氢酶、6-磷酸葡萄糖脱氢酶和苹果酸脱氢酶的活性；还能促进 α-氨基乙酰丙酸的形成，有利于叶绿素的生物合成。三十烷醇的生理作用主要是促进细胞分裂，增加细胞数量，从而促进生根、发芽，增加植物水分的吸收，增强抗旱能力。此外，还能促进矿物元素的吸收和蛋白质的合成，促进早熟，提高结实率，增加产物干重。三十烷醇对植物的生长和发育具有特殊的调节功能。一些试验成功的实例表明，三十烷醇对水稻、小麦、玉米、高粱、大豆、花生、烟草、果树、花卉、蔬菜以及甘蔗等都有增产效果。

9.4. 分析方法

三十烷醇可用气相色谱仪进行定量测定。采用内标法。内标化合物为二十四烷醇。

10. 苯酚类植物生长调节剂

10.1. 发展与特点

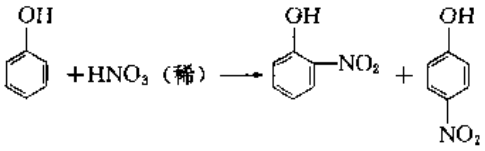
苯酚类化合物，如硝基苯酚，在使用剂量较低时具有植物生长调节活性，使用剂量高时则具有除草活性。

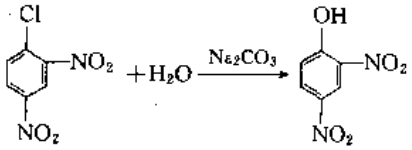
属于这类的植物生长调节剂种类不多，发展也较缓慢，主要有对硝基苯酚、邻硝基苯酚及其钠盐、甲氧基硝基苯酚、2-甲基-4,6-二硝基苯酚、地乐酚及爱多收等。

10.2. 合成方法及性质[113,114]

10.2.1 邻硝基苯酚、对硝基苯酚和2,4-二硝基苯酚

苯酚同稀硝酸反应可获得邻硝基苯酚和对硝基苯酚。2,4-二硝基苯酚可由2,4-二硝基氯苯与碳酸钠水溶液反应获得。



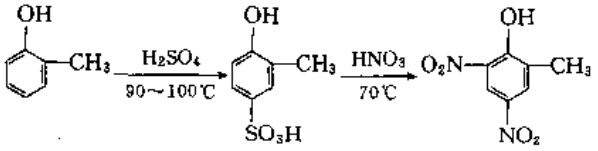


邻硝基苯酚为黄色有刺激性气味的固体，熔点44.9℃。对硝基苯酚为无色固体，熔点113～114℃。它们都溶于乙醇。

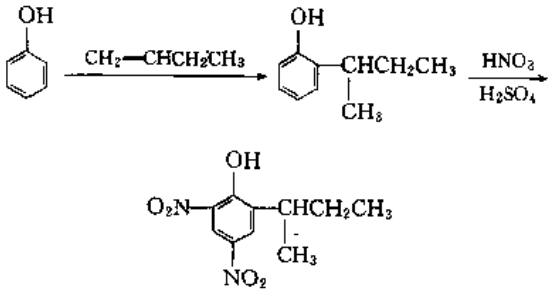
2,4-二硝基苯酚为黄色无臭结晶，熔点86℃。工业品纯度一般为95%～98%。因具有爆炸性，通常使其含水量达10%，以减少爆炸的危险性。

10.2.2. 2-甲基-4,6-二硝基苯酚和地乐酚

2-甲基-4,6-二硝基苯酚可由邻甲基苯酚先与硫酸于90～100℃进行磺化反应，再与硝酸于70℃进行硝化获得。



地乐酚为2-仲丁基-4,6-二硝基苯酚。可以苯酚为起始原料与丁烯反应得到邻仲丁基苯酚，再用硫酸-硝酸混酸进行硝化反应获得。



地乐酚为浅黄色固体，熔点38～42℃。工业品为橙棕色液体。由于苯酚分子上取代硝基的影响，分子酸性增强，其水溶液对软钢具有一定的腐蚀性。

10.2.3. “802”和爱多收

“802”为邻硝基苯酚、对硝基苯酚和2,4-二硝基苯酚等的钠盐按比例配制而成的混剂。

爱多收（Atonik）为日本旭化学工业株式会社的产品。它是邻硝基苯酚钠、对硝基苯酚钠和2-甲氧基-5-硝基苯酚钠三者复配而成的制剂。爱多收商品为1.8%水剂，含邻硝基苯酚钠0.6%、对硝基苯酚钠0.9%和2-甲氧基-5-硝基苯酚钠0.3%。按中国农药毒性分级标准，苯酚类植物生长调节剂都属于低毒农药。

10.3. 生理功能[115,116]

由邻硝基苯酚、对硝基苯酚、2,4-二硝基苯酚和2-甲氧基-5-硝基苯酚等的钠盐按一定比例配制成的各种制剂都具有促进发芽、生长、开花、结果和增加产量的生理功能。

2-甲基-4,6-二硝基苯酚是一类触杀型除草剂，在低浓度时可作为疏花剂。2-仲丁基-4,6-二硝基苯酚可用于促进玉米增产，它能刺激还原酶的活性，但不影响雄花穗和穗丝的形成。

爱多收可促进植物生长发育和提早开花，打破休眠，促进发芽，防止落花落果，改善植物产品质量。爱多收为单硝化愈创木酚钠盐植物细胞赋活剂，能迅速渗透至植物体内，促进细胞原生质的流动，加快植物发根速度，因此在植物发根、生长、生殖、结果等发育阶段均有程度不同的促进功能。适用于水稻、玉米、果树、蔬菜及棉花、大豆、甘蔗、茶叶、烟草等多种经济作物。

10.4. 分析方法

可采用测定苯酚化合物的一般化学方法，也可采取液相色谱法测定。

11. 甾醇内酯类植物生长调节剂

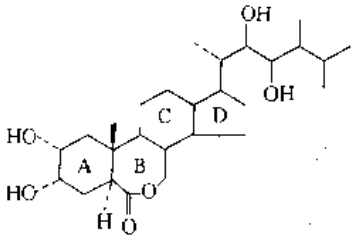
11.1. 发展与特点

甾醇内酯类植物生长调节剂是一类生物活性极强的新型植物生长调节物质。1970年美国马利兰州贝尔茨维尔（Beltsville，Maryland）美国农业部农业研究中心Mitchell领导的研究组从油菜花粉中提取到一类活性物质油菜素。1973年Mandava将油菜素提纯得到单一物质，并确定其为一种酯类化合物[117]。1979年Grove等将纯化的化合物经X射线衍射和超微量分析确定其分子结构为甾醇内酯化合物，并命名为油菜素内酯(brassinolide，简称BR)（或芸苔素内酯）[118]。

油菜素内酯在油菜花粉中含量极微，欲获得较大量

的活性物质必须采用较大规模的实验工厂。

经红外光谱、质谱及 X 射线衍射晶体分析，油菜素内酯的主体结构式为：



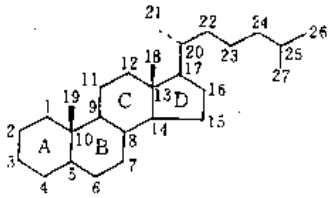
其化学名称为（22*R*，23*R*，24*R*）-2*α*，3*α*，22，23-四羟基-24-甲基-*β*-均相-7-氧杂-5*α*-麦角甾烷-6-酮。

油菜素内酯的一些结构特点与昆虫蜕皮激素很相似。蜕皮激素的 B 环具有 7-烯-6-酮结构，而油菜素内酯则为内酯结构；蜕皮激素的 2,3-顺二醇为 *β* 型，而油菜素内酯为 *α* 型。

油菜素内酯对于植物的生长发育具有广谱的生理活性[115]，极低的浓度（10^{-3}～10^{-6}mg/kg）便能明显地促进细胞伸长、细胞分裂以及促进植物各方面的生长发育，但又似乎区别于生长素、细胞分裂素和其他已知的植物激素而具有独特的生理效应。由此，油菜素内酯被誉为一种新型植物激素，或称之为植物五大类激素（生长素、赤霉素、细胞分裂素、脱落酸和乙烯）以外的“第六激素”。

继油菜素内酯分离后，人们相继从不同的植物源以及不同的植物部位（花粉、未成熟的种子等）检测到油菜素内酯类化合物。现在已经提取分离到的类似化合物至少有 20 余种，如高油菜素内酯（homobrassinolide）、去甲油菜素内酯（28-norbrassinolide）、24-表油菜素内酯（24-epimerbrassinolide）、扁豆甾内酯（dolicholide）、高扁豆甾内酯（homodolicholide）、扁豆甾酮（dolichosterone）、高扁豆甾酮（homolichosterone）、6-去氧高扁豆甾酮（6-deoxohomodolichosterone）、菜甾酮（castasterone）、6-去氧扁豆甾酮（6-deoxodolichosterone）等。

油菜素甾醇类化合物的结构都是 5*α*-胆甾烷的衍生物。它们的 C-22*R* 和 C-23*R* 都具有羟基。多数化合物在 A 环上具有 C-2*α* 和 C-3*α* 羟基，个别化合物只有 C-3*α* 或 C-3*β* 羟基。B 环多数是 7-氧内酯型，个别化合物是酮型的。



5*α*-胆甾烷

11.2.　合成方法及性质[120～124]

11.2.1.　油菜素内酯

最初油菜素内酯主要是通过溶剂提取的方法获得。近年来，许多科学家进行了各种类型的甾醇类化合物的化学合成研究。

（1）溶剂提取方法　将油菜花粉洗净，冷冻、干燥，用异丙醇回流萃取。蒸去溶剂，浓缩液用四氯化碳/甲醇-水溶液进行逆流分散萃取，上层甲醇-水溶液真空浓缩后通过硅胶柱层析，分别用苯-甲醇-乙酸（90∶16∶8）及甲醇-氯仿（20∶80）洗脱。经 400nm 紫外光追踪，收集活性洗脱液，浓缩后即可获得油菜素内酯粗提物。经高压液相制备色谱仪精制，再用甲醇重结晶，即可获得熔点为 274～275℃的油菜素内酯纯结晶。

（2）化学合成方法　油菜素内酯可经氧化、缩合、臭氧化、还原、环化等步骤反应获得。

11.2.2.　（22*S*，23*S*）-高油菜素内酯

（22*S*，23*S*）-高油菜素内酯以豆甾醇（stigmasterol）为起始原料，经多步反应合成。

11.3.　生理功能

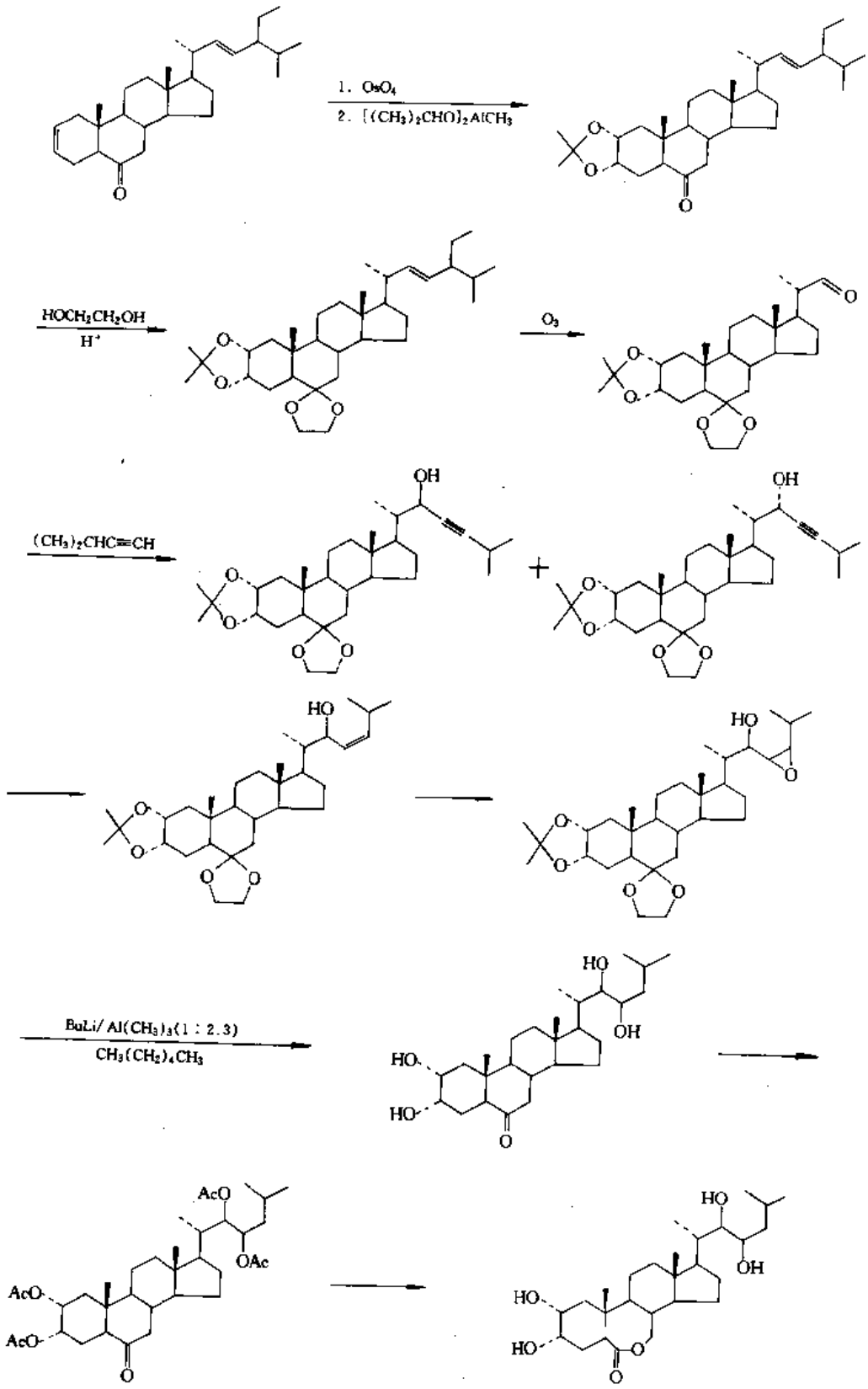
油菜素内酯类植物生长调节剂是一类新型高效的植物生长调节剂。它适用于小麦、水稻、玉米等粮食作物，也可用于水果、蔬菜等。日本化药株式会社已有产品（0.01%乳油）在中国小麦、玉米上进行药效试验。中国近几年来也开始有类似物生产。

用油菜素内酯 0.05～0.5mg/kg 对小麦浸种，对根系和株高都有明显的促进作用。分蘖期叶面喷施，能使分蘖增加，并能增产 7%～15%。用 0.01mg/kg 油菜素内酯喷施玉米全株，能明显减少穗顶端籽粒的败坏率，叶绿素含量增高，叶色加深，叶片增厚，并可增产 20%左右。油菜素内酯在西瓜、葡萄、黄瓜、甜椒以及其他蔬菜上也有良好的增产效果。

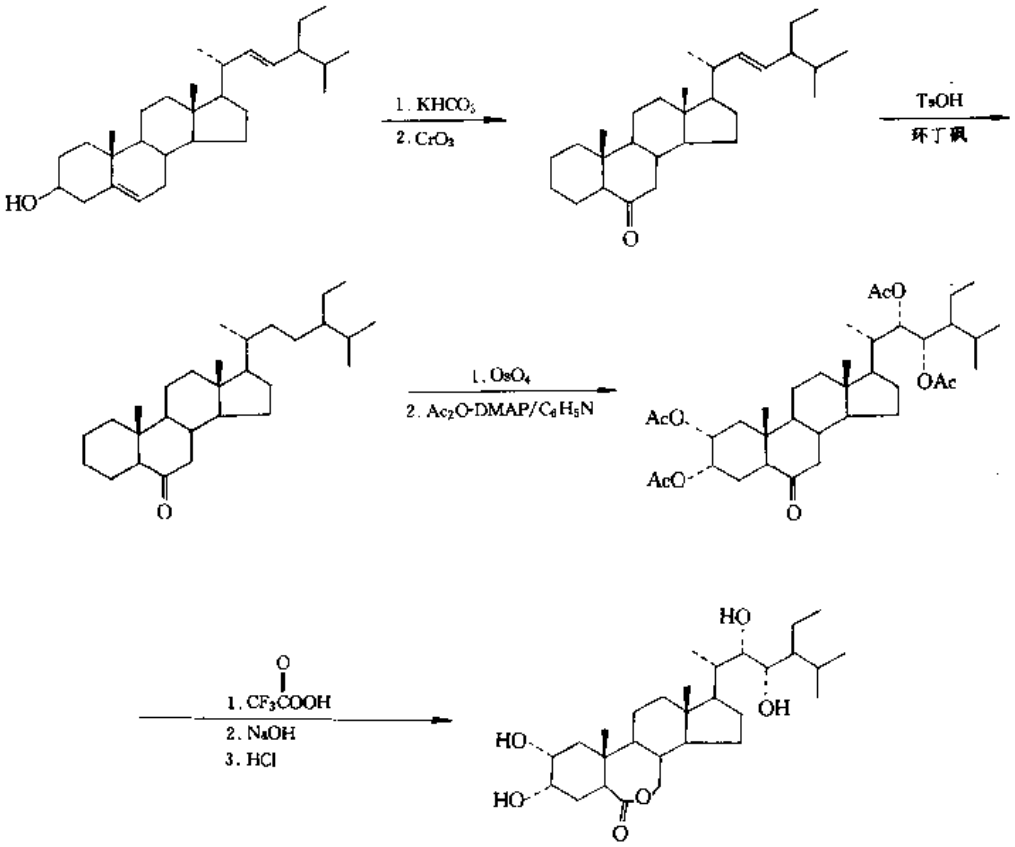
目前研究得较多的是甾醇内酯类化合物的生理效应。它们具有类似生长素和赤霉素促进生长的特点，但是它们往往既具有加和性（即能相互增强生理效应），又各自有其独立的性能。对于其生理作用还了解得很不够[11]。甾醇内酯类化合物作为植物生长调节剂在化学结构上有几个方面似乎是必须具备的[4]：①C-2 和 C-3 上的羟基是顺式 *α* 型；②C-22 和 C-23 上的羟基是顺式，*R*-型的活性高于 *S* 型；③C-24 上有一个甲基（或乙基），*S* 型活性高于 *R* 型；④A/B 环必须呈反式结合；⑤B 环含 7-氧内酯（或 6-酮系）。

11.4.　分析方法

可采用高压液相色谱法测定。


1. OsO4
2. [(CH3)2CHO]2AlCH3
HOCH2CH2OH
H+
O3
(CH3)2CHC≡CH
OH
HO
BuLi/Al(CH3)3(1∶2.3)
CH3(CH2)4CH3
AcO
OAc

油菜素内酯的合成步骤



(22S,23S)-高油菜素内酯的合成步骤

12. 酰胺类植物生长调节剂

12.1. 发展与特点

酰胺类植物生长调节剂的品种不多[125,126]，主要品种有 Nevirol（*N*-苯基邻苯二甲酰亚胺）和抗倒胺（inabenfide）。Nevirol 是 1982 年 Neviki Research Institute 研制的产品，主要用于促进坐果。抗倒胺是 1986 年日本中外制药株式会社开发的产品，主要用于水稻抗倒伏。

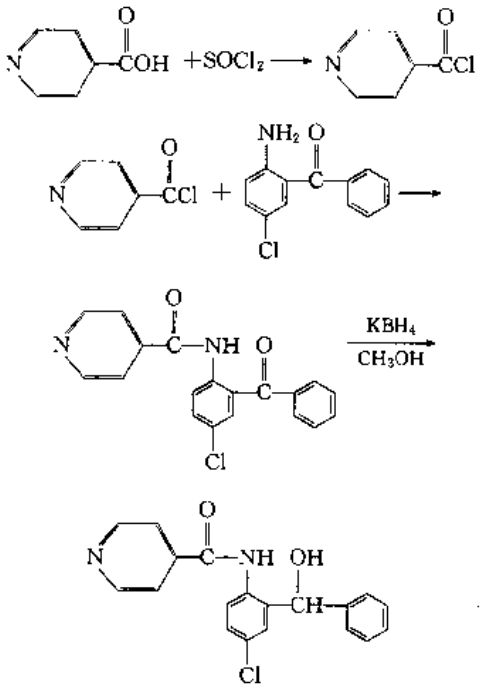
酰肼类植物生长调节剂品种也不多，但开发的时期比酰胺类植物生长调节剂早。例如，比久（B-9，alar，daminozide）是 1962 年 Uniroyal 公司开发的，主要用于观赏植物及果树的延缓生长；青鲜素（MH，抑芽丹）是 1948 年美国橡胶公司推出的产品，它能抑制细胞分裂，延缓植物生长。

12.2. 合成方法及性质

12.2.1. 抗倒胺

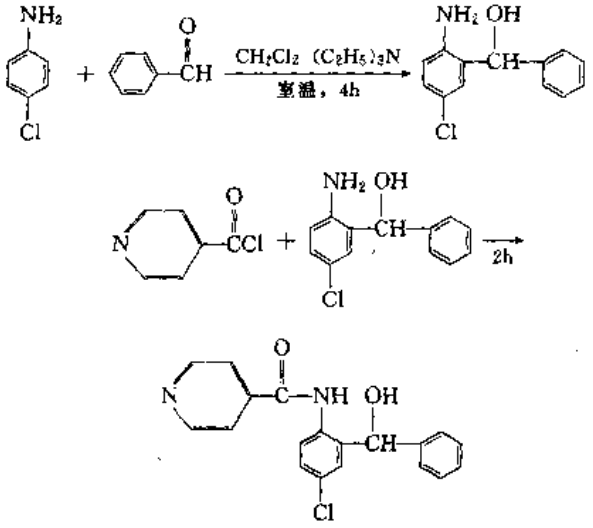
酰胺类植物生长调节剂中抗倒胺的合成方法有下列 3 种。

(1) 以异烟酸和 2-氨基-5-氯二苯甲酮为原料，经几步反应获得。收率为 95%。

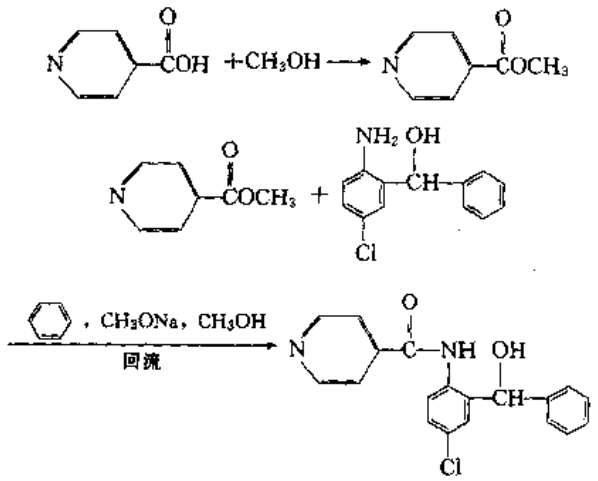


(2) 对氯苯胺与苯甲醛以二氯甲烷为溶剂在三乙胺存在下反应，再加入氢氧化钠水溶液反应后可获得 2-氨基-5-氯二苯甲醇，在冷却下与异烟酰氯搅拌反应即得产

物。收率为97%。



(3) 异烟酸先生成异烟酸甲酯，再与2-氨基-5-氯二苯甲醇进行胺解反应获得抗倒胺。收率大于96%。

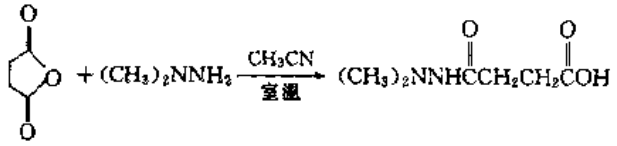


抗倒胺为无色结晶，熔点210~212℃。易溶于二甲基甲酰胺和四氢呋喃。大、小鼠（雄、雌）急性经口LD_{50}>15000mg/kg，毒性极低。

12.2.2. 比久和青鲜素

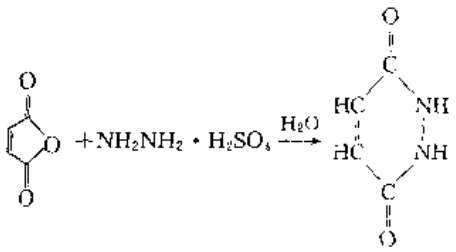
酰肼类植物生长调节剂的合成举例如下。

(1) 比久　比久可以琥珀酸酐与1,1-二甲基肼反应获得[127~129]。

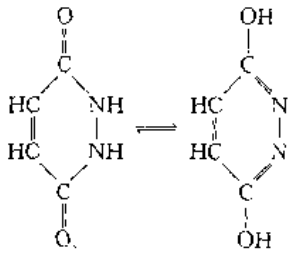


比久为白色结晶，熔点154~156℃。工业品为灰白色粉末。比久性质稳定，干燥粉末可封存1年以上。遇酸易分解，遇碱分解较缓慢。

(2) 青鲜素　青鲜素可以顺丁烯二酸酐与硫酸肼反应获得[130,131]。



青鲜素为白色结晶粉末，熔点292℃。它是一种二酰肼，其结构存在酰肼型和烯醇型互变异构，如下式所示：



烯醇型具有哒嗪环，性质比较稳定，不易发生水解，在酸、碱和中性水溶液中均稳定。哒嗪环上的羟基显酸性，与碱生成盐。其钾盐、钠盐和铵盐都易溶于水。

比久和青鲜素均属低毒植物生长调节剂。

12.3. 生理功能[133]

抗倒胺可以通过根部吸收，运转至植物其他部位。它是一种水稻抗倒伏剂，具有良好的选择性。它能很好地缩短节间、稻秆长度，提高抗倒伏能力，还能提高谷粒成熟率，增加穗数和千粒重。抗倒胺的生理作用主要是它能抑制水稻植株赤霉素的生物合成。

比久能被根、茎、叶吸收，进入植物体内后主要集中于顶端分生组织，影响细胞分裂素和生长素的活性，从而抑制细胞分裂和纵向生长，使植株矮壮，因此是一种很好的植物生长延缓剂。此外，比久对植物还有促进花芽形成，防止落花落果，促进果实着色，延长贮藏期以及抗寒、抗旱等作用。比久具有良好的抑制果实呼吸作用，使呼吸高峰期延缓出现，抑制乙烯释放，从而使水果硬度缓慢下降，延长贮藏期。比久适用于果树、葡萄、马铃薯、花生、花卉等。

青鲜素可从叶面吸收，在植物体内自由运转，集中到新生长部位和生长旺盛的分生组织。其作用与生长素正相反，是嘧啶代谢的拮抗物质，能抑制顶端分生组织的细胞分裂和破坏植物细胞的顶端优势，抑制芽的生长和茎的伸长。主要用于防止块茎和鳞茎在贮藏期间发芽，控制烟草侧芽生长，抑制草莓徒长等。青鲜素在植物体内比较稳定；在土壤中不持久，易流动并迅速分解。

12.4. 分析方法[132]

抗倒胺产品分析和残留测定均可用液相色谱法。比久和青鲜素产品可用容量法分析，残留量可用比色法测

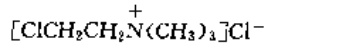
定，即用碱水解后蒸出偏二甲肼或肼，然后进行比色测定。

13. 季铵盐类植物生长调节剂

13.1. 发展与特点

很多季铵盐类化合物是植物生长延缓剂。植物生长延缓剂是指可减缓植物茎组织细胞分裂和伸长，但不完全阻止植物的生长，也不影响植株整体发育的化学物质。

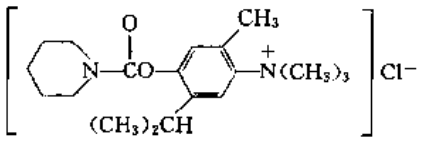
自从 1949 年 Wirwille、Mitchell 等发现二氯苯基氯化烟碱（2,4-DNC）之后，相继发现了一系列季铵盐化合物，包括脂肪族季铵盐化合物和含氮杂环的季铵盐化合物，它们都具有能延缓植物生长的作用[133,134]。最著名的品种有矮壮素（cycocel，简称 CCC），还有 2-氯烯丙基三甲基氯化铵（CAAC）、烯丙基三甲基氯化铵（AMAC）和 2-甲基-5-异丙基-4-（哌啶甲酰氧基）苯基三甲基氯化铵（AMO-1618）。此外，含氮杂环季铵盐型生长延缓剂中应用最广的是调节啶（Pix，缩节安、助壮素），还有 4,4-二甲基吗啉氯化物（DMC）和菊壮素（piproctanyl）等。矮壮素（CCC）是 1959 年美国氰胺公司、联邦德国 BASF 和 Osterreichischen Stickstoffwerken 公司开发的产品，调节啶是联邦德国 BASF 公司开发的产品，菊壮素是 1976 年美国 R. Maag 公司的产品。



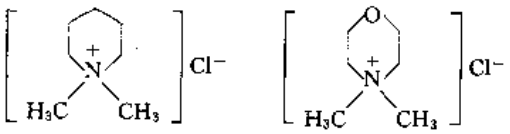
矮壮素



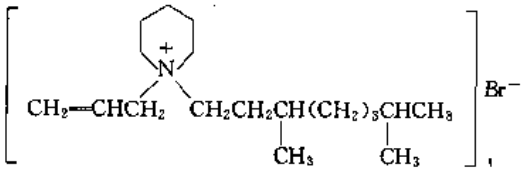
CAAC　　AMAC



AMO-1618



调节啶　　DMC



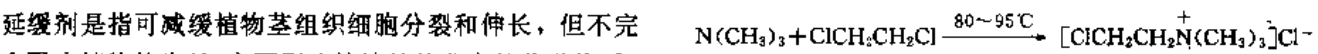
菊壮素

13.2. 合成方法及性质

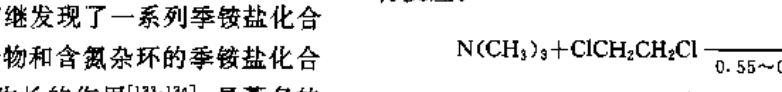
13.2.1. 矮壮素

矮壮素（CCC）的合成方法如下。

（1）可采用制备季铵盐的一般方法，即用叔胺与二卤代烷在 80～95℃下反应获得。



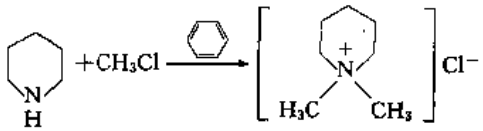
（2）工业方法是在连续反应器中在一定压力下进行反应。



矮壮素纯品为白色棱状结晶，熔点 240～242℃。易溶于水。晶体吸湿性很强。在中性或酸性介质中稳定，雄白鼠急性经口 LD_{50}为 1490mg/kg，毒性很低。

13.2.2. 调节啶

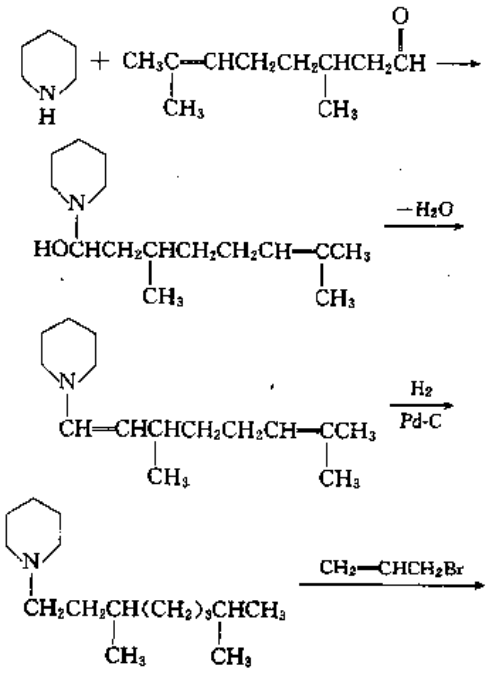
调节啶的合成，可以哌啶和氯甲烷为起始原料，一步法或两步法，加热、加压或加热常压下反应获得。

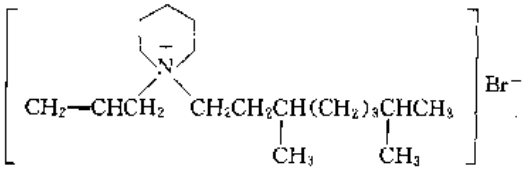


调节啶纯品为白色结晶，熔点 285℃（分解）。易溶于水。容易吸湿。大白鼠急性经口 LD_{50}为 1490mg/kg。

13.2.3. 菊壮素

菊壮素的合成，可以哌啶和香茅醛为起始原料，经 4 步反应获得。





菊壮素为淡黄色蜡质，熔点75℃。易溶于水和乙醇。对光不敏感。大白鼠急性经口 LD_{50} 为820～990mg/kg。

13.3. 生理功能[135~139]

季铵盐类植物生长调节剂为内吸性植物生长调节剂，主要通过植物叶片和根系吸收，传导到植物体其他器官。它能抑制植物细胞伸长，延缓营养体生长，使植株矮化，株形紧凑，叶片增厚，叶绿素含量增加，并能促进根系发育，分蘖和抽穗期提前，分蘖数增加，还能提高叶片同化能力，调节同化产物在植株器官内的分配，从而增加座果，减少落铃，增强抗倒伏、抗盐碱、抗旱、抗寒等能力。季铵盐类植物生长调节剂是生物合成赤霉素的抑制剂，与赤霉素有明显的拮抗关系，故也被称为抗赤霉素物质。矮壮素、AMO-1618 和调节啶等都能阻碍内源赤霉素的形成，但不拮抗外源赤霉素的作用。1961 年 Cathey 对季铵盐类植物生长调节剂的作用机理提出假说，认为它们是植物体内生长物质的代谢阻滞物，是通过抑制植物体内赤霉素的生物合成来改变代谢，从而改变扩散态的生长素水平，进而影响次生分生组织的细胞分裂。对于调节啶的生理功能的研究表明，它能增强植物的光合作用，促进根系活力和养分吸收，调节养分的分配，控制营养生长，从而达到增产的目的。调节啶对内源激素包括赤霉素、吲哚乙酸、脱落酸和玉米素均有抑制作用，对吲哚乙酸氧化酶有明显的促进作用，并能抑制核糖核酸酶的活性。

13.4. 分析方法

季铵盐的分析方法，一般是分别测定氯和总氯的含量。产品中有游离氯时，则从总氯中减去游离氯含量，然后根据当量关系计算样品的含量。一般是将样品在氢氧化钾-乙醇溶液中回流，冷却后用硝酸调至中性，用硝酸银滴定。也可将季铵盐转化为氢氧化物，以高氯酸收集，再以过量酸反滴定进行分析。此外，也可用气相色谱法进行分析。

14. 化学杀雄剂

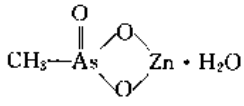
14.1. 发展与特点

在农业上，为了利用杂交优势培育大量杂交种子，必须采取去雄措施。除遗传育种中采取的雄性不育外，还可采用化学药剂诱导作物产生非遗传性的雄性不育，使自花授粉的作物实现异花授粉，从而达到获得杂交种子的目的，这类化学药剂称为化学杀雄剂 (chemical induction agent of male sterility)，也称为化学杂交剂 (chemical hybridizing agent) 或雄性不育剂 (male sterilant)。采用化学杀雄方法较人工去雄方法操作简便，省工省时，成本低廉，为现代农业利用杂交优势制种提供了先进的手段与方法[140]。

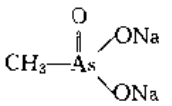
一个化合物是否能作为化学杀雄剂，决定于下列几点要求：①杀雄率高，要求100%杀死雄蕊而不伤害雌蕊；②对植物本身无药害，不影响杂交种子的发芽率；③无残毒。化学杀雄剂的效果往往与使用技术有密切关系，喷药时期、剂量、次数、浓度都与药效有着十分密切的关系。

化学杀雄的研究始于20世纪40年代，已有不少有关的报道。化学杀雄剂发展至今已有50多个品种，其中多数药剂是选自已有的植物生长调节剂和除草剂。但至今实际应用于杂交育种的还为数不多。常见的化学杀雄剂有甲基胂酸盐类、氨基磺酸类、苯氧羧酸类、卤代脂肪酸类、杂环类等。

甲基胂酸盐类杀雄剂包括甲基胂酸锌、甲基胂酸钙、甲基胂酸钠等药剂，它们是中国首先报道的水稻杀雄剂。例如，水稻杀雄剂1号是以甲基胂酸锌为主配制而成的，水稻杀雄剂2号是以甲基胂酸钠为主配制而成的。它们的特点是杀雄力强而彻底，药效稳定，价格低廉。缺点是具有砷的残留。



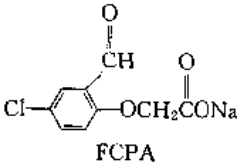
水稻杀雄剂1号



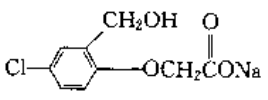
水稻杀雄剂2号

氨基磺酸类杀雄剂包括氨基磺酸及其钠盐、钾盐、钙盐等。一般施用0.05%～0.5%，对水稻的杀雄率可达95%～100%。但此类药剂效果不稳定，且药害严重。

苯氧羧酸类杀雄剂包括2,4-D及其丁酸钠盐（可分别用于西瓜、番茄等的诱导雄性不育）、2,4,5-三碘苯甲酸（可诱导葡萄花粉的雄性不育）以及FCPA和RP 7194等（可诱导柳杉的雄性不育）。

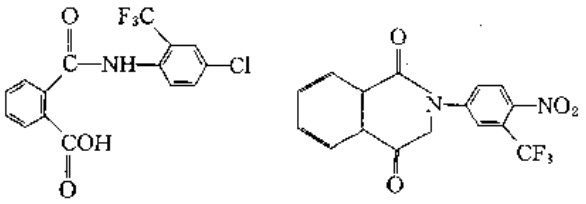


FCPA



RP 7194

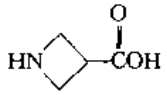
近年来又开发了一些含氟的芳酰胺类杀雄剂，可诱导玉米的雄性不育。



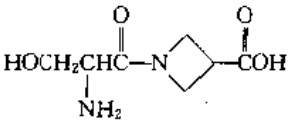
含氟芳酰胺类杀雄剂

卤代脂肪酸类杀雄剂种类较多[141]，如三氯乙酸、2,2-二氯丙酸（即茅草枯）、2,2,3-三氯丙酸、三氯丙烯酸、3-氰基-2,5-二氯丙烯酸甲酯、2-氯丁酸、2,3-二氯丁二酸、2,3-二氯异丁酸（其钠盐即 FW-450，商品名 Mendok、门多克）、3,3,3,3-四氯异丁酸等。它们的分子中多含 2～4 个碳原子以及 2 个以上的氯原子。可用于棉花、大豆、芝麻、甜菜等作物。一般可用羧酸或其铵盐等。这类药剂价格低廉，但选择性很差，往往同时将雌雄蕊杀死。因此，虽然研究得较早，但未能广泛推广使用。

杂环类杀雄剂多数是含氮杂环化合物，包括四元环、五元环和六元环，环中氮原子的数目各不相同。例如，美国 Shell 公司开发的 CHA-811 为 3-氮杂环丁烷羧酸，可用于冬小麦杀雄；*N*-(L-丝氨酰)-3-氮杂环丁烷羧酸，可诱导春小麦花粉选择性不育。

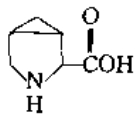


3-氮杂环丁烷羧酸

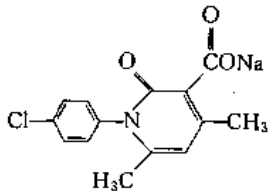


N-(L-丝氨酰)-3-氮杂环丁烷羧酸

含吡咯环的 methanoproline 为 3-氮杂二环[3.1.0]-2-羧酸，可作春小麦雄性不育剂；1-对氯苯基-1,2-二氢-4,6-二甲基-2-氧代-3-吡啶甲酸钠（RH 531），可诱导小麦完全雄性不育。

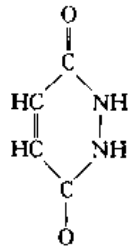


methanoproline

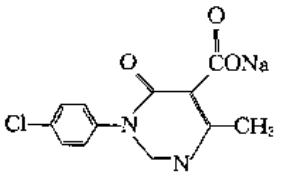


RH 531

哒嗪类植物生长调节剂 MH（马来酰肼）可用于西瓜、花生、葡萄、小麦、棉花等作物诱导雄性不育。近年来，美国开发的 1-对氯苯基-4-甲基-6-氧代-5-嘧啶甲酸钠也是小麦有效的杀雄剂，可达到 100%雄性不育[142]。

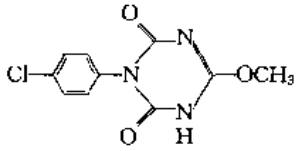


马来酰肼

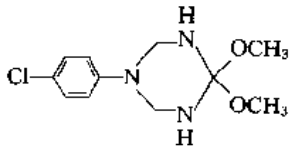


1-对氯苯基-4-甲基-6-氧代-5-嘧啶甲酸钠

此外，均三氮苯类杀雄剂 DPX-3778［3-对氯苯基-6-甲氧基均三嗪-2,4-（1*H*，3*H*）-二酮］及其类似物是用于大麦、小麦、甜菜、玉米的良好杀雄剂。常以三乙醇铵盐形式使用。



DPX 3778



DPX-3778 类似物

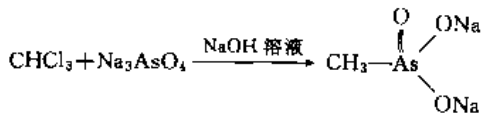
除上述各类杀雄剂外，赤霉素、乙烯利、抑芽丹、吲哚乙酸、整形素等植物生长调节剂也常在多种作物上作杀雄剂使用。

14.2.　合成方法及性质

化学杀雄剂种类较多，这里仅以几个代表品种介绍其合成方法和性质。

14.2.1.　甲基胂酸钠

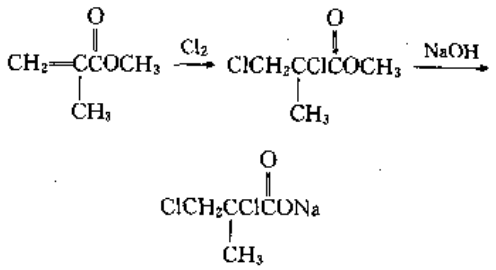
甲基胂酸钠可用砷酸钠与三氯甲烷在氢氧化钠溶液中进行反应获得。



甲基胂酸钠为白色结晶，熔点 132～139℃。溶于水和甲醇。在碱性溶液中稳定。能被强氧化剂或还原剂分解。

14.2.2.　FW-450

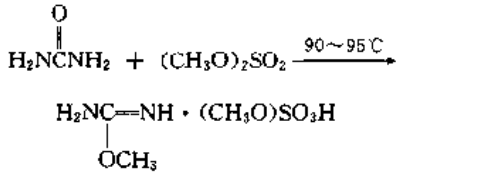
卤代脂肪酸类杀雄剂 FW-450(2,3-二氯异丁酸钠)，可以甲基丙烯酸甲酯为起始原料，保持温度 40～50℃，在二甲基甲酰胺存在下通入氯气生成 2,3-二氯异丁酸甲酯，水洗（用折光仪检测），再用 10%～15%氢氧化钠水溶液于 30～40℃保持 pH 值 8～9 进行水解，得到无色透明液体，减压蒸去溶剂和大部分水，至剩余物为半固体状时置于真空干燥箱中干燥，即得 2,3-二氯异丁酸钠。



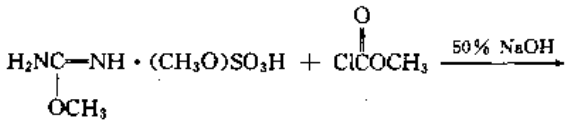
14.2.3.　DPX-3778

杂环类杀雄剂 DPX-3778［3-对氯苯基-6-甲氧基均

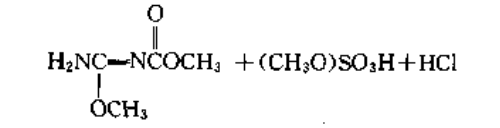
三嗪-2,4-(1*H*,3*H*)-二酮]可通过下列步骤进行合成：由尿素依次与硫酸二甲酯、异氰酸对氯苯酯反应，缩合、关环获得产物。

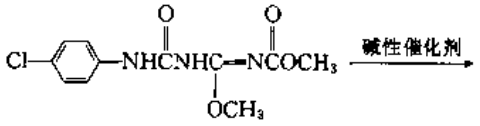


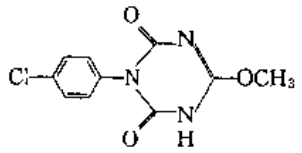
65%～71%



90%

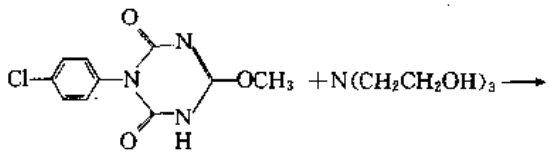


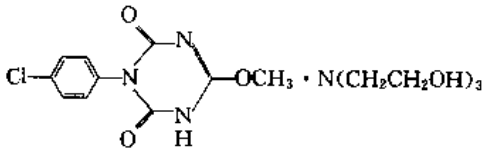




94%

并可进一步制成三乙醇铵盐。





100%

14.3. 生理功能

化学杀雄剂的生理功能主要是它们能选择性地杀死作物的雄蕊，不损伤雌蕊，育种者可借此实现异花授粉，生产杂交种子。因此，只要确定了优势组合，就可选用合适的化学杀雄药剂杀伤母本的雄蕊，直接用父本花粉授粉，生产第一代杂交种子。往往一种杀雄药剂只对一种或少数几种作物具有杀雄作用，对其他作物无杀雄作用，因此必须根据作物品种精心筛选药剂。

杀雄作用机理的研究至今还很少，目前新化学杀雄剂仍靠大量筛选试验获得。现已知甲基胂酸盐能使花药中巯基化合物活性显著减弱，琥珀酸脱氢酶、细胞色素氧化酶和ATP酶活性下降，雄蕊发育过程中正常呼吸代谢受到破坏，能量代谢受到阻碍，同时花药中的游离脯氨酸、色氨酸含量明显减少，使花粉丧失萌发力，从而导致非遗传性雄性不育。FW-450也有类似的作用，使花药中的天冬氨酸、谷氨酸、丝氨酸、苏氨酸等游离氨基酸含量增高，花粉中的淀粉含量减少，因而造成花粉空瘪。杂环类杀雄剂DPX-3778等主要是抑制花药中DNA的合成和代谢，降低花药的呼吸强度，阻止花药开裂，防止花粉脱落而达到杀雄的目的。

14.4. 分析方法

卤代脂肪酸类杀雄剂可通过测定其总氯和游离氯分析，也可先形成酯再用气相色谱法分析。

15. 其他植物生长调节剂

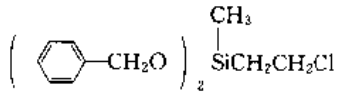
植物生长调节剂中有些品种不属于以上各类植物生长调节剂，在此予以介绍。

15.1. 有机硅类植物生长调节剂[1,2]

有机硅类植物生长调节剂的化学结构中含有硅原子，大多是分解后能释放乙烯或能刺激或抑制植物中内源乙烯的形成。例如Ciba-Geigy公司1974年推出的Alsol和1978年推出的Silad。

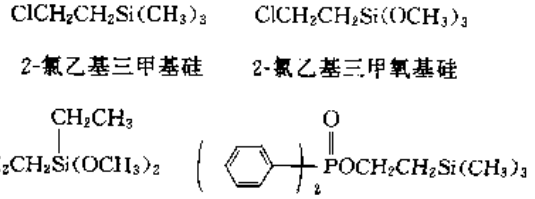
$(CH_3OCH_2CH_2O)_3SiCH_2CH_2Cl$

Alsol



Silad

此外，还有2-氯乙基三甲基硅、2-氯乙基三甲氧基硅、2-氯乙基二甲氧基乙基硅和2-三甲基硅乙基二苯磷酸酯等。



2-氯乙基三甲基硅　2-氯乙基三甲氧基硅

2-氯乙基二甲氧基乙基硅　2-三甲基硅乙基二苯磷酸酯

其中，Silad 是较为徐缓、有效的乙烯释放剂，但持续时间较短。通式如下：

$$ClCH_2CH_2Si(OR)_3 \xrightarrow[H_2O]{OH^-} CH_2{=}CH_2 + Si(OH)_4 + HCl - 3ROH$$

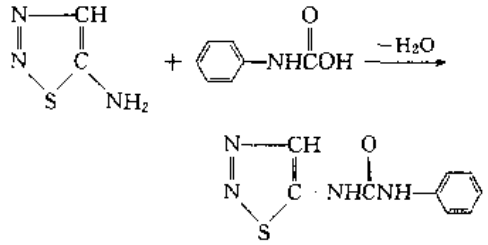
它能在较低温度条件下释放乙烯，因此在寒冷地区用于苹果、梨等特别有效。在植物体内除分解释放乙烯外，还生成天然代谢产物苄醇、苄基糖苷、苄基甲基糖苷等。由此，使用 Silad 不产生残留问题。

有机硅植物生长调节剂，例如 Alsol，大白鼠急性经口 LD_{50}为 2066mg/kg，属于低毒植物生长调节剂。

15.2.　脲类植物生长调节剂

一些脲类化合物，例如二苯脲类化合物，可用作植物生长调节剂。脱叶灵也是脲类化合物，其通用名称为 thidiazuron，商品名为 Dropp、Defolit。它是先灵公司 1976 年开发的产品，化学名称为 *N*-苯基-*N'*-(1,2,3-噻二唑-5-基)脲。

脱叶灵可以氨基噻二唑为原料合成：



脱叶灵纯品为无色结晶，熔点 213℃（分解）。水中溶解度（23℃）＜0.05g/L。大鼠急性经口 LD_{50}＞4000mg/kg，属低毒植物生长调节剂。

脱叶灵在低剂量下就有调节植物生长的作用。每公顷用 50～200g 脱叶灵，能使棉花脱叶，甚至在棉花叶绿情况下也可脱叶。

脱叶灵产品可以 1,3-二(间二甲苯基)脲为内标，采用高压液相色谱法分析。

15.3.　烯类植物生长调节剂

烯类植物生长调节剂以调环烯为例进行介绍。

调环烯通用名称为 telcyclacis，商品名为 Kenbyo，是 BASF 公司 20 世纪 80 年代开发的一类植物生长调节剂，代号为 BAS 106v，化学名称为 5-(4-氯苯基)-3,4,5,9,10-五氮杂四环 [5.4.1.$0^{2,6}$.$0^{8,11}$] 十二碳-3,9-二烯。纯品为无色结晶，熔点 190℃。水中溶解度为 3.7mg/kg。见光和在浓酸中分解。大鼠急性经口 LD_{50}为 261mg/kg。

调环烯的生理功能主要是抑制植物体内赤霉素的合成。在水稻抽穗前 10 天使用，效果良好。

调环烯可采用高压液相色谱法分析（紫外检测器）。亦可采用气相色谱法进行残留测定（电导检测器）。

参 考 文 献

[1] Fletcher, W. W., Kirkwood, R. C., "Herbicides and Plant Growth Regulators", Granada, London, 1982.

[2] Nickell, L. G., "Plant Growth Regulators · Agricultural Uses", Springer-Verlag, Berlin · Heildelberg · New York, 1982.

[3] Jung J., in Hedin, P. A. (ed.), "Bioregulators for Pest control", ACS Symposium Series 276, Amer. Chem. Soc., Washington, 1985.

[4] Mark, H. F., Kirk, R. E., "Encycopedia of Chemical Technology", Wiley, New York, 1984.

[5] Kögl, F., Haagen-Smit, A. J., Erxleben, H., *Z. Physiol. Chem.*, **228**, 90(1934).

[6] Pharis, R. P., Rood, S. B. (eds), "Plant Growth Substances", Springer, Berlin, 1990.

[7] 李曙轩，《植物生长调节剂与农业生产》，科学出版社，北京，1989 年。

[8] Nickell, L. G., "Plant Growth Regulating Chemicals", CRC Press, Inc., Florida, 1983.

[9] Audus, L. J., "Plant Growth Substances", Leonard Hill, Ltd., London, 1959.

[10] 山田登著，方爽、宋城译，《作物的化学控制》，湖南科学技术出版社，长沙，1984 年。

[11] Kato, Y., Akahira, R., *Japan*, **69**, 13, 980(1969).

[12] Stino, K. R., Hegazy, A. T., Gaafar, A. K., El-Gharbawy, A. A., "Arab. Sci. Congr. 5th Bagdad", pt. 1, pp. 81～101, 1966.

[13] Naletskaya, G. N., Dubrov, A. P., Kosheleva, G. N., *Metody Poluch. Khim. Reaktivov. Prep.*, **17**, 146～148 (1967).

[14] US 2978838.

[15] CA 726639.

[16] Spencer, E. Y., "Guide to the Chemicals Used in Crop Protection", 6th ed., p. 504, Agriculture Canada, London · Ontario, 1973.

[17] Kirkland, J. J. et al., *J. Agric. Food Chem.*, **12**, 468～472 (1964).

[18] ZA 6908389(1970).

[19] Marume, Abo, S. H., Hattori, H., *Agric. Biol. Chem.*, 32, 117(1968).

[20] Bently, J. A., *Nature*, **65**, 449(1950).

[21] Vendrig, J. C., *Annals New York Acad. Sci.*, **144**, 81 (1976).

[22] US 2222344(1940).

[23] US 3320281(1967).

[24] Johnson, H. E., Crosby, D. E., *J. Org. Chem.*, **28**, 1246 (1963).

[25] Fritz, H. E., *J. Org. Chem.*, **28**, 1384(1963).

[26] US 3051723(1963).
[27] GB 822199(1961).
[28] Freed, V. H., *Science*, **107**, 98(1948).
[29] Marquardt, R. P., Luce, E. N., *Anal. Chem.*, **23**, 1484(1981).
[30] Stroud, S. W., *Analyst*, **77**, 63(1952).
[31] *JOAC*, **61**, 1163(1978).
[32] *JOAC*, **62**, 334(1979).
[33] Gordow, N., *Anal. Chem.*, **24**, 1968(1952).
[34] *JOAC*, **54**, 706(1971).
[35] Schneider, G., *Ann. Rev. Plant Physiol.*, **21**, 499(1970).
[36] Schneider, G., in Kaldenway, H., Yarder, Y. (eds), "Hormonal Regulation in Plant Growth and Development", pp. 317～331, 1972.
[37] Yamane, H., Yamagushi, I., *Plant Plant Physiol.*, **78**(4), 899～903(1985).
[38] Yabuta, T. et al, "Nippon Nogeikagaku Kaishi", *J. Agric. Soc. Japan*, **14**, 1526(1938).
[39] 潘鑫复等,"赤霉素合成研究进展",有机化学,**2**,97～105(1990)。
[40] US 2842051(1959).
[41] US 2906670(1960).
[42] US 2906671(1961).
[43] Hanson, J. R., *Tetrahedron*, **22**, 701(1966).
[44] Cross, B. E. et al., *J. Chem. Soc.*, 295(1964).
[45] Mori, K. et al., *Tetrahedron Letters*, 2183(1968).
[46] Mori, K. et al., *Proc. Japan Acad.*, **44**, 717(1968).
[47] Mori, K. et al., *Tetrahedron*, **25**, 1293～1321(1969).
[48] Corey, E. J., Danheiser, R. L. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **100**(25), 8034～8036(1978).
[49] Robinson, R. W. et al., *Science*, **171**, 1251～1252(1971).
[50] Schneider, G. et al., *Nature*, **208**, 1013(1965).
[51] Jones, R. L., *Ann. Rev. Plant Physiol.*, **24**, 571～598(1973).
[52] El-Tahawi, B. S., Diab, M. A., *J. Agric. Res.*, **6**, 289～301(1983).
[53] Shindy, N. N., Smith, O. E., *Plant Physiol.*, **55**, 550～554(1975).
[54] Atzorn, R., *Planta*, **159**(1), 7～11(1983).
[55] Curry, E. A., Reed, A. N., *J. Plant Growth Regulators*, **8**, 167～174(1989).
[56] Leurssen, K., in Dieter, B. (ed.), "Sterol. Biosyn. Inhib.", pp. 305～320, 1988.
[57] Fletcher, R. A. et al., in Dieter, B. (ed.), "Sterol. Biosyn. Inhib.", pp. 321～333, 1988.
[58] DE 2739489(1978).
[59] DE 2734426(1978).
[60] 公開特許公報 昭 61—6824(1986).
[61] 公開特許公報 昭 61—46443(1986).
[62] GB 1595698(1981).
[63] Stagananam, B., *Pestic. Sci.*, **15**(3), 296～302(1984).
[64] GB 2080785(1982).
[65] Izumi, K., Yamagushi, I. et al., *Plant Cell Physiol.*, **25**, 611(1984).
[56] Bianco Colomas, J. et al., *Plant Growth Regulation*, **7**, 19～27(1988).
[67] 公開特許公報 昭 57－93966, 57－102872, 57－140773, 57－140774, 57－150676, 57－154172(1982).
[68] EP 54431(1982).
[69] 公開特許公報 昭 58－140081, 58－140082, 58－210070, 58－213763(1983); 61－143304, 61－148107(1986).
[70] DE 3509823, 3509824(1986).
[71] Kwon, Y. W. et al., *Plant Growth Regulators Agric.*, **34**, 128～137(1986).
[72] Curry, E. A., *Hortiscience*, **23**(3), (1988).
[73] Steffens, G. L., *J. Plant Growth Regulators*, **7**, 27～36(1988).
[74] Izumi, K. et al., *Plant Cell Physiol.*, **5**, 821(1985).
[75] Irving, D. E., Pallesen, J. C., *Plant Growth Regulation*, **8**, 199～204(1989).
[76] US 3077432(1962).
[77] US 3041340(1962).
[78] Shaw, G., Smallwood, B. M., Wilson, D. V., *J. Chem. Soc., C. Org.*, **10**, 921～924(1966).
[79] Letham, D. C. et al., *Aust. J. Chem.*, **22**(1), 205～219(1969).
[80] Cherevchenko, T. M., Karabonov, Y. V. et al., *Introd. Aklim. Rosl. Ukr.*, **4**, 200～208(1970).
[81] DE 2907592.
[82] EP－A 8759(1980).
[83] US 4002628(1977).
[84] US 3967949(1976).
[85] West, S. D., Rutherfors, B. S., *J. Asioc. Offic. Annal. Chem.*, **69**, 572(1986).
[86] DE－OS 2061610(1972).
[87] DE－OS 1815999(1967).
[88] DE－OS 2053967(1971).
[89] DE－OS 2050245(1971).
[90] DE－OS 2142306(1973).
[91] US 3661531.
[92] Kabachnik, M. I. et al., *Inst. Org. Khim., Sintezy Org. Soedinenii Sbornik*, **2**, 142～143(1952).
[93] Gefter, E. L., *Plasticheskie Massy*, **1**, 63～64(1961).
[94] Maynard, J. A. et al., *Aust. J. Chem.*, **16**(4), 596～608(1963).
[95] US 3288846.
[96] US 3268323.
[97] US 2703814.
[98] Iwahoris, S., *Plant Physiol.*, **46**(3), 412～415(1970).
[99] Dostal, H. C., Wilcox, G. E., *J. Am. Soc. Hort. Sci.*, **96**(5), 656～660(1971).

[100] Dickenson, P. B. , *Outlook on Agric.* , **9**(2), 88(1976).
[101] Luckwill, L. C. , Child, R. D. , *Exp. Hortic.* , **25**, 1 (1973).
[102] Thomas, T. H. , *Outlook on Agric.* , **9**(2), 62(1976).
[103] Nickell, L. G. , *Outlook on Agric.* , **9**(2), 57(1976).
[104] US 2943103.
[105] Ries, S. K. , Werr, V. F. , Sweeley, C. C. , Leavit, R. A. , *Science*, **195**, 1399(1977).
[106] Chibnall, A. C. , William, E. F. et al. , *J. Biochem.* , **27**, 1885(1933).
[107] Zakharkin, L. I. et al. , *Kjim. Prir. Sochim.* , **3**, 369 (1984).
[108] DE－OS 3237620(1984).
[109] Rama, R. A. V. , *Syn. Commun.* , **14**(8), 779(1984).
[110] Lesniak, A. P. , Ries, S. K. , "Proceeding of the Plant Growth Regulator Society of American 9th Annual Meeting", p. 79, 1982.
[111] Cathey, G. W. , *Ibid.* , 269(1984).
[112] Borwkamp, J. C. , *Hortscience*, **15**(1), 69(1980).
[113] US 2256195(1942).
[114] US 2048168(1936).
[115] Basabe, P. J. , Oplinger, E. S. , *Phytochem.* , **5**, 231～239 (1986).
[116] Bestide, J. et al. , *Weed Res.* , **27**(5), 361～365(1987).
[117] Mitchell, J. W. , *Nature*, **225**, 1065(1970).
[118] Grove, M. D. , Spencer, G. F. , Rohwedder, W. K. , Mandava, N. , *Nature*, **281**, 216～217(1979).
[119] Mandava, N. , *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Der.* , **12**, 138 (1973).
[120] Fung, S. , Siddall, J. H. , *J. Am. Chem. Soc.* , **102**, 6580～6581(1980).
[121] Takatsuto, S. , Ikekawa, N. , *J. Chem. Soc. Perkin I*, 2133(1983).
[122] Mori, K. , Sakakibara, M. , Okada, K. , *Tetrahedron*, **40**, 1767(1984).
[123] Anastasia, M. , Allevi, P. et al. , *J. Org. Chem.* , **49**, 4297 (1984).
[124] Kametami, T. , Katoh, T. et al. , *J. Am. Chem. Soc.* , **108**, 7055(1986).
[125] EP 48988(1982); US 4377407(1983).
[126] JP 60－112771(1985); 62－109769(1987); 63－41393, 63－10705, 63－63663, 63－225305(1988).
[127] Riddall, J. A. et al. , *Science*, **136**, 391(1962).
[128] Lynch, V. P. , *J. Sci. Food Agric.* , **20**, 13(1969).
[129] Spencer, E. Y. , "Guide to the Chemicals Used in Crop Protection", 6th ed. , p. 469, Agriculture Canada, London • Ontario, 1973.
[130] Curtius, T. , Foorstokling, H. J. , *Fr. Chemie*, **51**(2), 371 (1895).
[131] US 2575954, 2614916, 2806926.
[132] Wood, P. R. , *Anal. Chem.* , **25**, 1879(1953).
[133] Wirwille, J. W. , Mitchell, J. W. , *Botan. Gaz.* , **111**, 491～494(1950).
[134] Tolbert, N. E. , *J. Biol. Chem.* , **235**, 475～479(1960).
[135] Tolbert, N. E. , *Plant Physiol.* , **35**, 380～385(1960).
[136] Cathey, H. M. , *Am. Assoc. Advanced. Sci.* , **55**, 365～371(1959).
[137] Kettlewell, P. S. , *J. Agric. Sci. Camb.* , **100**, 735～738 (1983).
[138] Mugge, A. , *Arch Gartenbau*, **32**(3), 133～138(1984).
[139] Pain, S. K. , *Indian. Agric.* , **25**(1), 13～17(1981).
[140] Chauhan, S. V. S. , Toshiro, K. , *Seiken Zike*, **30**, 57～76 (1982).
[141] Eaton, F. K. , *Science*, **26**, 1174～1175(1957).
[142] Wang, R. C. , Steve, L. , *Crop Sci.* , **15**, 550～553 (1975).

zhituyao
止吐药　Antiemetics　见胃肠道药物。

zhixieyao
止泻药　Antidiarrheals　见胃肠道药物。

zhi
纸 Paper

彭毓秀 南京林业大学
余贻骥 原轻工总会科学研究院

1. **概述** …… 797
1.1. 发展简史 …… 797
1.2. 分类与用途 …… 798
1.3. 生产与消费概况 …… 798
2. **纤维原料** …… 798
3. **性质** …… 799
3.1. 物理性质 …… 799
3.2. 化学性质 …… 800
4. **制造工艺** …… 800
4.1. 打浆 …… 801
4.1.1. 打浆对纤维的作用及对纸张性质的影响 …… 801
4.1.2. 打浆工艺 …… 801
4.1.3. 打浆设备 …… 802
4.2. 配浆 …… 803
4.3. 调料 …… 803
4.3.1. 施胶 …… 803
4.3.2. 加填 …… 804
4.3.3. 染色 …… 804
4.3.4. 添加助剂 …… 805
4.4. 抄造 …… 805
4.4.1. 典型造纸机简介 …… 805
4.4.2. 纸页成形 …… 807
4.4.3. 压榨 …… 808
4.4.4. 干燥 …… 808
4.4.5. 压光与卷取 …… 809
4.4.6. 整饰完成 …… 809
4.5. 干法造纸简介 …… 809
5. **纸的加工** …… 809
5.1. 颜料涂布 …… 810
5.1.1. 涂料的组成与制备 …… 810
5.1.2. 涂布作业 …… 811
5.1.3. 干燥与压光 …… 811
5.2. 防护涂布 …… 811
5.3. 其他加工方法 …… 811
5.3.1. 复合加工 …… 811
5.3.2. 变性加工 …… 812
5.3.3. 浸渍加工 …… 812
5.3.4. 机械加工 …… 812
6. **造纸用水与白水循环、回收** …… 812
6.1. 造纸用水 …… 812
6.2. 白水循环与回收 …… 812
基本参考文献 …… 813

纸是纸张、纸板及加工纸的统称，是供书写、印刷、记录、绘画、包装及工农业生产与生活等多种用途的片状纤维制品。主要由悬浮于水中的纤维在细密的滤网上沉积成错综交织的纤维层，再经压榨、干燥后制成。

1. 概 述

1.1. 发展简史

造纸术是中国古代最伟大的发明之一，是人类文明史上的一项杰出成就。纸的发明及应用对社会历史的记载与保存及对文化思想的交流与传播发挥了重要作用。在纸还没有发明以前，古埃及人曾用纸莎草(papyrus)编织记事，这是英文“paper”一字的来源。中国春秋时曾用丝质缣帛作为记事材料，中文纸字从丝旁是与此有关的。但无论是编织的纸莎草或缣帛都未经过制浆、打浆及抄造这些基本造纸过程，因而也都不能称为真正的纸。根据中国南北朝范晔所著《后汉书·蔡伦传》记载：“自古书契多编以竹简，其用缣帛者谓之纸，缣贵而简重，并不

便于人，伦乃造意，用树肤、麻头及破布、鱼网以为纸。元兴元年（公元105年）奏上之，帝善其能，自是莫不从用焉。"这段记载说明中国在蔡伦发明造纸术以前就有了"纸"字，但那是指用于记事的缣帛而言。真正纸的出现是在蔡伦发明造纸术以后。蔡伦能将其发明制造的纸献给皇帝应用，说明其造纸技术以及纸的质量和数量已达到一定的实用水平。这也是将纸的发明年代定为公元105年的依据。

造纸生产中的施胶、加填、染色、涂布和压光工艺也起源于中国。中国古代，用淀粉调成糊状，加入纸浆内施胶，以防止纸张洇水；将淀粉与水共煮，再与矿物性的白色粉末混合，涂刷于纸面，制成表面平滑的粉笺；将纸面涂蜡，制成蜡笺；用石块将纸面研磨光滑（称为研光）。现代纸的制造至今仍沿用这些基本原理。

造纸术于公元610年左右传到日本，大约704年向西传播到阿拉伯，1150年传播到欧洲，手工造纸的历史延续了1500余年之久。

1690年荷兰人发明打浆机，造纸业开始使用机械。1798年法国人罗伯特(L. Robert)发明长网造纸机。1809年英国人迪肯森（J. Dikinson）发明圆网造纸机。造纸机的发明和制浆技术的进步，促进了造纸工业的迅速发展。20世纪的造纸工业已经成为重要的现代化大生产工业部门。

1.2. 分类与用途

纸最早而又广为人知的用途是作为书写和印刷材料，至今仍是其他材料难以取代的。纸在近代工农业生产、流通、科技和人们日常生活领域的用途十分广泛，在很多方面已取代了其他材料。例如，纸和纸板已成为最重要的包装材料；而各种具有特殊使用性能、以及价廉可供一次性消费的纸张新品种的开发，使人们在日常生活与生产中几乎经常离不开纸，纸的用途已渗入到文化、生活与国民经济的各个部门。

纸的分类有多种方法。例如，按所用纤维原料分为植物纤维纸、矿物纤维纸、合成纤维纸和金属纤维纸等，但主要是植物纤维纸。按制造方法分为手工纸和机制纸。中国的手工纸历史悠久、驰名中外，但由于劳动生产率低、成本高，仅具有特殊文化艺术价值的手工纸如宣纸等尚能维持小量生产。机制纸已占有绝对统治地位。按产品的单位面积质量（定量）或厚度可分为纸和纸板。通常把定量低于225g/m^{2}或厚度小于0.1mm的称为纸，而定量高于225g/m^{2}或厚度大于0.1mm的称为纸板，但是，这一界限并不严格。按产品的出厂规格又可分为平版纸和卷筒纸等。而比较普遍的是按用途分类，通常将纸分为文化用纸、技术用纸、包装用纸和生活用纸；纸板则分为包装纸板、技术纸板、建筑纸板以及印刷与装饰纸板。纸和纸板一般多以其用途和特定规格命名，如80g胶版印刷纸、书写纸、育苗纸、绝缘纸板、餐巾纸、热敏记录纸等。

1.3. 生产与消费概况

纸张的生产和消费是与社会经济的发展密切相关的。根据联合国粮农组织的调查，当前纸和纸板总的生产能力大于市场的需求量，而世界纸和纸板的生产量主要决定于市场的需求量。至于市场对纸和纸板的需求量则主要决定于总的经济发展形势，大体上这种需求的增长率与国民生产总值(GDP)的增长率相接近。这说明造纸工业是一个能与整体国民经济同步发展、稳定增长的主要传统产业。

1994年，世界纸和纸板的总产量达268.55Mt。其中，新闻纸占12.6%，印刷与书写纸占29.4%，包装纸与纸板约占40%。纸和纸板产量前十名国家的总产量占世界纸和纸板总产量的76.4%。美国是世界第一产纸大国，其余前十名国家依次为日本、中国、加拿大、德国、芬兰、瑞典、法国、意大利和韩国。1994年，中国纸和纸板的总产量达21.38Mt，比1993年增长14.3%，高于世界平均增长率。

1994年，世界纸和纸板的消费量为268.14Mt。美国、日本、中国是世界前三大纸和纸板消费国。但是，人均年耗纸量极不均衡，美国高达332kg，工业发达的国家和地区多在200kg以上，世界人均年耗纸量为47.7kg，发展中国家的消费水平较低。中国纸和纸板的总消费量虽居世界第三位，但由于人口多，人均年消费水平尚未达到世界人均消费水平的一半。

2. 纤维原料

用于生产纸和纸板的植物原料纸浆种类很多，按制浆原料，可分为针叶木浆、阔叶木浆、草浆、麻浆、棉浆和废纸浆等；按制浆方法，可分为化学浆(CP)、半化学浆(SCP)、化学机械浆(CMP)和机械浆(MP)。1980年世界造纸的原材料结构如表1所示，其中95%以上是纤维性的，并且90%以上是木浆。中国由于缺乏森林资源，非木材纤维占极大比例，中国1991年造纸的原材料结构如表2所示。

表1 世界造纸的原材料结构

原料名称	所占比例,%
机械木浆与半化学木浆	20.8
未漂硫酸盐木浆	18.5
白色化学木浆	26.6
废纸浆	25.3
非木材纸浆	4.2
填料	4.6

表 2　中国造纸的原材料结构

原料名称	所占比例，%
木浆(其中进口木浆)	24.31(7.27)
苇浆	9.07
蔗渣浆	3.04
竹浆	1.49
禾草浆	29.16
棉、麻浆	3.41
废纸浆	26.5
其他	3.02

纸浆的性质由原料和生产方法所决定，应该满足生产特定纸产品的质量要求，

机械浆的纤维是利用机械研磨方法从植物原料中离解出来的。其纸浆得率高（95%），化学成分类似于制浆原料，除纤维素以外，含有相当数量的木素和半纤维素。用回转的磨石碾磨原木制得的普通磨木浆（GP）含有较多的细小纤维与碎屑，适用于生产不透明度高、吸油墨性好的印刷纸，如新闻纸。由于磨木浆保留了大量木素，纸容易泛黄，耐久性和强度较差。磨木浆的白度不高，可用过氧化氢或连二亚硫酸钠等化学药品漂白。

热磨机械浆（TMP）是木片经汽蒸在压力盘磨机内解离制得的。其纤维受损伤少，因而纸浆强度比磨木浆高，但不透明度有所下降。一般用于生产新闻纸和低档印刷纸。

由于在热磨机械法制浆中增加了化学处理，化学热磨机械浆（CTMP）的纸浆强度可以提高 50%，但是得率和不透明度都有损失。经漂白后的 CTMP 浆（BCTMP）多用于取代部分化学浆。

半化学浆是将木片先经缓和的化学预处理，再用盘磨机磨解制得。得率一般为 70%～80%。纸浆强度介于磨木浆与化学浆之间，主要用于生产瓦楞芯纸及纸板的底层浆料。

化学浆是用化学药品蒸煮纤维原料，使木素和部分半纤维素溶解而制得。目前主要用硫酸盐法生产，得率为 46%～56%，纸浆强度高。得率较高的未漂硫酸盐浆，用于生产强度要求高的纸袋纸和纸板；得率较低的硫酸盐浆，经过漂白，白度可达 90%以上，用于生产白度和强度要求高的纸产品。不同的制浆与漂白工艺，所生产纸浆的得率、白度和强度不同，以满足生产不同纸张的需求。仍有少量化学浆用酸性亚硫酸盐法生产，它主要用于生产白度和纯度要求高的精制浆，以及对白度要求不太高的本色化学浆。

棉浆和麻浆的纤维优于大多数木浆，但原料价格高，一般用其废弃制品如破布、绳头等为原料，用于生产对强度和耐久性等有特殊要求的纸，如钞票纸、证券纸、滤纸、卷烟纸等。

草类原料制浆得率较低，生产的纸紧密、脆硬、撕裂度和不透明度较低。

废纸浆的性质主要决定于废纸原料。其强度和白度一般低于相应的原浆。各种加工程序用于分离和净化废纸纤维，重点是机械筛选和净化，有的尚需采用脱墨等处理。

此外，由于合成纤维的纤维较长，可以改善纸的强度、柔软性以及耐热耐化学腐蚀性，用于生产许多特种纸。但其成本太高，通常与木浆配用。矿物纤维（如石棉）和动物纤维（如羊毛）也用于个别特殊纸种的生产。

3. 性　质

3.1. 物理性质

纸的物理性质一般包括定量、厚度、紧度、各种物理强度、抗水性、透气度、尺寸稳定性等。此外，还包括光学性质、印刷性质和电气性质等。现分述如下：

（1）定量　它是单位面积纸的质量，以 g/m^2 表示。

（2）厚度　它是单张纸在两测量板间受一定压力直接测量的厚度，以 mm 表示。

（3）紧度　它是单位体积纸的质量，以 g/cm^3 表示。紧度衡量纸的结构松紧程度，影响纸的其他许多性能，如多孔性和透气度、吸收性、强度以及光学性能和印刷性能。

（4）物理强度　纸的物理强度是保证纸张使用的重要性能，主要有抗张强度、耐破度、撕裂度、耐折度、挺度等。

a. 抗张强度　指纸所能承受的最大张力。通常以绝对抗张力表示，即规定宽度试样的抗张力（N 或 kN）；或以裂断长表示，即为一定宽度的纸条本身重量将其断裂时所需的长度（km）；也可以单位横截面的抗张力（N/m^2）表示。抗张强度是纸最重要的强度性质。

b. 伸长率　指纸受张力至断裂时的伸长，以对原试样长度的百分率表示。

c. 耐破度　为纸在单位面积上所能承受的均匀增大的最大压力（kPa）。耐破度与抗张强度和伸长率有关。

d. 撕裂度　即撕裂预先切口的纸至一定长度所需的力（mN）。

e. 耐折度　即纸在一定张力下所能经受折叠一定角度至断裂时的次数。

f. 挺度　表示纸抗弯曲的能力。通常是测定弯曲试样至一定程度所需的力或弯矩。

g. 抗水性　指纸抗拒水渗透的性能。通常模拟使用条件测定，有几种不同的试验与表示方法。

h. 透气度　它是在单位时间和单位压差下，单位面

积的纸所通过的空气量，μm/(Pa·s)。

i. 尺寸稳定性　它是纸浸于水中或在不同湿度下增湿或减湿时尺寸变化的性质，通常以伸缩率，即尺寸的增减对试样原来尺寸的百分率表示。

(5) 光学性质　纸的光学性质包括白度、不透明度、透明度、光泽度和颜色等。

a. 白度　它是纸的表面对蓝光的反射率，以相对于蓝光照射氧化镁标准面的反射百分率表示。

b. 不透明度　它与纸页防止光线透过的性质有关。系指单张纸样衬以全吸收的黑色衬垫时对绿光的反射率与完全不透明的若干试样的相应反射率之比。印刷纸的不透明度低，会导致透影现象，影响印刷质量。

c. 透明度　它表示纸张透过光线的性质。指单层纸样反映被覆盖物影相的明显程度，以%表示。

d. 光泽度　它是纸的表面对光线的定向性选择反射能力。

(6) 印刷性质　其中最重要的是印刷适性。这是综合反映纸在印刷过程中行为的一项性质，关系到印刷质量与印刷产量。印刷适性取决于纸的吸油墨性、平滑度、可压缩性、尺寸稳定性、表面结合强度、抗水性和不透明度等诸多性质。

a. 吸油墨性　是印刷时纸与油墨膜接触的一瞬间吸收油墨的性能，由油墨对纸面的浸润程度和纸的多孔性等因素决定。

b. 平滑度　它表示纸张表面均匀、平整、光滑的程度。对于印刷纸，平滑度决定纸张和印版接触的紧密程度，直接影响印刷质量。测定平滑度有多种方法，用贝克(Bekk)平滑度仪测定时，它指在一定真空度下，一定容积的空气通过一定压力的试样表面与玻璃面之间的间隙所需的时间(s)。

c. 表面结合强度　通常以拉毛速度表示，即纸在一定压力下，以一定粘度的油墨在加速条件下印刷时，纸面出现起毛时的最大速度。表面结合强度反映纤维、填料、胶料之间的结合程度。纸的表面结合强度低，印刷时容易出现掉毛、掉粉以及糊版现象。

(7) 电性能　电性能对于电气用纸是很重要的，如电气绝缘纸的绝缘性能、介电性能和电击穿性能；导电纸的导电性能等。

纸是各向异性的。例如，长网造纸机上抄造的纸，其纵向(纸机运行方向)强度比横向(纸机宽度方向)强度大，两者的比值为1.5～2.5。而纸厚度方向的强度比其纵向或横向强度更小。

纸的纵横向性质差异，主要是由于纸页成形时纤维沿纵横向排列程度不同，以及干燥时纸的纵向受牵引力，而横向受抑制作用较小所致。

纸页成形时，由于纤维趋向于逐层沉积，纸的层状结构导致其厚度方向的性质与平面方向上有很大差别。此外，目前的抄纸过程多为单面脱水，造成纸的两面组成与性质的差异，称为两面差。在研究纸的物理性质时应注意这些差别。

3.2. 化学性质

纸的化学性质包括化学组成(纤维素、半纤维素、木质素、树脂等)、水分和灰分含量、各种非纤维性添加物(胶料、填料、染料及化学助剂等)的含量，以及铜价、粘度和pH值等。

纸的化学性质取决于所用纤维原料的品种、制浆方法与加工深度，以及各种添加物的种类与数量。纸的化学性质直接影响其颜色、不透明度、强度、耐久性、印刷性质和电气性质。例如，纸浆的化学成分影响纸中纤维之间的结合。如半纤维素有助于纤维结合，因而纸的强度得以提高，不透明度会降低；残留的木素抑制纤维结合，使纸的强度下降，而不透明度提高。

一些特殊用途的纸，化学性质是很重要的。例如，用于包装抛光金属器件的防锈纸，不应含有硫和硫化物；食品包装纸不准含有毒化学品。

纸的种类与用途不同，对各种性质的要求也不相同。各种纸的性质要求与质量标准，以及各种性质的测试方法，一般均有国家标准或部颁标准，中国有《造纸工业产品标准》与《造纸工业产品试验方法标准》。部分特殊新试制品也需制定经主管部门批准的企业标准。

4. 制造工艺

造纸生产可以分为打浆、配浆、调料、净化、筛选、抄造和完成整理等几个工序。其流程如图1所示。

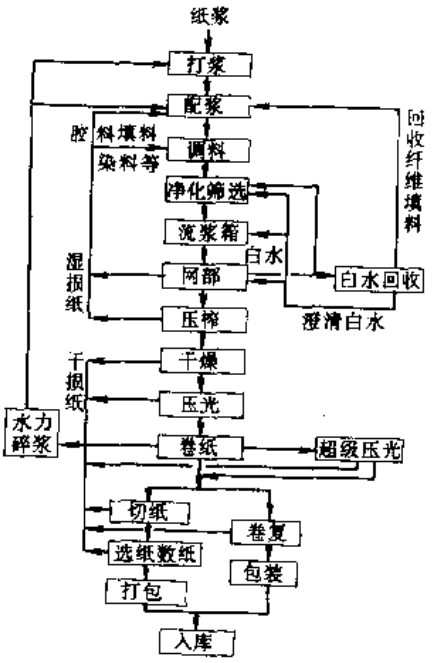


图1　造纸流程示意图

4.1. 打 浆

打浆是用机械方法处理水中的纤维，使之适合于纸机抄造，并使成纸强度与其他物理性质达到预期要求的工艺过程。

4.1.1. 打浆对纤维的作用及对纸张性质的影响

在打浆过程中，纸浆通过打浆设备刀辊与底刀的刀口或磨片间隙，在刀口与刀面处形成一薄层浆层，受到挤压、揉搓、剪切、扭曲、冲击等多种机械作用，使纤维发生细胞壁的位移和变形、初生壁与次生壁外层的破除、吸水润胀、细纤维化和横向切断等变化，而纤维的化学性质基本上不发生变化。细纤维化包括外部细纤维化和内部细纤维化。纤维纵向分裂、表面分丝帚化，分离出大量细纤维，增加了纤维的比表面积，称为外部细纤维化。纤维润胀以后，内聚力降低，次生壁的各层之间产生滑动，使纤维变得柔软可塑，称为内部细纤维化。打浆还会产生纤维碎片，并使纤维发生扭曲、卷曲、压缩等变化。

用未经打浆的纸浆所抄纸张疏松多孔、表面粗糙、强度很低；纸浆经打浆后抄成的纸组织紧密、表面平滑、强度提高。

纸张纤维之间的结合力是构成纸张强度的主要因素。影响纸张强度的其他因素还有纤维长度、纤维本身强度以及纤维的排列与分布情况。

通常认为，打浆的机械作用增大了纤维的比表面积，使纤维表面游离出大量羟基，促进了纤维表面的吸水性能。当水分蒸发时，由于水的表面张力使纤维靠紧，相邻纤维间的羟基形成许多氢键（图 2），将纤维结合在一起，这是纸张强度增加的主要原因。

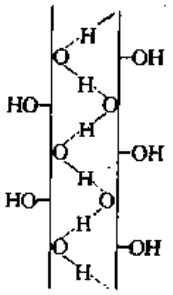


图 2　氢键结合

纤维结合力取决于纤维表面的化学与物理性质，以及用这些纤维造纸时所采用的方法。打浆是提高纤维结合力的重要手段，纸浆的纤维结合力随着打浆不断增加。不同种类的纸浆，纤维结合力差别很大。一般来说，化学木浆和化学草浆的纤维结合力大，棉浆次之，机械木浆较低。纸浆的半纤维素含量高，有利于提高纤维结合力；木素含量高，纤维结合力降低。在纸浆中加入亲水性物质，如淀粉、植物胶等，可增加纤维结合力；相反，加入松香胶、明矾、填料等物质，妨碍纤维间的接触，使纤维结合力下降。

打浆对纸张性质起着重要作用。图 3 表示精制木浆打浆与纸张物理性质的关系。由于打浆增加纤维结合力，降低纤维平均长度，因此它一方面能够提高纸的抗张强度、耐破强度、耐折度、平滑度、紧度、挺度和收缩性；另一方面则降低了纸的撕裂度、不透明度和透气度。

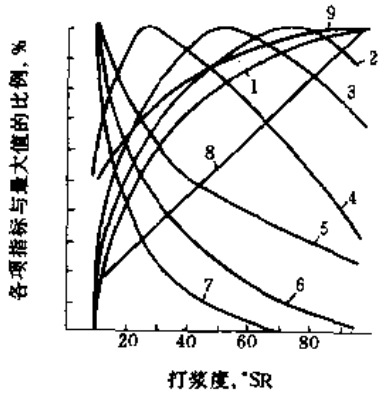


图 3　打浆与纸张物理性质的关系

1—纤维结合力；2—裂断长；3—耐折度；4—撕裂度；5—平均纤维长度；6—吸收性；7—透气度；8—收缩率；9—紧度

4.1.2. 打浆工艺

在打浆过程中，由于打浆条件和纤维受切断和分丝帚化等作用程度不同，可分为四种打浆方式：长纤维游离状打浆、短纤维游离状打浆、长纤维粘状打浆和短纤维粘状打浆。游离状打浆是以横向切断纤维为主，纸料在网上滤水速度快，抄成的纸疏松多孔；粘状打浆是以纤维润胀、分丝帚化为主，纸料滤水速度慢，成纸的紧度和强度大。长纤维打浆是指尽可能保留纤维的长度；短纤维打浆指较多地切断纤维。生产中应根据纸张品种与质量要求采用适宜的打浆方式。例如，生产吸收性强的滤纸、吸墨纸，应采用游离状打浆；生产强度大的高级薄页纸，则采用粘状打浆。

不同的打浆方式需要采取不同的打浆工艺条件。打浆工艺条件主要包括：比压与刀间距、浓度、时间（或纸浆通过量）、温度等。每一工艺条件的变化都会直接影响打浆质量与效率。

比压是单位打浆面积上浆料所受到的压力。它是决定打浆方式的首要因素。正确地决定打浆比压也是能否缩短打浆时间、提高纸料质量和节约电耗的关键。游离状打浆采用大的打浆比压、小的刀间距；粘状打浆采用较小的比压、较大的刀间距。

浓度是影响打浆质量的重要因素。一般将打浆浓度分为低浓（10%以下）、中浓（10%～20%）和高浓（20%以上）三种。中国造纸厂的打浆多为低浓打浆。浓度的高

低应根据打浆方式和设备的性能来确定。打游离状浆，浓度应低一些；打粘状浆，浓度应高一些。高浓与中浓打浆能保持纤维的长度，有利于提高纸的撕裂度、伸长率和耐破度，较适用于草类等短纤维与厚壁纤维的打浆。但是，动力消耗较大，设备比较复杂。

间歇式打浆设备，用打浆时间控制与调节打浆质量。对于连续式打浆设备，控制纸浆通过量可以在一定程度上控制打浆作用，通过量大，纤维在磨浆区停留时间短，打浆效果降低。

提高打浆温度会使纸张的物理强度降低。

此外，纸浆原料的种类或制浆方法不同，则纤维的形态结构与化学组成亦不相同，打浆性能也就差异很大。例如，草浆含杂细胞多和半纤维素多，容易吸水润胀，打浆度上升迅速，纤维也不易分丝帚化。用草浆生产一般文化用纸宜轻度打浆，使其润胀柔软。落叶松含晚材多，细胞壁厚，难以打浆；而红松含早材多，细胞壁薄，易于打浆。

打浆质量的检查项目主要有打浆度、纤维湿重和保水值等。打浆度表示纸浆在网上脱水的难易程度，它综合地反映了纤维受切断、润胀、分丝帚化等打浆作用的效果；纤维湿重是一个仅用于生产的间接反映纤维长度的指标；保水值表示纤维的吸水润胀程度。

4.1.3. 打浆设备

打浆设备种类很多，可分为间歇式与连续式两大类。间歇式设备主要是槽式打浆机。连续式设备主要有锥形精浆机、圆柱精浆机、圆盘磨浆机等。此外，还有浆料浓度控制、浆料脱水等打浆辅助设备。连续式设备打浆效率高、占地面积小、电耗低、操作方便。现代打浆技术正朝着大型、连续、高效、高浓与集中自动控制的方向发展。

最早的打浆机是荷兰式打浆机。经过不断改进，派生出多种打浆机。主要有两种类型，一种是用于切断纤维、处理半料的半浆机；另一种是处理成浆的打浆机，如伏特式打浆机（图4）。打浆机主要由浆槽、打浆刀辊、底刀和刀辊升降装置等组成。打浆机存在占地面积大、打浆效率低、电耗高等缺点，但其适应性较强，目前仍有少数工厂应用。

锥形精浆机是最早出现的连续式打浆设备，有低速精浆机、高速精浆机、水化精浆机和大锥度精浆机等多种类型。锥形精浆机主要由一圆锥形转辊与一圆锥形外壳组成。转辊的表面和外壳的内壁周围都有刀片，转辊在壳体内转动，产生打浆作用。调节进退刀装置，使转辊沿轴向移动，可以控制打浆压力。锥形精浆机由于磨损不均匀，打浆稳定性较差，目前使用较少。

圆柱精浆机的主体由一转动的圆柱形刀辊和分布于其四周的四组定刀所组成（图5）。借助空气压力或水压力使定刀起落，以控制打浆压力。圆柱精浆机自60年代以后，曾经在中国广泛使用。它具有适应性较强、打浆质量稳定等优点。但由于换刀维修工作量大、动力消耗较高等缺点，现在已逐渐被圆盘磨浆机取代。

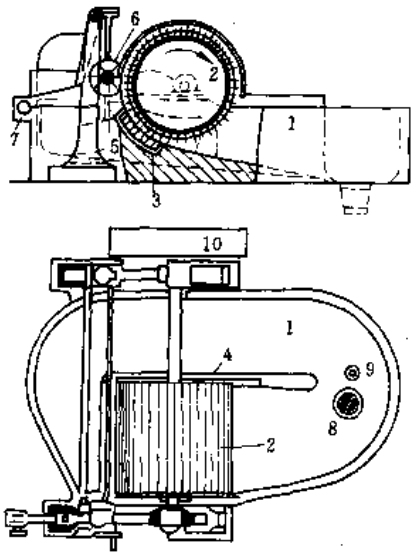


图4　伏特式打浆机

1—浆槽；2—刀辊；3—底刀；4—中墙；5—山形部；6—升降装置；7—调压机构；8—放浆口；9—污水口；10—传动皮带

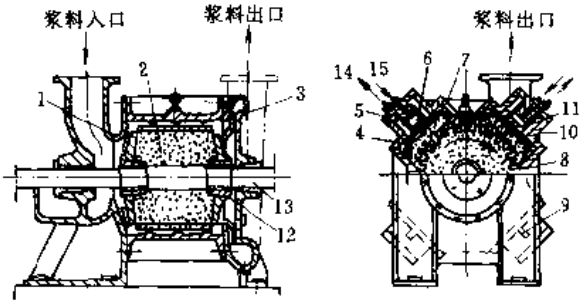


图5　圆柱精浆机

1—喂料叶轮；2—转子；3—喂料叶轮；4—定子；5—活塞筒；6—水压室；7—定子盒；8—外壳；9—标杆；10、11—密封圈；12—螺帽；13—主轴；14—减压水管；15—加压水管

圆盘磨浆机简称圆盘磨或盘磨机，是近年来发展最快的一种连续打浆设备，在造纸厂广泛使用。随着类型的变化和进料装置的改进，盘磨机还可以用来处理半化学浆、木片磨木浆和化学机械浆，成为具有制浆和打浆双重功能的设备。

盘磨机按结构分为单盘磨（有两个磨盘，一个固定，另一个转动）、双盘磨（有两个回转方向相反的磨盘）和三盘磨（俗称双盘磨）。三盘磨有三个磨盘，中间的磨盘转动，两侧的磨盘固定，形成两个磨区，见图6。

三盘磨具有对纤维切断少，打浆质量均一、稳定，生产能力大，单位电耗低，占地面积小，操作维修方便等优点，被广泛使用。

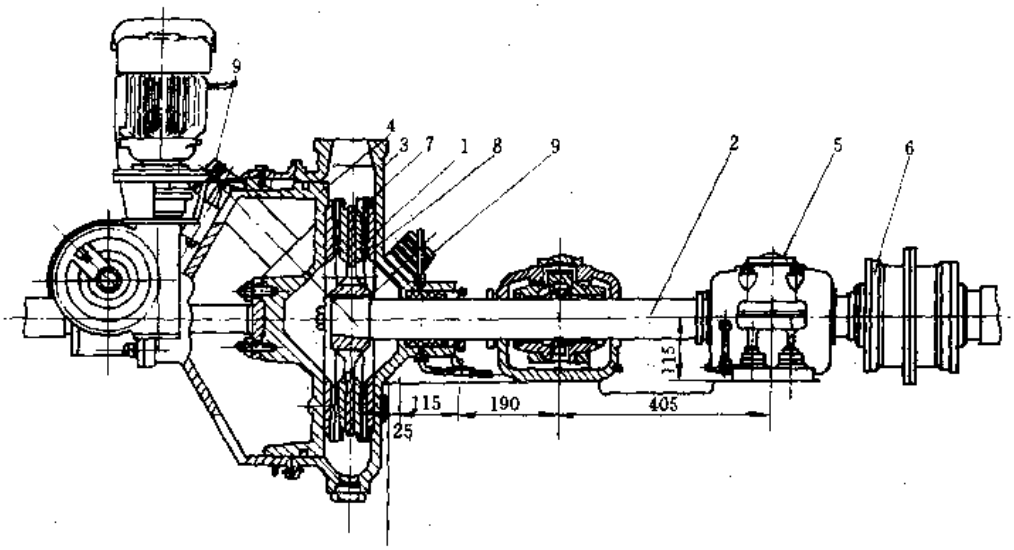


图 6　三盘磨结构示意图

1—转动盘；2—转轴；3—机壳；4—移动机座；5—滑动油冷轴承；
6—齿轮联轴器；7，8—固定盘；9—进浆管

除各种工艺控制因素外，影响盘磨打浆的因素主要是磨片的材料与齿型，磨片的加工与安装精度等。磨片齿型是决定其打浆性能的关键，主要包括齿纹的形状与几何尺寸、齿纹的倾斜角度与方向、啮合角大小以及挡浆环和破碎区的设置。应该根据浆料的种类、产品品种与质量要求、打浆方式等选择适宜的齿型。

打浆辅助设备主要是水力碎浆机、疏解机等。浆板和损纸在使用前必须先碎解，使纤维解离分散。通常用水力碎浆机来完成。水力碎浆机有立式和卧式两种。图 7 为一立式水力碎浆机。碎解后的浆料还需用高频疏解机等疏解设备使纤维束解离成单根纤维，然后打浆。

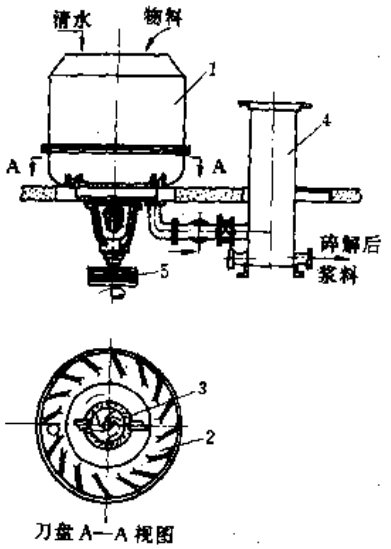


图 7　立式水力碎浆机

1—槽体；2—转盘；3—定盘；4—稳浆箱；5—传动皮带轮

4.2.　配　浆

为了改善纸张性质，或增加湿纸幅强度以适应纸机车速的要求，或节约长纤维原料和降低成本，往往采用两种或两种以上不同的纸浆配合抄纸。配浆方法有间歇式和连续式。间歇式是先计量各种纸浆的体积与浓度，按所要求配比分批送入浆池内混合配浆。连续式是先调节稳定各种纸浆浓度，再连续通过配浆箱等装置按比例配浆。前者适用于小型纸厂，后者多用于大中型纸厂。

4.3.　调　料

向纸浆中添加辅助材料，称为调料。它是包括施胶、加填、染色或调色、添加助剂等工艺过程的总称。其目的是从不同角度改进纸料和纸张的有关质量指标和使用性能。

4.3.1.　施　胶

用植物纤维生产的纸，由于纤维的亲水性和纸的多孔性结构，具有较强的吸水性能。为了使纸张具有一定的抗液特别是抗水性能，通常在纸浆中添加某种抗水性物质。所加入的抗水性物质称为胶料，施加胶料的工艺过程称为施胶。施胶方法分为纸内施胶与表面施胶。纸内施胶是将胶料加入纸浆中混合均匀后抄纸；表面施胶是在半干的纸页表面施涂一薄层胶料。

施胶后纸的抗水性大小用施胶度表示。施胶度的测试方法有墨水划线法、表面吸水重量法、药液渗透法、接触角测定法以及吸水高度法等，可以根据纸的使用性能选择。墨水划线法是用标准墨水在纸上划线时不扩散不

渗透的线条最大宽度（mm）来表示施胶度。线条宽度愈大，则施胶度愈高。大多数纸和纸板都需要进行施胶。根据施胶度的大小可以分为重施胶、中等施胶、轻施胶和不施胶。不施胶的纸主要有新闻纸、卷烟纸、滤纸、卫生纸等。根据施胶过程中浆料需控制的pH值，可分为酸性施胶与中性（或碱性）施胶。

胶料种类很多，用于纸内施胶的主要有松香胶、石蜡胶、硬脂酸、强化松香胶、合成施胶剂等。

松香胶是一种广泛应用的施胶剂。松香的主要成分是松脂酸，约占80%～90%，其分子式为$C_{19}H_{29}COOH$，松香胶是用松香加碱皂化（通常称为熬胶）制成，再经过乳化稀释成为浓度2%左右的松香胶乳液使用。改变熬胶用碱量，可以制得游离松香含量不同的松香胶。褐色胶不含游离松香，即松脂酸全部皂化；白色胶含20%～40%游离松香；高游离松香胶含70%～90%游离松香。造纸厂一般采用白色松香胶。根据对施胶度的不同要求，松香胶用量多为0.5%～2%。

为了取得预期的施胶效果，施胶时还必须加入硫酸铝（俗称矾土）作为沉淀剂。硫酸铝与松脂酸生产的沉淀物被纤维吸附，在纸页干燥时熔融，与纤维牢固地结合，从而提高纸的抗水性。硫酸铝用量通常为松香胶的3～5倍，随水质等因素而变化。除了硫酸铝以外，硫酸高铁、铝酸钠、三氯化铝也可以用作沉淀剂。

施胶的程序一般是先加入松香胶，搅拌均匀后再加入硫酸铝，最后加入填料。由施过胶的浆料抄成的纸张表面性质发生了变化，表现为纸面毛细孔半径缩小，液体在纸面的接触角增大，渗透和扩散速度降低，因而抗水性增加。

影响施胶的因素较多，有纸浆性质、水质情况、施胶pH值、施胶温度、松香胶粒度、施胶与加填程度以及抄纸条件等。其中最关键的是施胶pH值，通常控制上网纸料或网下白水的pH值为4.7～5.5，以获得最佳施胶效果。上述施胶工艺，由于浆料pH值要控制在7以下的酸性范围，故称为酸性施胶。

为了提高施胶效率、降低施胶成本，发展了石蜡松香胶、强化松香胶与分散松香胶。石蜡松香胶系在熬制松香胶时加入少量石蜡制得。强化松香胶是将松香改性后制得的高效能胶料。分散松香胶是游离松香含量接近或达到100%的新型胶料，施胶效率高，最近发展迅速。合成施胶剂的出现使得传统的酸性施胶转向中性施胶，即在浆料的pH值等于7施胶，这不但有利于提高施胶效果、改善纸张强度、还能延长纸张使用寿命，以及减轻设备腐蚀和白水污染。因而中性施胶技术近年已得到非常快速的发展。主要的合成施胶剂如烷基乙烯酮二聚物（AKD）、烯基琥珀酸酐（ASA）等都是为实现中性施胶而发展起来的新型施胶剂。

表面施胶是施胶技术的另一个发展趋向。纸张经过表面施胶，在其表面形成光滑的覆膜，可以增加憎液性、强度、挺度和耐摩擦性，改善印刷性能。质量要求较高或有特殊要求的纸一般都进行表面施胶。选用不同的表面施胶剂可以达到不同的目的。主要的表面施胶剂有动物胶、改性淀粉（氧化淀粉、阳离子淀粉等）、聚乙烯醇、羧甲基纤维素、蜡乳液、松香胶以及合成树脂等。表面施胶一般在造纸机上进行，有辊式表面施胶、烘缸表面施胶和压光机表面施胶等方式。高速纸机采用括刀表面施胶。槽式表面施胶可用于某些特殊要求的纸种。

4.3.2. 加 填

加填是在纸浆中加入基本上不溶于水的粉状矿物性物质（填料），以改善纸的光学性质和印刷性质，如提高白度、不透明度、平滑度；改善柔软性、吸油墨性；或者赋于纸张某些特定的性质。由于填料比重大、价廉，适当加填还可以减少纸浆消耗、降低成本。但是，加填也会降低纸张的物理强度和施胶度。是否需要加填及加填量多少，应该根据纸的质量要求和用途确定，同时应考虑生产成本与经济效益。对于印刷书写类纸，加填已成为一个必不可少的工艺过程，而要求高强度、或高透明度、或高绝缘性的纸，均不加填。

造纸生产所用填料种类很多，常用的填料有滑石粉、碳酸钙、高岭土、二氧化钛等。填料的白度、粒度大小和折射率是影响成纸光学性质的主要因素。滑石粉是中国造纸工业应用最广泛的填料。虽然二氧化钛对于提高纸的不透明度最理想，但因其价格昂贵，多限用于字典纸等高级薄纸；碳酸钙有很好的加填效果，但因易与硫酸铝作用产生泡沫，并且破坏施胶效果，酸性施胶时不宜使用。

填料用量随纸的品种和填料种类不同而变化。近年来，由于高效助留剂与干强剂的应用，解决了填料留着与加填纸强度降低的问题，趋向于提高印刷纸的加填量。

在抄纸过程中，纸浆中的部分填料会随白水流失，通常用填料留着率，即成纸中所含填料量与加入纸浆中填料量之百分比表示加填的效果。一般认为，填料是由于机械过滤和胶体吸附两种作用而留着。填料的粒度与形状、纸浆的种类与打浆程度、纸机车速、纸料的pH值、白水回用、以及助留剂的使用等因素均会影响填料留着率。

4.3.3. 染 色

生产有色纸需要染色。生产白纸也常常需要在纸浆中加入极少量染料，以消除杂色，使纸张显得更白，均称为调色。

纸张染色主要用水溶性的合成染料。合成染料分为碱性染料、酸性染料与直接染料。染色方法主要采用浆内染色，即染料用水溶解后加入纸浆中使用。也有采用将纸页浸渍染色、压光染色或涂布染色。除染料以外，分散而不溶于水的有色颜料也可用于生产色纸。抄纸时，有色颜

料留着于纸上，使之具有所需的颜色。

向纸浆中添加胶料、填料与染料的方法有间歇法和连续法。通常与配浆方法一起考虑确定。

4.3.4. 添加助剂

造纸助剂又称添加剂，是除胶料、填料和染料以外加入纸料的其他非纤维性化学药剂的总称。用于造纸的助剂种类繁多，如干强剂、湿强剂、助留剂、助滤剂、消泡剂、防腐剂、分散剂等。一种有效的造纸助剂可以消除造纸生产中的某些障碍，或弥补纤维原料本身的某些缺陷，或使产品具有某些特殊性质和功能，对于提高生产效率、改善产品质量、降低生产成本、减轻污染可以起一定作用。20世纪60年代以来，造纸助剂应用日趋广泛。

(1) 干强剂 干强剂也称内部胶粘剂，用于增加纤维之间的结合、提高纸的强度。用它还可起以下作用：a. 当以质次价廉的纸浆代用时，可以使成品纸的强度性能保持不变；b. 在保持相同强度时，降低纸浆的打浆程度，从而降低能耗、改善纸浆滤水性能、提高纸机车速；c. 在保持相同强度时增加填料用量、降低纸浆消耗等。

干强剂种类很多。早期使用淀粉和天然植物胶，常常加入打浆机内使用。以后发展为改性淀粉、淀粉衍生物与纤维素衍生物，如氧化淀粉、阳离子淀粉、羟烷基淀粉、阴离子淀粉和羧甲基纤维素等。对淀粉进行化学改性不仅改善淀粉的增强与使用性能，而且使其功能范围扩大到改善纸料滤水性能、提高填料留着、以及作为涂料胶粘剂等。50年代后期，聚丙烯酰胺(PAM)等高分子聚合物开始用于造纸生产。这类干强剂具有用量少、效果好的特点。

干强剂的使用方法有浆内添加、网部喷淋和表面施胶等多种形式。

(2) 湿强剂 有些纸张要求较高的湿强度。湿强度即纸完全浸湿时仍能保持的强度。使用湿强剂可以提高纸的湿强度。湿强剂有尿素-甲醛树脂(UF)、三聚氰胺甲醛树脂(MF)、聚酰胺环氧氯丙烷(PAE)等。

(3) 助留剂 助留剂用于提高纸料中细小纤维和填料的留着率。早期使用硫酸铝、铝酸钠等无机物，后来采用阳离子淀粉、羧甲基纤维素等改性天然产物，近年来使用聚丙烯酰胺、聚乙烯亚胺(PEI)和聚酰胺等高聚物。

助留剂通过絮凝作用，使细小纤维和填料附着于纤维而提高留着率。大多数助留剂同时也是助滤剂，往往同时改善纸料的滤水性能而起助滤作用，有利于提高纸机车速。

影响助留助滤的因素有：助剂的性能、用量与使用浓度；添加点的位置；系统的pH值与无机盐含量等。

造纸助剂种类繁多，另见制浆造纸助剂。

聚丙烯酰胺与改性淀粉和淀粉衍生物类似，也是一种多功能助剂。随其分子量、离子类型和电荷密度等性质变化，可以作为干强剂、助留、助滤剂、分散剂或絮凝剂。

4.4. 抄 造

纸的抄造方法分为湿法抄纸和干法抄纸，以湿法抄纸为主。

在湿法抄造中，经过打浆、施胶和加填等处理后的纸料，在送造纸机抄造前，还必需经过稀释、净化和筛选等处理，必要时还需除气。稀释是为了使纤维均匀分散减少絮聚，抄纸时能形成匀度良好的纸页。一般采用网部的白水稀释纸料，不仅节约用水，而且可以回收白水中的细小物料。纸料稀释的程度随纸的品种和纸机类型等因素而异。净化、筛选是为了降低浆中的轻、重粗大杂质，提高纸的质量。

造纸机是不同功能设备组成的联动机，分为湿部和干部。湿部包括流浆箱、网案部和压榨部；干部包括干燥部、压光机和卷纸机。造纸机的类型按网部形式可以分为长网造纸机、圆网造纸机和夹网造纸机；按烘缸数量又可分为单缸造纸机、双缸造纸机和多缸造纸机。

4.4.1. 典型造纸机简介

造纸机有长网造纸机、圆网造纸机、夹网造纸机。

(1) 长网造纸机 长网造纸机生产能力大，成纸质量好，是目前应用最广泛的一类造纸机，可以生产绝大多数品种的纸和纸板。纸机幅宽1～10m，产量日产几吨到数百吨，适用于各种规模的造纸厂。图8为ZW10型

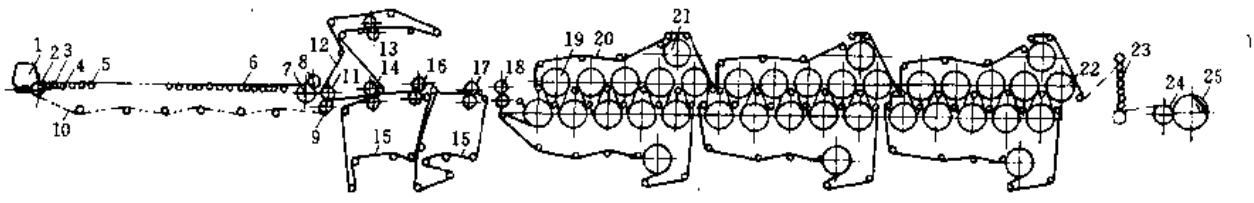


图8 ZW10型长网多缸文化纸纸机示意图

1—封闭气垫式流浆箱；2—胸辊；3—成形板；4—沟纹案辊；5—案辊；6—真空箱；7—真空伏辊；8—上伏辊；9—驱动辊；10—网；11—真空引纸辊；12—上毛毯；13—毛毯洗涤压榨；14—递纸压榨；15—毛毯；16—第一道压榨；17—第二道压榨；18—光泽压榨；19—干纸缸；20—干布；21—干布缸；22—冷缸；23—压光机；24—卷纸机；25—纸卷

长网多缸文化纸机，这种纸机供抄制新闻纸、印刷书写纸等用。它能说明长网造纸机的结构与特点。经净化、筛选后的纸料悬浮液通过进浆管道送到流浆箱，由流浆箱的堰板喷布到网案部胸辊中心线附近的网面上网。

流浆箱是造纸机的一个关键部分，其作用是：保证纸料沿造纸机全宽均匀分布；上网速度稳定、一致；纸料流中的纤维均匀分散，无絮聚现象。流浆箱的类型很多，一般都由布浆器、堰池和堰板三个主要部分组成。敞开式流浆箱结构简单，是利用堰池内的浆位控制纸料的上网速度。为了适应造纸机车速的提高、夹网成形器的出现以及产品质量进一步提高的要求，发展了封闭式、满流式和满流气垫结合式等流浆箱。

ZW10型长网多缸文化纸机采用封闭气垫式流浆箱(图9)。这种流浆箱采用多孔板布浆器、封闭式堰池和结合式堰板。多孔板布浆器使纸料沿造纸机全宽均匀分布；封闭式堰池通过纸料液面上的气垫压力调节上网浆速，堰池内设有匀浆辊等装置，以分散纤维絮聚、稳定纸料流速。

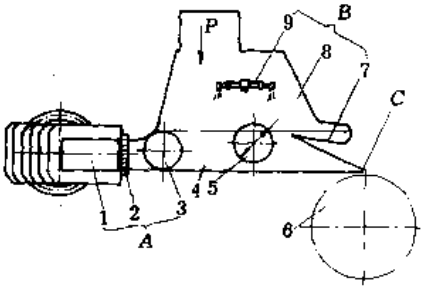


图9 封闭气垫式流浆箱

A—布浆器；*B*—堰池；*C*—堰板

1—方锥形总管；2—孔板（均布元件）；3—匀浆辊（布浆器的整流消能装置）；4—堰池；5—匀浆辊（整流元件）；6—胸辊；7—溢流槽；8—箱体；9—旋转喷水管

长网造纸机的网案部由一条包绕胸辊与伏辊的无端成形网构成。成形网在两辊之间由一系列案辊、脱水板和真空吸水箱等脱水元件支撑托平，并由伏辊和驱动辊带动运行，继而带动案辊转动。纸料上网后随着成形网移动，在案辊或脱水板上通过，逐步脱水形成湿纸幅，再由真空吸水箱、伏辊进一步脱水，然后送往压榨部与干燥部。

(2) 圆网造纸机 圆网造纸机结构简单，中国小型造纸厂广泛采用，多用于生产质量要求不高的纸和纸板。圆网造纸机与长网造纸机的主要区别在网部。圆网机的网部主要由圆网笼、网槽和伏辊等组成。根据纸页成形时纸料流动方向与网笼转动方向的关系，网槽可以分为顺流式、逆流式和侧流式。顺流式网槽多用于生产文化用纸，逆流式网槽多用于生产纸板。图10为一顺流式网槽示意图。进入网槽的纸料受圆网内外水位差的作用，在回转的网面上逐渐过滤沉积，形成湿纸幅，通过伏辊时被毛毯揭离网面，送往压榨部。

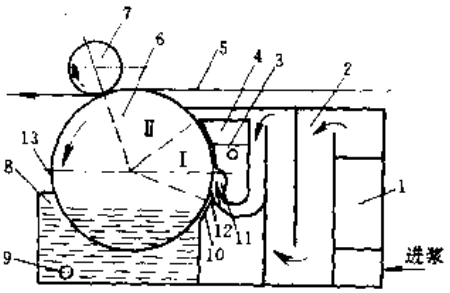


图10 顺流式圆网槽示意图

1—扩散器；2—流浆箱；3—活动弧形板；4—溢流槽；5—毛毯；6—网笼；7—伏辊；8—白水槽；9—白水排出口；10—定向弧形板；11—匀浆沟；12—唇板；13—喷水管

Ⅰ—上网区；Ⅱ—过滤区

圆网造纸机通常因网笼和烘缸数目不同分为单网单缸纸机、双网双缸纸机和多网多缸纸板机。单网单缸纸机主要用于抄造薄页纸和单面光纸；双网双缸纸机（图11)主要用于抄造文化用纸和包装纸；而多网多缸纸板机用于抄造各种纸板，各只网槽可以使用相同或不同的纸浆，形成的各层纸幅在进入压榨之前，连续地揭下并贴合在一起，纸页的定量和厚度可以达到很大的范围。

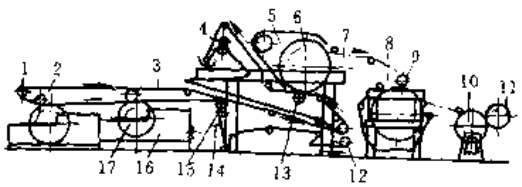


图11 双网双缸造纸机

1—回头辊；2—伏辊；3—下毛毯；4—上毛毯；5—通风罩；6—第一烘缸；7—纸幅；8—第二烘缸；9—光压辊；10—卷纸机；11—纸卷；12—压榨辊；13—托辊；14—打毯器；15—毛毯洗涤压榨辊；16—圆网槽；17—圆网笼

传统圆网造纸机由于圆网运转中离心力的影响等因素，存在车速低、生产能力小、产品质量差等缺点。近年来，发展了多种新型高效的圆网成形器，如：真空圆网、加压圆网和超成型圆网等。这些圆网成形器通过网内抽真空、网外用空气或包毛毯加压提高车速；或通过改革进浆系统、采用与长网纸机类似的流浆箱，以提高脱水能力、改善成纸的质量。图12为日本60年代发展的超成型圆网，用3~7台超成型圆网可以生产多层纸板。

(3) 夹网造纸机 夹网造纸机是为了克服长网成形的某些局限性特别是为克服普通长网造纸机单面脱水而

不可避免形成纸页两面差的缺点而发展起来的一类能使纸幅双向脱水的新型造纸机。自 50 年代末问世以来，发展很快，目前已占有重要地位。其成形部分——夹网成形器的结构型式很多，如：立式夹网成形器（verti forma）、贝尔帮Ⅰ型（Bel Baie Ⅰ）成形器、巴布列（Papri former）成形器、贝洛伊特（Beloit former）薄纸成形器等。

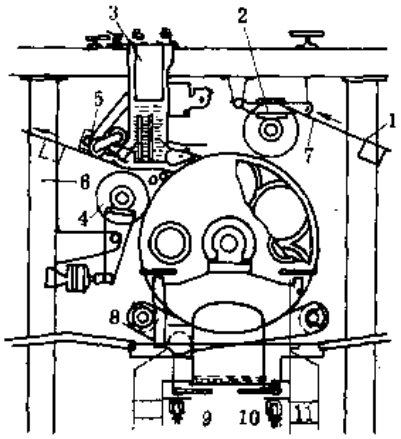


图 12　超成型圆网成形器

1—网笼；2—成形辊；3—流浆箱；4—伏辊；5—锥管布浆器；6—毛毯吸水箱；7—带纸毛毯；8—多孔压紧带；9—白水盘；10—移出网笼用的滚轮及轨道；11—活动垫块

图 13 为贝尔帮（Bel Baie）Ⅰ型夹网成形器，由两个回转网套组合而成。纸料由集流式流浆箱从底部喷到两网汇合处，被两网夹持进入成形区，借助于两网的挤压力、离心力，以及脱水板与真空作用从两面同时脱水，形成两面具有同样性质的纸幅。这种成形器广泛用于生产新闻纸、高级纸以及较低定量的挂面纸板，车速可达 1000m/min。

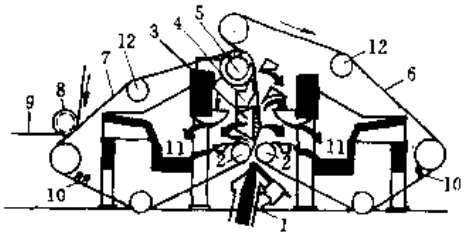


图 13　贝尔帮Ⅰ型夹网成形器示意图

1—集流式流浆箱；2—成形辊；3—弧形成形板；4—真空箱；5—真空伏辊；6—一号网；7—二号网；8—真空引纸辊；9—毛毯；10—喷水管；11—白水槽；12—校正辊

另一类夹网成形器，如戴纳夹网成形器（Dyna former）、贝尔帮成形器（Bel Bond former）（图 14）等，也称叠网成形器，是作为上网装置在普通长网纸机上，用以增加脱水能力和双向脱水、提高车速和改善纸的质量，适用于现有长网纸机的改造。若干个贝尔帮成形器与长网组合可以抄造多层纸板。

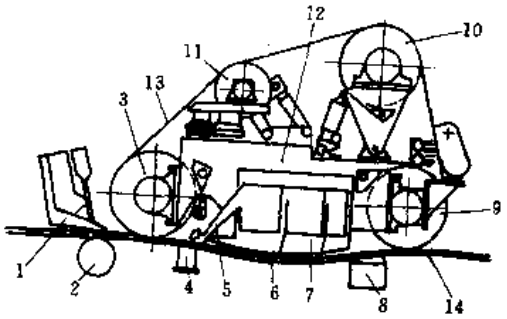


图 14　贝尔帮成形器

1—贝尔帮-敛流式流浆箱；2—托网辊；3—上网的前辊；4—曲面脱水板；5—自动刮刀；6—倒置吸水箱第一室；7—倒置吸水箱第二室；8—吸移箱；9—后辊；10—张紧辊；11—校正辊；12—悬臂机架；13—上网；14—下网与纸层

4.4.2.　纸页成形

在长网纸机上，浓度为 0.3%～1%的纸料悬浮液上网后，受到网下脱水元件（案辊、沟纹案辊、脱水板和真空吸水箱等）的抽吸力作用，逐步过滤脱水。纤维等固形物逐层沉积在网上，形成均匀的积层。至真空吸水箱处，湿纸页的结构已基本定型，可以观察到一条不太规则的“水线”。一般此处纸页干度为 5%～7%。经进一步脱水，离开伏辊时纸页干度可达 15%～22%。随着纸机车速提高，案辊的抽吸作用加剧，产生扰动，影响纸的成形；甚至使成形网挠曲，产生“跳浆”现象。若采用脱水板（图 15），可以产生可控的抽吸作用，使脱水均匀、缓和，有利于改善纸幅成形。改变脱水板的几何形状，可以产生最佳效果。有的长网纸机在“水线”以前的网上设置表面包覆铜网的饰面辊，以改善纸的匀度或在纸幅上产生所要求的水印。



图 15　脱水板

纸页成形时，由于纸料的上网速度与成形网的运行速度不一致，对纤维沉积产生定向作用，使纸页中的纤维沿纸机纵横向的排列程度有差异，因而纸的纵横向性质产生差别。通过调节浆网速差，某些低速纸机借助网案横向摇振，可以减轻纸的纵横向差别。又因网部脱水系单面脱水，造成纸页两面组成与性质的差异。圆网上的成形，

由于浆网速差大，以及存在选分与洗刷作用，纸的纵横向差别与两面差比长网机抄造的更大。

4.4.3. 压　榨

压榨是利用辊筒对湿纸幅进行挤压，以达到脱水和改善纸页性质的工艺过程。

压榨部通常由一道或一道以上压榨组成。图16为一低速长网多缸纸机的压榨部，由四道压榨组成，用于生产优质文化用纸。第一、二道压榨为正压榨（纸页进入压榨的方向与纸机运行方向相同），第三道为反压榨（纸页进入压榨的方向与纸机运行方向相反），最后一道压榨为光泽压榨。

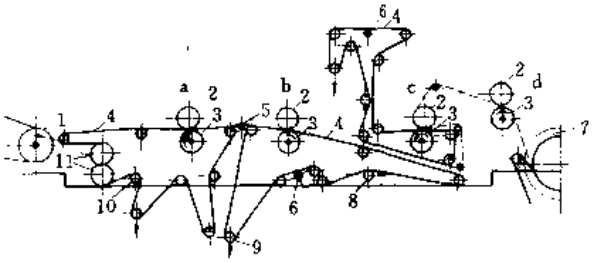


图16　低速长网多缸纸机压榨部

a、b—正压榨；c—反压榨；d—光泽压榨

1—伏辊；2—上压榨辊；3—下压榨辊；4—毛毯；5—引纸辊；6—毛毯吸水箱；7—烘缸；8—毛毯校正辊；9—毛毯张紧辊；10　毛毯导辊；11—毛毯挤水辊

每道压榨由一对压辊组成。下辊附有传动装置，为压榨主动辊，带动上辊与托附湿纸运行的毛毯。湿纸页自伏辊处剥离，在无承托的情况下送至第一压榨毛毯，这种传递纸页的方式称为开式引纸。毛毯托附湿纸通过压榨辊，同时作为压榨的弹性垫层和脱水媒介。前三道压榨上辊一般均为石辊，下辊为包胶辊。每道压榨都有一条无端毛毯包绕运行。为了清洗毛毯和使其正常运行，设有毛毯喷水管、挤水辊、吸水箱以及毛毯导辊等。反压榨可以改善纸的平滑度两面差。设置光泽压榨是为了提高纸的平滑度与紧度，它不起脱水作用，因而无毛毯包绕。

中高速纸机常常采用复合压榨。复合压榨是由两个以上辊子组成的多辊压榨，类型很多。图17为一种三辊双压区复合压榨（由辊3、4和5组成）。采用复合压榨有利于减小纸的两面差、提高压榨部脱水效率、减少纸幅断头、缩短压榨部的长度。

下压榨辊有表面平滑的实心辊；辊面开沟纹或钻孔的沟纹辊或盲孔辊；外壳钻孔辊内设有真空室的真空压榨辊。由它们分别组成普通压榨、沟纹压榨、盲孔压榨和真空压榨。也有在压榨辊面套一不易压缩的网套，或在毛毯与压榨辊之间衬一条无端的不易压缩的衬网，分别组成网套压榨和衬网压榨。与普通压榨相比，上述各类压榨都以不同方式在毛毯下面提供了不可压缩的空隙区，用以接纳和排走压出的水分，由于缩短了排水距离，因而具有较高的脱水效率。

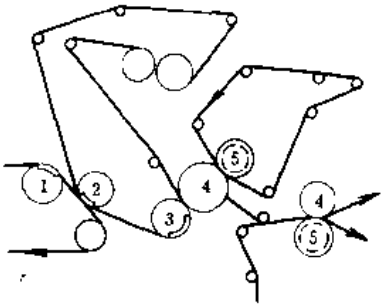


图17　真空引纸与三辊双压区复合压榨

1—真空伏辊；2—真空引纸辊；3—真空压榨辊；4—石辊；5—沟纹压辊

通常离开压榨部的纸幅干度可达35%～40%。近年来，由于应用了高强压榨和宽压区压榨等新技术，使离开压榨部的纸幅干度达到45%～50%，并且减少了压榨道数。

关于湿纸幅由网部传递到压榨部的方式，低速纸机通常采用开式引纸；中、高速纸机采用封闭的真空引纸。真空引纸是借助真空引纸辊的真空作用将湿纸幅从成形网吸移至引纸毛毯上。采用真空引纸可以减少纸幅断头、提高纸机工作效率、提高纸机车速。

影响压榨脱水的主要因素有压榨压力、压榨时间、压榨类型与毛毯特性、纸料性质、纸页温度与进压区水分、纸的回湿等。

4.4.4. 干　燥

湿纸幅经过压榨以后，还残留相当数量水分。这些水分很难再用机械方法除去，必须采用加热蒸发，使成纸干度达到92%～95%。

纸幅干燥的主要方式是烘缸干燥。造纸机的干燥部由一个至若干个烘缸组成，烘缸数目因纸的品种、造纸机类型和车速而异。干燥部是造纸机最长的一个部分，占纸机总重量的60%～70%，设备费用和动力消耗均占整台纸机的一半以上。干燥部脱除单位重量水分所需费用为压榨部的7～10倍。

纸幅干燥时，烘缸内通蒸汽加热。纸幅两面交替地与烘缸表面接触，热量从烘缸传递到湿纸幅，纸的温度升高，水分蒸发。产生的蒸汽进入周围空气，通过通风系统排走。通常干燥部装有汽罩，用以收集处理湿空气或进行热量回收。烘缸内的加热蒸汽冷凝形成冷凝水，由排水装置排出回收。

为了使纸幅紧贴烘缸表面，除纸板机以外，烘缸都有干毯包绕。干毯要有足够的强度和良好的透气性。

生产单面光纸的纸机，干燥部多由一个大直径烘缸组成。在干燥过程中，纸的一面始终与光滑的烘缸表面贴紧，因而产生较高的平滑度。

纸幅干燥时，随着水分蒸发，由于表面张力的作用，纤维逐渐靠拢并由氢键结合，纸的强度大大提高。干燥也能提高纸的平滑度和施胶度。纸幅在干燥时产生一定的收缩。为了适应纸的收缩，多烘缸系统采用分组传动，各组烘缸之间可根据收缩情况调整速度差，以防纸幅被拉断。

正确确定干燥过程中各烘缸的表面温度，对于提高纸的质量和干燥速率有着重要的作用。沿着纸页进程将各烘缸表面温度连接起来的曲线，称为烘缸温度曲线或干燥温度曲线。烘缸温度曲线与纸的品种有关，一般规律是开始逐渐升高，然后基本持平，最后稍有下降。

纸的干燥是一个传热和传质过程。强化传热和传质可以提高干燥速率。主要措施有：及时排除烘缸内的冷凝水和不凝气体；保持烘缸内外壁清洁；增大干毯的张紧力以及加强通风、排除湿空气等。高速热风罩、空气穿透干燥与塑料干网的应用等都是为强化传热和传质而发展的新技术。

除了烘缸干燥以外，也可采用红外线干燥与微波干燥等方式，主要用于纸幅不适于直接与烘缸接触的场合，或局部弥补原有干燥设备能力的不足。

4.4.5. 压光与卷取

通常长网纸机在干燥部之后装有一台压光机和一台卷纸机。压光机用以提高纸的平滑度、光泽度和厚度的均一性。而生产薄纸、吸收性纸和单面光纸，则无需压光。

压光机有3～10个压光辊，垂直重叠安装于机架上，最下面一个为主动辊，其余各辊因摩擦带动。从干燥部来的纸绕过最上面的辊子，再依次通过下面各辊之间压光。压光后的纸，紧度提高，吸油墨性下降。为了克服此缺点，现代纸机压光趋向于采用软辊压光。这种压光机有两个压光辊，一个为塑料覆面辊，另一个为可控中高辊。

纸经压光后，多用辊式卷纸机卷成纸卷。

4.4.6. 整饰完成

纸的整饰完成包括超级压光、复卷、切纸、选纸、数纸和打包等工序。随纸的种类和要求不同而异。平滑度、光泽度和紧度要求高的纸，需要先经超级压光机压光；生产卷筒纸则经复卷机复卷，再包装和封头；生产平版纸则经过切纸、选纸、数纸和打包工序。

(1) 超级压光　超级压光是在普通压光的基础上，进一步提高纸的平滑度和光泽度，同时增加紧度和改进厚度的均一性。超级压光机的主要构造与普通压光机类似，主要区别是前者除有铸铁辊外，还有纸粕辊，而且辊数较多、辊间压力较大。

(2) 复卷与包装　经卷纸机卷成的纸卷两侧边缘不齐或纸卷过宽，为了适应轮转印刷或进一步加工的需要，必须纵切复卷成卷筒纸。复卷机分为上引纸式和下引纸式两种类型。复卷应保证纸卷紧实均匀、切边整齐。卷筒纸的包装可用机械包装或人工包装。

(3) 切纸、选纸、数纸与包装　书写纸、印刷纸和纸板等，有时要求切成一定规格的平板纸。通常用轮转式切纸机切成一定规格，经人工或机械选纸、数纸，剔除有纸病和不合规格的纸，再分等、包装打件。

4.5. 干法造纸简介

干法造纸是利用空气而不用水作为纤维悬浮介质的造纸方法，它可用于生产许多特种纸，特别适用于各种长纤维造纸。它具有设备简单，水电汽消耗低，以及无废水污染等优点。但必须使用干燥、分散良好的纤维原料和适当的粘合剂。

干法造纸通常包括成形、施胶、压榨、干燥、压光与卷取等过程。干法造纸机是一种综合了纺织与造纸技术的设备。根据成形部分的原理或结构不同，干法造纸机有多种型式。

梳散式干法造纸机的成形部分由梳棉机和传送带组成，梳棉机把梳散的纤维铺在传送带上，成为连续的纸层。纸的定量较大时，则以多台梳棉机与传送带逐层地叠铺。纸层被引到通过胶槽的无端网上，夹于上毛毯与网之间，经浸胶和压榨，然后经烘缸干燥、压光机压光，最后卷成纸卷。

气流式干法造纸机如图18所示。它是以空气作为分散介质将纤维分散，再借助于网下的真空抽吸作用，使纤维沉降到网上，形成纸层，以后同样经过施胶、压榨、干燥等过程。

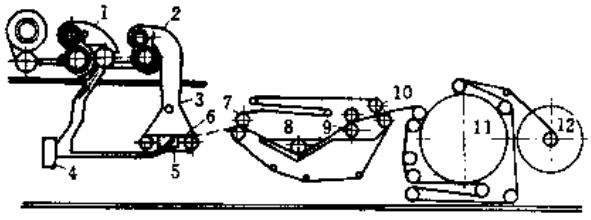


图18　气流式干法造纸机

1，2—梳解装置；3—漏斗状沉降室；4—抽风机；5—抽吸箱；6—无端形成网；7—预压榨；8—施胶槽；9，10—压榨辊；11—烘缸；12—卷纸机

干法制造的纸张常也称为无纺布，它与湿法制造纸张的最主要差别是其纤维间的结合主要依赖于粘合剂，而不是纤维间的氢键。

5. 纸的加工

某些品种的纸，在成纸以后还给予某种加工处理，以

改善其性能，或者赋于某种特殊性质，这些纸统称为加工纸。在加工处理以前，称为原纸。

加工纸种类很多。一般根据加工方法不同分为涂布加工纸、变性加工纸、复合加工纸、浸渍加工纸和机械加工纸等。

涂布加工纸系用涂料、树脂或其他特殊材料对原纸进行涂布加工制得，是加工纸中种类最多、应用最广泛的一类，这种纸的特性因所采用的涂料与加工方法而异。

5.1. 颜料涂布

颜料涂布纸是涂布加工纸的主流。它是将颜料、胶粘剂、少量助剂和溶剂（通常为水）配制而成的涂料，通过涂布装置施涂于原纸表面，再经干燥、压光（或超级压光）而制成。由于在原纸表面复以平滑均匀而连续的涂层，提高了纸的不透明度和白度，改善了纸的外观、平滑度、光泽度以及吸油墨性，从而改善印刷效果。颜料涂布纸主要用作印刷纸（如涂料印刷纸）以及须经印刷的包装纸和装饰纸等。

5.1.1. 涂料的组成与制备

（1）颜料 颜料是涂料的主要组分。其作用是填平纸的表面，改善涂布纸的外观，提高白度、不透明度和光泽度。性能良好的颜料应满足如下要求：白度高、遮盖力强；粒度分布适当、硬度低；有良好的化学稳定性、分散性与流动性；胶粘剂的需用量少等。一种颜料往往很难同时满足上述要求，因而，常常将几种颜料配合使用，有效地发挥各种颜料的特性。

颜料种类很多，常用的颜料有瓷土、碳酸钙、硫酸钡、缎白和钛白等。

瓷土是应用最广泛的白色颜料。它是一种天然的含水硅酸铝，也称高岭土或白土，化学式为$Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$，折射率约1.56，白度为80%～90%。瓷土的粒度以小于2μm为最佳，形态以六角形的片状结晶（直径与厚度之比约为10∶1）最有利于涂布。片状粒子涂于纸面时，彼此重叠形成多重表面反射，有利于提高不透明度，亦有利于提高平滑度和光泽度。

碳酸钙是一种仅次于瓷土的重要颜料，价格低廉，有重质碳酸钙和轻质碳酸钙之分。前者系用天然石灰石机械粉碎而成，后者是用二氧化碳通入石灰乳制得的沉淀碳酸钙。碳酸钙的白度高达93%～98%，吸油墨性好。与瓷土配用可以提高涂层的白度、不透明度和吸油墨性。缺点是降低光泽度、胶粘剂用量较大。

硫酸钡因其白度高而稳定，又称为“固定白”，主要用于照相纸涂料。

缎白又称沙丁白，是用消石灰和硫酸铝制成的硫酸钙铝复盐。其特点是白度高，并能产生很高的光泽度。

钛白即二氧化钛，系钛矿经处理而制成。粒子细小而均匀，具有白度高（97%～98%）、折射率高（2.5～2.7）、遮盖力强的特点，特别适用于低定量涂布纸。但由于其价格昂贵，一般仅作配用颜料。

（2）胶粘剂 胶粘剂是涂料的另一主要组分。其主要作用是使颜料粒子之间以及颜料与原纸牢固粘结；改善涂料的流变性和稳定性；控制涂层对油墨的接受性等。对胶粘剂的主要要求是粘结力强、稳定性好、与颜料的相容性好、有适当的流动性等。为了满足上述要求，常常将几种胶粘剂配合使用，以取得最佳效果。配用时必须注意各类胶粘剂之间的适应性。

在颜料涂布中，最早使用的胶粘剂是动物胶，稍后被干酪素取代。干酪素是用酸凝法从牛奶中分离出来的天然蛋白质，粘结力较强，能赋于多种颜料稳定性，易形成光泽度高、抗水的强韧薄膜。其缺点是粘度较高，不能制备高浓涂料，且价格昂贵。豆酪素是一种与干酪素类似的天然蛋白质，用碱浸法从豆粕中提取，可以作为干酪素的代用品。

另一类天然胶粘剂是改性淀粉和淀粉衍生物。淀粉资源丰富、价格低廉。天然淀粉中含有直链淀粉与支链淀粉。由于直链淀粉存在会使糊化的淀粉粘度增高，易凝胶化，因此必须将天然淀粉改性或引入官能团制成淀粉衍生物。

聚乙烯醇是一种粘结力最强的胶粘剂，其成膜性强、涂层强度与光学性能好。在涂料配方中加入适当的抗水剂，可以克服其抗水性差的缺点。由于其粘度高，在配制高浓涂料时受到限制。

合成胶乳是应用日趋广泛的合成胶粘剂。它具有粘度低、流动性好的优点，可以配制高浓涂料，因而可以降低干燥能耗，提高涂布机车速。合成胶乳具有热塑性，可增强压光效果，提高涂层光泽度；并具有良好的着墨性能和抗水性。此类胶粘剂主要有丁苯胶乳、丙烯酸系胶乳和醋酸乙烯系胶乳。当丁二烯与苯乙烯配比不同时，丁苯胶乳的特性不同。其改性产物羧基丁苯胶乳具有多种优良性能。丙烯酸系胶乳色浅、耐光性好、气味小，主要用于高级涂布纸和食品包装纸板。醋酸乙烯系胶乳多用于纸板涂布。

（3）助剂 制备涂料时，常常添加多种助剂，用以改善涂料或者涂层的性能，满足对某种特性的要求，提高产品质量，或控制和消除涂布作业中可能出现的某种障碍。

颜料涂布所用助剂种类很多，主要有分散剂、耐水剂、消泡剂、润滑剂、流动改性剂、光学改性剂、稳定剂和防腐剂等。一种助剂可能具有多种作用。

分散剂用于使颜料分散均匀、稳定，提高涂料的流动性和颜料与胶粘剂的混合性。常用的分散剂有多磷酸盐、干酪素和丙烯酸树脂等。

耐水剂亦称为抗水剂，用于提高涂层的抗水性。按作

用原理，耐水剂可以分为：① 交联反应型，如甲醛、乙二醛、脲醛树脂和三聚氰胺树脂，可以与胶粘剂中的亲水性基产生交联反应；② 不溶化反应型，如锌、铅、铬等金属盐，与胶粘剂中的羟基反应使其遮蔽；③ 憎水作用型，如石蜡乳液、金属皂等。此外，合成胶乳本身具有良好的抗水性，涂料配方中含有合成胶乳时，可以提高涂层的抗水性。

消泡剂用于消除和控制泡沫。大多数消泡剂为表面活性物质，如松油、辛醇、十三醇、磷酸三丁酯、聚硅氧烷以及石油的某些馏分。

润滑剂用于改善涂料的流动性，提高涂层的柔软性与可塑性，多用硬脂酸钠盐或硬脂酸钙盐等皂类、磺化油和蜡乳液。

尿素和双氰胺等流动改性剂可以降低涂料的粘度，调节涂料流变性。

(4) 涂料制备　涂料配方是根据产品质量要求、涂布工艺与设备的要求以及经济性制定的。确定配方时，还必须考虑各种组分之间的相容性。一般颜料占 75%～90%，胶粘剂占 10%～25%，助剂用量较少。涂料中的总固体量为 30%～70%。

涂料的制备，一般是分别制备颜料分散液和胶粘剂溶液，然后在涂料混合器内混合均匀，再过筛除去杂质。

5.1.2. 涂布作业

涂布是指利用涂布设备将涂料均匀地施涂于纸面的工艺过程，可以在有涂布设备的造纸机上一次完成，即机内涂布；也可以在单独的涂布机上进行，即机外涂布。

涂布设备形式很多，主要分为气刀涂布机、辊式涂布机和刮刀涂布机。

气刀涂布机如图 19 所示。涂布辊将过量涂料涂于纸幅表面，由气刀缝口喷射出的空气流将涂层吹匀，并吹落过量的涂料。气刀涂布涂层的表面轮廓与原纸轮廓基本一致，所用涂料的浓度和粘度较低。

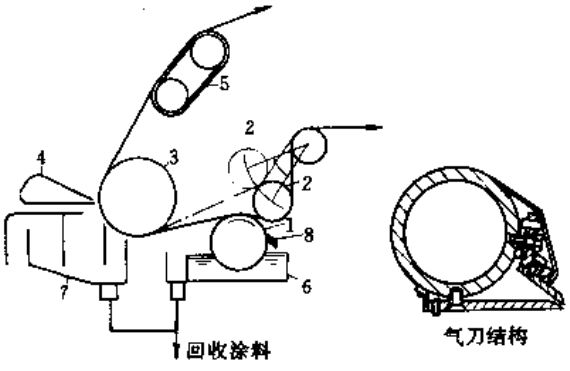


图 19　气刀涂布机

1—涂布辊；2—压纸辊；3—衬辊；4—气刀；5—吸引箱；6—涂料槽；7—涂料回收槽；8—限量刮刀

辊式涂布机是由涂布辊向纸面施以涂料。涂料转移至涂布辊以前，由一系列辊子调匀和计量涂料。

刮刀涂布机通常用一韧性刮刀计量、刮平涂料，涂层的表面平滑度较高。刮刀涂布适应高浓涂料，涂布机可以较高的车速运行。图 20 为一倒置拖刀涂布机。

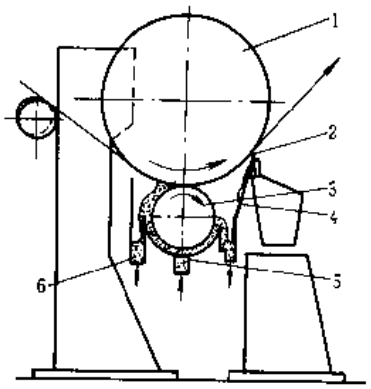


图 20　压区涌料式倒置拖刀涂布机

1—衬辊；2—倒置拖刀；3—涂布辊；4—涂料槽；5—涂料进口；6—涂料溢流口

5.1.3. 干燥与压光

涂布纸的干燥多采用热风干燥，即用高速热风吹向涂布的纸面，使之干燥。也有辅以红外线辐射加热，以取得最佳效果。

大多数涂布纸必须经过超级压光，以达到较高的平滑度和光泽度。

铸涂纸是另一种颜料涂布纸，当纸面涂布后立即贴压在一高度抛光的铸涂烘缸表面干燥，产生光泽度极高的铸涂纸，不需压光。若铸涂缸表面加工成麻面，则可生产无光泽的铸涂纸。

5.2. 防护涂布

防护涂布是以提高纸的防水、防油、气密和绝缘等防护性能为目的涂布工艺，涂布方法有：

(1) 热融涂布　将蜡质或树脂在热融状态下涂于纸面，冷却后形成光滑坚硬的薄膜。

(2) 挤压涂布　将聚乙烯、聚丙烯等树脂加热挤压成融膜与纸层结合；或将树脂溶解于有机溶剂，或分散于水制成胶乳等涂布后，在纸面形成连续坚固的树脂膜。

5.3. 其他加工方法

5.3.1. 复合加工

复合加工纸是用胶粘剂将纸与塑料薄膜或金属箔等挤压贴合而成的。与不同的薄膜复合，可以使制品的强

度、防水、防油、气密、耐热和遮光等性能提高，外观美化。复合加工纸广泛应用于商品与食品的包装；或加工成各种容器，用于液体或糊状物料的包装。

5.3.2. 变性加工

变性加工是将原纸进行化学处理，使纤维发生润胀、胶化、降解和改性。例如，用硫酸处理原纸制成的植物羊皮纸（又称硫酸纸）具有不易透气、不透油及半透明性，用作描图纸、防潮包装纸和食品包装纸等；用硫酸锌溶液处理原纸制成的钢纸，具有很高的机械强度，可用于制造垫片、高速无声齿轮和轴套等。

5.3.3. 浸渍加工

浸渍加工纸是原纸经树脂、沥青、油类或蜡质等浸渍而制成。如油毡纸系用油毡原纸经熔融的沥青浸渍制成。

5.3.4. 机械加工

机械加工纸是原纸经压花、磨光或各种成型加工所制得，如各种压花餐巾纸、蜡光纸等。

6. 造纸用水与白水循环、回收

6.1. 造纸用水

湿法造纸用水量很大，随纸的品种、纸机类型、工艺操作与白水回收利用程度而定，生产每吨纸的用水量在30～300m³的范围内变化。

对水质的要求随纸的品种、等级不同而异，如表3所示。一般高级纸对水质的要求高。

表3 造纸的水质要求

水的等级	Ⅰ	Ⅱ	Ⅲ	Ⅳ	Ⅴ
产品等级	高级漂白纸（卷烟纸、证卷纸、制图纸、一号胶版纸、白度为80°的打字纸）	中级漂白纸（2～4号书写纸，2～4号胶版纸，白度小于80°的打字纸）	普通纸新闻纸	低级纸（水泥袋纸、包装纸）	粗纸
浊度	10	25～30	50	100	600
色度	15	15～20	30	100	不规定
铁	1.5	1.5	2.0	不规定	不规定
总硬度	160	160	200	不规定	不规定
pH值	7～7.5	6.5～8.0	6.5～8.0	6.5～8.0	6.5～8.0

注：浊度、色度、铁、总硬度的单位均为mg/L。

6.2. 白水循环与回收

如前所述，长网造纸机纸料的上网浓度为0.3%～1.0%，圆网造纸机为0.1%～0.35%。每吨绝干纸料携带约100～1000t水，其中绝大部分在纸页成形与脱水过程中从纸机湿部排出，称为白水。这些白水含有纤维碎屑、细小纤维、填料、胶料和可溶物等。在某些情况下，还有相当的热能。

造纸白水的组成，随纸的品种、纸机的结构与车速、纸料性质、非纤维性添加物的种类与用量等条件不同而异。生产每吨纸排出白水的总固形物为5～50kg。一般基本上不含有毒物质，生物耗氧量（BOD）比较低。但是，生产某些特殊纸种，如沥青层压纸时，会含有酚类化合物；或过量使用防腐剂等添加剂时，会产生有害物质。

白水浓度（即总固形物含量）随纸机排出部位变化。纸料上网段排出白水浓度最高。随着纸层形成，过滤作用增强，白水浓度逐渐降低。通常将长网纸机网案前段排出的白水称为浓白水，真空吸水箱与其后的白水称为稀白水。

为了减少纤维流失与废水排放、降低清水用量，应该最大限度地利用白水。通常浓白水直接用来稀释净化筛选前的纸料，在系统中不断循环回用。网部的剩余白水与洗网水等送白水回收设备处理，回收其中的纤维、填料等物料，处理后的水再回收使用。

现代造纸机趋向于采用白水封闭循环，即所有白水和处理后的水全部或绝大部分循环使用。实现造纸用水封闭循环可以使每吨纸的清水消耗量下降到30m³或更低。但必须注意，随着纸机循环用水封闭程度提高，由于溶解性有机物、无机物与微生物等在白水中富集，造成水质下降，容易产生粘度升高、滤水困难以及腐浆等问题，影响纸机运行与成纸质量。应该加强清洗，并采用适当的防腐剂、杀菌剂。

白水回收的方法，按原理分为沉淀法、过滤法、气浮法和筛分法。

（1）沉淀法　沉淀法是通过自然沉降或加入凝聚剂沉降的方法分离白水中的纤维、填料等固形物。早期使用的白水塔占据空间较大、效率低。后来采用加速澄清池、斜管沉淀池和斜板沉淀池等。

（2）过滤法　过滤法是采用各种型式的过滤介质处理白水。有多盘式过滤机、真空过滤机和双鼓过滤机。多盘过滤机有多个圆盘组装于一根轴上，使过滤面积增大，靠水腿形成真空增强过滤能力，是效率较高的回收设备，但在运行时，需要在白水中加入少量长纤维，以便在滤网上形成纤维滤层。

（3）气浮法　气浮法是借助于大量微小气泡附着于白水中的纤维、填料等微粒表面，使其比重减轻而上浮聚

集于液面，与水分离。通常利用射流器或空气压缩机等使空气溶入水中，形成一定压力的溶气水，当溶气水减压时释放出无数微小气泡。图 21 为一气浮白水回收流程图。为了提高气浮的效果，白水进气浮池以前需在反应池调节 pH 值、添加絮凝剂。气浮法白水回收效率高，适用范围广。白水中固形物的去除率可达 90%以上，处理后水中固形物含量可达 30mg/kg 以下，水及浮浆均可回用。

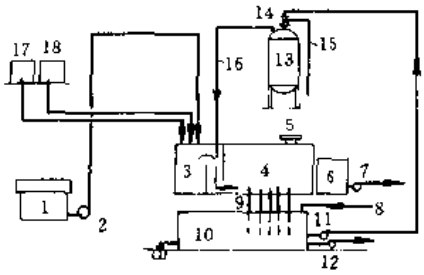


图 21　气浮法白水回收流程示意

1—白水池；2—白水泵；3—反应池；4—气浮池；5—行车刮板；6—回收浆池；7—浆泵；8—补充清水；9—澄清水溢流管；10—澄清水池；11—清水加压泵；12—清水泵；13—溶气罐；14—射流器；15—进气管；16—溶气水；17—碱液桶；18—矾土液桶

基本参考文献

1. "Kirk-Othmer", 3rd ed., vol. 16, pp. 768～801, 1980.
2. 陈嘉翔主编，《制浆原理与工程》，中国轻工业出版社，北京，1990 年。
3. 隆言泉主编，《造纸原理与工程》，中国轻工业出版社，北京，1994 年。
4. 隆言泉主编，《制浆造纸工艺学》，轻工业出版社，北京，1980 年。
5. Casey, J. P., "Pulp and Paper, Chemistry and Chemical Technology", 3rd ed., vol. Ⅰ, Ⅱ, Ⅲ, Ⅳ, John Wiley & Sons, New York, 1979.
6. 华南工学院、天津轻工业学院合编，《制浆造纸机械与设备》，下册，轻工业出版社，北京，1981 年。
7. 马伯龙编，《造纸机原理结构与设计》，第一、二分册，轻工业出版社，北京，1983 年。
8. 中国造纸学会编，《中国造纸年鉴》，中国轻工业出版社，北京，1986 年，1990 年，1993 年。
9. 制浆造纸手册编写组，《制浆造纸手册》，第八、十一、十二分册，轻工业出版社，1988 年，1990 年，1991 年。
10. 潘吉星，《中国造纸技术史稿》，文物出版社，北京，1979 年。
11. 造纸史话编写组，《造纸史话》，上海科学技术出版社，上海，1983 年。

zhijiang

纸 浆 Pulp

李忠正 南京林业大学

1. 纤维原料 …… 816
1.1. 木材 …… 816
1.1.1. 宏观构造 …… 816
1.1.2. 超微结构 …… 817
1.1.3. 化学组成 …… 817
1.2. 非木材纤维原料 …… 817
1.2.1. 禾草类纤维原料 …… 818
1.2.2. 韧皮纤维 …… 819
1.3. 废纸 …… 819
2. 制浆工艺 …… 819
2.1. 备料 …… 820
2.1.1. 木材备料 …… 820
2.1.2. 草类原料的备料 …… 821
2.2. 机械法制浆 …… 821
2.2.1. 磨石磨木浆 …… 821
2.2.2. 木片磨木浆 …… 823
2.3. 硫酸盐法制浆 …… 824
2.3.1. 药液的浸透 …… 825
2.3.2. 木质素反应 …… 825
2.3.3. 碳水化合物的反应 …… 826
2.3.4. 脱木质素的区域化学 …… 826
2.3.5. 硫酸盐蒸煮 …… 826
2.3.6. 工艺控制 …… 827
2.3.7. 废液回收 …… 827
2.4. 碱法制浆的改进 …… 830
2.4.1. 间隙蒸煮的改进 …… 831
2.4.2. 连续蒸煮的进展 …… 831
2.5. 亚硫酸盐法制浆 …… 832
2.5.1. 分类和特点 …… 832
2.5.2. 蒸煮机理 …… 832
2.5.3. 酸性亚硫酸盐蒸煮的因素 …… 833
2.5.4. 废液回收利用 …… 833
3. 纸浆的筛选与净化 …… 835
3.1. 流程 …… 835
3.2. 设备 …… 835
3.2.1. 筛选设备 …… 835
3.2.2. 净化设备 …… 836
4. 漂白工艺 …… 836
4.1. 化学浆漂白 …… 837
4.1.1. 漂白化学药剂 …… 837
4.1.2. 流程 …… 837
4.1.3. 脱木素过程 …… 837
4.1.4. 增白过程 …… 838
4.2. 高得率浆的漂白 …… 839
4.2.1. 还原剂漂白 …… 839
4.2.2. 过氧化氢漂白 …… 840
4.2.3. 氧化漂白与还原漂白的比较 …… 840
4.2.4. 多段漂白 …… 840
参考文献 …… 841

植物纤维原料通过化学的、机械的或两者相结合的方法解离纤维制得粗浆，再经洗涤、筛选净化或进一步漂白精制成纸浆，主要用于制造纸和纸板。

纸是中国古代科技四大发明之一，东汉蔡伦是植物纤维制浆造纸术的发明家，他发明利用树皮、麻头、破布及废渔网为原料制成纸浆，再抄制成纸。其后逐步形成一整套传统手工纸的生产工序，这些主要的生产工序大体上有：① 泡料；② 煮料；③ 洗料；④ 晒白；⑤ 打料；⑥ 捞纸；⑦ 榨干；⑧ 焙纸等。在这些主要工序中，①至④项为纸浆制造工艺，⑤至⑧项为利用纸浆造纸工艺。中国造纸术于1150年传入欧洲，至19世纪初叶，欧洲机制纸的出现，逐渐使先进的制浆造纸技术超过了古老的制浆造纸技艺，但就其基本原理看，中国的制浆造纸技艺仍然是现代制浆造纸技术的基础。

1845年德国人凯勒（F. G. Keller）发明磨石磨木法制造磨木浆；1854年英国人瓦特（C. Watt）和伯吉斯（H. Burgess）发明碱法制化学浆，并于1866年在美国建立了第一个碱法纸浆厂；1867年美国人台尔曼（B. J. Tilghman）发明了亚硫酸盐法制造纸浆，并于1874年在瑞典建设了第一家亚硫酸盐法制浆厂；1879年戴勒（C. F. Dahl）发明了硫酸盐法制造纸浆，逐步奠定了现代纸浆制造技术的基础。1995年全世界纸浆总产量已达到174.28Mt，中国纸浆总产量达到18.62Mt（包括生打纸浆），居世界第三位。在世界范围内作为商品贸易的纸浆量近年均在30.0Mt左右。中国的现代机制纸浆及纸起步较晚。1884年才有第一家日产约2t的上海机器造纸局在上海投产。经过1949年以后40余年的努力发展，1995年中国纸浆、纸和纸板的产量均跃居世界第三位[1]。

随着造纸工业的现代化，纸和纸板需求的不断扩大，纸浆原料经历了由废麻→树皮→破布→竹、草类纤维→木材的变迁。目前世界造纸原料中木材已达95%左右，造纸用材在一些发达国家已占工业用材的50%以上。木材成为现代造纸工业主要原料的原因如下。

a. 木材具有大量集约经营的条件，能满足现代化大生产的需要，供应稳定，且价格低廉。

b. 便于运输，经济运输半径大。

c. 木材的纤维素含量高，纤维形态适于造纸要求，能制造各种性能的纸张。

纸浆可根据制浆原料种类、制浆方法、纸浆得率等分类。

根据制浆原料，纸浆可分为针叶材浆，阔叶材浆、草浆、棉浆、麻浆等。

根据制浆方法可分为化学浆（chemical pulp，CP）、半化学浆（semi-chemical pulp，SCP）、化学机械浆（chemi-mechanical pulp，CMP）、机械浆（mechanical pulp，MP）等。化学浆又根据药液组成不同分为亚硫酸盐浆（sulfite pulp，SP）、硫酸盐浆（sulfate pulp，或kraft pulp，KP）、碱性亚硫酸盐浆（alkaline sulfite pulp，ASP）、烧碱法浆（alkali pulp，AP）等。半化学浆包括中性亚硫酸盐半化学浆（neutral sulphite semichemical pulp，NSSC）、酸性亚硫酸盐浆（acidic sulphite semichemical pulp，ASSC）、硫酸盐半化学浆（kraft semichemical pulp，KSC）等。化学机械浆包括化学热磨机械浆（chemi-thermo-mechanical pulp，CTMP），化学机械浆（chemi-mechanical pulp，CMP）等。机械浆包括磨石磨木浆（stone ground wood pulp，SGW），木片磨木浆（refiner mechanical pulp，RMP），热磨机械浆（thermo-mechanical pulp，TMP），压力磨木浆（pressurized groundwood，PGW）等。根据纸浆得率可分为普通化学浆，高得率化学浆和高得率浆。其分类如表1所示。

表1 按纸浆得率分类表

浆种		木材形状	得率，%
高得率浆	SGW	原木	90～95
	RMP	木片	90～95
	TMP	木片	90
	CTMP	木片	85～90
	CMP	木片	80～85
	NSSC	木片	65～80
高得率化学浆	KP	木片	50～65
化学浆	KP	木片	40～50
	SP	木片	45～55

1. 纤维原料

中国的造纸纤维原料，主要有木材、非木材原料（稻、麦草、芦苇、甘蔗渣、竹类、棉秆等），韧皮类纤维（麻、桑皮、构树皮等）、废棉（或棉短绒）以及其他纤维（动物纤维、矿物纤维、合成纤维等）。

1.1. 木 材[2,3]

木材是当今的主要造纸原料，分针叶材与阔叶材两类。

1.1.1. 宏观构造

木材由细长细胞组成，其中大部分顺树干纵向排列，彼此通过纹孔的通道连接。图1为松树干的宏观构造。

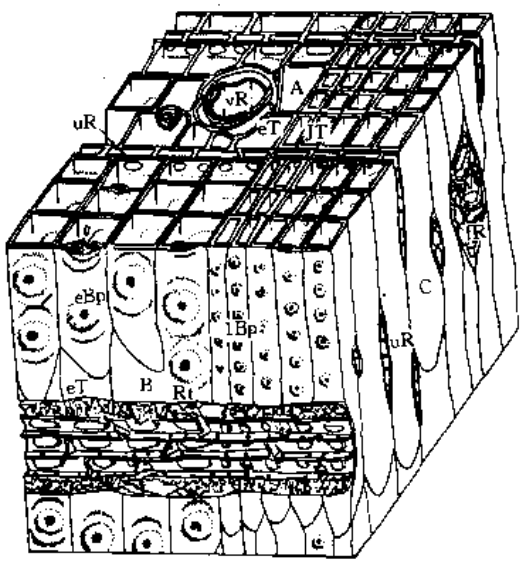


图1 松树干的宏观构造图

A—横切面；B—径切面；C—弦切面；eT—春材管胞；JT—秋材管胞；uR—单列放射线组织；eBp—春材有缘纹孔；lBp—秋材有缘纹孔；R_t—放射线管胞；Sp—单纹孔；vR—垂直树脂道

宏观构造是在肉眼和放大镜下可见的木材构造。包括树皮，韧皮部，边材与心材，生长轮（年轮），早材和晚材，导管，木射线，轴向木薄壁组织，树脂道或树胶道、形成层是木质部（木材）和韧皮部（内皮）之间，由活细胞组成的薄层，树木的细胞分裂和径向生长就是在这一区域内进行的。

木材细胞按功能可分为输导细胞、支持细胞和贮藏细胞三类。针叶材中的管胞，起输导和支持双重作用，贮存细胞为薄壁细胞。阔叶材中的输导细胞是导管分子，支持细胞为木纤维。

树干到一定年龄后，多数树干的内层木材变成完全死亡的心材。死亡的薄壁组织产生树脂、酚类化合物等沉积物，因此心材的密度高于边材，液体浸透性差。边材是具有生理功能的木质部，在形成层和心材之间。

生长轮（年轮）是在一个生长季节内所形成的木质部。年轮中早期形成的部分较疏松，细胞较大，细胞壁较薄，为早材，又称春材；晚期形成的部分质地紧密，细胞较小，胞壁较厚，系晚材，又称秋材。

木射线是韧皮部和木质部沿木材径向延伸的带状集合的细胞组织。其主要功能是贮存养分和径向输送。针叶材中的木射线是由薄壁细胞组成，某些针叶材由射线管胞组成。阔叶材的木射线全部由射线薄壁细胞组成。

1.1.2. 超微结构

借助光学或电子显微镜所观察到的木材构造特征。细胞是构成木材的基本单位。细胞由胞间层相互粘结，形成木材实体。木材细胞壁主要由纤维素、半纤维素和木质素组成。

一个成熟的细胞壁是由胞间层、初生壁、次生壁和三生壁等构成。胞间层是细胞分裂过程中两个单独细胞之间形成的薄层，是一种无定形的胶体物质，主要由木质素、果胶质组成，厚约0.1～0.2μm。初生壁是指在胞间层两侧最先沉积的细胞壁，厚为0.1～0.2μm。主要由纤维素、半纤维素和蛋白质组成，并为木质素所包围。胞间层与其两侧的初生壁一起，常称为复合胞间层。次生壁形成于初生壁内面，含有较多的纤维素、半纤维素及木质素。次生壁内由于微纤丝的排列方向不同，可分为外层（S_1）、中层（S_2）和内层（S_3）。S_1层厚0.2～0.3μm，由3～4层层膜、微纤丝形成Z螺旋或S螺旋排列，微纤丝排列方向与纤维轴成50°～70°。S_2层是次生壁的主体，其厚度随细胞种类而异，针叶材早材管胞为1μm，晚材为5μm。可能含30～40层层膜，有的树种达到150层以上。微纤丝排列与纤维方向几乎平行，约为10°～30°。S_3层厚约0.1μm，微纤丝排列方向与纤维成50°～90°，不同树种之间差别较大。三生壁（瘤状层）是细胞壁的最内层，常有瘤状物，为薄的无定形膜。

天然纤维素大分子大约由10000个葡萄糖基构成，长度至少有5000nm。是36根平行的纤维素分子彼此靠氢键结合成束状基本细纤丝，其宽度为15～20nm。微纤丝是由基本细纤丝聚集而成，再由若干根微纤丝集合形成较大的单位，称为纤丝。纤丝的直径约为0.4～1.0μm。在光学显微镜下可见。

1.1.3. 化学组成

木材主要由纤维素、半纤维素和木质素组成，次要成分为抽出物和灰分。木材还含有少量其他元素，如硅、钙、镁、钾、铁、铜的氧化物。

纤维素是木材的主要组成物。占绝干木材重的40%～50%，是由β-D-吡喃葡萄糖单元通过（1→4）苷键连接而成的高聚糖。

半纤维素占绝干木材重的20%～30%，是非均一高聚糖，聚合度一般为100～200，有些树种的半纤维素有支链。针叶材的半纤维素主要是半乳糖基葡萄糖甘露聚糖，主链是线型的，也可能有少许支链，由（1→4）连接的β-D-吡喃葡萄糖基和β-D-吡喃甘露糖基组成。阔叶材半纤维素主要成分是*O*-乙酰基-4-*O*-甲基葡萄糖醛酸基-β-D-木聚糖，其主链是木聚糖，支链是乙酰基和4-*O*-甲基葡萄糖醛酸。半纤维素的作用是在细胞木质化之前，把纤丝粘合在一起，使树木具有必要的刚度和直立状态。

木质素是具有羟基和甲氧基取代的苯丙烷高聚物。根据树种不同，木质素的结构单元有愈创木基型，紫丁香基型和对羟基苯基型。正常木材中木质素含量为20%～32%，其作用是把细胞粘结在一起，同时在细胞壁内包埋纤维组织，使木材具有刚性。

树木抽提物约占木材重的1%～10%，使木材具有颜色、气味、耐腐性，对木材的加工性质有重要影响。抽提物种类随树种而异，包括多酚类物质，树胶，树脂，皂苷，精油，糖苷，萜烯，脂肪，生物碱，蜡，蛋白质，果胶质，低聚糖，淀粉等。

木材的化学组成因树种有很大差异。但所有树种的纤维素结构均相同，只是含量有差别，半纤维素和木质素不但量有差异，结构也不相同。至于提取物的组成变化就更明显。此外，木材的化学组成还随树龄，产地条件，采伐季节的不同而异。同一株树木的不同部位，不同高度，心材与边材，早材与晚材，细胞结构的不同部位都有一定差异。应拉木和应压木与正常材的化学组成也不相同。

1.2. 非木材纤维原料[4]

造纸常用的非木材植物纤维原料主要有，单子叶植物中的稻、麦草、芦苇、荻、甘蔗渣、竹、芦竹、田菁、龙须草、棉秆等。此外还有草本双子叶植物中的亚麻、大麻、红麻、苎麻及某些树皮，如桑皮、构皮、雁皮、檀皮等。棉短绒也常用于造纸。

1.2.1. 禾草类纤维原料

主要是单子叶禾本亚科植物中的稻、麦草、芦苇、荻、芒秆、甘蔗渣等。

(1) 稻草和麦草 属禾本科，在中国有丰富的资源。与木材相比，其纤维细而短，非纤维细胞多。

其宏观结构(横切面)主要由维管束组织，薄壁组织，纤维组织带，表皮组织等构成。维管束组织分散在薄壁组织中，由纤维、导管、筛管细胞组成，纤维分散在导管的周围，形成维管束鞘，稻、麦草的维管束沿茎轴作环状排列。在外表皮组织之下有一圈由纤维细胞组成的纤维组织带，其中嵌有直径较小的维管束，造纸所用的纤维大部在这一区域，这里组织紧密，纤维细胞壁厚，胞腔小，药液浸透比较困难。薄壁组织由薄壁细胞组成，一般薄壁组织所占比例较大，维管束散布在其中，在外表皮和纤维组织带之间也有薄壁组织，但细胞直径较小。表皮组织由表皮细胞、硅细胞和栓质细胞组成。

稻、麦草的超微结构与木材相似，其细胞结构也可分为胞间层 (ML)、初生壁 (P)、次生壁外层 (S_1)、次生壁中层 (S_2) 和次生壁内层 (S_3) 等。但其 S_1 层较木材纤维厚，且微纤丝缠绕角度较小，故稻麦草打浆时纤维分丝帚化困难。

稻草纤维细而短，平均长度 1mm 左右，宽仅 8μm 左右，细胞壁上有明显的横节纹，胞腔较小，非纤维细胞(主要是薄壁细胞) 甚多，约占总细胞面积的 60%。

麦草纤维平均长约为 1.2mm，宽约 13μm，细胞壁上有明显横节纹，非纤维细胞约占总细胞面积的 40%，薄壁细胞体积较大，多呈杆状。

稻、麦草的化学组成与木材相比有如下特点。

a. 木质素含量低 稻草全草木质素含量只有 12% 左右 (天津产地)，但草穗木质素含量却有 18%～19%。麦草全草木质素含量为 20%左右，其中草节含量最高为 23%。

b. 抽出物含量高 特别是热水抽出物和 1%NaOH 抽出物。稻草热水抽出物和 1%NaOH 抽出物分别为 19%～20%和 51%～52%。麦草为 11%～12%和 42%～43%，说明稻、麦草中碱可溶物质比木材高得多，这对碱法制浆有重要影响。

c. 灰分含量高 稻草中的灰分含量高达 16%～17%，特别是稻草叶中含有 20%以上灰分，而草叶约占全草重量的 65%，因此在备料时除去草叶对降低草浆灰分，特别是硅含量是非常重要的。麦草全草的灰分含量为 8%左右，其中灰分含量最大的部位是叶和鞘，分别为 11%和 12%。

d. 综纤维素 (holocellulose) 含量较低 由于稻、麦草中抽出物含量较高，麦草的综纤维含量与阔叶材相似，但稻草的综纤维素含量则略低 (65%左右)，其戊聚糖含量为麦草 24%，稻草 22%～23%。

(2) 芦苇 禾本亚科，芦属，分布于中国辽宁、湖南、湖北、河北、新疆、江苏等地，为多年生草本植物。

芦苇的宏观横切面结构与一般禾草类原料相同，只是其维管束呈环状排列成三圈，靠近外皮的一圈直径较小，分散在纤维组织带内，内圈直径最大，分散在靠近茎髓的薄壁组织中。芦苇的细胞壁结构亦为胞间层 (ML)、初生壁 (P) 和次生壁外 (S_1)，中层 (S_2) 和内层 (S_3)，但芦苇的 S_1、S_2、S_3 层的厚度与木材不同，约各占三分之一。存在于维管束和纤维组织带的纤维细胞壁则分为四层。S_1 层微纤角几乎与纤维轴垂直，S_2 层的微纤角由 70°～80°逐渐减小到与纤维轴平行。芦苇纤维平均长度介于稻、麦草之间，为 1.1mm 左右，平均宽度为 10μm 左右，长宽比与稻草相似。芦苇中的非纤维细胞约占细胞总面积的 35%，较麦草略低，且杆状细胞较多。芦苇的化学组成与阔叶材相近，其木质素含量为 20%左右，综纤维素含量 77%～78%，戊聚糖 23%～25%，灰分 3%～4%，1%NaOH 抽出物 34%～35%，为较理想的造纸原料。

(3) 竹 系禾本科多年生单子叶植物，中国是世界竹材资源最多的国家，遍及四川、广东、广西、湖北、浙江、江苏、安徽等地。是重要的非木材纤维原料。竹的种类繁多，其纤维形态和化学组成差异较大，对制浆造纸的适应性也不尽相同。非纤维细胞占细胞总面积的 65%～75%，纤维长度一般在 2.0mm 左右，竹节愈长其纤维长度也愈大，竹纤维的宽度为 15～18μm、长宽比 120～140。细胞壁厚，胞腔较小，因而纤维较为僵硬。竹材的维管束因竹种不同略有差异，竹杆茎的维管束组织不均匀的分布于横切面结构中，靠近表皮部分排列紧密，直径小，向内则逐渐变疏，变大。竹纤维全部生长在维管束上。竹纤维的超微结构与一般禾草类植物也有不同，存在于维管束周边的纤维，约占纤维总数的½，细胞壁为多层结构，由宽层与窄层交替组合而成，宽、窄层各约 4～5 层，竹材的薄壁细胞也呈多层结构，一般由各 2～3 层宽层与窄层相间而成。

竹材的化学组成随竹种和竹龄有很大差异，一般竹材的化学组成与阔叶材相似，木质素含量较阔叶材略高，为 23%～29%，灰分 1%～3%，1%NaOH 抽出物 23%～28%，综纤维素含量为 68%～78%，戊聚糖含量 17%～25%。

(4) 棉纤维 植物纤维原料中纤维素含量最高，纤维长度大，为富有弹性、柔软的优质造纸原料。但因资源及价格所限，一般以废棉和棉短绒为来源。

a. 棉 (cotton) 为锦葵科，棉属，一年生草本植物，中国棉产区主要分布于黄河、长江流域，新疆、华南等地。是纺织工业的主要纤维资源。

b. 棉短绒 (cotton linter) 是指从棉籽壳外剥离下来

的纤维，纤维长度比皮棉短，含有棉籽壳等杂质。按纤维长度及剥绒顺序可分为：

长棉绒　20mm以上
短棉绒　20mm以下
细棉绒　16mm以下

根据剥离工艺与质量可分为三类九级及等外级。一类为头道绒，又分1，2，3级；二类为二道绒，分1，2，3级；三类为三道绒，分三级。棉短绒纤维长仅为棉绒的⅙左右（2～12mm）。

(5)甘蔗渣　甘蔗为禾本科，甘蔗属，多年生草本植物。秆直立，直径2～6cm，高2～5m，生产1t蔗糖可提供1t风干蔗渣。甘蔗的宏观横切面结构属禾草类植物结构，其维管束在整个茎秆的横切面上呈星状排列，靠近表皮部排列较密，靠近髓部排列较稀。其细胞微细结构与芦苇相似。甘蔗渣纤维长为1.0～2.3mm，宽16.7～30.4μm，长宽比为77，是禾草类纤维中较粗大者。非纤维细胞占总细胞面积的35%左右，主要是薄壁细胞，蔗渣的薄壁细胞体积大，壁极薄，易破碎为碎片。

1.2.2.　韧皮纤维

为木本双子叶植物中的某些树皮，如桑皮、构皮、檀皮、雁皮等，还包括草本双子叶植物中的麻类，如大麻、亚麻、红麻、黄麻、苎麻等。

桑皮纤维平均长7.18mm，宽15.5μm，有少量薄壁细胞；构皮与桑皮相近，纤维平均长6.07mm，宽20.9μm；檀皮纤维较短，平均为3.5mm，宽12.9μm；雁皮纤维长为3.87mm，宽20.8μm，纤维较粗，杂细胞较多。

亚麻纤维很长，平均为18.3mm，宽16μm，细胞壁厚，胞腔小；大麻纤维平均长为20mm，宽22μm，其形态与亚麻相似。

1.3.　废　纸

废纸又称再生纤维或二次纤维。废纸回用具有重要的经济、社会意义。除减少废弃物对环境的污染外，可以减少对森林资源的消耗。生产1t再生纤维纸浆可以节约木材2.5～5m³。同时节约能源，新闻纸、印刷书写纸，瓦楞箱纸板使用再生纤维浆的能耗，只为原生纤维浆的30%～40%。另外建设同等规模的再生纤维纸浆生产线的投资只为本色硫酸盐木浆生产线的13%左右。因此，近年来废纸用量增加速度很快。

废纸的种类复杂，一般按废纸所含的纸浆成分、杂质情况和废纸的使用性能可分为5大类，即混合废纸，新闻纸废纸，旧瓦楞箱纸板废纸（OCC），纸浆代用品（未经印刷的白纸边，没使用的未漂纸和卡纸及其边角料），脱墨级废纸（已经印刷的各种帐簿，计算机用纸，书籍杂志纸，目录纸及印刷厂的残次品等）。世界各国对废纸的分类各有不同。如废纸资源丰富，大量出口的国家，将废纸分为9类，47种。废纸中不可避免地含有各种杂质，这些杂质的数量和种类决定废纸的品种和等级。同时还会给再生纸浆生产过程造成困难和障碍。按废纸中的杂质形状，大小，轻重，成分分为4类。

(1)特重杂质　如螺钉，螺帽，碎玻璃，以及废纸打包的打包材料。

(2)重杂质　如砂石，金属钉，金属碎屑等。

(3)轻质杂质　如塑料碎片，破布，泡沫塑料碎块，橡胶和合成树脂碎块等。

(4)特轻杂质　如沥青，油墨，热熔胶，粘着胶带等。

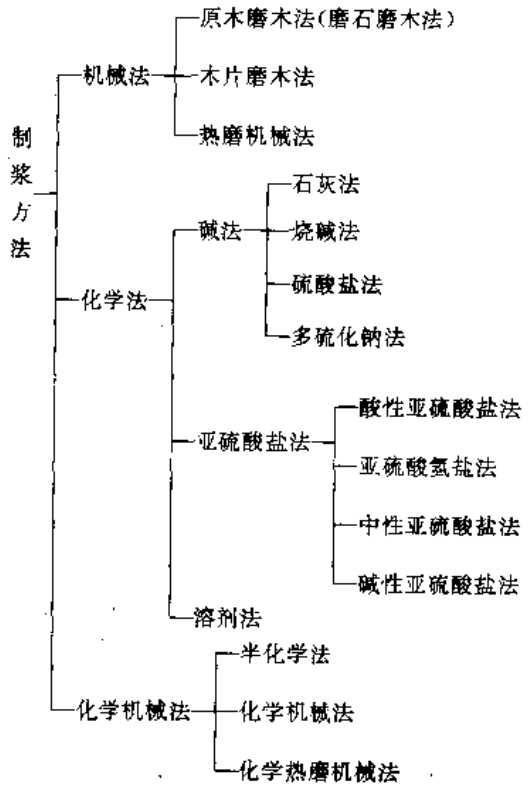
新闻纸废纸和旧瓦楞箱纸板废纸中常见有以下10种非纤维杂质，即热熔胶，泡沫塑料块，塑料碎片和薄膜，湿强树脂，清漆，粘着剂，蜡，沥青，植物和合成纤维（绳子）等。

2.　制浆工艺

制浆工艺是指用化学的方法或机械的方法或两者相结合的方法使木材及其他植物纤维原料的纤维解离，再经净化或精制成本色纸浆或漂白纸浆的过程，包括下列基本工序。



根据制浆方法不同，所得纸浆的品种、特性和得率也不同。制浆方法可分类如下。



不同制浆方法所得纸浆的性质不同，根据不同纸张品种的要求，选用不同性质的纸浆，或多种纸浆配合抄造纸或纸板。

2.1. 备　料[2i]

备料是指原料的贮存、前处理、切片和木（草）片的精化等过程，以满足蒸煮或磨浆的要求。原料的种类不同，备料的过程也不同。木材的备料过程为：贮木→原料的锯断→剥皮→除节和劈木→削片→木片的筛选→木片的贮存；草类原料的备料过程为：贮草→切草→除尘→筛选→草片的贮存。

蔗渣的备料，主要是除髓。甘蔗在糖厂经压榨后先经第一次除髓，再打包贮存；到纸厂后再经第二次除髓。蔗渣的除髓可以用干法，也可用湿法。

2.1.1. 木材备料

视不同浆种对木片质量及原木的要求不同，以及木材原料的种类（小径木、腐朽木、枝桠，木材加工废料等）不同，备料工序略有不同。

（1）木材的贮存　正常生产的制浆厂都应有一定数量的原料贮存，一般应有3个月左右的贮木量以备周转；同时木材贮存可以平衡水分，使原料中的抽出物成分氧化降解，为制浆带来有利条件。

原木的贮存可以采用地上贮木和水上贮木两种方式，北方一般多采用地上贮存方式。

a. 地上贮木　贮木场要求有完备的安全防火设施（避雷设施、消防设施），与生产区的防火距离为100～200m，原木垛间的防火带宽为20～25m；进出场原木运输畅通，方便，不能交叉，运输工具要现代化；注意排水畅通；通风良好，堆垛的方向应与主导风向相配合，垛间留有一定间距，垛内留有通风道。原木在贮木场应按种类分类堆垛，短原木，小径木，枝桠材，废材等多采用散堆。原木则多采用平列法，即原木顺堆成垛。

b. 水上贮木　一般均利用湖泊或河湾作水上贮木场，也可利用天然谷地形成人工湖。水上贮木的优点是运输方便，原木水分均匀，并可防止木材腐朽，但也存在木材树脂难以下降，和原木沉底、污泥较多等缺点。水上贮木场所需面积视存放方法而异，一般约为8～10m^2/m^3木材实积。

（2）原木除皮　树皮的纤维含量低，杂质含量高，给制浆带来许多困难，而且原木剥去外皮后容易干燥，并可防止细菌的腐蚀。当然在一定情况下，少量树皮的存在也是允许的，即该树种的树皮很薄，对所生产纸浆的质量要求不高，如瓦楞纸板，包装纸等。有些国家为了提高树木的利用率而采用全树制浆，即将整个树木的枝桠、树根、树皮全部进入切片机，制成木片，这种做法必须在制浆过程中强化筛选和净化，并且消耗较多的化学品于制浆和漂白。

圆筒剥皮机是目前最常用的剥皮设备，原木由圆筒的一端连续进入，由另端排出，圆筒以8r/min转动，筒内原木靠与圆筒壁及原木之间的摩擦，以去掉外皮，筒内两端各设有喷水管，以冲洗原木上的泥砂和树皮屑，同时使树皮从圆筒壁间隙排出。

（3）原木的削片　为适应化学制浆式高得率制浆的要求，木材需进行削片。要求削出的木片长度和厚度均匀一致。木片的规格一般为长度15～20mm，厚度3～5mm，达到上述规格的木片合格率应大于85%。

削片是由圆盘式削片机中完成。根据圆盘上切削刀数的多少，分为普通削片机（刀数为4～6把）和多刀削皮机（刀数为8～16把）。木材的喂料方式有倾斜喂料和水平喂料两种。另外，圆盘面有平面和螺旋面两种削皮机。

圆盘削片机的基本结构可分为刀盘，喂料口，底刀及传动部分等。刀盘是削片机的主要部件，刀盘上装有削片刀，削片刀刀刃突出刀盘的距离为“刀距”，刀刃与圆盘缝隙间的距离为“刀高”，刀刃角一般为37°～39°，削片刀切入原木时有两个作用，一是切削木片，二是牵引原木向圆盘方向移动。喂料槽又称虎口，倾斜喂料槽的倾斜角有两个，一为投木角，即喂料槽轴线与盘面所形成的夹角；一为投木偏角，即喂料槽轴线与圆盘垂直面间的夹角，这两个角度对刀片的剪切作用，削片机的动力消耗都有影响。

水平喂料是由喂料辊组成的喂料槽，喂料槽与圆盘间只有一个夹角，即投木偏角，约50°左右。喂料槽的下方端部装有底刀，削片过程中削片刀与底刀起削片作用，两刀的间距为0.3～0.5mm。

木片长度L主要由刀距B、投木角ε和投木偏角θ所决定，其关系式可表示为：

$$L=\frac{B}{\sin\varepsilon\cos\theta} \tag{1}$$

木片厚度一般由削片机的结构所确定，不能随意变动，主要由刀高来决定。

$$T=RH \tag{2}$$

式中　T——木片厚度，mm；

R——经验常数，一般为0.2～0.3；

H——刀高，mm。

木片合格率是削片质量的重要指标，是各影响因素的综合表现，除前述的刀距、刀高、安刀角等影响外，刀刃角的大小对木片厚度有一定影响；削片刀与底刀的距离过大易形成长片；原木的质量等，对木片合格率也有一定影响。

（4）木片的筛选　从削片机出来的木片常带有长条，厚片，木节，三角木，木屑碎片等，必须与合格木片分离。常用的木片筛有摇摆式平筛和高频振框筛。由于木

片厚度对蒸煮液的浸透有重要影响，因此在平筛之后常设木片厚度筛，以除去厚片。

2.1.2. 草类原料的备料

草类原料种类繁多、特点不同，其备料过程也有所不同。

(1) 贮存 草类原料贮存场所的要求与贮木场相似，草类原料一般应有6～9个月的贮存量，贮存后的原料较新鲜原料易于制浆。草类原料(包括稻、麦草，芦苇，芒秆，高粱秆等)一般堆成尖顶式垛贮存。堆垛时应注意原料水分不宜过高，充分通风；垛间距要满足防火和运输要求。

(2) 备料流程 稻、麦草的备料流程有干法、湿法和干湿法等3种方法。干法是将切草机切成的草片在筛选设备中除去其中的谷粒、灰尘和草末。

湿法备料是将草捆送入水力碎草机中，碎解成草片，再经螺旋脱水机脱水至干度25%～30%，送至蒸煮。

干湿法备料是将草料先经切草机切成草片，经干式旋风分离器或羊角除尘器除去灰尘及草末，再经洗草机除去重杂质及灰尘、草叶等，经脱水机脱水后蒸煮。

(3) 切片 草类原料的切片设备有两大类，即刀辊切草机和刀盘切苇机。刀辊切草机适合于稻、麦草、竹子、高粱秆、麻类、破布等。刀盘切苇机适用于芦苇、获、芒秆等。

刀辊切草机由喂料，刀辊，底刀，传动等部分组成。喂料装置是由一对立式向内旋转的螺纹辊和三组卧式带齿条的喂料压辊组成。刀辊上装有三把飞刀，与辊轴线成4°～7°角。底刀的刀刃角为85°左右，与飞刀的间隙为0.3～0.5mm。

刀盘式切苇机由喂料，飞刀盘和底刀床构成。刀盘上装有4～6把飞刀，刀刃角为20°～22°。喂料装置为上下压辊和上下链条。苇捆送入上下链条和压辊，将芦苇压紧，展平后送到刀盘下，上压辊装在加压弹簧下，将苇层压紧。

(4) 筛选除尘 切断后的草片含有大量草叶，草穗，谷粒，尘土，泥砂，须经筛选除尘将其净化。干法筛选除尘常用羊角除尘和双锥除尘。

羊角除尘器主要由羊角辊筒，筛板，吸尘罩和灰斗等组成。羊角辊筒的辊面上按螺旋线形成焊有羊角齿棒(梯形棒，高约100～120mm)，草片进入后随羊角辊转动，草片被翻滚，使草叶，尘土等物经上吸尘抽走，较重的泥砂，谷粒等经筛板落入灰斗，利用螺旋和风机排走。

双锥除尘器由两个锥形筛串联而成，草片被送入锥形筛入口，即被锥形筛转鼓上的螺旋叶片快速推动向锥鼓的大端，同时草片被抛扬，使草片与尘土，石砂，麦粒，草叶等分离，经筛板网孔落入灰斗后排出；草片则由螺旋叶片被送入出料锥形筛，再次进入分离，并被推至出口。也有锥形筛转鼓不动，螺旋叶片转动，双锥除尘器结构简单，除尘效率可达90%以上，适用于稻、麦草除尘。

甘蔗的除髓设备多采用锤式除髓机或立式除髓机。锤式除髓机主要由转鼓、筛板和机壳组成。转鼓上有8排呈螺旋线排列的活动飞锤，机壳内装有导向叶片，蔗渣由机上方进入，由高速旋转的飞锤将蔗渣打散，使蔗髓与纤维分离，蔗髓由筛板底部排出。立式除髓机转子与筛鼓竖立设置，蔗渣由上部送入，靠自身重力移动卸料。蔗渣在高速离心力和重力作用下，使纤维与髓分离。

为了弥补干法除髓的不足，有时也采用湿法除髓加以补充。湿法除髓一般多在水力碎浆机中进行，浓度为8%～10%，蔗髓通过筛网连续排出，蔗渣纤维则经脱水后到螺旋压榨机压干至干度35%左右。

2.2. 机械法制浆[5]

机械法制浆是以机械能和热能为主将植物纤维分散成浆的方法，它基本上保留着木材的全部成分。

机械法制浆又有磨石磨木制浆，木片盘磨制浆，化学机械制浆等方法。

机械制浆的特点是：设备简单，投资少；纸浆得率高，生产成本低；排出的污染负荷小；纤维挺硬，松厚度高，不透明性好，吸墨性好；但强度较化学浆低，表面粗糙，返黄严重，能耗较高。

2.2.1. 磨石磨木浆

磨石磨木浆是将已经剥皮，去节并锯成一定长度的木段压在旋转的圆柱型磨石表面磨成的纸浆。

(1) 典型生产流程 如图2所示。

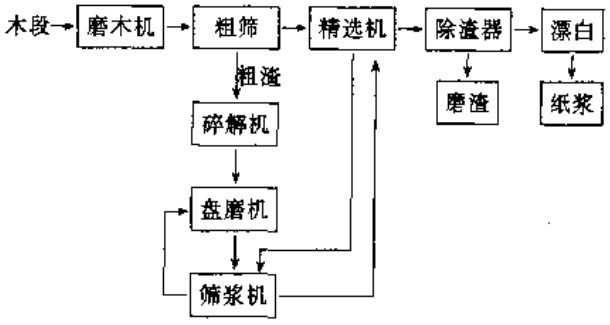


图2 典型的磨石磨木浆流程

(2) 磨木机 主要由喂料装置，磨石加压装置，刻石装置和浆料运送设备组成。有间歇式和连续式，型式很多。

间歇式磨木机有袋式，库式，改良的袋式磨木机等。最早使用的人工喂料袋式磨木机如图3所示。

木段由人工装入袋内，通过水力活塞将其压于磨石表面，浆料流入浆坑，磨石一部分浸入浆坑内以清洁和冷却磨石表面。三袋式磨木机通常保持二个袋在磨浆，一个

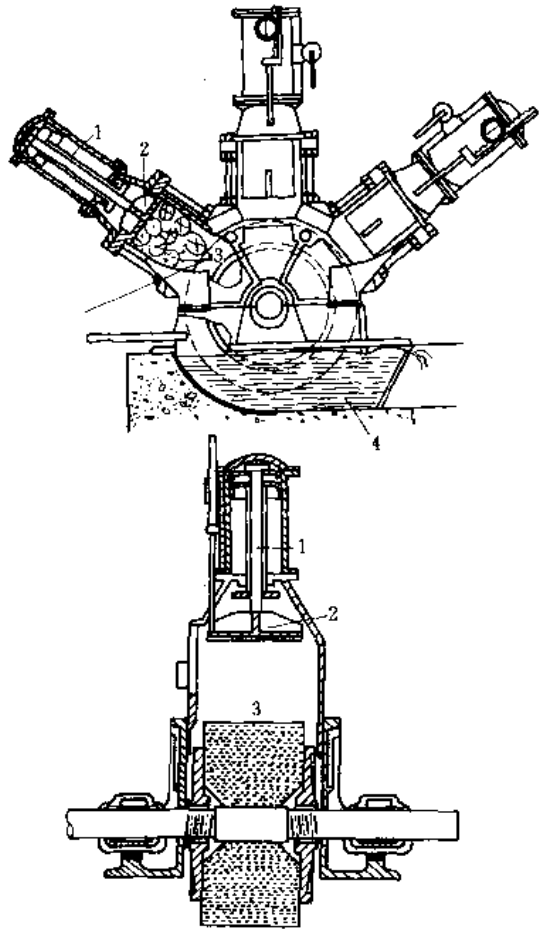


图3 三袋式人工喂料磨木机

1—水力活塞；2—压板；3—磨石；4—浆坑

袋装料。

改良的袋式磨木机，又称大北-水力式磨木机，是水压操纵的双袋式磨木机。每个袋的上部设有料斗仓，贮放待装木段，仓门由水压缸操纵，当磨木袋的压板退回原处时，仓门自动打开，木段则落入磨木袋中。这种磨木机使用的木段长为122~152cm。

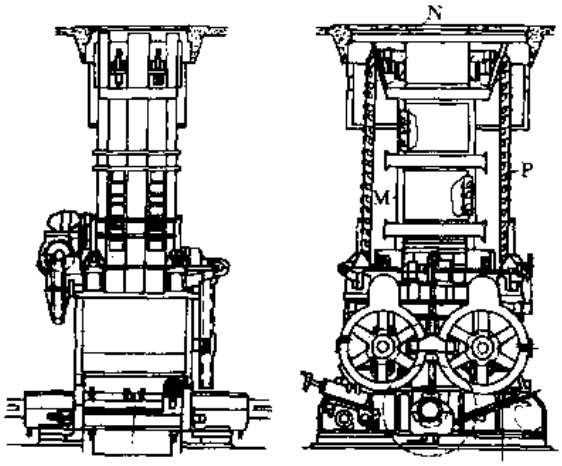


图4 链式磨木机

连续式磨木机有链式、环式、袋式、连续螺杆式、压力臂式等。

链式磨木机两侧各有链条P，木库M上部有料斗N，木段由此处装入，喂料链P上有带牙的链节，运转时不断将木段压向磨石。其特点是：木段可连续装入，占地面积小，设备简单。见图4。

连续式袋式磨木机，又称卡米尔（kamyr）磨木机，为水力操纵的双袋式磨木机。磨木袋为上下两部分，下部为梯形木库，靠2个压钩将木段压向磨石。上部为长方形木料仓，当压钩下行磨木到终点，即将后退时，喂料活塞则推动料仓的木板向前，使磨木继续进行。

磨石是磨木机的关键部件，最早的磨石为天然岩石凿成，人工磨石有水泥磨石，陶瓷磨石。陶瓷磨石有耐磨性能好，寿命长，浆料产量和质量稳定，含砂量少等优点。磨石使用一段时间后，必须重新刻石，以暴露新的磨粒，减少磨石的磨浆面积，控制纤维长度和磨浆产量，降低电耗。

(3) 影响磨浆的条件 影响磨浆质量、产量和电耗的因素取决于磨石的表面状况，磨石线速度，磨木压力，磨木温度，输入功率和磨浆浓度，木材材料和质量等。这些因素是相互联系，相互制约的，生产中主要控制因素是磨石表面和磨浆压力。

磨石表面状况受磨粒和刻刀的型式影响，磨粒大小通常选用60目。磨石硬度常用M级。通过刻石使磨石与木材的接触面积减少，磨木单位压力增加。磨石的齿型，槽宽与齿面的比值对纤维长度和产量有重要影响。因此，刻石后浆产量增加，电耗下降，并产生游离度较低的浆料。

增加磨浆压力，可提高浆产量，电耗下降，同时浆的强度下降，纤维束含量增加。

浆浓一定时，提高磨浆温度，产浆量增加，电耗下降，而且浆强度提高，一般白水温度控制在70℃以内。

浆浓一般为2.0%~2.5%。浆坑式磨木时，磨石均浸入浆坑内一定深度，一般为37~75mm，使磨石得到冷却，磨浆温度保持均衡。浸浆深度应在满足磨浆温度要求下低些为好，以降低电耗。

使用的材种和木材质量对磨浆有重要影响，磨木浆的理想材种的纤维壁薄、柔软，纤维细长，树脂含量低；材色浅，木材密度适中，无蓝变和腐朽。如云杉，冷杉，白松等。

(4) 压力磨浆 20世纪70年代以来压力磨木和超压力磨木等新工艺出现，使机械浆的生产工艺得到进一步改善，磨浆质量提高，电耗降低。压力磨浆的流程如图5所示。

压力磨浆机一般为双袋式，磨浆工作压力0.2MPa，因此可有效的防止水的沸腾，提高磨浆温度，增加了木质素的软化，使纤维免受损伤，因而压力磨木浆的强度明显

提高。

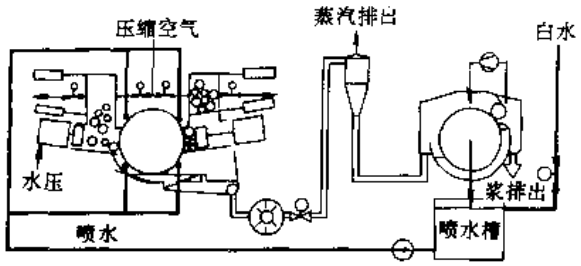


图 5　压力磨浆生产流程

2.2.2.　木片磨木浆

最早使用木片在盘磨机中制浆的方法为盘磨机械浆(refiner mechanical pulp，RMP)，又称木片磨木浆。扩大了机械浆的原料来源，但这种浆的纤维挺硬，纤维束多，成纸表面粗糙，印刷性能差。60 年代初为了提高木片磨木浆的强度减少纤维束含量，木片在磨浆前先经汽蒸软化，并在压力下磨浆，而发展成热磨机械浆(thermo-mechanical pulp，TMP)；70 年代又在 TMP 的基础上引进了化学处理，成为化学热磨机械浆（chemithermo-mechanical pulp，CTMP)，明显的改善了纸浆性质，扩大了使用范围，同时也扩大了原料的使用范围，成为当代非常有发展前途的浆种。

（1）盘磨机械浆（RMP）　其典型流程如图 6 所示。

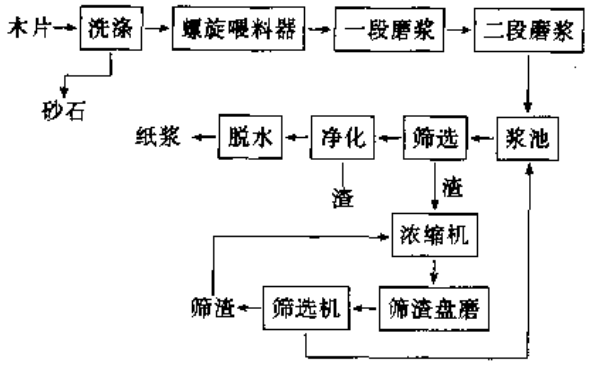


图 6　典型 RMP 生产流程图

（2）热磨机械浆（TMP）　TMP 对 RMP 的改进在于木片在磨浆前先经预汽蒸，第一段磨浆是在较高温度和压力下进行。其流程如图 7 所示。

木片预汽蒸温度为 110℃左右，3～5min，第一段磨浆压力为 0.17MPa，130℃。

（3）化学热磨机械浆(CTMP)　木片在磨浆前先经化学处理，其目的是在尽可能保留木材成分不变的基础上软化木材，使纤维变得柔软，提高纤维间结合力，其长纤维组分较 TMP 明显提高，改变纸页的光学性质，提高纸页强度。

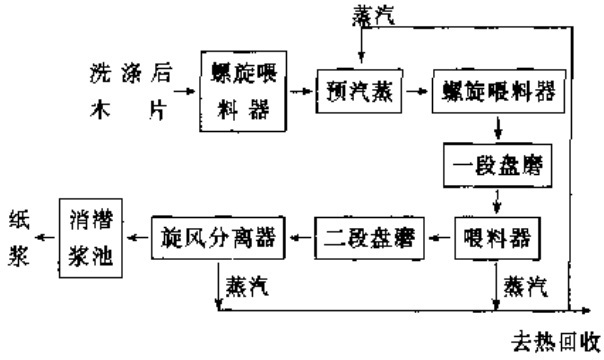


图 7　典型 TMP 生产流程

用于处理木片的化学品有亚硫酸钠、烧碱-亚硫酸钠、烧碱，一般针叶材多用亚硫酸钠（或加入少量烧碱)，阔叶材多用烧碱（或加入少量亚硫酸钠)。

CTMP 的典型生产流程如图 8 所示。

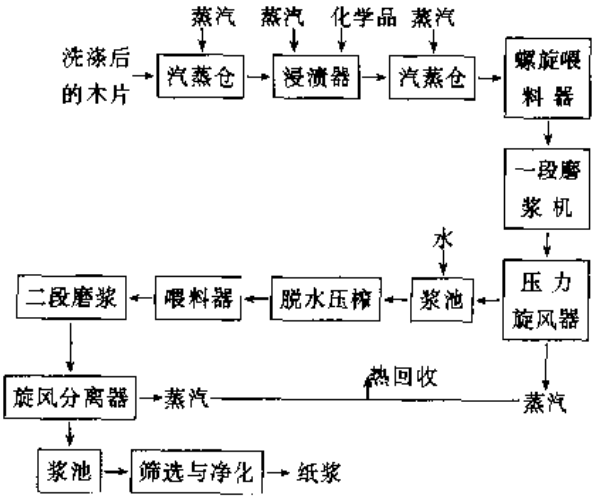


图 8　带有中间洗涤的 CTMP 生产流程

木片预汽蒸温度为 125～130℃，2～3min，针叶材 Na_2SO_3 用量 2%～3%；阔叶材 3%～4%，NaOH2%～3%。纸浆得率 90%～92%。

（4）化学机械浆（CMP）　普通化学机械浆与化学热磨机械浆的区别主要是前者木片经受较强烈的化学处理，浆得率较低，同时磨浆可在常压下进行，两者之间没有明显的界限，其工艺过程也极其相似。一般针叶材的化学处理条件为 Na_2SO_3 12%～17%，在 130～170℃下预热 10～60min，蒸煮后的木片经挤压出多余的药液后进行两段磨浆，两段磨浆之间常设有洗涤装置。阔叶材化学处理 Na_2SO_3 用量 15%～20%，15～40min，150～160℃。

CMP浆得率为86%～88%。

(5) 工艺参数的影响 盘磨机械浆根据浆种不同其主要影响因素虽有所不同，但其影响的规律有相似之处。其影响因素主要有木材种类，木片质量，磨浆浓度，预汽蒸条件，化学浸渍条件，磨浆压力，盘磨结构，盘磨机转数等。

a. 材种 不同材种对盘磨机械浆的纸浆质量、电耗、纸浆得率都有重要影响，因此，不同材种均须选择其最佳工艺条件，以便获得理想的纸浆。一般RMP，TMP适用于针叶材，CTMP适用于针、阔叶材，特别是某些比重较低，细胞壁较薄的材种。密度较大的材种磨浆时电耗较大，而且在同一打浆度下抗张指数较低。

b. 木片质量 木片磨木浆所使用的木片，必须经过洗涤，以除去泥砂，石块，并平衡木片水分。

木片厚度对磨浆电耗和纸浆强度有重要影响，木片愈厚所需能耗愈高。研究表明，木片厚度为3.5～6.0mm时纸浆强度最好。

c. 磨浆浓度 任何一种盘磨机械浆的磨浆浓度都是重要的工艺参数，对电耗和纸浆强度有很大影响。一般常在盘磨机磨浆（如RMP和CMP）磨浆浓度在20%～30%，压力磨浆（如TMP，CTMP）磨浆浓度可达45%～50%。

d. 汽蒸的影响 TMP，CTMP，CMP生产流程中的第一道工序是汽蒸。其目的是软化木片；驱除木片中的空气及加热木片。汽蒸压力对TMP的成浆质量和电耗有很大影响，在0.2～0.3MPa下汽蒸时可得到最好的纸浆强度，但磨浆电耗则随压力增加而增大。

预汽蒸对CTMP和CMP的药液浸透有重要影响，汽蒸可以驱除木片中的空气，当汽蒸后的木片与常温药液接触时，木片内的蒸汽遇冷而形成真空，药液则被均匀的吸入木片内。

e. 化学处理 是CTMP和CMP生产的重要过程。其目的是使木材中的木质素中引入更多的亲水基团，以提高木质素的软化程度，得到纤维束含量低，长纤维组分含量高，强度好的纸浆。化学处理的条件要根据所用材种及目标纸种的要求，通过实验选择。

f. 盘磨机转数 在一定磨浆打浆度下，提高转数有利于降低电耗，减少纸浆中纤维束的含量。如双盘磨的转数由1000r/min，提高到2000r/min时磨浆能耗降低30%，纤维束含量下降30%。现代盘磨机已向高速化大型化方向发展。

2.3. 硫酸盐法制浆[6]

以化学品除去木材纤维细胞间层的木质素，使纤维分散的制浆方法。通过化学蒸煮后一般针叶材纸浆中仍残留4%～10%的木质素，阔叶材为3%～4%，非木材原料为2%～3%。这些残余木质素再经漂白工序进一步脱除，并使纸浆白度达到目标纸种的要求。

化学法制浆根据所用药液的pH值，分为酸法，中性盐法，碱法（硫酸盐法）等。

硫酸盐法是碱法制浆的一种，是当代化学制浆的主要方法，其产量约占总纸浆产量的70%。

(1) 沿革 硫酸盐法制浆起源于1870年和1871年美国人依顿(Eaton)的两个专利。1885年瑞典的门克斯茨(Munksjo)工厂首先建立了硫酸盐浆厂。以NaOH+Na_2S作蒸煮药剂，在碱回收的燃烧炉中加入硫酸钠来补充制浆中化学药品的损失，故称为硫酸盐法，由于其纸浆强度很高，色如牛皮，故又称牛皮浆(kraft pulp)。

一百多年来硫酸盐法的工艺基本没有改变，但它的单元操作，设备和自动控制，碱回收技术与装备等方面都有了明显的进步，达到相当完善的水平。硫酸盐浆所以能占据纸浆主导地位的原因如下。

a. 对纤维原料的适应性强，可适应各种纤维原料。

b. 纸浆强度好，目前尚没有哪种纸浆能与硫酸盐浆媲美。

c. 能源消耗少，完善的硫酸盐浆厂可以达到能源自给。

d. 碱回收技术完善，黑液的污染已圆满解决，化学药品消耗少。

尚需进一步解决的问题是：纸浆得率较低；蒸煮及碱回收中产生的恶臭；纸浆漂白废水的有毒成分等。

(2) 生产流程 硫酸盐制浆的工艺过程如图9所示。木片和药液送入蒸煮器，在170℃温度下保持90min，蒸煮器可以是间歇式，也可是连续式。蒸煮后的浆料被喷放至喷放仓(blow tank)，蒸汽的热量被回收，浆料则被送至洗涤工段（亦称黑液提取），洗后的浆送至筛选。提取的黑液（称稀黑液）经蒸发至固形物浓度50%～60%，送燃烧炉燃烧。由炉底流出的熔融物入溶解槽溶解，所得绿液经苛化则得白液(NaOH+Na_2S)，再用于蒸煮。

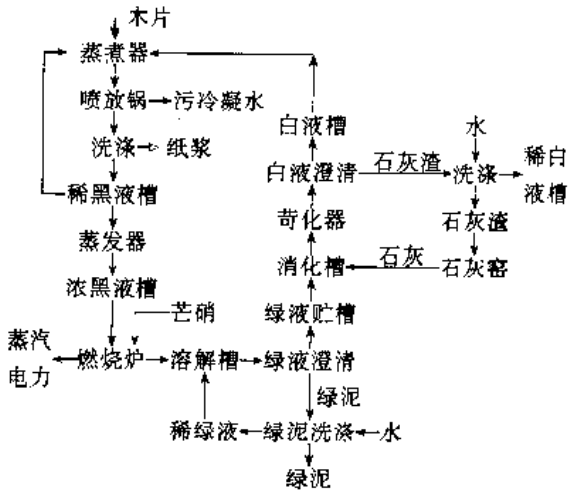


图9 硫酸盐蒸煮流程

2.3.1. 药液的浸透

蒸煮反应是多相反应，药液向木片（或其他植物纤维原料）内部均匀浸透是蒸煮反应过程的重要阶段。

药液的浸透可概括的分为两个过程。即渗透过程和扩散过程。

（1）渗透过程　即毛细管作用，药液通过原料内部的毛细管系统而浸入细胞壁内。不同原料的毛细管系统发达情况不同，因而其渗透性也不同。其浸透速度 V 可用式（3）表示：

$$V=Knr^4\Delta P/L\cdot\eta \qquad (3)$$

式中　V ——渗透速度（单位时间渗入液量），mL/s；

K ——渗透系数；

n ——毛细管数量；

r ——毛细管半径，mm；

L ——毛细管长度，mm；

ΔP——压差，mgf/mm²；

η ——粘度，mgf·s/mm²。

由式可见，渗透速度与毛细管半径的四次方及毛细管内外压差成正比，与毛细管长及液体粘度成反比。在通常情况下，这一阶段主要发生在浸透初期，渗透速度较快，但在原料含水率高和毛细管内空气无法排除时，将影响渗透速度。

（2）扩散过程　由毛细管内外溶液离子浓度差所造成的渗透压为动力。这一阶段主要发生在毛细管系统已被溶液或水充满，药液中的离子浓度因反应而被消耗，造成内外浓度差的情况下，这一过程药剂的浸透速度较慢，药液的扩散速度由式（4）确定：

$$v=D\frac{dC}{dr} \qquad (4)$$

式中　v ——扩散速度，mm/s；

D ——扩散系数，mm²/s；

$\frac{dC}{dr}$——离子浓度梯度，mm⁻¹。

$$\text{扩散系数 } D=\frac{RT}{\bar{N}}\cdot\frac{1}{6\pi\eta r} \qquad (5)$$

式中　R ——气体常数；

T ——热力学温度，K；

$\bar{N}$ ——阿弗加特罗常数；

η ——液体粘度，mgf·s/mm²；

r ——离子半径，mm。

由式可见，扩散速度除与离子浓度梯度有关外，溶液温度也有重要影响。

2.3.2. 木质素反应

木材中的木质素是由苯丙烷结构单元联结而成的具有三度空间的高聚物。结构单元间的联结键型主要是酚醚键和碳-碳键。如图 10 所示。各主要键型的量如表 2 所示。

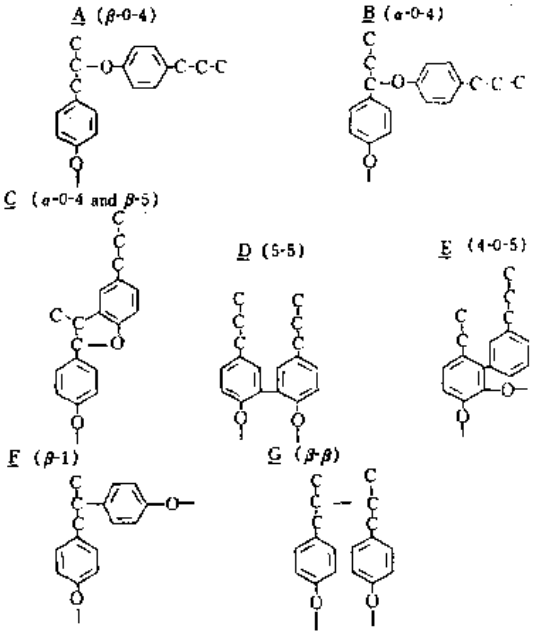


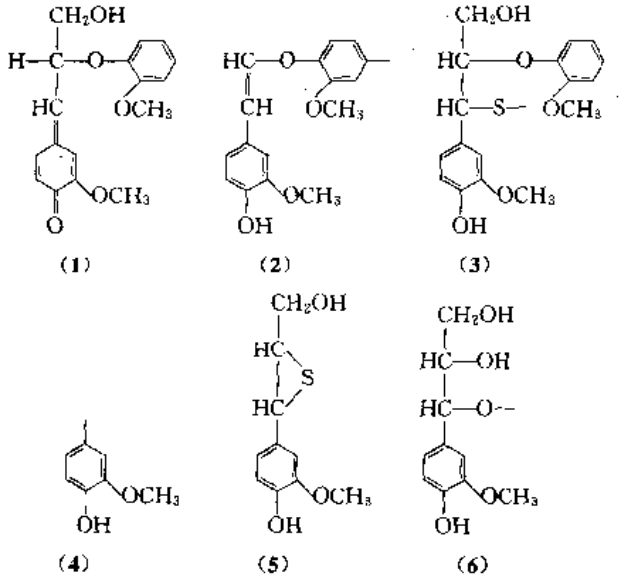
图 10　木质素结构单元间的主要联结键型

表 2　木质素结构单元间主要联结键型的百分数

键　型	云　杉 %	桦　木 %
β-0-4	48	60
α-0-4	6～8	6～8
α-0-4 和 β-5	9～12	6
5-5	9～11	4.5
4-0-5	3～4	6.5
β-1	7	7
β-β	2	2

可见，醚键在木素结构中约占一半以上，特别是阔叶材中醚键的含量更高。硫酸盐蒸煮中 α-，β-，醚键都可断裂，一部分碳-碳键也可断裂。其中 β-芳基醚键的断裂是脱木素反应的关键。其反应式见图 11。

木质素结构中的酚型结构单元在碱性条件下生成亚甲基醌中间体（1），在硫酸盐蒸煮条件下（Na_2S，NaOH）中间体（2）很快生成硫化物（3），同时产生分子内亲核反应，使 β-0-4 键断裂，生成愈创木基（4）和环硫化物（5）。这是硫酸盐蒸煮脱木质素的主反应。如果药液中没有 Na_2S 存在，则其主反应为 β-消除反应，使 γ-位的碳脱除生成 HCHO 及化合物（2），而 β-0-4 键并不发生断裂。但当木质素结构单元的 α-位有—OH 或—OR 基时，[OH^-] 浓度较高的情况下，可生成环氧化物，进而生成化合物（6），即 β-0-4 键发生断裂，这说明为什么 Na_2S 的存在可使脱木质素速度加快。



2.3.3. 碳水化合物的反应[7]

在碱性条件下，脱木质素的同时，纤维素和半纤维素（总称碳水化合物）必然受到破坏降解，其主要反应有：

a. 半纤维素的乙酰基被皂化；

b. 碳水化合物还原性末端基发生“剥皮反应”直至“终止反应”为止；

c. 聚糖主链的无规则断裂，即碱性水解反应；

d. 4-*O*-甲基葡萄糖醛酸木聚糖和阿拉伯糖基4-*O*-甲基葡萄糖醛酸的脱甲氧基反应。

（1）脱乙酰基反应　半纤维素上的乙酰基在碱性条件下很容易脱掉，即使在常温下，也可脱除。

（2）剥皮反应（deeling reaction）　纤维素和半纤维素在碱性介质中发生的主要反应，是造成纸浆得率低的重要原因。该反应由末端糖基起始，逐个被剥落，变成异变糖酸（isosaccharinic acid）。该反应在蒸煮初期即可发生，温度升高其反应速度加快。

（3）终止反应（stopping reaction）　与剥皮反应同时发生并相竞争的反应，当还原性末端基被剥除65～70个时，可产生一个偏变糖酸（metasacharinic，acid），而发生了终止作用。4-*O*-甲基葡萄糖醛酸基能在较低温度下（<100℃）阻止木聚糖的剥皮反应，但在较高温度下只能起部分保护作用。

（4）碱性水解反应　碳水化合物在碱性条件下，150℃以下时的主反应为剥皮反应，但150℃以上时则发生聚糖苷键的无规则断裂。苷键的碱性水解有可能生成新的还原性末端基，而引起再度剥皮反应。

（5）碱法蒸煮时木聚糖的“回收”（retention）　由于木聚糖在碱介质中比较稳定，同时在碱液中溶解，在蒸煮后期此溶解的木聚糖又会被“回收”到纤维表面，使纸浆中的木聚糖含量增加。如桦木制浆时，有约可吸附纸浆量的1%～3%的木聚糖。

2.3.4. 脱木质素的区域化学

木质素在纤维结构中的分布是不均匀的，细胞间层角隅木质素的浓度最高，次生壁中浓度最低，但由于次生壁体积最大，角隅的体积最小，所以木质素总量的约70%～80%存在于次生壁中，10%～16%在胞间层，9%～12%在细胞角隅。对于阔叶材来说，不同区域的木质素成分也不相同，位于次生壁中的木质素以紫丁香基型含量最高，而胞间层木质素却含大量愈创木基型。

脱木质素的区域化学（topochemistry of delignification）是研究细胞结构各微区的木质素（以下简称木素）分布和脱木质素反应的差异的科学，研究指出，在蒸煮的不同阶段，细胞结构各部位的木质素脱除速度是不同的，见图11。

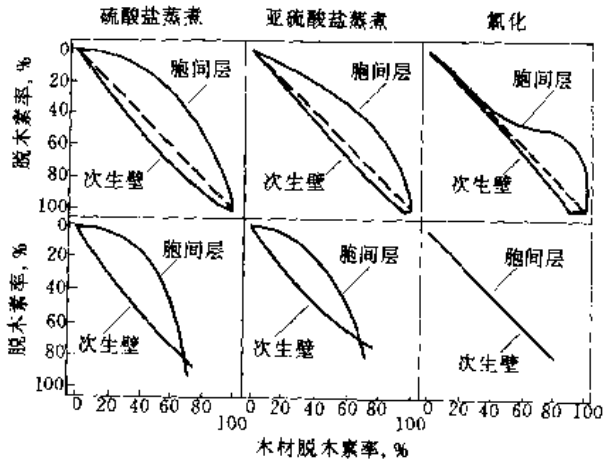


图11　不同脱木素方法的区域化学现象
黑云杉木材总脱木素率与各部位脱木素率的关系

由图11可见，不同脱木素方法的区域化学效应不同，硫酸盐法的区域化学效应大于亚硫酸盐法，以酸性氧酸盐法最小。硫酸盐法中在木材总脱木素率50%以前，次生壁木素以很快速度溶出，而胞间层木素却溶出很少，但蒸煮后期胞间层木素以很快速度脱除。造成这种现象的原因可能是如下几点。

（1）药液的浸透路线是由细胞腔穿过细胞壁而到达胞间层，而且胞间层木素有较坚实而细密的结构，药剂向其内部的到达比较困难，细胞壁木素优先与药剂接触而先溶出；

（2）胞间层木素富含愈创木基型木素，而且缩合型木素较多，酚羟基含量较少，反应性能较差。

因此硫酸盐浆中残余木素大部残留在细胞壁中。

2.3.5. 硫酸盐蒸煮

蒸煮的目的是使药液与木质素反应，以脱除原料中的木质素，达到分离纤维的目的。但在木质素脱除的同

时，碳水化合物也将受到破坏。

(1) 蒸煮药剂　蒸煮药剂为氢氧化钠和硫化钠（称为白液），氢氧化钠的浓度大约为 1.0mol/L，硫化钠为 0.2mol/L，药液的 pH 值为 13.5～14.0。药液的活性成分为氢氧离子（OH^-）和硫氢离子（SH^-）。氢氧离子来自氢氧化钠和硫化钠的水解。

$$S^{2-}+H_2O \rightleftharpoons HS^-+OH^- \quad (6)$$

$$HS^-+H_2O \rightleftharpoons H_2S+OH^- \quad (7)$$

当溶液 pH 较低时反应 (7) 方可进行，一般当 pH 为 7 时，大约有 50% 的硫氢离子转变为硫化氢，但在硫酸盐蒸煮中这种情况很少出现，所以药液中主要是 $[HS^-]$ 和 $[S^{2-}]$，当溶液 pH 值较高时，$[S^{2-}]$ 较高。

药液中 Na_2S 含量占活性碱（$NaOH+Na_2S$，以 Na_2O 计）含量的百分数，称为硫化度。计算时均换算为 Na_2O。

$$\frac{Na_2S}{NaOH+Na_2S}\times 100\%=\text{硫化度}$$

有效碱是指溶液中 NaOH 浓度（以 g/L 表示），硫酸盐法包括 $NaOH+\frac{1}{2}Na_2S$，通常以 Na_2O 表示。

(2) 蒸煮过程中脱木素的阶段性　典型的硫酸盐蒸煮的脱木素过程都可分为三个阶段，见图 12，即初始脱木素阶段；主要脱木素阶段；残余脱木素阶段。

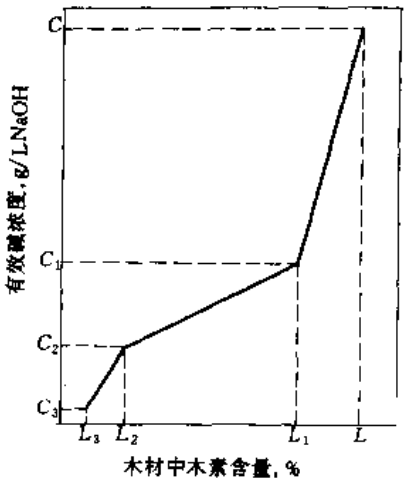


图 12　木材硫酸盐蒸煮脱木素的三个阶段

初始阶段为升温至 150℃时，此时的脱木素率约为 20%～25%，此阶段主要发生木素结构中 α-芳基醚键的断裂和酚型 β-芳基醚键的断裂；

主要脱木素阶段为 150～170℃以及 170℃保温的前期，此阶段的脱木素率为 60%，主要发生非酚型 β-芳基醚键的断裂和部分碳-碳键的断裂；

残余脱木素阶段为 170℃保温后期，脱木素率为 10%～15%，此阶段主要发生碳-碳键断裂及木素缩合反应。脱木素速率明显下降，但碳水化合物却大量降解，纸浆得率明显下降。

2.3.6.　工艺控制

蒸煮过程控制的主要目标是提高脱木素的选择性，如前所述，纤维原料在脱木素的同时，不可避免的要遭受碳水化合物的破坏，造成纸浆得率和强度的下降。在原料一定的情况下，控制因素主要有蒸煮时间与温度（H-因子），用碱量，硫化度，有效碱浓度等。

(1) H-因子　为蒸煮时间和温度的综合因素，K. E. Vroom将 H-因子定义为反应速度常数 K 与蒸煮时间 t 的积分，即：

$$H=\int_0^t K\cdot dt \quad (8)$$

根据动力学研究可知

$$\frac{-dL}{dt}=K\cdot C^m\cdot L^n \quad (9)$$

式中　L ——原料中木素浓度，mg/mL；

C ——药液中活性碱浓度，mg/mL；

m、n ——指数。

由式 (5) 可知　$K\cdot dt=\frac{dL}{C^m\cdot L^n}$ (10)

$$\int_0^t K\cdot dt=\int_{L_0}^{L_t}\frac{dL}{L^n}\cdot C^m=H \quad (11)$$

$$H\cdot C^m=\ln L_t-\ln L_0 \quad (12)$$

$$L_t=L_0\cdot e^{-C^m\cdot H} \quad (13)$$

由式 (13) 可见，当原料一定时，蒸煮 t 时间后的木素含量只与碱浓度和 H-因子有关，当碱浓度已知时，蒸煮终点的纸浆硬度（木素含量）仅决定于过程的 H-因子。因此，可以采用计算机控制的办法，积算过程的 H-因子，到达预定的数值后，则可停止蒸煮。

(2) 用碱量　一般指活性碱用量（以 Na_2O 计），用碱量随所用原料种类和纸浆用途而异，针叶材制漂白化学浆时，用碱量为 18%～24%，阔叶材为 14%～17%。

(3) 有效碱浓度　当用碱量一定时，碱浓度受液比影响，即绝干原料重与加入的药液体积（包括原料中的水分）之比。碱浓大小对脱木素速度影响很大，同时也影响纸浆得率和强度。液比的大小，以保证药液与原料充分混合与浸透为原则，一般为 3.5～4.0∶1，不同原料的液比也有所不同，如密度较大的木材，液比较小；蒸煮器的型式不同，液比亦有所差别，蒸球的液比可以减小至2.8～3.0∶1。

(4) 硫化度　蒸煮液中硫化度的大小，对蒸煮速度，纸浆得率和质量都有明显影响。实验表明，在有效碱用量及其他条件不变时，硫化度由 0 增加至 25.0%时（香枫木），纸浆中的木素含量下降，再增加硫化度则没有显出明显效果。

2.3.7.　废液回收

蒸煮后纤维原料组分的一半左右溶解在蒸煮液中，

同时有部分蒸煮药剂（NaOH，Na_2S）残留于溶液中，此蒸煮后从纸浆中分离出的废液称为“黑液”。回收系统可由黑液中回收化学药品和热能。其过程包括黑液提取，蒸发、燃烧，苛化等。其过程示意图如图13所示。

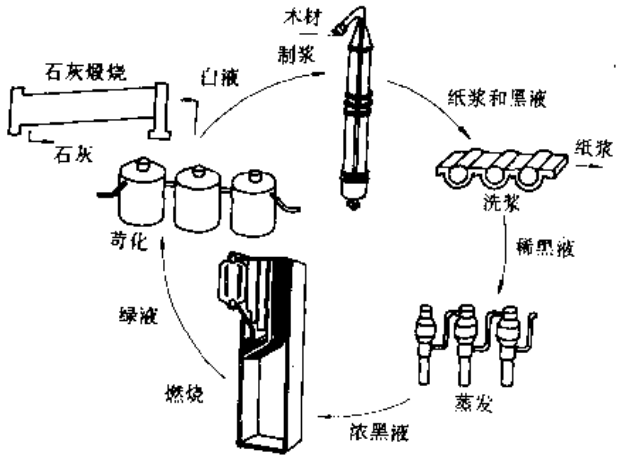


图13 碱回收过程示意

（1）黑液的组成和性质 因原料种类，工艺条件，纸浆得率不同，其组成和性质也有不同。一般木材制化学浆1t浆约产生1.4t黑液固形物。固形物中的有机物主要是木素、纤维素和半纤维素的降解产物，低分子有机酸等，无机物主要是钠盐，游离氢氧化钠、硫化钠、碳酸钠和灰分。一般木材制浆的固形物中有机物约占70%左右，无机物占30%左右。有机物中木素约占40%～45%。

黑液为粘稠液体，浓度愈大其粘度愈高，流动性愈差，黑液粘度随温度升高而降低，如红松纸浆黑液浓度22°Bé（15℃）时，30℃时粘度为5.0×10^{-3}Pa·s。35.7°Bé30℃时则为2.17Pa·s，90℃时则降为4×10^{-2}Pa·s。黑液粘度与浓度和温度的关系如图14。

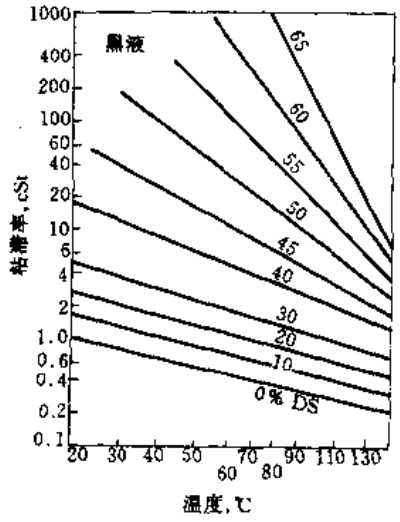


图14 黑液温度和浓度与粘度的关系

1cSt=1mm²/s

提取后的稀黑液约含13%～17%固形物，经蒸发浓缩至60%～70%，在碱回收炉中燃烧，固形物中的有机物完全燃烧，发生热量而产生蒸汽和电力，其中的无机物，主要是钠盐和硫化物变成碳酸钠和硫化钠（熔融物）溶解后成为绿液，经石灰苛化，使碳酸钠变成氢氧化钠（硫化钠没有变化）除去反应生成的碳酸钙后则得到白液，又用于蒸煮药液。生成的碳酸钙经水洗后进石灰窑锻烧，又变成石灰（CaO）而反复使用。

$$CaCO_3+热量\longrightarrow CaO+CO_2$$

黑液浓度以黑液中所含固形物量表示(g/L)，生产中常以波美度(°Bé)或密度表示。由于波美度与温度有关，常将测定温度下所得的°Bé换算成15℃时的°Bé，即°Bé(15℃)=°Bé(t)+0.052(t−15)。标准波美度与黑液固形物百分数(C)的概略关系式为：C=1.51(°Bé)−0.9。此外，黑液的粘度与黑液中有效碱含量有关，增加黑液中有效碱浓度，可以降低粘度，但有一定限度。

黑液固形物的发热量与固形物中有机物含量，以及有机物中木素的比率有关，有机物和木素含量愈高，固形物的发热量也愈大，一般针叶材黑液固形物发热量为1.47×10^4～1.59×10^4kJ/kg、阔叶材为1.38×10^4～1.51×10^4kJ/kg。发热量可以用氧弹量热器测定，也可根据固形物的元素组成计算。

黑液的沸点比水高，高出的温度称沸点升高，对黑液蒸发有一定影响，它将导致有效温度差减小，传热量下降。黑液的沸点随固形物含量和液面压力的增加而升高。在常压下黑液的沸点升高如图15所示。

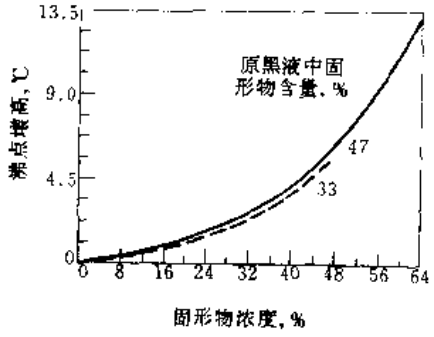


图15 常压下黑液的沸点升高

（2）黑液的提取 黑液的提取过程也是纸浆的洗涤过程。要求以最少的洗涤水，最彻底的将纸浆中的黑液提取出来。以便得到洗净的纸浆，同时得到提取率高，浓度大的黑液。一般1t纸浆提取7～10m³黑液，黑液固形物浓度为12%～17%，黑液提取率为98%左右。

“稀释因子”为洗涤1t风干浆所用洗涤水，进入所提取的黑液中的部分水量m³，即：

稀释因子=洗涤用水量−洗后浆中含水量，m³/t风干浆。稀释因子愈大说明送蒸发的黑液浓度愈低，但提取

率可较高。

黑液提取率是指 1t 浆送蒸发工段黑液固形物占由蒸煮工段送提取工段固形物的百分数。黑液提取率是提高碱回收率的基础，并直接影响纸浆厂废水污染负荷的重要因素。

采用最小的稀释因子，同时取得最大的提取率，是黑液提取工段的基本任务。

黑液提取多采用多段逆流洗涤流程见[8]。

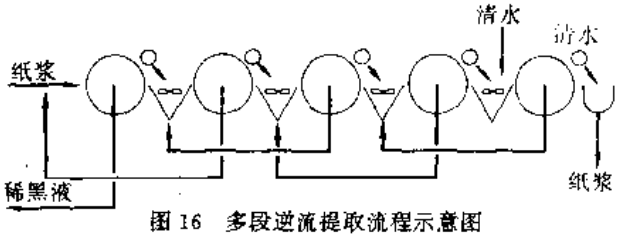


图 16　多段逆流提取流程示意图

常用的提取设备有真空洗浆机，压力洗浆机，连续置换洗涤塔，水平带式真空洗浆机，螺旋挤浆机和双辊挤浆机等。现代连续蒸煮器，则在蒸煮器下部设有扩散洗涤段，纸浆经热水初步洗涤提取黑液后进入连续扩散洗涤塔，再进一步洗涤。

（3）黑液蒸发[8,9]　由提取工段送入的稀黑液浓度一般为13%～17%，而燃烧工段要求黑液浓度达到65%，在蒸发工段一般将黑液蒸发至50%，然后用直接蒸发器再浓缩至65%。采用多效真空蒸发系统是黑液蒸发提高热效率的主要方法。黑液的进料流程有顺流、逆流、平流、混流之分。常用的流程为混流，如图 17 所示。

该流程的黑液供料方式为Ⅲ—Ⅳ—Ⅴ—Ⅰ—Ⅱ，或Ⅲ—Ⅳ—Ⅴ—Ⅱ—Ⅰ。

多效蒸发系统效数与热效率的关系见表 3。

表 3　蒸发器效数与热效率的关系

总效数	单效	双效	三效	四效	五效	六效	七效	八效
理论热效率 kg 水/kg 蒸汽	1.0	2.0	3.0	4.0	5.0	6.0	7.0	8.0
实际热效率 kg 水/kg 蒸汽	0.85	1.7	2.4	3.2	4.0	4.8	5.4	6.0

黑液蒸发所用蒸发器有以下型式。

液膜蒸发器	升膜长管直立式（LTV）
	降膜长管直立式
	板式
	横管喷雾膜式
	混合式（升降膜式）
自然循环蒸发器	短管直立式
强制循环蒸发器	带有再循环的 LTV
	单相对流加热强制循环式
	单程或双程表面加热管式
	横管式
	直管式
	斜管式

（4）黑液的燃烧[10]　蒸发后的浓黑液，送入碱回收炉中燃烧，黑液中的有机物燃烧释放出大量热能，用以产生蒸汽和电能，黑液中的无机物烧成熔融物，由炉底流出，溶于水中成为绿液。

黑液在碱回收炉中的燃烧，可分为 3 个过程，即：黑液中水分的蒸发和固形物干燥；固形物（黑灰）热解；黑灰炭粒燃烧和无机物还原熔融等过程。其化学反应非常

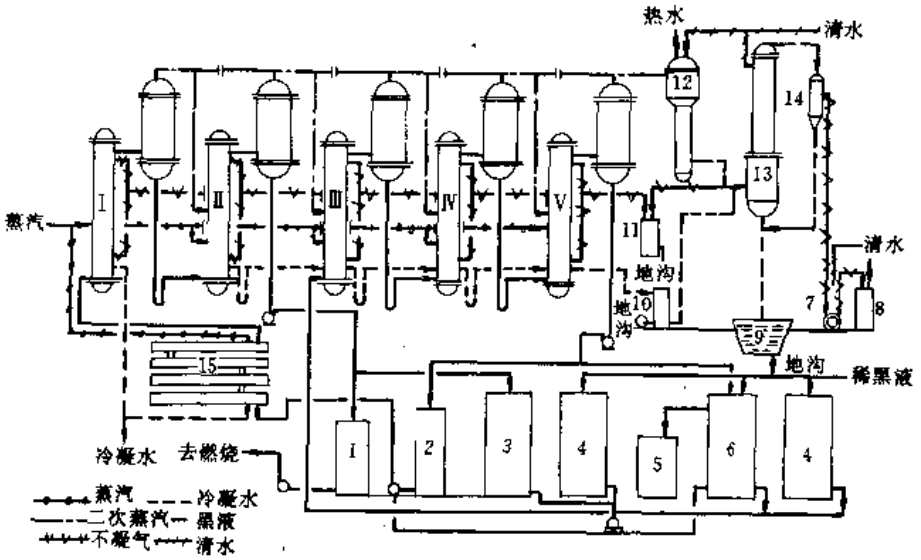


图 17　黑液混流供料五效真空蒸发流程

1—浓黑液槽；2—中间槽；3—半浓黑液槽；4—稀黑液槽；5—硫酸盐皂槽；6—皂化物分离槽；7—真空泵；8—汽水分离器；9—水封池；10—真空收集罐；11—不凝气罐；12—管式冷凝器；13—混合冷凝器；14—收集器；15—预热器

复杂，硫酸盐法纸浆黑液的燃烧反应主要有：

$$2NaOH+CO_2 \longrightarrow Na_2CO_3+H_2O$$
$$2NaOH+SO_2 \longrightarrow Na_2SO_3+H_2O$$
$$Na_2S+CO_2+H_2O \longrightarrow Na_2CO_3+H_2S$$
$$2Na_2S+2SO_2+O_2 \longrightarrow 2Na_2S_2O_3$$
$$2RCOONa+CO_2+H_2O \longrightarrow Na_2CO_3+2RCOOH$$
$$2RCOONa+SO_2+H_2O \longrightarrow Na_2SO_3+2RCOOH$$

硫酸盐法黑液中填加的芒硝，在燃烧过程中被还原为硫化钠，其反应为：

$$Na_2SO_4+2C \longrightarrow Na_2S+2CO_2-224.26kJ\ (53.6\ kcal)$$
$$Na_2SO_4+4CO \longrightarrow Na_2S+4CO_2+120.5kJ\ (28.8kcal)$$

碱回收炉是碱回收的核心，是化学反应器，又是动力锅炉。最早的碱回收炉是反射炉，20世纪初发展为转炉，20世纪50年代后，普遍采用黑液喷射炉，见图18。

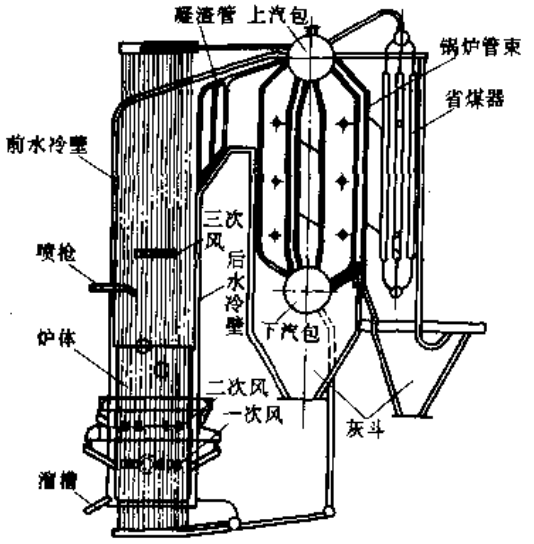


图18 固定式黑液喷射炉的基本结构

碱回收炉由炉膛、凝渣管、过热器、锅炉管束和上下汽包、省煤器、喷枪、风嘴、溜槽等组成。

黑液在碱回收炉中燃烧，可分为三个燃烧区，即：还原区，氧化区，完全燃烧区。还原区在炉膛的下部，通风量（一次风）较少，炉温较低，以使芒硝还原；氧化燃烧区在黑液喷入口附近，供给风（二次风）约为总风量的40%～50%，燃烧温度高（1200℃左右）；完全燃烧区在炉膛的中上部，供给风量小，仅占总风量的20%左右，使黑液完全燃烧。烟气经凝渣管，蒸汽过热器，烟温降至600℃以下，再经锅炉管束，降至300～350℃，进入省煤器，可把排烟温度降至200℃以下。

碱回收炉烧成的熔融物，由炉底的溜槽流到熔融物溶解槽，溶于水或稀白液中，成为绿液。

(5) 绿液的苛化 绿液的主要成分为碳酸钠和硫化钠，将石灰加入绿液中使碳酸钠转化为氢氧化钠的过程称为苛化。

石灰首先被绿液中的水消化，生成氢氧化钙。

$$CaO+H_2O \longrightarrow Ca(OH)_2$$

然后再与Na_2CO_3反应生成NaOH

$$Ca(OH)_2+Na_2CO_3 \rightleftharpoons 2NaOH+CaCO_3\downarrow$$

苛化后生成的氢氧化钠量与苛化前溶液中碳酸钠和氢氧化钠总量之比称为苛化率。

$$\text{苛化率}=\frac{NaOH}{NaOH+Na_2CO_3}\times 100\%$$
$$=\frac{K}{2[OH^-]+K}$$

式中 $[OH^-]$——达到平衡时OH^-浓度；

K——苛化反应平衡常数。

由苛化率公式可以看出，溶液中$[OH^-]$增加，苛化率下降；平衡常数K与反应温度有关，提高温度可以加快反应速度，但温度升高，$CaCO_3$溶解度加大，$Ca(OH)_2$溶解度下降，使苛化率下降，一般苛化温度多控制在90～100℃。此外，石灰质量，石灰加入量，绿液组成，搅拌速度和搅拌时间，对苛化都有影响。

苛化后生成的碳酸钙，经洗涤脱水送石灰窑回收石灰。

2.4. 碱法制浆的改进

自1854年Burgess发明碱法制浆以来，在工艺技术方面有了许多改进，见图19，主要在以下三个方面。

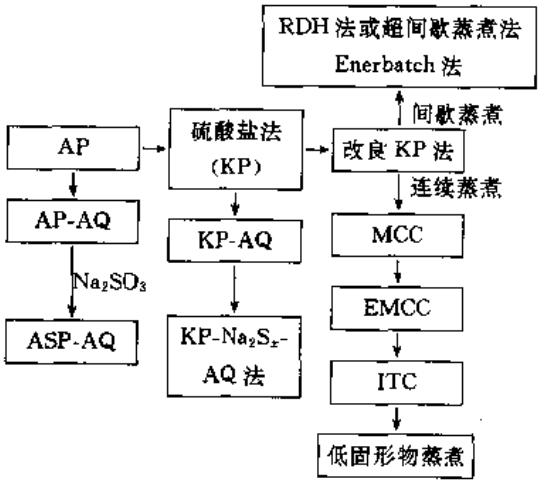


图19 碱法制浆的发展

ASP—alkali sulfite pulping，碱性亚硫酸盐制浆；

AP—alkali pulping，碱法制浆（烧碱法）；

AQ—anthraquinone，蒽醌；

EMCC—extended modified cooking，深度脱木素连续蒸煮；

ITC—isothermal cooking，等温连续蒸煮；

MCC—modified continuous cooking，改进的连续蒸煮；

Na_2S_x—多硫化钠；

RDH—rapid displacement heating，快速热置换蒸煮。

(1) 提高纸浆得率　硫酸盐法制浆得率低是其最大的缺点之一，致使硫酸盐法经济效益较低，纤维原料消耗量大。

(2) 改善环境　包括有机硫化物对大气的污染和纸浆漂白产生的有机氯化物对水质的毒性污染。

(3) 扩大生产规模　现代化的纸浆厂要求有高的生产效率，具有经济的规模，一般不低于 1000t/d 生产能力，要求有效的设备和技术。

2.4.1. 间隙蒸煮的改进

(1) 填加蒽醌助剂　自 1973 年 Holton 提出在碱法（硫酸盐法）蒸煮中填加蒽醌后，发展很快，它可以提高纸浆得率，缩短蒸煮时间，在蒸煮过程中形成氧化还原系统，使聚糖的还原性末端基被氧化，防止了剥皮反应，同时蒽醌被还原为氢醌，此氢醌又使 β-芳基醚键发生断裂。近年开始使用可溶性蒽醌，即 1,4-二氢-9,10-二羟基蒽醌（DDA），其效果较蒽醌（AQ）更好。

(2) KP-Na_2S_x-AQ 制浆　近年在西欧和日本至少有 5 个工厂采用了此法，多硫化钠（Na_2S_x）是由白液中的 Na_2S 经空气催化氧化而生成的，它可使针叶材制浆得率比典型的 KP 法高 5%，节约用碱量 5%～10%，采用这种方法使 KP 工厂的生产能力增加 5%～10%。

(3) 改良 KP 法　又称深度脱木素技术（extended delignification）。这种方法的要点是，将蒸煮药液分 2～3 次注入到蒸煮器内（间歇式或连续式），使蒸煮初期的 $[SH^-]$ 比常规法高若干倍，$[OH^-]$ 比常规法低，而蒸煮后期的 $[OH^-]$ 比常规法高，$[SH^-]$ 比常规法低；采用这种方法可使蒸煮后的浆料在相同得率时，针叶材卡伯值（Kappa number 即 1g 干燥纸浆消耗 0.1mol/L 的 $KMnO_4$ 溶液的数值）可由 30 降低到 18，阔叶材由 20 降至 10～11。漂白氯耗由原来的 11.7%降低至 9.0%，因而漂白废水的污染负荷降低 20%，同时节能 60%～70%。目前已经工业化的方法有 RDH，超间歇蒸煮等。

(4) 低硫化物碱性亚硫酸盐-蒽醌制浆（MSS-AQ）法　是近年由瑞典林产品研究所开发的一种新制浆方法。即在碱性亚硫酸蒸煮液中加入少量 Na_2S，其用量为药液总硫量的 10%，可以得到木素含量很低的纸浆，得率可比 KP 高 8%，纸浆强度与 KP 浆相同。

2.4.2. 连续蒸煮的进展[11]

连续蒸煮技术近年发展很快，最新的连续蒸煮器是双锅汽相/液相蒸煮器和双锅水力式蒸煮器，其最大的生产能力已达 1500t/d。近年来由于深度脱木质素理论在连续蒸煮上的应用，使连续蒸煮技术不断提高。

(1) 改良连续蒸煮法（modified continuous cooking），MCC　见图 20a。将 Kamyr 蒸煮器分成顺流蒸煮区、逆流蒸煮区和高温逆流扩散洗涤区等三个区。65%蒸煮液在预浸器中加入，15%在顺流区加入，20%在逆流区加入，其结果可使针叶材浆的卡伯值由 30 降至 22，阔叶材由 20 降到 14。EMCC（extended modified continuous cooking）是将 MCC 的高温扩散洗涤区与逆流蒸煮区合并，延长了逆流蒸煮时间，最后的 20%蒸煮液改在原高温逆流洗涤区加入，并将原逆流洗涤区温度提高至逆流蒸煮区相同，其结果是纸浆的硬度进一步下降，针叶材

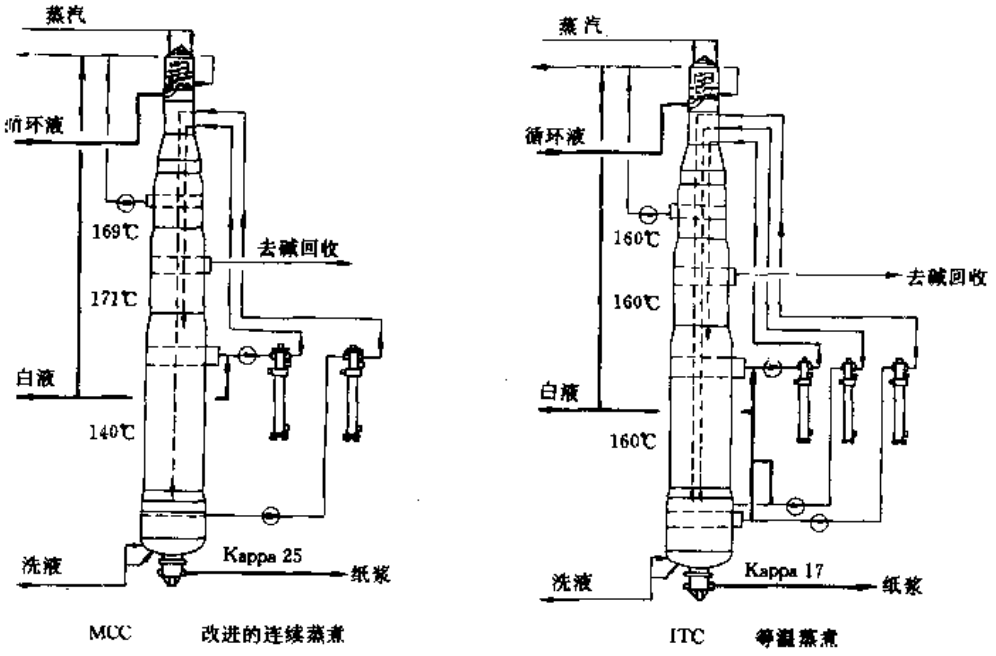


图 20　改进的连续蒸煮原理图

可达18卡伯值，阔叶材为11～12。

(2) ITC法 (isothermal cooking) 等温蒸煮法 见图20b。此法使整个蒸煮器内的温度一致，即降低蒸煮区温度，提高洗涤区温度，使整个蒸煮过程在比较缓和的条件下进行，针叶材蒸煮温度可降至155℃，从而提高了纸浆得率和粘度（强度）。

(3) 低溶解固形物蒸煮 (low-solids cooking) 是最新的连续蒸煮技术，其目的是最大限度的降低主要脱木素阶段的药液中的溶出固形物的浓度，为此采取多次抽出蒸煮废液，多次加入白液的方法，其结果使纸浆强度提高5%～15%，卡伯值降低5个单位。

目前硫酸盐法制浆的物理化学机理还在进一步研究中，即对化学药剂的浸透和降解木素的溶出过程完全搞清楚之后，在蒸煮中除去更多的木素是可能的。

现在对纸浆中残余木素的化学特性已逐渐了解，对进一步研究蒸煮后洗涤和漂白问题有很大启发。高温碱性洗涤已经证明可以除去部分木素，保守的估计针叶木浆的卡伯值可以达到10，阔叶材还更低些。当然纸浆得率会有所下降，碱回收负荷将有所增加。

2.5. 亚硫酸盐法制浆[2,12]

2.5.1. 分类和特点

根据蒸煮液pH值的不同，亚硫酸盐法的蒸煮药液组成不同，一般可分为酸性亚硫酸盐法，亚硫酸氢盐法，中性亚硫酸盐法和碱性亚硫酸盐法。

中性亚硫酸盐法和碱性亚硫酸盐法一般也分类在半化学浆和碱法制浆中。

(1) 酸性亚硫酸盐法 其特点是药液的pH值为1～2，主要组成为亚硫酸氢盐 (HSO_3^-) 和亚硫酸（溶解的SO_2）；其盐基可为钙、钠、铵等。此药液对半纤维素和纤维素损伤较大，木素也易缩合。

(2) 亚硫酸氢盐法 其药液的主要成分是亚硫酸氢盐 (HSO_3^-)，有时有亚硫酸盐 (SO_3^{2-}) 或少量溶解的SO_2，视药液组成pH值为2～6，主要用于二段制浆或草类蒸煮。其盐基可为镁、钠、铵等。

亚硫酸盐法制浆的优点是，纸浆得率高，未漂浆色浅且易漂白，废液可以综合利用；其缺点是，对原料要求较高，制药系统复杂且需耐酸设备，纸浆强度较差，因此亚硫酸盐法发展速度较慢，并有逐渐被硫酸盐法取代的趋势。

2.5.2. 蒸煮机理

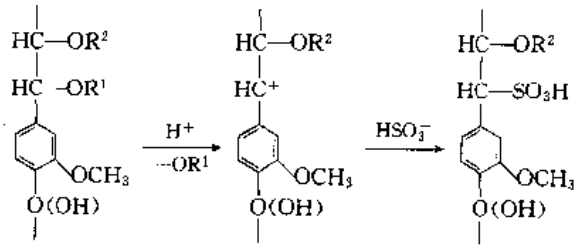
(1) 蒸煮药液的浸透 与碱法制浆相同，酸法蒸煮药液向木片内的浸透，也为毛细管作用下的压力浸透和浓度差为推动力的扩散过程。与碱蒸煮液浸透不同的是，药液在木材内的浸透通路主要靠细胞腔和纹孔。药液沿木材纤维方向的浸透速度较径向和弦向快14～15倍。另外，药液中溶解SO_2的浸透速度较盐基快得多，其中钠盐基较钙盐和镁盐快。酸法药液的浸透对蒸煮的影响较碱法更为明显。

不同纤维原料的药液浸透速度差异很大，同一树种的心材和边材，早材与晚材也有明显差异，树脂含量多的树种和比重大的树种浸透困难。同时，减少木片长度和厚度亦是加速浸透过程的办法。提高温度有利于药液浸透，但增加了SO_2分压，使气体SO_2扩散速率增加，木素易发生缩合，一般在蒸煮温度达到110～115℃之前，能使足量的亚硫酸氢盐浸透到木片中去。木片中的空气是阻碍浸透的主要因素，用蒸汽装锅或预汽蒸的办法，可排除木片中部分空气。

(2) 脱木素反应 木素的磺化和溶出是亚硫酸盐蒸煮过程中木素的基本反应，但在这过程中同时伴随有木素的缩合反应。

a. 木素的磺化与缩合反应 是亚硫酸盐蒸煮的主反应，反应生成的木素磺酸盐具有强的亲水性而溶于蒸煮液中，达到脱除木素的目的。

在酸性亚硫酸盐蒸煮条件下，凡具有α-芳基醚、烷基醚结构或α-醇、羟基的酚型或非酚型木素结构（包括松脂醇、香豆满结构），都可在α-碳上引入亲核试剂HSO_3^-而被磺化，其反应如图21所示。由图可见，不论是酚型或非酚型木素，在亚硫酸盐蒸煮中，β-芳基醚键并不发生断裂，因此木素磺酸盐的分子量较碱木素要大得多。



R^1、R^2=H, Ar, Al

图21 酚型和非酚型木素结构的磺化反应

木素的缩合反应是亚硫酸蒸煮中与磺化反应相对立和相竞争的反应。

蒸煮初期，由于溶液中的SO_2扩散速度比盐基快得多，如果在盐基尚未到达木片内部温度升高过快时，木素将在H^+的催化下导致缩合，产生“黑煮”现象，其反应如图22所示[13]。

b. 木素的溶出 在酸性亚硫酸盐蒸煮过程中，木素的磺化与溶出几乎同时进行，木素的磺化导致其亲水性增强，同时在酸性条件下半纤维素和木素-碳水化合物复合物（LCC）的水解，为木素磺酸盐的溶出创造了条件。

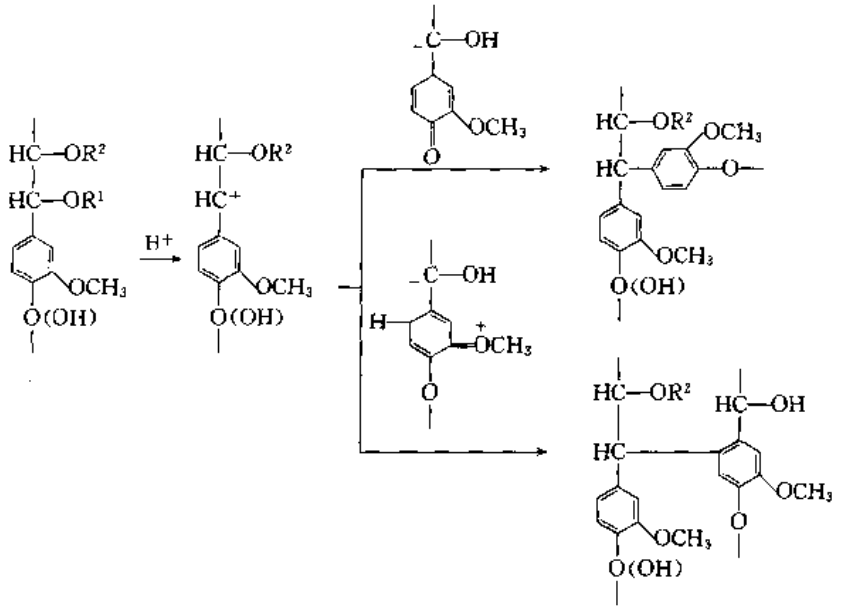


图 22　酸性亚硫酸盐蒸煮中的缩合反应

(3) 碳水化合物的降解　半纤维素在酸性亚硫酸盐蒸煮中苷键水解成低聚糖或单糖，溶解的单糖还可进一步被破坏。由于半纤维素的结构不同，其苷键的水解速度也有差异，如呋喃式阿拉伯糖苷键比吡喃式葡萄糖苷键水解速度快。半纤维素中的大部分乙酰基和阿拉伯糖支链易从以木糖基为主链的半纤维素中脱落，而 4-*O*-甲基葡萄糖醛酸基木聚糖则不易水解而保留在纸浆中。针叶材的主要半纤维素-半乳糖基葡甘聚糖在酸性条件下其半乳糖基易脱落，部分葡甘聚糖残留在纸浆中。

纤维素在酸法蒸煮中可以发生水解降解，使聚合度下降，而影响纸浆强度。

蒸煮液的酸度和蒸煮温度是影响碳水化合物降解的主要因素。

2.5.3.　酸性亚硫酸盐蒸煮的因素

酸法蒸煮的纸浆得率、药品和蒸汽消耗、纸浆质量受纤维原料种类、蒸煮条件（蒸煮温度，药液组成与浓度，蒸煮时间）等因素的影响。

(1) 蒸煮温度　酸性亚硫酸盐蒸煮中，最高温度视原料材种和浆种而变化，一般为 120～150℃，提高温度可加快蒸煮速度，在保证盐基充分浸透之后，温度每增加 10℃，蒸煮时间约缩短一半，但实际生产中，由于蒸煮锅所能承受的压力有限，蒸煮温度升高，蒸煮液中游离酸浓度下降，使蒸煮速度缓慢。同时，提高温度可使纸浆得率下降。

蒸煮初期适当提高温度有利于药液浸透，但在木片尚未充分被浸透前，温度不得超过临界温度（110～120℃），否则将造成木素缩合，而导致“黑煮”。

(2) 药液组成和浓度　酸性亚硫酸盐蒸煮药液由盐基，化合酸和游离酸组成，游离 SO_2 约占总 SO_2 的 80%～85%，提高游离酸比率，可以加速脱木素速度，缩短时间或降低温度；化合 SO_2 的主要作用是防止木素缩合，并控制碳水化合物水解，提高纸浆得率和强度。当总 SO_2 一定时，化合 SO_2 比率过大，则会导致木素溶出困难，盐基沉淀，硫耗增加。蒸煮液中的盐基起控制其酸度的作用，以防止木素缩合和碳水化合物水解。不同的盐基有其适宜的 pH 范围，如钙盐在 2 以下，镁盐在 5 以下，而钠盐和铵盐可在任意 pH 范围内使用。可溶性盐基的制浆性能优于钙、镁盐。

蒸煮药液浓度主要指总酸浓度(TA)，其次也指化合酸（CA）和游离酸（FA）浓度，当 CA/FA 一定时，提高 TA 浓度，有利于药液浸透和脱木素作用，从而提高纸浆得率，降低硬度。但总酸浓度过高，不仅造成硫耗增加，还可对纸浆质量带来不利影响。

(3) 蒸煮时间　指升温开始到蒸煮结束的时间，它取决于蒸煮温度，药液组成和浓度及原料种类，浆种要求等。弗罗姆（K. E. Vroom）将 H-因子用于亚硫酸盐蒸煮，可以得到与硫酸盐蒸煮相同的效果[12]，只是其活化能 $E=83.7$kJ/mol (20kcal/mol)。在温度不变的情况下，蒸煮速率又与蒸煮系统中的 SO_2 分压成正比，与化合酸用量成反比。

2.5.4.　废液回收利用

亚硫酸蒸煮所得的废液，又称红液，含有大量木素磺酸盐、糖类及其降解产物、无机物等，具有很高的 BOD_5、COD 和色度。因此，妥善处理红液是亚硫酸盐制浆厂环境保护的重要课题。

红液处理大致有两种路线，“酸回收”和“综合利用”。

酸回收的步骤是：红液——蒸发——燃烧——回收热能、SO_2 和盐基。

综合利用流程为：红液——预蒸发——酒精生产——酵母生产——蒸发——干燥——木素磺酸盐。

上述两种路线并非截然分开，也可在进行一定的综合利用后，将红液烧掉。

(1) 红液的酸回收　各种盐基的红液都可采用燃烧法回收热能、SO_2 和盐基，但以镁盐基的经济效益较好，过程比钠盐简单，且没有钙盐基回收时的结垢问题和经济效益低等问题。

a. 工艺流程　以镁盐基和钠盐基的红液回收过程如图 23 所示。

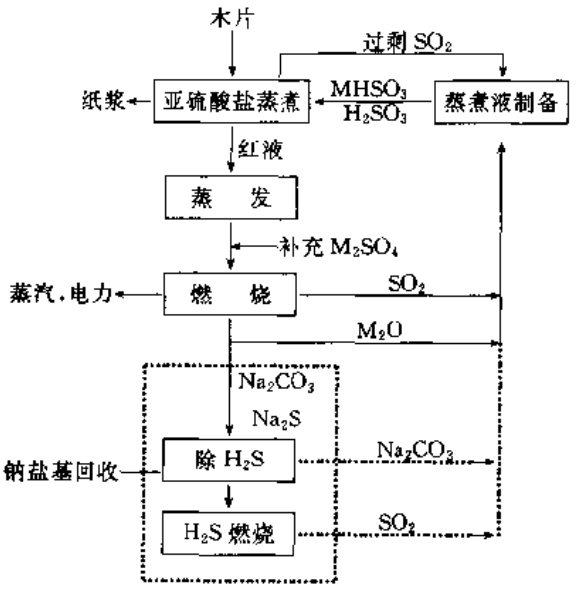


图 23　红液盐基回收示意流程

提取后的红液固形物含量约 10%左右，经蒸发浓缩至可入燃烧炉燃烧的程度（35%～40%，或 55%以上），喷入燃烧炉中燃烧，生成镁盐（MgO）和 SO_2，经分离，冷却，引入吸收系统制备蒸煮液。由于钠盐基红液燃烧时产生大量 H_2S、Na_2S 和 Na_2CO_3 不能直接用于制备蒸煮液，需经较多的转化过程。

b. 红液的蒸发　蒸发浓度随燃烧方法和红液固形物发热量不同而异，一般为 35%～55%。常用的蒸发系统有多数真空蒸发，背压和热泵。其比较如表 4 所示。

表 4　三种红液蒸发系统的比较

蒸发系统	真空蒸发			背压	热泵
效　　数	4	5	6	3	1
蒸发吨水的热耗，10^4kJ/t	70.9	56.3	48.0	16.7	4.17
热泵用电，kW·h/t 水					45
二次热生产的变动	0	−5	−10	0	+10

c. 红液的燃烧　钙基和镁基红液固形物燃烧过程的主要反应。

$$MSO_4+C+\frac{1}{2}O_2 \longrightarrow MO+SO_2+CO_2$$

$$MSO_3 \longrightarrow MO+SO_2$$

$$M(HSO_3)_2 \longrightarrow MO+2SO_2+H_2O$$

M 代表 Ca 和 Mg 盐基

$MgSO_4$ 在 900℃以上，有过剩空气时则可分解，$CaSO_4$ 则需温度在 1200℃以上。常用的燃烧炉为箱式、旋风式炉和沸腾炉（流化床）两类。箱式、旋风式炉的特点是燃烧时间短，要求红液浓度高、喷雾滴细，炉温较高，需补助燃料；沸腾炉的特点是，热解和燃烧时间长，对喷雾细度要求不严格，炉温和红液浓度要求较低，不需补加燃料。

d. 钠盐基红液的燃烧　主要有 SCA-Billerud 法，Stora 法，Tampella 法，SSRP（Al_2O_3 循环的回收方法）等。

SCA-Billerud 法是使红液中的固形物先热分解，使钠盐变成 Na_2CO_3、Na_2S，有机物变成碳、CO、H_2S 及其他可燃气体，H_2S 与其他可燃气体燃烧成 SO_2。

Stora 法是将燃烧后得到的绿液中通 CO_2，使 Na_2S 转化为 $Na_2CO_3+H_2S$，生成的 H_2S 再与 SO_2 反应产生硫，再燃烧成 SO_2。

Tampella 法则是先使绿液中的 Na_2S 转化为 Na_2CO_3 和 H_2S 气体，H_2S 燃烧生成 SO_2 后被 Na_2CO_3 吸收成 Na_2SO_3。

SSRP 法是在红液中添加 $Al(OH)_3$，在燃烧过程中生成的 Na_2CO_3 和 Na_2S，发生下列反应：

$$Na_2CO_3+Al_2O_3 \longrightarrow Na_2O \cdot Al_2O_3+CO_2$$

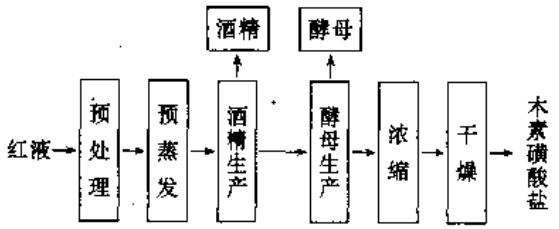
$$Na_2S+Al_2O_3 \cdot H_2O \longrightarrow Na_2O \cdot Al_2O_3+H_2S$$

$$Na_2O \cdot Al_2O_3+SO_2+3H_2O \longrightarrow Na_2SO_3+2Al(OH)_3$$

$$Na_2O \cdot Al_2O_3+CO_2+3H_2O \longrightarrow Na_2CO_3+2Al(OH)_3$$

$$Na_2CO_3+SO_2 \longrightarrow Na_2SO_3+CO_2$$

(2) 红液的综合利用　红液中一般含有 10%～15%（对固形物）的还原糖和 40%～50%木素（对固形物），还原糖可用于生产酒精，酵母或作粘合剂用，木素磺酸盐本身是一种多用途产品。其综合利用流程为：



a. 酒精发酵　主要利用红液中的己糖，发酵前红液需经中和，澄清和冷却，以便使红液适合于发酵的要求，

最适宜的发酵条件为，pH 值 4.5～5.0，温度为（30±2）℃，发酵时间一般为 20h 左右。发酵后的醪液中含有 1.0%左右的酒精，此外还含有酯类、醛类和较高级的醇，工业上一般采用三塔蒸馏系统，以提纯酒精，工业酒精纯度为 95%以上，无色透明，甲醇含量 0.3%以下，酸度 0.2 mg/L。

b. 酵母生产　主要利用戊糖和其他糖醛酸，在氮，磷，钾营养盐存在和富氧条件下转变为蛋白物质。酵母增殖的适宜条件为：pH 值 4.8～5.2，温度 26～30℃，经 6～8h发酵。酵母产率为 42%～45%（对还原糖），醪液酵母含量为 8～11g/L，经高速离心机分离，水洗，得到 350～400g/L 的酵母液，经干燥，粉碎为成品。

c. 木素磺酸盐　是红液的主要成分，经蒸发干燥成粉状产品，用途广泛，主要利用其分散性，表面活性，粘合性，螯合性等，用作农药分散剂，染料分散剂，混凝土填加剂，矿粉或饲料粘合剂，土壤改性剂，水处理剂等。

木素磺酸盐还可经改性提高其性能。

3. 纸浆的筛选与净化[2,8,14]

筛选和净化的目的是除去纸浆中的未蒸解分，纤维束，砂石，金属物，非纤维细胞等，以提高纸浆成品的质量，保证后工序的正常运转。利用杂质与纤维几何形状的不同，用筛分的方法加以分离者称为筛选；利用杂质与纤维密度的不同，用离心或重力沉降的方法加以分离者称为净化。筛选净化流程随原料，制浆方法及对纸浆质量要求不同而异。

3.1. 流　程

实际生产中往往将筛选与净化结合，大体为：粗选—除去未蒸解部分及节子，精选—除纤维束和净化，主要是除去细小砂砾和非纤维细胞等。

粗选除节工序，可以先洗浆后粗选，也可先除节后洗浆，各有优缺点。精选流程，一般多采用二段精选。净化流程，以三段流程居多。对浆料要求较高的漂白浆，可采用二级三段流程。

3.2. 设　备

3.2.1. 筛选设备

筛选设备主要有振动筛、离心筛，压力筛等。

（1）振动筛　有高频振框式平筛，圆筛，低频振动式平筛等。

a. 高频振框式平筛　又称江生（Jonson）筛，应用广泛，其结构如图 24 所示。振框的振幅为 2cm 左右，频率 1400～1450 次/min。其优点是能力大，效率高，动力消耗低，占地面积小，但其操作条件较差，热损失大。

b. 高频振鼓圆筛　为内流式筛选设备筛鼓作高频振动并转动，浆料通过筛缝进入鼓内，其结构如图 25 所示。其优点是生产能力大，占地面积小，筛选效率高。圆筛频率和振幅随型号不同而异，如瑞典 Lindblad VS-B75 型筛鼓振幅 2～3mm，频率 1450 次/min，转速约 2r/min。

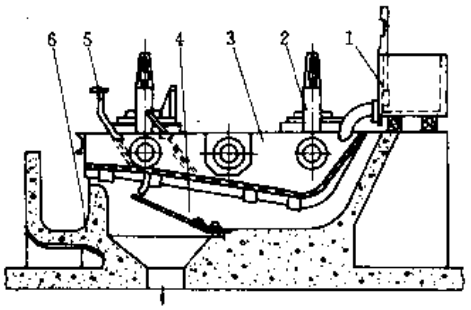


图 24　高频振框式平筛

1—进浆箱；2—减振器；3—筛框；4—浆位调节板；5—喷水管；6—粗渣沟

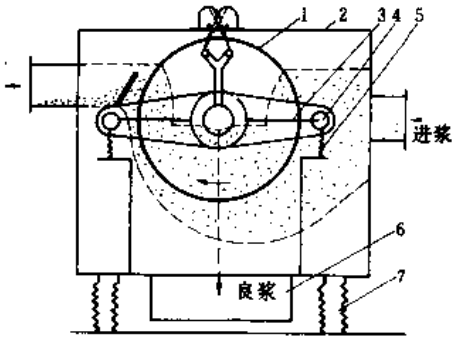


图 25　高频振鼓圆筛结构

1—筛鼓；2—浆槽；3—横梁；4—偏心轴；5—一级减振器；6—平衡重物；7—二级减振器

（2）离心筛　离心筛种类很多，其原理主要是借筛鼓内旋转叶片产生的离心力，使细纤维穿过筛孔与浆渣分离，有 A 型，B 型，C 型，Cx 型等。目前多采用 Cx 型或 Kx 型筛。

Cx 筛是在 C 型筛基础上发展的，并吸收了其他型筛的优点，具有生产能力大，筛选效率高，电耗低，占地面积小，检修方便等优点。Cx 筛的结构特点是筛鼓分为三个筛区，稀释水管分别由空心轴两端进入第二和第三筛区，转子叶片带有夹层，稀释水经夹层喷到筛鼓上。Cx

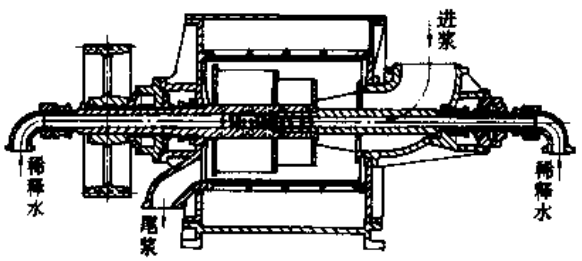


图 26　Cx 型离心筛结构示意

型筛结构如图26所示。

Cx筛的工艺条件见表5。

表5 Cx筛的筛选工艺条件

浆种	筛孔(φ) mm	进浆浓度,%	良浆①浓度,%	尾浆浓度,%	粗渣率,%
硫酸盐木浆	1.8～3.0	1～1.8	0.6～1.2	1.5～2.5	2～4
亚硫酸盐木浆	1.6～2.8	0.8～1.5	0.6～1.0	1～1.5	2～5
机械木浆	1.2～2.2	0.8～1.5	0.6～1.0	1.2～2.0	2～4
苇浆	1～2	0.8～2.0	0.6～1.5	1～2	2～4
稻麦草浆	1～1.8	0.6～1.6	0.5～1.0	1～1.8	4～6
蔗渣浆	1～1.6	0.6～1.2	0.5～1.0	1～1.8	4～6

① 指筛选后的好浆。

(3) 压力筛　属通过式,管路密封,采用压力进浆。压力筛型号很多,有单鼓式,双鼓式,旋鼓式,PSV离心压力筛等。

中国常用的有单鼓外流式压力筛,又称旋翼筛,由转子,筛鼓和密闭的机壳组成,转子上有2～3块旋翼,旋翼断面呈流线型,当旋翼转动时,旋翼前端给附近浆料压力,使良浆通过筛孔,旋翼继续转动,与筛鼓间隙增大,而出现负压,使浆流由筛鼓外向内流,而冲洗筛孔;当旋翼转过后,负压逐渐消失,良浆又靠另一旋翼推动再次向外流。

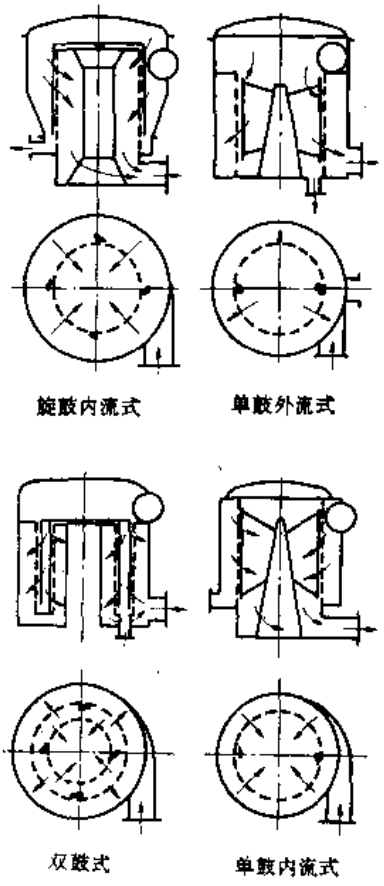


图27 几种压力筛型式

几种型式的压力筛原理如图27所示。

3.2.2. 净化设备

净化设备主要有沉沙沟,涡旋除渣器(低压差除渣器,柱形除渣器,锥形除渣器)。

(1) 沉砂沟　利用杂质与纤维密度的不同使杂质沉降而分离的一种简易设备。其优点是设备简单,无需动力,但占地面积大,分离效率低,清洗麻烦,多用于小厂。其长度一般为20～30m,沟宽1.25～2.0m,高度0.6～1.0m,横隔板高度100～200mm,隔板倾角沿浆的流向倾斜45°～65°,隔板间距约250～400mm。浆流速度一般为12～15m/min。

(2) 涡旋除渣器　常用有锥形除渣器,低压差除渣器和柱形除渣器。在浆料涡旋运动中,由于杂质和纤维所受离心力不同而分离。

锥形除渣器(图28)的顶端直径与离心力成反比,直径小则分离效率高,锥体长,浆料在锥体内的螺旋圈数多,分离效果也越好,下部锥度一般为7°～10°,锥度大则净化效果差。影响净化效率的因素还有进浆浓度,进出口压差,排渣口大小,良浆出口大小等。为了保证浆料的净化效果和减少纤维流失,净化流程多考虑若干段数和级数。"级"是指良浆净化次数,增加级数可提高净化质量;"段"是指尾浆净化的次数,增加段数可减少纤维的流失。段数和级数的确定要考虑来浆的质量(尘埃的大小和数量),浆种的质量要求,产量,尾浆量,电耗,经济效益等。

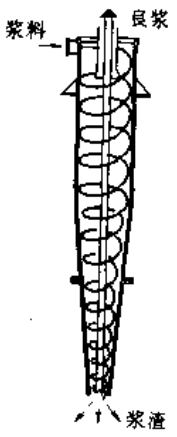


图28 锥形除渣器

低压差除渣器常串联在锥形除渣器或压力筛之前,以除去粗大杂质。一般进浆浓度0.3%～0.8%,进浆压力19.6～24.5kPa(2～2.5mH_2O),低压除渣器直径较大,生产能力也大。

4. 漂白工艺

化学法和机械法(包括化学机械法)所制得的纸浆,都不符合生产各种白纸的要求,如未漂硫酸盐浆的白度

表 6　常用漂白化学药剂

化学药剂	符号	状　态	功　能	优　点	缺　点
氯	C	气体	氯化与氧化木素	为有效和经济的脱木素剂，实用性好	产生有机氯化物污染物
氧	O	气体	氧化与溶解木素	低成本，无氯化物排放	设备投资较高，纸浆强度降低
次氯酸盐	H	$Ca(OCl)_2$或NaOCl溶液	氧化木素并使其增白	易制备和使用，实用性好	排水中有毒性物质，纸浆强度降低
二氧化氯	D	7～10g/L ClO_2 水溶液	氧化，增白并溶解木素；与 Cl_2 并用可防止纤维降解	漂白至高白度而无纤维素大量降解	价高，必须现场制备
过氧化氢	P	30%水溶液	用于机械浆和化学浆增白；使木素氧化	使用简单，投资少，实用性好	价高
臭氧	Z	气体	使木素氧化，溶出，增白	效率高，无有机氯化物排出	价高，纤维素降解
氢氧化钠	E	溶液	氯化木素水解并溶出	有效，经济性好	纸浆色变暗

约为 15%～30%，中性盐法半化学浆和化学机械浆为 40%～50%，磨木浆，酸性亚硫酸盐浆为 50%～65%[2]，造成影响纸浆颜色的主要物质是木素、重金属离子与木素的酚羟基形成的螯合物以及原料中的抽出物。

漂白的目的是除去纸浆中的有色物质，或除去纸浆中的显色基团，对精制浆生产来说，漂白还有提高纤维素纯度，控制其聚合度和提高反应性能的作用。

漂白方式有两种，即脱木素漂白，化学浆漂白属此类；保留木素漂白，以脱除发色基团为目的的漂白，多用于高得率浆漂白中。

常用的漂白剂分氧化性漂剂和还原性漂剂两种。氧化性漂剂又分含氯漂剂（次氯酸盐，二氧化氯，元素氯）和含氧漂剂（氧，过氧化氢，臭氧，过氧酸等）。还原性漂剂有连二亚硫酸钠，硼氢化钠，亚硫酸氢钠等。

4.1.　化学浆漂白[2,14,15]

化学浆漂白是由脱除有色物质和消除发色基团相结合的过程，任何一种化学品都不能单独除去颜色，常用的化学品有两种，即氧化剂，使木素降解和脱色；氢氧化钠用以降解和溶解木素降解物。化学品的选用必须考虑其经济性和大量供给的可能性。

4.1.1.　漂白化学药剂

化学浆漂白常用化学药剂的比较见表 6。

从化学药剂的经济性比较，O>C>D>H>P>Z；脱木素选择性：C>O>Z>D；增白能力：D>P>H。

4.1.2.　流　程

随着漂白技术的进步，漂白流程不断变化。1930 年以前，多采用 H 或 H，H❶，以后则改为 CEH，20 世纪 50 年代采用二氧化氯，则为 CEDED，70 年代使用氧脱木素，OCEDED，80 年代为 OC/DE_ODED 或OC/DE_O ●D，90 年代采用无元素氯漂白，即$OD_1E_{OP}DED(OD_1E_{OP}D$●）以及无氯漂白，OZEP，$QO_PE_OP_O$ ●●等。

任何一种漂白流程都可将其分为两部分，以脱除纸浆中残余木素为主的工序，如 CE，O，CE，QO_PE_O 等；以提高纸浆白度为目的的工序，如 H，DED，P_O 等。现代漂白技术的发展逐渐使这两个功能合于一道工序，使漂白流程尽量缩短。

4.1.3.　脱木素过程

化学浆漂白的脱木素过程是整个漂白的基础，对漂白浆的最终质量起决定性作用。常用漂白流程中的脱木素阶段主要是氯化-碱处理（CE 段），氧脱木素（O）和臭氧脱木素（Z）。

（1）氯化　氯对木素有很好的反应性能，反应速度很快，在常温条件下即可产生氯化木素，且对纤维素破坏很少。氯化反应条件为：纸浆浓度 3%～4%，pH 值 2 左右，氯化用氯量随未漂浆的浆种和卡伯值而异，如常规硫酸盐木浆和亚硫酸盐木浆，氯化段用氯量占总用氯量的比率分别为 60%～70%和 50%～60%，未漂浆中木素含量愈高，氯化段用量比率也愈大。由于氯化反应很快，Cl_2 与浆混合后 5min 则可消耗 Cl_2 的 85%，15min 则基本完成氯化；工厂中为使反应完全，亚硫酸盐浆通常氯化时间

❶ 即两段次氯酸盐漂白。

● E_O—指在碱处理过程中通氧。

● E_{OP}—指在碱处理过程中既通氧又通 H_2O_2。

❶ P_O—过氧化氢漂白段通氧。

● O_P—氧脱木素阶段加入少量 H_2O_2。

为45～50min，硫酸盐浆为60～90min。氯化时间过长不仅加大氯化塔体积，也会导致纤维素的降解。

随着漂白技术的进步，在氯化时加入一定量ClO_2以取代部分或全部元素氯，即D/C段，以降低氯化段有机氯化合物的排放量，同时可减少纤维素的降解，提高纸浆白度和强度。

(2) 碱处理　氯化后生成的氯化木素，部分可溶于水，另一部分要在碱介质中才能溶出。

一般碱处理的工艺条件是，纸浆浓度8%～15%，用碱量随浆种和未漂浆硬度而异，硫酸盐木浆多为4%～5%，碱处理温度为70℃，时间为1.5～2.0h，终点pH值应在10以上。

近来为了提高碱处理段木素的溶出率，采用碱处理时通氧或加入H_2O_2的办法，即E_O或E_{OP}，O_2消耗量为5kg/t浆，即可使碱处理段木素溶出率提高50%，以减少后漂白段的漂白药剂用量，提高白度。

(3) 氧脱木素　氧是有效的脱木素剂，氧脱木素现已成为漂白前不可缺少的脱木素阶段。氧脱木素有高浓和中浓两种方法，高浓氧脱木素的浆浓为25%～30%，中浓为10%～14%，其中浓氧脱木素流程如图29所示。

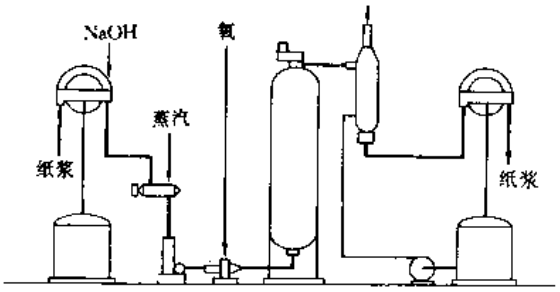


图29　浓氧脱木素流程

氧脱木素的工艺条件见表7。

表7　氧脱木素工艺条件

项　目	数　据
浆浓，%	
高浓	25～30
中浓	10～14
化学品消耗，kg/t浆	
O_2	15～30
NaOH	20～30
$MgSO_4$	0～2
温度，℃	90～120
时间，min	20～30
压力，MPa	0.6～0.8

应该强调的是，在一般条件下氧脱木素的选择性较氯化碱处理为差，即在氧脱木素的同时，纤维素也受到较多的破坏，为此，一般氧脱木素率不大于45%～50%，以免纸浆强度过多的下降，现用两段氧脱木素或氧脱木素前进行预处理活化木素或除去重金属离子等措施以提高其脱木素率。

4.1.4.　增白过程

未漂浆经过漂白流程的前部分脱除木素后，针叶材纸浆中的残余木素含量已降至1.3%或经E_O后降至0.6%，阔叶材浆比针叶材还要低30%～40%，为后阶段的纸浆漂白至高白度创造了非常优越的条件。

漂白的最终白度决定于纸产品的要求，如新闻纸所用的半漂化学浆白度要求达到60%～70%则可，印刷纸为80%～85%，商品化学浆则要求达到88%～90%(ISO)。

(1) 次氯酸盐漂白　这是最古老的纸浆漂白方法，可单独使用（如草浆）也可作为多段漂白中的一段或二段，如CEH或CEHH。

次氯酸盐漂白的工艺条件为，纸浆浓度一般为6%～12%(视漂白设备而异)，漂白温度为30～40℃，初始pH值为10～11，终点pH值为8，pH值高有利于纸浆白度的稳定，但漂白速度较慢，应尽量避免在中性条件下漂白，因中性条件下纤维素的破坏较多，纸浆返黄严重。漂白用氯量随来浆硬度及白度要求而异，如稻、麦草碱法浆漂至80%时，高锰酸钾值在8～14范围内。

用氯量$Cl_2=0.668K-1.102$

式中K为未浆漂的高锰酸钾值。

硫酸盐木浆用CEH漂白时，最大白度仅能达到70%以下，所以次氯酸盐的漂白能力较ClO_2低得多。同时，由于次氯酸盐漂白时，废水中含有大量三氯甲烷。研究表明，三氯甲烷是一种强的致癌物质。因此次氯酸盐作为纸浆漂白药剂已逐渐被ClO_2所取代。

(2) 二氧化氯漂白　50年代ClO_2被用于纸浆漂白工业中。ClO_2是优良的漂白剂可以将任何一种化学浆漂白至白度90%以上，而且对纤维素损伤很少。二氧化氯漂白可以采用CED_1ED_2或OC/DE_OD等流程，典型的ClO_2漂白条件如表8所示。

表8　二氧化氯漂白条件

项　目	D_1	D_2
化学药品用量，kg/t浆		
ClO_2	5～15	2～8
NaOH	0～0.9	0
温度，℃	50～90	50～90
时间，min	120～300	120～300
浆浓，%	9～16	9～16
残余氧化物浓度，g/L	0.05以下	0.05以下
终点pH值	3～4	4～5

ClO_2 具有较低的氧化电势（pH 值 3 时为 0.886V），对纤维素破坏较少，但具有较高的白度增值，它在水中可以有 5 个电子的转移，而 NaClO 只有 2 个电子，即

$$ClO_2+2H_2O+5e^-\longrightarrow Cl^-+4OH^-$$
$$OCl^-+H_2O+2e^-\longrightarrow Cl^-+2OH^-$$

其氧化能力为 NaOCl 的 2.5 倍。

ClO_2 漂白必须在酸性介质中进行，这是由于 ClO_2 在碱性条件下分解为氯酸盐和亚氯酸盐而失去了漂白作用。

（3）过氧化氢漂白　最初过氧化氢仅用于机械浆和高得率浆漂白，由于 H_2O_2 只能改变有色物质的发色基团，而不能脱除木素，以后 H_2O_2 又被用于化学浆漂白的最后漂白段以增白纸浆白度和稳定白度，随着漂白技术的进步，H_2O_2 又被用于脱除木素和化学浆漂白的主要漂白剂。

H_2O_2 在碱性介质中解离，生成 HOO^- 而与木素反应。

$$H_2O_2+OH^-\longrightarrow HOO^-+H_2O$$

但有重金属离子存在时，反应如下：

$$H_2O_2+HOO^-\xrightarrow{M^+}HO\cdot+O_2^-+H_2O\longrightarrow O_2+OH^-+H_2O$$

HO·是无选择性自由基，可以与纤维素和木素同时反应，而使纤维素破坏，同时 H_2O_2 也失去漂白能力，因此 H_2O_2 漂白的重要条件之一是除去系统中的重金属离子。

为除去重金属离子，过氧化氢漂白前浆料应进行预处理，常采用以下方法。

a. 加 EDTA（乙二胺四乙酸）或 DTPA（二亚乙基三胺五乙酸）在 pH4 条件下，用量为 0.2%～0.4%，处理 10min。在漂白流程中将此过程称为 Q 段。

b. 酸洗，用 1.5%（对绝干浆）H_2SO_4，温度为 40～80℃，处理 10～30min。

c. 用 $MgCl_2$ 或 $CaCl_2$ 溶液（1.45g/L），浆浓 3.5%，30～40℃处理 10min。

d. H_2O_2 漂白时添加 Na_2SiO_3 和 $MgSO_4$。

过氧化氢漂白条件如表 9 所示。

表 9　过氧化氢漂白条件

项　目		数　值
H_2O_2，kg/t 浆	$CEDE_PD$	1～3
	CE_PDED	2～10
	CEHP	2～4
	P—末段漂白	1～3
NaOH		H_2O_2 用量的 1～2 倍
Na_2SiO_3，kg/t 浆		30
$MgSO_4$，kg/t 浆		0.5
终点 pH 值		9
温度，℃		60～80
浆浓，%		9～16
时间，min		30～180

在无元素氯（ECF）或全无氯（TCF）漂白技术中，发现在高温高压条件下过氧化氢漂白有明显效果，即在 110～120℃，0.6MPa 左右压力下，可在 2h 内将纸浆漂至高白度 85%～90%（ISO），纸浆粘度没有明显下降[16]。

（4）臭氧漂白[16～19]　臭氧为一强氧化剂，很易于有机化合物中的双键结构反应，即易将木素的苯环结构和侧链的双键结构分解，臭氧在水中不稳定，而产生[HO·]和[HOO·]自由基，这些自由基对纤维素和木素都有很强的反应能力，特别是[HO·]对纤维素有很强的破坏。因此，臭氧漂白中的重要问题是如何提高臭氧与木素反应的选择性。影响选择性的因素主要是臭氧漂白的 pH 值，温度，浆浓度和臭氧用量。

臭氧漂白有高浓、中浓，低浓三种方法，高浓漂白时浆浓＞30%，中浓为 8%～16%，低浓为＜3%，目前多采用中浓或高浓。高浓臭氧漂白的工艺条件为 pH 值 2.5，温度 45～50℃，臭氧消耗量 0.2%～0.5%，时间 3min。中浓臭氧漂白必须有高效率中浓混合器，在 45℃温度下，臭氧用量 0.5%，反应速率很快，40s 则可消耗 90%臭氧，使卡伯值 10～12 的阔叶材硫酸盐浆脱木素率达到 35%～45%。

臭氧漂白的流程有 OQPZP，OZE_OD，ZE_OPZP，$QZE_{OP}P$ 等。

4.2.　高得率浆的漂白

高得率浆是富含木素的纸浆，其漂白方法不宜采用破坏和溶出木素的方法，而是保留木素，改变和破坏其发色基团的脱色方法，随着高得率浆的发展，其使用范围扩大，因此对其白度的要求也不断提高，特别是要求解决它的白度稳定性问题。

高得率浆漂白一般采用过氧化物漂白或还原漂剂漂白，或两者相结合的漂白方法。

常用的漂剂有连二亚硫酸钠（$Na_2S_2O_4$），连二亚硫酸锌（ZnS_2O_4），过氧化氢等。

4.2.1.　还原剂漂白[2,14,20]

常用的还原性漂剂为连二亚硫酸盐，其锌盐较钠盐稳定，但由于锌有毒性，所以多用钠盐。连二亚硫酸钠为

白色结晶粉末，遇水和空气则易分解，并放热如式：

$$S_2O_4^{2-}+H_2O \longrightarrow 2HSO_3^- + 2H^+ + Q$$

一般多在使用前现场制备。连二亚硫酸盐在碱性介质中比较稳定，在酸性条件下易分解。

影响连二亚硫酸盐漂白的因素主要如下。

a. 连二亚硫酸盐用量，一般为0.2%～2.0%。

b. 纸浆浓度，3%～5%。

c. 漂白温度，40～65℃。

d. pH值，ZnS_2O_4为4.5～6.0，$Na_2S_2O_4$为7左右。

e. 漂白时间，60min左右。

4.2.2. 过氧化氢漂白

过氧化氢的氧化电势较低，故漂白时对碳水化合物的破坏甚少，其漂白的主要影响因素如下。

a. 过氧化氢用量，取决于漂白最终白度要求，一般为0.5%～2.0%，H_2O_2用量在3.0%以上时，增加用量的增白效果很小。

b. pH值，一般控制在10.0～11.0范围内。

c. 纸浆浓度，提高浓度可提高纸浆白度，缩短漂白时间，多采用20%～30%。

d. 温度与时间，提高温度可增加白度，缩短漂白时间，磨木浆漂白多为40～60℃，化学机械浆为70～80℃，漂白时间1～4h。

e. 浆料预处理，其原理与化学浆漂白相同，H_2O_2漂白，必须除去重金属离子的干扰。

4.2.3. 氧化漂白与还原漂白的比较[21]

在一段漂白情况下，过氧化氢和连二亚硫酸盐漂白效率和成本比较见图30和图31。

图30和图31的漂白条件为浆浓10%，温度70℃，时间60min，DTPA0.5%，pH值（$Na_2S_2O_4$为5.5，H_2O_2为11），H_2O_2漂白添加$MgSO_4$0.05%，$Na_2SiO_3$3.0%。由图30可见，过氧化氢漂白效率远高于连二亚硫酸钠，但H_2O_2用量大于2.0%，$Na_2S_2O_4$大于1%，则增白效果不明显。图31说明，H_2O_2漂白成本在低白度要求时与$Na_2S_2O_4$相同，在白度要求较高时，H_2O_2漂白成本远较$Na_2S_2O_4$便宜。

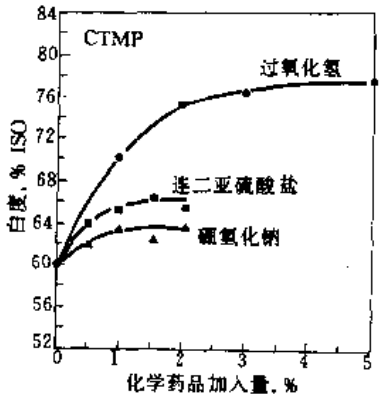


图30 云杉CTMP单段漂白的比较
CTMP—化学热磨机械浆

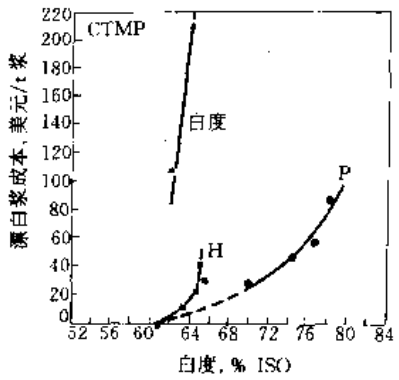


图31 不同漂剂漂白云杉一段漂成本的比较
CTMP—化学热磨机械浆

4.2.4. 多段漂白

随着高得率浆应用范围的扩大，对其白度的要求也愈来愈高，高得率浆的多段漂白随之产生。

（1）过氧化氢-连二亚硫酸钠（P-R）二段漂白 可提高白度10～20度，最终白度达到70～80度。研究表明，P-R二段漂白效果较R-P为好。P-R漂白条件为，P段：H_2O_2用量1%～2%，温度40～60℃，pH值10.5～11.0，时间1～4h；R段：药品用量0.5%～1.0%，温度为60℃，时间1h，pH值为6～7，可将机械木浆漂白至白度74.5度。

（2）过氧化氢两段漂白（P-P）[21] 两段过氧化氢漂白条件是，浆浓20%，在70℃温度下漂白90min，pH值11，第一段添加DTPA0.4%，H_2O_2用量，第一段为1.2%～1.7%，第二段为1.6%～2.8%，可将CTMP漂白至白度78%。其与一段过氧化氢漂白的比较见图32和图33。

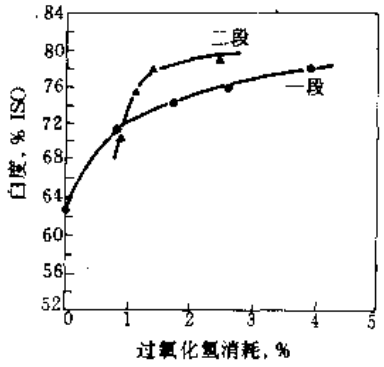


图32 两段H_2O_2漂白与单段漂白的白度比较

由图32可见，在相同H_2O_2用量时，两段漂白的白度高于单段漂白，在较高白度范围内，其成本也较单段漂

白低。

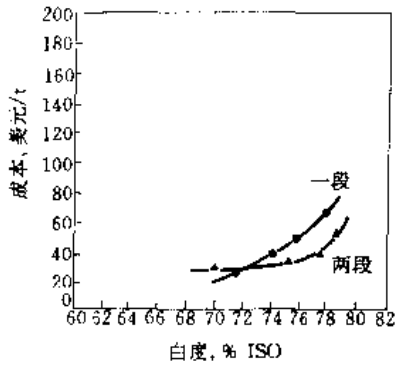


图 33　两段 H_2O_2 漂白与单段漂白成本的比较

参考文献

[1] 余贻骥主编，《中国造纸年鉴》，1986～1996 年各卷，中国轻工业出版社，北京。

[2] Smook, G. A., "Handbook for Pulp and Paper Technologists", p. 42, p. 153, Joint Textbook Commitee of the Paper Industry, Atlanta, GA., USA, 1982.

[3] 王恺主编，《中国农业百科全书・森林工业卷》，185～253 页，农业出版社，北京，1993 年。

[4] 聂励载主编，《常用非木材纤维碱法制浆实用手册》，13～67页，中国轻工业出版社，北京，1993 年。

[5] 范则尊主编，《制浆造纸手册・第六分册，机械法制浆》，14～34 页，中国轻工业出版社，北京，1993 年。

[6] Grace, T. M., et al., "Pulp and Paper Mannfacture", vol. 5, "Alkaline Pulping", pp. 45～127, The Technical Section Canadian Pulp and Paper Association, Montreal, Que. Canada, 1989.

[7] 埃罗・斯耶斯特勒著，王佩卿等译，《木材化学》，147～154 页，中国林业出版社，北京，1983 年。

[8] 福建林学院主编，《木材制浆工艺学》，139～145 页，中国林业出版社，北京，1986 年。

[9] Venkatesh, V. et al., "Evaporation and Concentration of Black Liquor in Chemical Recovery in the Alkaline Pulping Process", pp. 95～110, TAPPI Press, Atlanta, GA., USA, 1985.

[10] 潘锡亚主编，《碱回收工艺及设备》，第二册，86～95 页，南京林业大学化工学院讲义，1988 年。

[11] Svanberg, J., "The Kamyr Complete Pulp Mill Concept for ECF and TCF Pulp", China Paper '93, Beijing, No. 2～6, Kvaener Co., 1993.

[12] 曹光锐主编，《制浆造纸手册・第五分册・酸法制浆》，152～272页，轻工业出版社，北京，1986 年。

[13] 中野準三 "リグニンの化学一基礎と応用", p. 246, ユニ出版（株），1978.

[14] 《制浆造纸手册》编写组，《制浆造纸手册・第七分册・纸浆的洗、选、漂》，283～338 页，轻工业出版社，北京，1988 年。

[15] Grace, T. M. et al., "Pulp and Manufacture. vol. 5 Alkaline Pulping", pp. 406～469, Canadian Pulp and Paper Asscciation, Montreal, Que. Canada, 1989.

[16] Szopinski, R., Stromberg, B., "Non-Chlorine Bleaching Conference Proceeding", pp. 35～42, 1993.

[17] 中野準三教授来华讲学资料，"オゾン漂白について", 1994 年。

[18] Jonson, A. P., *Appita*, **47** (3), 243 (1994).

[19] Henrison K. et al., "Mc Ozone Bleaching", Kamipa Jikioushi, **48** (1), 133 (1994).

[20] 隆言泉主编，《制浆造纸工艺学》，上册，399～404 页，轻工业出版社，北京，1980 年。

[21] Gagne, C. et al., *Tappi*, **71** (11), 89 (1988).

zhishiji

指示剂　Lndicators

见氢离子活度；试剂。

zhihua

酯 化 Esterification

黄凤兴 原化学工业部北京化工研究院

1. **概述** …… 843
2. **羧酸与醇的酯化反应** …… 843
2.1. 醇和酸的结构对酯化反应的影响 …… 844
2.2. 酯化反应热力学及动力学 …… 845
2.2.1. 酯化反应平衡常数及完全酯化的方法 …… 845
2.2.2. 酯化反应的动力学研究 …… 846
2.3. 酯化催化剂 …… 847
2.4. 酯化工艺 …… 849
2.4.1. 酯化反应装置 …… 849
2.4.2. 间歇酯化工艺 …… 849
2.4.3. 连续酯化工艺 …… 850
2.4.4. 气相酯化 …… 851
3. **其他化合物的酯化** …… 851
3.1. 酸酐 …… 851
3.2. 酰氯 …… 852
3.3. 酰胺 …… 852
3.4. 乙烯酮 …… 853
3.5. 腈 …… 853
3.6. 不饱和烃 …… 854
3.7. 醚 …… 854
3.8. 醛和酮 …… 854
3.9. 醇 …… 855
4. **酯交换** …… 855
4.1. 酯的醇解 …… 855
4.2. 酯的酸解 …… 856
4.3. 酯-酯交换 …… 856
参考文献 …… 857

1. 概 述

工业上生产羧酸酯的方法主要有两种：一种是以醇为原料，与羧酸、酸酐、乙烯酮、酰卤、酰胺、腈、醛和酮等酰基化剂反应的酯化法；另一种是以羧酸酯为原料，与醇、酸、酯反应的酯交换法。此外，不饱和烃与酸的酯化、醚氧化、醇氧化或脱氢等生产酯的方法在工业上也有应用。其中，醇和酸的酯化反应是生产羧酸酯使用最为广泛的方法。

酯化反应主要产品的生产方法如下。聚对苯二甲酸乙二酯由对苯二甲酸与乙二醇直接酯化或由对苯二甲酸二甲酯与乙二醇经酯交换制得。对苯二甲酸二甲酯由对苯二甲酸与甲醇直接酯化制得。酯化反应的其他主要产品有乙酸乙烯酯 [108-05-4]、甲基丙烯酸甲酯 [80-62-6]、邻苯二甲酸二辛酯 [117-81-7] 等，乙酸乙烯酯主要由乙烯经乙酰氧化制得，甲基丙烯酸甲酯和邻苯二甲酸二辛酯分别由相应的甲基丙烯酸和邻苯二甲酸酐直接酯化制得。

羧酸酯在化学工业中有着广泛的应用，可直接作为溶剂和增塑剂使用，用于树脂、涂料、合成润滑油、香料、化妆品、表面活性剂、医药等各个工业部门。许多醇的乙酸酯都具有良好的溶剂性能，具有广泛的工业用途。例如，乙酸的乙酯、异丙酯、丁酯、异丁酯、戊酯、异戊酯等都可以用于硝酸纤维素和其他漆型涂料，乙酸的丁酯和己酯是聚氨酯类涂料的优良溶剂，乙酸的乙酯、异丁酯、戊酯和异戊酯也经常用作香料的组分，乙酸的异丙酯、苄酯、辛酯、桂牛儿酯、里哪醇酯、甲酯也是香料的重要添加剂。

2. 羧酸与醇的酯化反应[1]

在酸催化剂作用下，羧酸与醇发生最简单的酯化反应，也称为直接酯化法。

$$RCOOH+R'OH \overset{H^+}{\rightleftharpoons} RCOOR'+H_2O$$

该方法的原料羧酸和醇容易获得，工业上已用来生产多种羧酸酯，如甲酸甲酯、甲酸乙酯、乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丙酯、乙酸异丙酯、乙酸正丁酯、乙酸异丁酯等。

直接酯化反应是一双分子的可逆反应，平衡酯化产率较低。生产中为了提高酯化收率，增加醇或酸的加入量使之过量，或从反应体系中不断移出生成的水或酯，使反应平衡向产物方向移动，以使反应进行得更为完全。如在生产乙酸乙酯过程中，既适当地增加乙醇投料的摩尔比，同时又不断地蒸出乙酸乙酯、水和乙醇的三元共沸物，以提高乙酸乙酯的收率。

直接酯化在室温下反应速度较慢，一般需经加热以提高反应速度。同时也需使用催化剂，常用的酸性催化剂有硫酸、盐酸、磺酸、阳离子交换树脂、硅胶、氧化铝、锡盐、有机钛酸酯等。

2.1. 醇和酸的结构对酯化反应的影响

各种醇和酸的酯化反应速度和反应平衡程度与醇和酸的分子结构及其所具有的取代基的类型有关。在生成乙酸酯的反应中，不同的醇（或酚）与乙酸的酯化反应速度是不同的。乙酸与各种醇（或酚）在155℃、等摩尔配比条件下的酯化反应转化率、平衡常数见表1。

伯醇的酯化反应速度较快，容易酯化，反应进行得比较完全，如甲醇可以比较迅速地进行反应，能得到较高收率的乙酸甲酯；乙醇、正丙醇、正丁醇的酯化反应具有与甲醇接近的速度和转化率；烯丙醇由于氧原子上未共用电子与分子中的双键之间存在共轭效应，使氧原子的亲核能力有所减弱，其酯化速度比丙醇慢；苯甲醇由于存在苯基，酯化速度受到影响而变慢。在相同的条件下，仲醇的酯化速度比伯醇慢，平衡常数也比伯醇小。叔醇与羧酸酯化非常困难，由于空间阻碍较大，反应更慢，转化率也更低（一般是1%～10%），另外由于叔醇在反应中易由质子作用发生脱水反应生成烯烃，难于得到酯产物，叔醇的酯化通常选用酸酐或酰氯而不用羧酸。酚虽然是与醇相类似的化合物，但因为羟基与芳香环的共轭降低了氧原子的亲核能力，难于与羧酸进行酯化反应。

不同结构的羧酸酯化速度也不同，异丁醇与不同羧酸在155℃、等摩尔比条件下的酯化反应转化率、平衡常数关系见表2。

甲酸具有较高的初始反应速度。在羧酸中引入支链，酯化速度降低。两个支链会产生更大的空间阻碍作用。支链越多，空间位阻越大，酯化反应速度越慢。芳香酸如苯甲酸、对甲基苯甲酸的酯化反应速度较慢，但有较高的平衡转化率。

在脂肪酸中引入氯基，已公认对酯化速度有抑制作用。对于氯乙酸，随着氯代程度的增加，反应速度下降。带有双键的羧酸对酯化反应也有抑制作用。α，β位双键抑制作用较大，带有取代基的丙烯酸作为α，β-不饱和酸比同类饱和脂肪酸难于酯化。α，β-叁键有类似于双键的影响。单个β，γ-双键略有抑制作用。如果双键与羧基之间有足够的间隔，如芥子酸、反芜酸，没有发现对酯化有影响。顺式取代的不饱和羧酸比反式异构体酯化更慢。

使用无水乙醇，用氯化氢为催化剂，从丙酸到正十八碳酸（硬脂酸）系列直链脂肪酸的酯化速度基本上是一个

表1 乙酸与各种醇的酯化反应转化率、平衡常数[2]

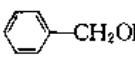
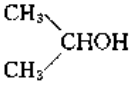
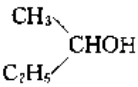
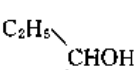
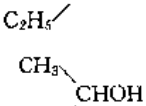
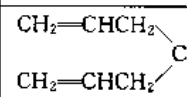
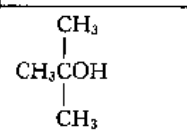
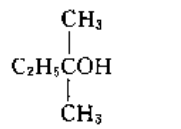
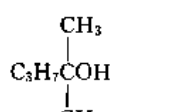
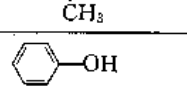
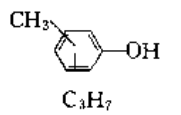
醇类型	醇	1h转化率，%	平衡时转化率，%	平衡常数 K
伯醇	CH_3OH	55.59	69.59	5.24
	C_2H_5OH	46.95	66.57	3.96
	C_3H_7OH	46.92	66.85	4.07
	C_4H_9OH	46.85	67.30	4.24
	$CH_2=CHCH_2OH$	35.72	59.41	2.18
		38.64	60.75	2.39
仲醇		26.53	60.52	2.35
		22.59	59.28	2.12
		16.93	58.66	2.01
		21.19	62.03	2.67
仲醇		10.31	50.12	1.01
叔醇		1.43	6.59	0.0049
		0.81	2.53	0.00067
		2.15	0.83	
酚		1.45	8.64	0.0089
		0.55	9.46	0.0192

表 2　异丁醇与不同羧酸的酯化反应转化率、平衡常数

酸	1h 转化率，%	平衡时转化率，%	平衡常数 K	酸	1h 转化率，%	平衡时转化率，%	平衡常数 K
HCOOH	61.69	64.23	3.22	$C_2H_5C(CH_3)_2COOH$	3.45	74.15	8.23
CH_3COOH	44.36	67.38	4.27	$C_6H_5CH_2COOH$	48.82	73.87	7.99
C_2H_5COOH	41.18	68.70	4.82	$C_6H_5CH_2CH_2COOH$	40.26	72.02	7.60
C_3H_7COOH	33.25	69.52	5.20	$C_6H_5CH{=}CHCOOH$	11.55	74.61	8.63
$(CH_3)_2CHCOOH$	29.03	69.51	5.20	C_6H_5COOH	8.62	72.57	7.00
$CH_3CH(C_2H_5)COOH$	21.50	73.73	7.88	$CH_3C_6H_4COOH$	6.64	76.52	10.62
$CH_3C(CH_3)_2COOH$	8.28	72.65	7.06				

常数，而带有支链的酯化速度变小。

在饱和二元酸中，戊二酸的酯化速度最大。

芳香酸若在芳环上带有使电子移向羧基的取代基，则使酯化反应速度变小[3]。邻位上的氯代甲氧基或氯代乙氧基都具有加速作用，而碘、硼、硝基或甲基都有抑制作用。间位和对位取代基的影响不如邻位的显著。

2.2.　酯化反应热力学及动力学

2.2.1.　酯化反应平衡常数及完全酯化的方法

2.2.1.1.　酯化反应平衡常数　羧酸与醇的酯化反应是一典型的可逆平衡反应。

$$RCOOH+R'OH \overset{H^+}{\rightleftharpoons} RCOOR'+H_2O$$

该反应由 Berthelot 和 Saint-Gilles 在 1862 年经实验验证[4]。他们在实验中发现，乙醇和乙酸等量进行反应，当酸反应掉 2/3 时，酯化反应就停止了。用等摩尔的乙酸乙酯和水一起加热水解时，当酯水解到 1/3 时，酯水解反应也停止了。根据质量作用定律，这些实验结果可归纳成平衡常数公式：

$$K=\frac{[RCOOR'][H_2O]}{[RCOOH][R'OH]}$$

平衡常数值除与反应温度有关外，主要取决于酯和反应物的性质，与醇及酸的结构有关，而醇结构的影响尤为显著[5]。醇的结构对平衡常数的影响规律如下：

(1) 直链饱和伯醇酯化时平衡常数较高，如与乙酸酯化时平衡常数为 4～4.5，增长碳链会使平衡常数下降。

(2) 饱和仲醇、烯丙醇及苯甲醇的平衡常数比伯醇低，约为 2～2.5。

(3) 叔醇及酚的平衡常数更低，为 0.005～0.001。

此规律可参见表 1。

羧酸的结构对平衡常数的影响不如醇显著。一般说来，其影响规律与醇有相反的倾向，即平衡常数随羧酸分子中碳链或支链度的增加而增大，但酯化速度随空间阻碍的增加而明显下降。

羧酸与醇在液相中进行酯化时，几乎不吸热或放热，因此平衡常数与温度基本无关。但在气相中进行酯化时，反应不同于液相，它是放热反应，平衡常数随温度升高而下降。如气相酯化制乙酸乙酯时，150℃时平衡常数为 30，而在 300℃为 9。

在许多情况下，反应物的比例、生成的酯都会对平衡常数有影响[6~8]。

水对平衡常数有影响。经实验证明，1mol 乙醇、1mol 乙酸、23mol 水的混合物的平衡常数是 3.56，而不加水的体系的平衡常数是 3.79[9]。

图 1 给出在 4 种不同平衡常数时改变原料配比与酯的平衡收率的关系。

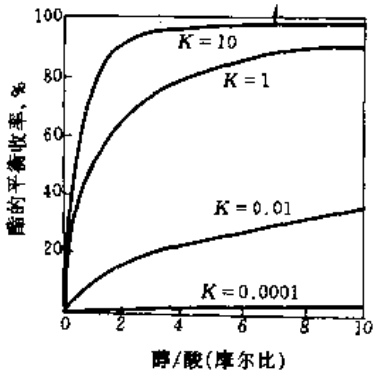


图 1　各种 K 值下酯的平衡转化率与原料配比关系

当 K 值很小时，原料配比对平衡收率的影响较小。随着 K 值增大，其影响变大。如当 K 值为 10 时（甲基苯甲酸与伯醇的酯化），以等摩尔的醇和酸反应，平衡收率大约是 76%。

在一般情况下，平衡常数小于 1 的酯化反应不能通过醇与酸直接反应来制取酯，可以用酸酐或酰氯为原料来制得。

2.2.1.2. 完全酯化的方法 由于醇和羧酸的酯化反应属于可逆平衡反应，这些反应一般不能进行完全。当反应达到平衡控制而不是反应速度控制时，为了提高酯的收率，可以通过排除一种生成物，如酯或水，破坏反应的平衡，使酯化趋向完全，以提高转化率，甚至可以使转化率接近 100%。许多精馏方法都可以用于从酯化反应过程中排出酯和水。一些其他方法也可以使用，如反应萃取、可逆渗透等。实际应用时，按酯的挥发性可分为以下 3 种类型处理。

(1) 易挥发的酯 如甲酸甲酯、甲酸乙酯、乙酸甲酯等的沸点都比所使用的相应醇的沸点低，它们与水形成的共沸物的沸点也低于醇，因此通过蒸馏可以很容易地直接从反应体系中蒸出。采用常压催化的酯化技术在过量甲醇或乙醇的条件下就可以达到接近完全酯化的目的。

(2) 中等挥发性的酯 如甲酸的丙酯、丁酯和戊酯，乙酸的乙酯、丙酯、丁酯和戊酯，丙酸的甲酯和乙酯，丁酸的甲酯和乙酯，戊酸的甲酯和乙酯等，都可以随反应生成的水通过蒸馏一起蒸出。有时蒸出的是醇、酯和水的三元共沸物，这取决于具体产品的性能。另外，这类酯化反应的蒸馏过程可以进一步细分为两种情况：一种是乙酸乙酯类，所有生成的酯都可以与醇和部分水以蒸气混合物形式从塔顶蒸出，而剩余的水累积在反应系统中；另一种情况是乙酸丁酯类，所有生成的水与醇和生成的部分酯全部从塔顶蒸出，而剩余的酯累积在反应系统中。

如果带出的水与醇、酯不溶解或溶解度很小，则可通过静置分层将水分出，上层醇和酯返回反应器内。如果所使用的是甲醇或乙醇，由于它们与水互溶，故对于甲醇和水，可用精馏法将甲醇浓度提高到 99%以上，再返回反应器内；对于乙醇和水，由于共沸，采用普通精馏只能使乙醇浓度达到 95%，可采用加大乙醇用量，或补充无水乙醇，或应用吸水剂、加入共沸剂等办法来提高乙醇的浓度。

脂肪酸酯与相应醇的混合物可采用分馏法加以分离，这是因为酯的沸点低于相应醇的沸点。

(3) 低挥发性的酯 如中等碳链以上的脂肪酸与脂肪醇以及二元以上脂肪醇与脂肪酸所形成的各类酯，沸点较高，挥发性较小、不与水形成共沸物。当使用不同的醇时，体系的性质也不同。根据所用的原料醇，选用不同的方法来提高酯的收率。如甲醇、乙醇与水互溶，分子量较大的醇则与水不互溶。除甲醇以外，C_{20}以下的醇均可与水形成二元共沸混合物，此外还有能溶于水的多元醇。在实际生产中，如用甲醇、乙醇或丙醇等低级醇，为了得到高收率的酯，有必要加入苯、甲苯、环已烷、已烷等烃类，增加水的蒸出量。如用丁醇和戊醇进行酯化，生成的水与醇以二元共沸物形式蒸出，也可以加入共沸剂分出水以加快酯化反应速度。若用的是高沸点的醇（如苄醇、樟醇或 β-苯乙醇），也须加入辅助的共沸溶剂，以有助于蒸出反应生成的水。

共沸蒸馏是酯化过程中常用的一种方法。对于脂肪醇的中等挥发性的酯，可以用许多共沸溶剂进行蒸馏，从酯化反应体系中蒸出这些共沸物，以使平衡向有利于生成酯的方向移动。

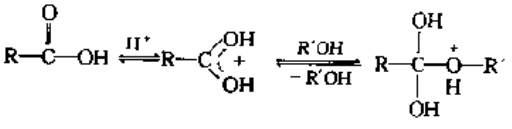
醇和水、醇和酯、酯和水之间都可以形成二元共沸物，也能形成醇、酯和水的三元共沸物。在一般情况下，三元共沸物有较低的沸点。但在某些情况下，各组成的沸点之间的差别是非常小的，要得到纯的二元共沸物，要用高效精馏塔。醇和水的二元共沸物蒸馏，对于生产高沸点、低挥发性酯的过程，可使反应进行完全。水与乙醇、正丙醇、异丙醇、烯丙醇、叔丁醇形成的共沸物是单相的，即气相冷凝后各组分是完全互溶的。有必要进一步用其他方法分离水，如萃取法，用不溶于水的溶剂萃取，如苯、环已烷、四氯化碳等。也可以用反应精馏、碳酸钾干燥、盐析等方法除去水。高级醇生成的共沸物在冷凝后是两个液相，在这种情况下，富醇相可以通过进一步蒸馏分离成共沸物和纯的醇；富水相分离成共沸物和水，在某些情况下引入气体进行气提有利于排除水[10]。

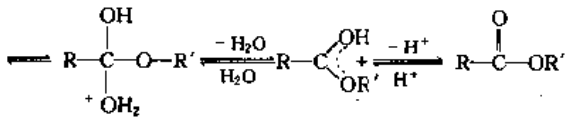
用干燥法和化学法脱水也是可行的。把碳酸钙加到连续萃取器的套筒中，从酯化来的混合物冷凝蒸气经吸收干燥脱水。固定在反应器上部的铝钒土塔已经用于吸附排除气相中的反应生成的水。

在某些情况下，也能通过在原料配比中使用过量的醇或酸改变反应达到平衡时反应物和产物的组成，以提高产品酯的收率。究竟采用哪一种原料过量，一般取决于原料的价格。

2.2.2. 酯化反应的动力学研究

自从 Berthelot 和 Saint-Gilles 在 1963 年首次研究了酯化反应动力学以来[11]，许多人已对羧酸酯化进行了广泛的动力学研究。酸催化反应是双分子反应历程，首先是质子加成到羧酸中羧基的氧原子上，然后醇分子对羧基碳原子发生亲核进攻，在整个反应中这一步速度最慢。所有的各步反应都处于平衡中[5]。





上述反应可用下面的动力学方程来描述：

$$r = k[H^+]([RCOH]\ [R'OH] - \frac{1}{K}[RCOR'][H_2O])$$

式中 r 代表酯化反应速度，k 为反应速度常数，K 为平衡常数。

在实际反应中，若从反应体系中移出生成的酯或水，使其浓度下降，则可以使反应速度加快。

动力学研究发现，醇的分子结构对酯化反应速度有影响，其规律与对平衡常数的影响基本一致。醇的碳链增长及支链度增加会使反应速度下降。仲醇的反应速度比伯醇慢 6～10 倍，而叔醇或酚约是伯醇的 1/100[5]。

动力学研究在工业中是有意义的。酯化反应的初始动力学研究通常用于小规模或间歇反应装置中[12]。在许多情况下，由间歇过程研究得到的结果可以用于连续过程。一般情况下，酸催化酯化速度与酸或氢离子浓度以及醇或羧酸的浓度成正比，温度对反应速度的影响符合阿仑尼乌斯（Arrhenius）方程，这些因素是相互联系的。而且，这些因素可用于优化生产操作条件，如利用反应级数、收率与时间的数学关系式、反应速度常数与温度之间的经验方程、所使用的反应物比例及催化剂浓度等，具有这些动力学数据和反应器结构理论，对于用计算机模拟反应模型和优化酯化反应操作是非常有价值的[13,14]。但并非所有的酯化反应都能用数学模型处理。如 2,3-丁二醇与乙酸的酯化反应是通过两对大约速度相等的连续可逆反应进行的，这种反应不符合任何简单的一级、二级、三级方程[15]。

2.3. 酯化催化剂

大多数酯化反应都是在催化剂的作用下进行的。选择适宜的催化剂取决于多种因素[16]。一般使用强酸催化剂降低反应活化能而加快反应速度。最普通的强无机酸催化剂如硫酸、盐酸经常使用。也使用路易斯酸，如三氟化硼、锌、铝的氯化物，有机钛化合物等。随着对环境保护要求的提高，阳离子交换树脂、非酸性催化剂、杂多酸、超强酸催化剂也得到了发展。

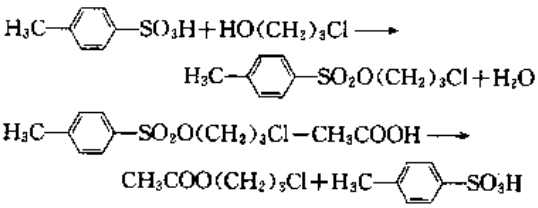
（1）浓硫酸　浓硫酸具有酸性强、催化效果好、性质稳定、吸水性强及价廉等优点，是应用最为广泛的催化剂。但它具有氧化性，并可能导致磺化、碳化或聚合等副反应。一般低于 100℃酯化时均可使用，其用量约为羧酸量的⅓～⅕。碳链较长、分子量较大的羧酸和醇的酯化反应，因其反应温度较高，通常不宜使用硫酸作催化剂。

（2）干燥氯化氢　干燥氯化氢具有酸性强、效果好、无氧化性和易挥发而易被除去等优点。但它存在腐蚀性强、操作较为复杂等缺点。用其作为催化剂时，可在酸和醇的混合液中通入氯化氢气体直至饱和；或在醇中通入氯化氢气体至饱和，继而加入酸使反应完全。本法适于某些以浓硫酸为催化剂时易发生脱水等副反应的含羟基化合物的酯化，亦常用于氨基酸的酯化。例如：

$$H_2NCH_2COOH + C_2H_5OH \xrightarrow[\triangle]{\text{干燥 HCl}} HCl \cdot H_2NCH_2COOC_2H_5 + H_2O$$

（3）对甲苯磺酸　对甲苯磺酸具有浓硫酸的优点，且无氧化性，碳化作用亦较硫酸弱，工艺较简单，但价格较高。可应用于反应温度较高及浓硫酸不能使用的场合。

对甲苯磺酸作为催化剂时，先与醇生成磺酸酯，再与羧酸酯化。例如：



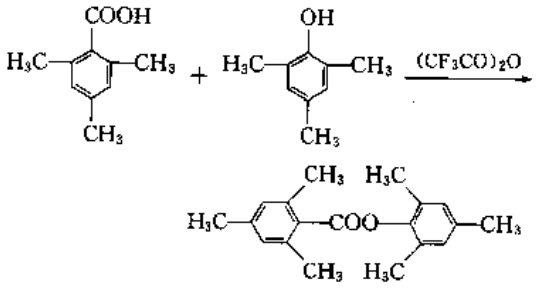
（4）四氯铝醚络合物　三氯化铝的干醚液中通入干燥氯化氢气体至饱和即得四氯铝醚络合物（$HAlCl_4 \cdot 2Et_2O$）。用其为催化剂可在室温下进行酯化，反应时间短，收率也较高。它是一种实验室用的酯化催化剂，适于脂肪族或芳香族一元或二元羧酸的酯化。

四氯铝醚络合物作为一种低温酯化的特殊催化剂，既能提供丰富的 H^+，又能夺取酯化反应中生成的水而使平衡向着生成酯的方向移动。

四氯铝醚络合物以下列形式存在：

$$AlCl_3 + (C_2H_5)_2O + HCl \longrightarrow [(C_2H_5)_2O\cdots H\cdots O(C_2H_5)_2]^+ \cdot [AlCl_4]^- [(C_2H_5)_2O\cdots H\cdots O(C_2H_5)_2]^+ [AlCl_4]^-$$

（5）三氟乙酐［$(CF_3CO)_2O$］　羧酸与三氟乙酐反应生成活泼的酰基化剂，尤其适于空间位阻较大的羧酸和醇（或酚）的酯化。例如：



（6）酸性离子交换树脂　酸性离子交换树脂具有酸性强、易分离、无碳化现象等优点，副反应也较少。几种类型的阳离子交换树脂都可以用作酯化催化剂[17,18]。由苯乙烯、乙基苯乙烯、二乙烯基苯共聚的强酸性磺酸型树

脂应用最为广泛。随着离子交换树脂技术的发展，大孔磺酸树脂催化酯化反应等已成为这些固体催化剂最广泛的应用领域之一。

对于低分子量的酸和醇，在大多数情况下，只要树脂含有一定量的强酸中心，树脂的结构对酯化反应收率和动力学影响较小。在间歇反应器和连续反应器中，用大孔聚苯乙烯型磺酸钠树脂作为催化剂对1-丁醇与乙酸的酯化动力学进行的研究发现，催化剂活性取决于树脂的含水量，反应速度的决定步骤是已被化学吸附的醇与酸之间的表面反应[19]。

阳离子交换树脂可以在固定床反应器中使用，能用于连续化过程[20]，也能用于串联连续搅拌釜式反应器(CSTR)中的连续操作过程。它可再生使用，在生产过程中也不会产生对环境有危害的废酸等。尽管离子交换树脂的价格比硫酸、盐酸等高，但它们的这些优势使其在工业上具有经济意义和发展前景。

在丁醇或2-乙基己醇与丙烯酸连续酯化反应中，用Amberlite IR-116和Amberlite IR-120B两种离子交换树脂作为催化剂，可以达到高转化率，并得到高选择性的丙烯酸酯。在这个过程中，用CSTR反应器比用固定床反应器更好，因为用CSTR反应器更容易从高沸点的反应系统中分离出水。

离子交换树脂的类型对酯化反应的选择性有影响，强酸型阳离子的交联度、孔隙率、比表面积以及反应的返混型式对二级副产物的生成是有作用的。离子交换树脂的催化效率除与树脂性质有关外，还与单位重量反应物中催化剂的表面积有正比关系。有关离子交换树脂的催化效果见表3。

表3 用Amberlite IR-120树脂对二乙二醇酯化的催化效果

羧酸	乙二醇/羧酸(摩尔比)	树脂用量 g/100g羧酸	温度 ℃	时间 h	单酯 %	双酯 %
月桂酸	1	7.5	140	18	24	71
	4	15.5	130	10	71	21
	6	7.5	14.0	18	86	11
	12	15.0	132	18	100	
油酸	12	10.6	140	18	100	
硬脂酸	12	8.9	150	18	100	
苯甲酸	2	24.6	140	4	75	

(7) 非酸性催化剂 非酸性催化剂是近年来发展起来的一类新型酯化催化剂，已经在邻苯二甲酸酯增塑剂生产中使用。这一类催化剂的主要特点是没有腐蚀作用，产品质量好、色泽浅，副反应少。非酸性催化剂主要有以下几种：

① 铝化合物 如氧化铝、铝酸钠、含水氧化铝与氢氧化钠的复合物[21~23]。

② Ⅳ族元素化合物 如二氧化钛[24]、钛酸四丁酯[25~27]、氧化锆[28]、氧化亚锡[29]和硅化合物。

③ Ⅰ族元素化合物 如氧化锌、氧化镁等。

④ Ⅴ族元素化合物 如氧化锑、羧酸铋等。

其中最重要的是铝、钛和锡的化合物，它们可单独使用，也可制成复合催化剂。它们的活性比硫酸催化剂稍低，需在180~250℃条件下进行反应。

(8) 杂多酸和超强酸 杂多酸是一种人们所熟知的无机化合物，杂多酸及其盐有较强的酸性，在水相和含氧等极性有机溶剂中溶解度甚大，并且相当稳定，可形成"假液相"的独特反应物系，适合于酯化催化剂的条件。表4给出了杂多酸催化剂酯化反应的结果[30]。

表4 杂多酸催化酯化反应结果

酯类	加入酸量,g	加入催化剂量,g	反应时间,h	温度 ℃	酯化率 %
氯乙酸丁酯	61.6	1.2	2	96~110	98.2
氯乙酸己酯	61.6	0.4	1	120~140	98.2
氯乙酸辛酯	15.4	0.1	1	120~130	98.5
氯乙酸十八酯	15.4	0.1	1	120~150	99.4
丁二酸二辛酯	6.0	0.05	1	133~138	98.6
丁二酸二戊酯	6.0	0.2	2	102~117	98.0
丁二酸二己酯	6.0	0.2	1.5	110~120	99.3
马来酸二己酯	12.0	0.5	1	回流	97.9
马来酸二戊酯	12.0	0.5	1	117~125	91.0
马来酸二辛酯	12.0	0.5	1	130~140	99.0

注：催化剂为$H_4GeW_{12}O_4$，甲苯为带水剂。

研究表明，杂多酸可替代浓硫酸作为酯化反应的催化剂，能避免硫酸法的一些缺点，可以回收利用，不影响产品的质量，并减少"三废"处理。

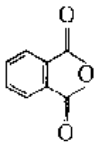
把硅钨杂多酸负载在活性炭上制成负载型催化剂，对邻苯二甲酸酐和丁醇的酯化反应进行了研究，转化率在97%以上，选择性在99%以上[31]。

固体超强酸比硫酸等强质子酸酸性更强，其酸性最大可达100%硫酸的10000倍以上[32]。1979年首次得到SO_4^{2-}/M_nO_m(如SO_4^{2-}/Fe_2O_3)固体超强酸[33]，已用于许多酸催化反应。

在乙酸与乙醇的酯化反应中用SO_4^{2-}/ZrO_2固体超强酸催化剂，在未使用分水器的条件下，酯化率为84%，选择性为100%[34]。以$SO_4^{2-}/(ZrO_2\text{-}TiO_2\text{-}SnO_2)$为催化剂，对乙酸乙酯合成反应也同样是有效的[35]。用SO_4^{2-}/TiO_2作催化剂，对己酸与烯丙醇酯化合成己酸烯丙酯的酯化反应，在84~90℃反应1.5h，酯收率达到80%以上[36]。在这类超强酸中加入某些金属离子，能进一步改良其催化性能。用多种稀土氧化物溶于硫酸中，再用无定型的TiO_2浸泡后制得不同稀土离子的固体超强酸，分别用于乙酸与异戊醇的酯化反应中作为催化剂，酯收率在87%以上[37]。用含有La^{3+}的SO_4^{2-}/TiO_2的稀土固体超

强酸对多种酯的合成进行试验，结果见表 5。

表 5　用 $SO_4^{2-}/TiO_2/La^{3+}$ 催化剂合成酯

酸	醇	转化率,%	收率,%
CH_3COOH	n-$C_8H_{17}OH$	98.9	97.0
	n-$C_5H_{11}OH$	97.4	95.2
	i-$C_5H_{11}OH$	96.1	90.7
	n-C_4H_9OH	94.8	86.3
	i-C_4H_9OH	92.7	82.9
	n-$C_8H_{17}OH$	93.2	93.0
	n-$C_5H_{11}OH$	91.4	88.2
	i-$C_5H_{11}OH$	89.9	82.4
	n-C_4H_9OH	87.1	80.0
	i-C_4H_9OH	80.3	74.2

固体超强酸是酯化反应的一类良好催化剂，能够代替质子酸催化剂，但目前尚未用于工业化的酯化反应过程。

2.4.　酯化工艺

2.4.1.　酯化反应装置[5]

不论是间歇操作还是连续操作，在设计工业生产装置时都应该考虑到移出共沸混合物的方法。图 2 列举了 4 种不同类型的均相酯化反应装置。

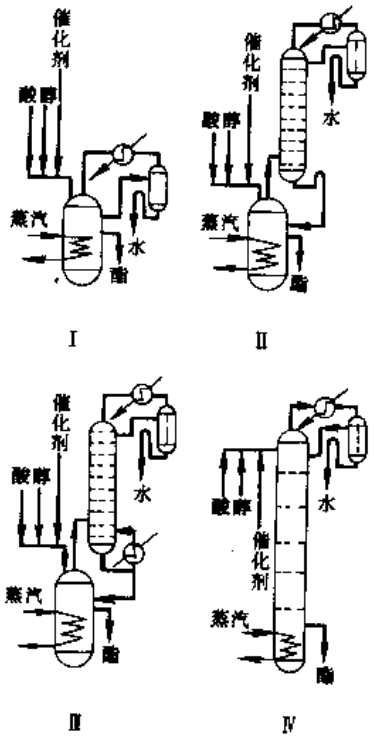


图 2　可蒸出共沸混合物的液相酯化装置

Ⅰ. 带回流冷凝器的酯化装置；Ⅱ. 带蒸馏柱的酯化装置；Ⅲ. 带分馏塔的酯化装置；Ⅳ. 塔盘式酯化装置

图 2 中前 3 种类型装置的共同点是酯化反应器容积较大，采用外夹套或内蛇管加热，反应器内呈沸腾状态，反应物料连续进入反应器，从反应体系中蒸出共沸物。这 3 类装置的区别在于分离系统：第一种只带有回流冷凝器，水直接由冷凝器底部分出，而与水不互溶的物料回流入反应器中；第二种带有蒸馏柱，可较好地由共沸混合物中分离出生成的水；第三种分离采用带有再沸器的精馏塔，这有可能加大回流比以提高分离效率。这 3 种类型装置适用于共沸点低、中、高的不同情况。有时也可把若干套单元反应装置串联起来，满足高转化率的要求。

第四种类型为塔盘式反应器。每一层塔盘可看作一个反应单元，催化剂及高沸点原料（一般是羧酸）由塔顶进入，另一种原料则严格地按物料的挥发度在尽可能高的塔盘层进入，液体及蒸汽按逆向流动。这种装置适用于反应速度较低、蒸出物与塔底物料挥发度差别不大的体系。

用磺酸型离子交换树脂进行酯化是非均相反应。主反应器为塔式，由于反应热小，一般不需传热装置。图 3 给出了这类反应装置及流程。

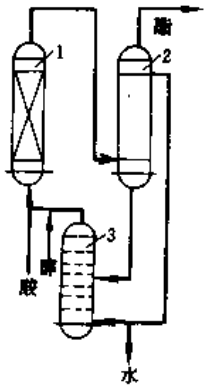


图 3　磺酸离子交换树脂催化酯化流程

1—反应器；2—萃取塔；3—醇回收塔

反应器中装填离子交换树脂，过量的醇在萃取塔中用水从体系中萃取出来，回收的醇由醇回收塔中蒸出循环返回反应系统，萃取用的水也在系统中循环。从萃取塔顶部得到的粗酯送入精馏塔进一步提纯。

2.4.2.　间歇酯化工艺

对于中小规模装置，可采用间歇酯化工艺。下面举例说明间歇酯化工艺过程。

（1）乙酸乙酯　典型的间歇生产乙酸乙酯的工艺流程见图 4。

酯化反应器是夹套或带有盘管的釜，通过控制蒸汽加热，由顶部得到含有一定比例水的低沸点乙酸乙酯。在反应器中加入乙酸、95%浓度的乙醇和浓硫酸。精馏塔顶温度约 70℃，得到三元共沸物，含 83%乙酸乙酯、9%乙

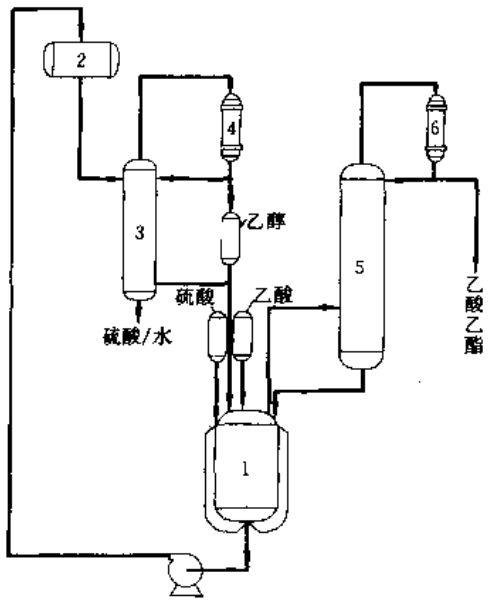


图4 间歇法生产乙酸乙酯工艺流程
1—酯化反应器；2—贮罐；3—回收塔；
4，6—回流冷凝器；5—精馏塔

醇、8%水，经冷凝后一部分回流，其余的进入贮罐。这种三元共沸物（工业级乙酸乙酯）能满足许多工业应用，但对于特殊用途的无醇无水的酯，有必要进一步提纯。

（2）乙酸丁酯 间歇酯化生产乙酸丁酯的工艺见图5。

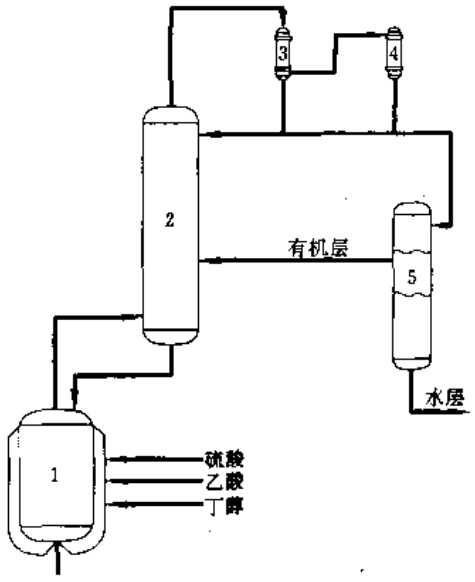


图5 间歇法生产乙酸丁酯工艺流程
1—酯化反应器；2—精馏塔；3—回流冷凝器；
4—冷凝器；5—分离器

冰乙酸、过量的丁醇和少量的浓硫酸在酯化反应釜中混合后，用夹套蒸汽加热数小时使反应达到平衡，然后不断地蒸出生成的水以提高收率，当不能再蒸出水时即认为酯化反应已达到终点。此时塔顶温度会升高，同时少量的乙酸会被带入冷凝液中。在进一步精馏前，向釜内加入氢氧化钠溶液中和残余的少量酸。静置后放出水层，然后用水洗涤有机相，最后蒸出产物乙酸丁酯。纯度为75%～85%，残余物为丁醇。

2.4.3. 连续酯化工艺

大规模工业酯化过程多采用连续酯化工艺。质量作用定律、动力学、精馏等理论对这类过程都有重要意义。在这一过程中，只有在酸和醇浓度超过平衡值时才能进行酯化反应，否则只能发生水解反应。反应速度方程和速度常数作为温度、催化剂浓度、反应物性质的函数可以用来描述这类液相反应的动力学。经典的蒸馏理论在这一过程需进行修正，因为大多数酯化反应都略有放热，而且在每一块板上都进行反应，需要把动力学与蒸馏结合起来考虑。在每一块板上的转化率确定下来之后，再按精馏规律处理。

（1）乙酸甲酯 在铑催化羰基合成工艺中，需要高纯度的乙酸甲酯以制造乙酸酐[38]，所以开发了连续法生产高纯度乙酸甲酯的过程。在这一过程中，乙酸既是反应物，又作为萃取剂用于排除生成的水，避免了形成含有其他组分的三元共沸物。在乙酸甲酯的提纯过程中，不必再使用真空操作，也避免了专门使用萃取蒸馏从水、甲醇和乙酸甲酯的低沸点共沸物中分离乙酸甲酯的复杂操作[39～42]。该工艺的流程简图见图6。

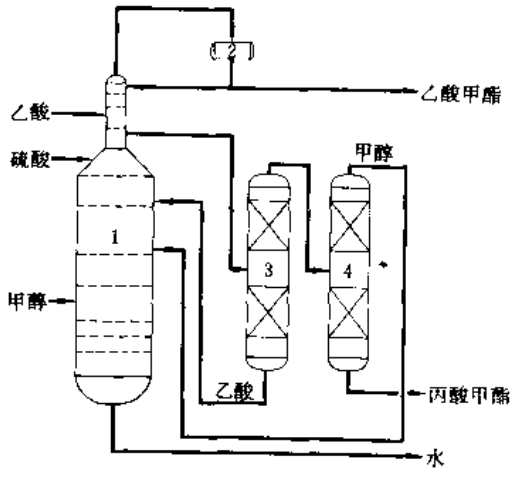


图6 连续法生产乙酸甲酯工艺流程
1—酯化反应器；2—贮罐；3—萃取塔；4—浓缩塔

该工艺是把反应精馏技术用于生产高纯乙酸甲酯的例子。用硫酸作为酯化反应催化剂，在塔的中间加入。乙酸在反应段的顶部加入，甲醇在反应段的下部加入。乙酸和乙酸甲酯及其共沸物逆流用于排除水和从乙酸甲酯中排除副产物。在乙酸进料口的下边和反应段的上部，水和一些甲醇被乙酸从乙酸甲酯中萃取出来。乙酸和乙酸甲

酯在乙酸进料口上边的精馏段被分离出来，从塔顶得到高纯度的乙酸甲酯［不低于 99.5%（重量）］。催化剂和杂质（主要是丙酸甲酯和乙酸异丙酯）由侧线从反应段排除。在甲醇进料口以下的塔段提出甲醇。杂质进一步浓缩，在一个两塔流程工艺中分离出来，催化剂和乙酸循环回到反应精馏塔。

（2）乙酸乙酯　通过连续酯化生产乙酸乙酯是一个用共沸原理得到高收率酯的很好的例子。反应装置采用图 2 中第四种，流程见图 7。

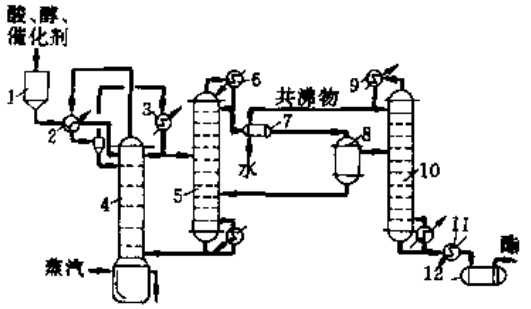


图 7　连续酯化生产乙酸乙酯工艺流程

1—高位槽；2—热交换器；3—冷凝器；4—酯化塔；5，10—分馏塔；6，9—分凝器；7—混合器；8—分离器；11—冷却器；12—成品贮罐

原料乙酸、浓硫酸和过量的 95%的乙醇由高位槽连续送入反应装置的最上层塔板，反应器的塔底用蒸汽加热，生成的酯与醇、水形成三元共沸物向塔顶移动，含水的物料由顶部流向塔底，釜底排出的废水经中和后排放。塔顶逸出的蒸汽约含 70%醇、20%酯及 10%水。经换热冷凝后部分回流，其余的送入第一台分馏塔分离三元共沸物中的酯及含水乙醇，塔底的含水乙醇返回反应塔。分馏塔顶蒸气冷凝后经静置分离，上层酯相送入第二台精馏塔，由塔底得到乙酸乙酯产品。该工艺也适用于生产丁酸甲酯。

2.4.4.　气相酯化

醇和酸气相催化酯化已经受到关注，这是因为得到的转化率一般比相应液相法高。已经在 40～300℃范围内研究了反应 $CH_3COOH+C_2H_5OH \rightleftharpoons CH_3COOC_2H_5+H_2O$ 的平衡常数[1]，平衡常数值的范围为 6～559，等摩尔乙醇和乙酸混合物的平衡浓度酯含量是 71%～95%，反应机理研究指出，乙酸的化学吸附是速度控制步骤，过程是以分子吸附的乙酸与气相中的乙醇反应而进行的。也研究了等摩尔的乙酸与乙醇的酯化反应速度，研究条件是用硅胶催化剂，在 150～270℃进行反应[1]。

用于气相法生产乙酸乙酯的催化剂有硅胶、二氧化锆、活性炭、硫酸氢钾。用磷酸处理的炭和磷酸钙催化剂也有报道[1]。

用沉积在沸石上的几种催化剂对乙酸与各种醇在气相中的酯化也进行了研究[1]。但这种工艺还没能应用于工业化生产。

3.　其他化合物的酯化

3.1.　酸　酐

酸酐是较强的酰化剂，能与直接酯化法难以反应的酚或空间位阻较大的醇类化合物进行酯化反应。本法也是酯的一种重要的合成方法。

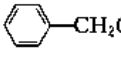
$$RCOCR + R'OH \longrightarrow RCOR' + RCOH$$

反应生成羧酸副产物，但不生成水，不会使酯发生水解，所以这种酯化一般都进行得比较完全，羧酸酐可以与叔醇、酚类、多元醇、糖类、纤维素及长链不饱和醇（如香叶醇）等发生酯化反应。但由于酸酐价格较高，在工业上只有在不能由酸-醇直接酯化法有效地进行酯化时才用这种方法生产。常用的酸酐有乙酸酐、邻苯二甲酸酐、顺丁烯二酸酐等。

（1）乙酸酐　大规模生产中用乙酸酐作为酯化原料的例子有乙酸纤维素酯、乙酸苄酯、阿斯匹林（乙酰水杨酸）的合成以及制造一些染料中间体。所用的催化剂有硫酸、高氯酸、氯化锌、三氯化铁、吡啶、无水乙酸钠、对甲苯磺酸、叔胺等，其中最常用的是硫酸、吡啶和无水乙酸钠。所用的催化剂及反应条件的选择主要是根据醇和酚中羟基的亲核活性及空间阻碍大小而定。

醇与乙酸酐酯化的难易程度与醇的结构关系较大，其规律与直接酯化法相同。表 6 给出了乙酸酐与不同结构的醇的反应速度常数，其规律说明，反应容易次序为伯醇＞仲醇＞叔醇。

表 6　乙酸酐与不同结构的醇的酯化反应速度常数

醇	反应速度常数 min^{-1}	相对速度（以 CH_3OH 为 100）
CH_3OH	0.1053	100
CH_3CH_2OH	0.0505	47.9
$CH_3(CH_2)_2OH$	0.0480	45.6
$CH_3(CH_2)_6OH$	0.0393	37.3
$CH_3(CH_2)_{17}OH$	0.0245	23.2
$CH_2{=}CHCH_2OH$	0.0287	27.2
	0.0280	26.6
$(CH_3)_2CHOH$	0.0148	14.1
$(CH_3)_3COH$	0.00091	0.8

（2）二元酸酐　邻苯二甲酸酐、顺丁烯二酸酐、琥

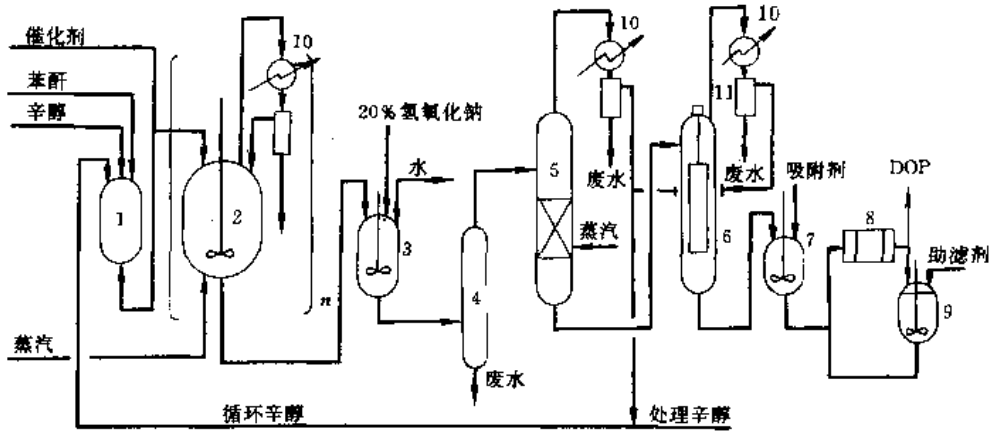
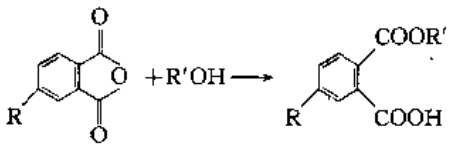


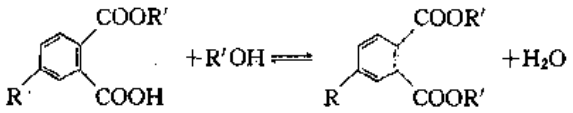
图8 DOP连续生产工艺流程

1—单酯反应器；2—阶梯式串联酯化器（$n=4$）；3—中和器；4—分离器；5—脱醇塔；6—薄膜蒸发器；7—吸附剂槽；8—叶片过滤器；9—助滤剂槽；10—冷凝器；11—分离器

珀酸酐等二元酸酐很容易与醇反应生成单烷基酯。



然后再进一步酯化成为二元酯。

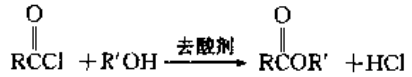


工业上大规模生产的各种牌号邻苯二甲酸二丁酯及邻苯二甲酸二辛酯等增塑剂就是采用该方法。邻苯二甲酸二辛酯（DOP）生产工艺流程见图8[5]。

熔融苯酐与辛醇以一定的摩尔比[1:(2.2～2.5)]在130～150℃先制成单酯，预热后进入4个串联酯化反应器的第一级。非酸性催化剂也加入到第一级酯化反应器中，在180℃以上进行反应。经四级串联反应器中反应，最后一级的反应温度为220～230℃，转化为双酯的转化率为99.8%～99.9%，经中和、水洗、脱醇、干燥得到邻苯二甲酸二辛酯产品。

3.2. 酰 氯

酰氯的反应活性比相应的酸酐强，比相应的羧酸更强，极易与醇发生醇解反应生成酯。



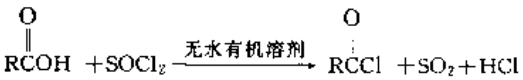
在反应中加入碱性物质（如乙醇钠、碳酸钠、吡啶、三乙胺、甲基吡啶等）作为去酸剂，以中和生成的盐酸。这是一个不可逆反应。本反应可以用来制备某些靠羧酸或酸酐难以合成的酯，是实验室合成酯的一个有效方法。

一般来说，脂肪族酰氯的活性通常比芳香族酰氯高，其中乙酰氯最为活泼，但随着烃基碳原子数的增多，脂肪族酰氯的活性有所下降。芳香族酰氯的活性主要因羰基碳上的正电荷分散于芳环上而减弱。若脂肪族酰氯α-碳原子上的氢被吸电子基团取代，则反应活性得到增强。

对于芳香族酰氯，如果在间位或对位有吸电子取代基，则反应活性增强；反之，如有给电子取代基，则反应活性减弱。

对于一些较易反应的醇类，用酰氯酯化的反应可在酸性条件下进行。但是对于某些难于酯化的醇类，如β-三氯乙醇，则还要用无水三氯化铝或三溴化铝等催化剂才能顺利进行酯化反应。

酰氯和醇酯化法中，酰氯通常由羧酸与二氯亚砜反应制得。

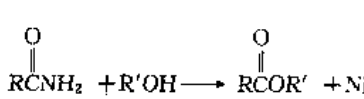


酰氯化过程中生成具有刺激性和腐蚀性的气体SO_2与HCl，可采用DMF吸收SO_2或吡啶成盐的酰氯化等方法。

工业应用有从光气制碳酸烷基酯，从氧氯化磷制磷酸酯如磷酸三乙酯、磷酸三苯酯或磷酸三甲苯酯。但酰氯的成本远高于相应的羧酸，因而在工业上的应用受到很大的局限。

3.3. 酰 胺

酰胺醇解提供了另一种合成酯的方法。



为了用这种方法得到高收率的酯，有必要排出副产

物氨（或胺）。可以采用加热或用硫酸、盐酸等无机酸中和，酸性离子交换树脂可以用于代替无机酸[43]。酰胺分子结构对酯化的影响见表7[44]。

表7　从酰胺或酸得到酯的收率比较

酯	由酰胺得到酯的收率 %	由酸得到酯的收率 %
甲酸甲酯	34	
乙酸甲酯	70	56
一氯乙酸甲酯	64	65
二氯乙酸甲酯	57	70
三氯乙酸甲酯	53	73
苯乙酸甲酯	50	86
丙酸甲酯	80	44
苯甲酸甲酯	15	37

用酰胺处理卤代烷也能得到酯[45]。

3.4.　乙烯酮

乙烯酮是由乙酸在高温下热裂解脱水而制成的。它的反应活性极高，与醇类反应可以顺利制得乙酸酯。

$$CH_2{=}C{=}O + R'OH \longrightarrow CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}OR'$$

此法的收率较高，因此常用乙烯酮来合成乙酸酯。反应可用酸或碱催化。酸性催化剂可用硫酸、对甲苯磺酸等；碱性催化剂中以叔丁醇钾较好。某些反应活性较差的叔醇及酚类与乙烯酮反应均能制得相应的乙酸酯，其结果也较好。含有α-氢的醛或酮与乙烯酮反应也能生成乙酸的烯醇酯。

乙烯酮与醇的反应过程是，先发生加成，再通过互变异构而成酯。

$$CH_2{=}C{=}O + R'OH \longrightarrow CH_2{=}\overset{OH}{\overset{|}{C}}{-}OR' \rightleftharpoons CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}OR'$$

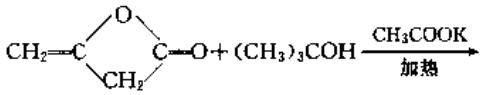
将乙烯酮气体通入含有少量硫酸的叔丁醇中，即能加成得乙酸叔丁酯。

$$CH_2{=}C{=}O + (CH_3)_3COH \xrightarrow[0℃]{H_2SO_4} CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}OC(CH_3)_3$$

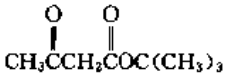
以少量硫酸为催化剂，乙烯酮也能与丙酮反应生成乙酸的烯醇酯。

$$CH_2{=}C{=}O + CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}CH_3 \xrightarrow[75℃]{H_2SO_4} CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}OC{=}CH_2 \quad (CH_3\text{ 在 }CH_2\text{ 下})$$

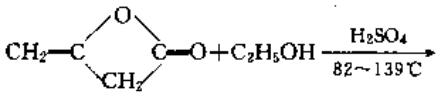
此外，乙烯酮的二聚体（即双乙烯酮）也有很高的反应活性，在酸或碱的催化下双乙烯酮能与醇反应生成β-酮酸酯。此法不仅收率较高，而且还可以合成用其他方法难以制取的β-酮酸叔丁酯。例如，叔丁醇、乙酸钾和双乙烯酮一起加热，便生成乙酰乙酸叔丁酯。

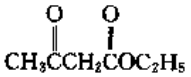


双乙烯酮



又如工业上大批量制备的乙酰乙酸乙酯就是由双乙烯酮与乙醇反应而成，合成路线较其他方法简便得多。





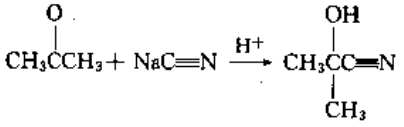
3.5.　腈

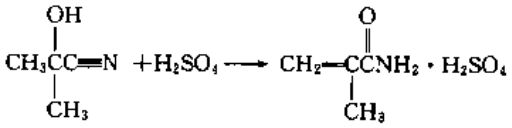
在硫酸、盐酸或溴化氢作用下，腈与醇共热即可得到酯。腈的醇解提供了一种不用羧酸生产酯的简便方法。

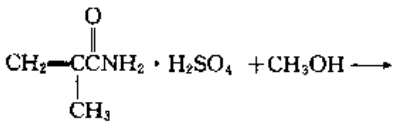
$$RC{\equiv}N + R'OH \xrightarrow{H_2O} \overset{O}{\overset{\|}{R}}COR' + NH_3$$

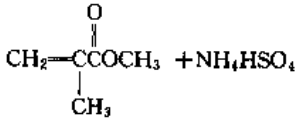
腈的合成途径较多，容易制取，因此本法也是应用较广的制备酯类的方法。脂肪族、芳香族或杂环族的腈化物均可转变成相应的酯。这种方法的优点在于腈可直接转变为酯，而不必先制成羧酸。

工业上利用此法大量生产甲基丙烯酸甲酯。方法是丙酮与氰化钠反应生成丙酮氰醇，先在100℃同浓硫酸反应生成相应的甲基丙烯酰胺硫酸盐，然后再用甲醇在90℃酯化得到甲基丙烯酸甲酯，经提纯，以约85%收率得到99.8%纯度的产品。

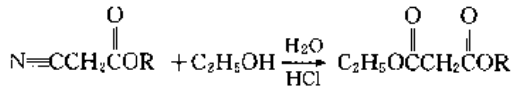








本法还特别适用于合成多官能团的酯，如丙二酸酯、α-羟基酸酯、酮酸酯及氨基酸酯，都可以通过相应腈的醇解来制取。如用α-氰乙酸酯合成丙二酸酯：



如用芳香族腈，则要考虑到芳环上其他取代基的空间阻碍。苯腈、间甲苯腈或对甲苯腈都能与醇反应生成相应的酯，但邻甲苯腈却不能与醇反应。

3.6. 不饱和烃

在酸性催化剂作用下，从乙烯到辛烯都可以通过亲核加成与羧酸反应生成酯。乙烯、丙烯与乙酸的酯化只能分别得到乙酸乙酯和乙酸丙酯单一产物的酯；用丁烯得到两种可能的产物，从1-丁烯和2-丁烯得到仲丁酯，从异丁烯得到叔丁酯；用C_5烯烃得到3种仲戊酯和1种叔戊酯。碳链越长，烯烃与羧酸的反应能力越强。常用的酸性催化剂有浓硫酸、三氟化硼等。使用硫酸为催化剂时，这类反应的最佳反应条件为：低温，较多量的催化剂，反应物之一过量和无水环境。

对于乙烯，必须用高活性催化剂和高温高压才能有效地进行酯化反应。用三氟化硼-氟化氢混合物为催化剂，于150℃反应，得到40%～50%收率的乙酸乙酯。

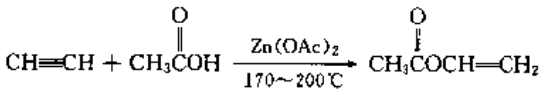
2-丁烯与过量的冰醋酸于115～120℃在硫酸催化剂作用下酯化，得到60%收率的乙酸仲丁酯[45]。异丁烯与乙酸（摩尔比2∶1）在SiO_2负载V_2O_5和硫酸钾催化剂作用下在1.7MPa压力下酯化得到乙酸叔丁酯，异丁烯的转化率随温度升高而提高，在52℃为10%，在93℃时为24%，以乙酸为基准计算在93℃时乙酸叔丁酯收率为31%～43%[46]。

工业上大规模生产的乙酸乙烯酯（醋酸乙烯）是由乙烯气相法制得。乙烯、乙酸和氧气相混合物在一定的温度和压力下，使用固定床反应器，在钯催化剂作用下生成乙酸乙烯酯。乙酸、乙烯和氧的单程转化率小于70%，因此这些化合物必须循环返回反应系统。乙酸乙烯酯收率一般在91%～95%。

丙烯与乙酸、氧反应制取乙酸烯丙酯并进一步生产烯丙醇、甘油或环氧氯丙烷技术已经实现工业化[47]。乙酸烯丙酯的合成使用醋酸钯催化剂，在固定床反应器中进行，丙烯单程转化率为15%，乙酸烯丙酯选择性为92%以上[48]。

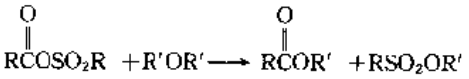
不饱和酸的分子内加成是合成内酯的重要方法。β，γ-烯酸与50%硫酸共热转变成γ-内酯，而γ，δ-烯酸则生成δ-内酯。

炔烃与羧酸加成生成不饱和酯。乙炔与乙酸反应是工业生产乙酸乙烯酯的另一种重要方法。

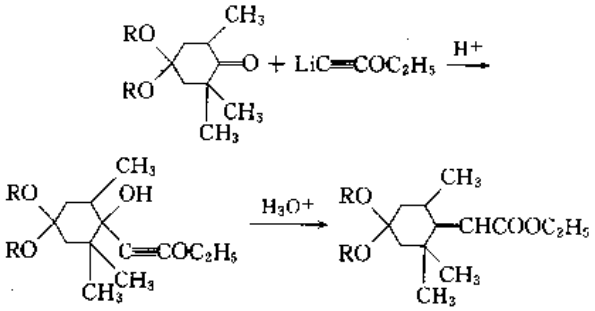


3.7. 醚

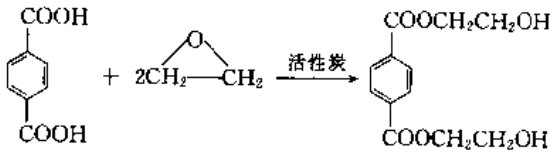
在无水试剂如氯化铁[49]、溴化氢、氯化氢等存在下，醚进行反应生成酯。磺酸-羧酸酐混合物与醚作用转化成相应的羧酸酯和磺酸酯混合物[50]。



由相应的乙炔醚制不饱和酯，在大多数情况下可以得到70%收率的酯。如：



环氧乙烷与羧酸反应制β-羟乙酯：

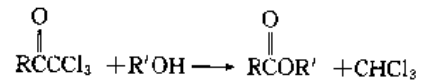


对苯二甲酸二（β-羟乙）酯和相关化合物可以用这种方法来制备，使用细颗粒的活性炭作催化剂[51]，炭不只起催化剂作用，也有助于从反应混合物中除去水。在反应后通过过滤分离除去炭。

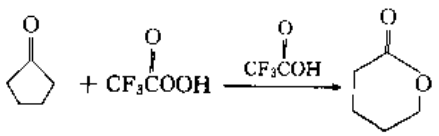
3.8. 醛和酮

在醇盐催化剂如乙醇铝［$Al(OC_2H_5)_3$］存在下，按Tishchenko反应由醛缩合很容易得到酯。醇盐催化剂可以由工业铝与正丁醇或异丁醇在2%～5%的氧化铝存在下制得。

三卤代甲基酮在强碱催化剂作用下与醇反应，即使在室温下也能进行。



从相应的酮使用过氧酸制取酯，这一过程归类于Baeyer-Villiger反应。如用过氧三氟乙酸使环戊酮转化成δ-戊内酯：



在一般情况下收率能达到 80%以上。

3.9. 醇

由醇脱氢或氧化直接合成酯，提供了一种制备某些类型酯的简单方法。如用含有多种助催化剂的铜类催化剂在 200～300℃由乙醇气相反应制乙酸乙酯。同样，用铜催化剂由甲醇脱氢可以制得甲酸甲酯[52]。

对在改性的 Cu/Zn/Al 催化剂作用下由正丁醇合成正丁酸正丁酯、由异戊醇合成异戊酸异戊酯已进行了研究。在正丁醇液空速 $1h^{-1}$、255℃、0.7MPa 条件下，正丁醇转化率大于 50%，正丁酸正丁酯选择性为 92%～99%[53]；在异戊醇液空速 $1.5h^{-1}$、285℃、0.6MPa 条件下，异戊醇转化率为 58%，异戊酸异戊酯选择性为 93%[54]。

4. 酯交换

酯交换是指酯与另一化合物反应生成一种新酯的过程。其特点是烷氧基或酰基交换，生成另一种不同的酯。酯交换过程在少量的酸或碱存在下能被加速。

酯交换反应有以下 3 种类型。

(1) 醇基团的交换　常称为醇解。在这个过程中，一种酯与一种醇反应：

$$RCOR' + R''OH \rightleftharpoons RCOR'' + R'OH$$

(2) 酸基团的交换　也称为酸解。在这个过程中，与酯反应的化合物是酸：

$$RCOR' + R''COH \rightleftharpoons RCOH + R''COR'$$

(3) 酯-酯交换　在这个过程中，在两种酯之间发生交换：

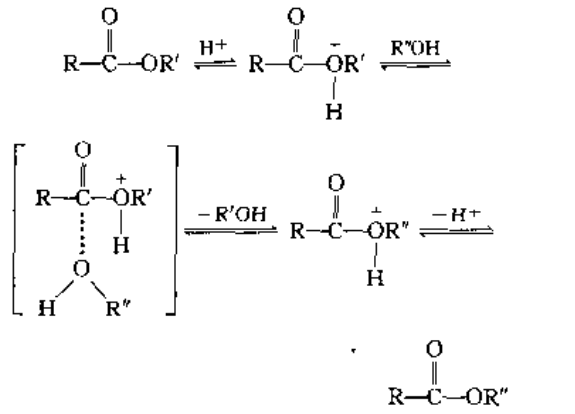
$$RCOR' + R''COR''' \rightleftharpoons RCOR''' + R''COR'$$

这 3 种类型的反应都是可逆的，一般不涉及能量交换。

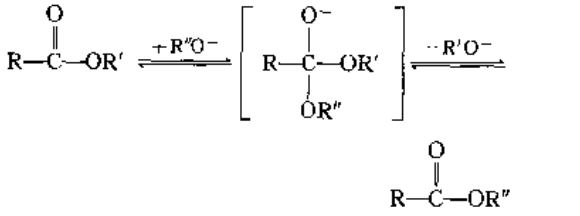
4.1. 酯的醇解

酯与醇的交换实际上是酯在溶剂醇作用下的醇解。一般是酯分子中的伯醇基被另一高沸点的伯醇基替代，甚至可以由仲醇基替代。其中，伯醇最易反应，仲醇次之，仲醇有取代叔烷氧基的趋势。由于醇解反应具有可逆性，为使反应进行完全，一般采用过量醇，或将反应生成的低沸点的醇或酯连续蒸出。

酯的醇解反应可以用酸（如硫酸、干燥氯化氢、对甲苯磺酸）或碱（如醇钠）催化。酸催化的醇解反应机理为：



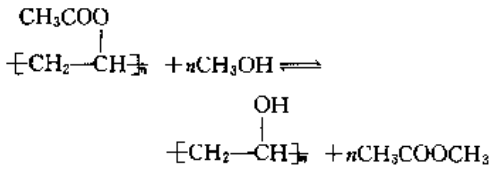
碱催化的醇解反应机理为：



催化剂的选择主要取决于醇的性质。如用的是碱性基团的醇或叔醇，则宜选用醇钠作为催化剂。

酯的醇解反应只要有微量的酸或碱存在就能进行，因此要特别注意，由其他醇生成的酯类产品切不宜在乙醇中进行重结晶，或者用乙醇作溶剂进行其他酯的加氢反应等，因为加氢时常用的雷尼（Raney）镍催化剂往往含有微量的碱。

酯的醇解在分析、研究或生产过程中的应用十分广泛。如聚乙烯醇，虽然可以由聚乙酸乙烯酯在酸或碱性水溶液中皂化制备，但不如用甲醇醇解的方法简便。其醇解反应式为：

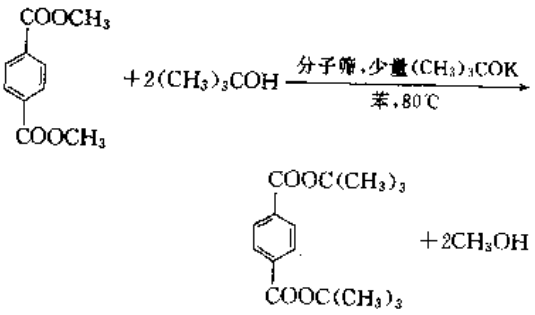


催化上述反应只需极少量的碱就够了，因此反应后聚乙烯醇中夹杂的无机盐类就可以减少到最低程度。

强碱性阴离子交换树脂或分子筛作为催化剂，不仅简化了反应后的处理过程，而且反应条件温和，适合于许多对酸敏感的酯的合成[55]。如用强碱型离子交换树脂催化以下醇解反应：

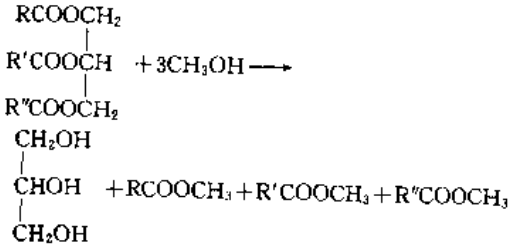
$$C_{17}H_{35}COOC_2H_5 + CH_3OH \xrightarrow[\text{室温}]{} C_{17}H_{35}COOCH_3 + C_2H_5OH$$

分子筛可以吸附低分子量的醇，如甲醇、乙醇等。因此，在分子筛存在下，低级醇的酯可以与较高级的醇进行交换。



在酸性催化剂作用下，丙烯酸甲酯与更高级的醇进行酯交换，同时经共沸蒸馏排出一种产物，得到丙烯酸的其他醇的酯。如用对甲苯磺酸为催化剂，可以用这种方法生产丙烯酸丁酯、丙烯酸仲烷基酯、丙烯酸羟烷基酯等。

酯的醇解在工业上的另一个重要应用是油脂的醇解。如油脂与甲醇作用生成脂肪酸甲酯：



用浓硫酸作为催化剂，橄榄油（主要含油酸甘油酯）与正丁醇在回流温度下反应 20h，得到油酸丁酯。

油脂的醇解反应可以用间歇法或连续法进行。间歇法反应条件缓和，但对原料油脂要求条件高，必须严格控制游离脂肪酸含量及要求脱胶处理。而连续法对原料油脂的要求条件不高。一个连续的油脂醇解生产脂肪酸甲酯的工艺流程见图 9。

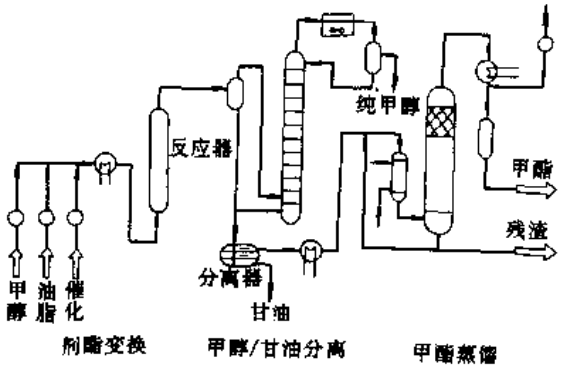


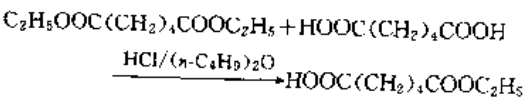
图 9　连续酯交换生产脂肪酸甲酯流程

未经精炼的油脂、甲醇及催化剂溶液用泵打入反应器，在 240℃进行酯交换反应。得到的粗产物首先经闪蒸分离掉过量的甲醇，再经静置分离，上层是粗甲酯，下层是粗甘油。从闪蒸器出来的甲醇经提纯后返回反应系统循环使用。由蒸馏塔底流出的物料也进入分离器分离。分离器流出的粗甲酯经减压蒸馏，收集不同馏分，分别得到 C_{16}以下的低沸点酯和高碳馏分的酯。

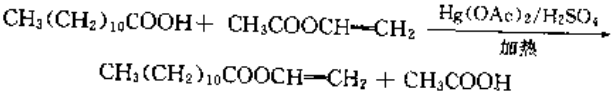
4.2.　酯的酸解

酯的酸解是由酯与羧酸经交换反应合成另一种酯，其应用不如醇解普遍，但这种方法比较适用于合成二元酸单酯及羧酸乙烯酯。酸解反应与其他可逆的酯化反应相似，为了获得高转化率，必须使一种原料过量，或者不断地把生成物从反应系统中分离出来。各种有机酸的反应活性相差不多，因此在酸解中一般不存在一种酸比另一种酸具有更强反应活性的趋势，但带支链的酸、某些芳香酸及空间位阻较大的羟基酸反应活性比一般的羧酸弱一些。在取代其他酸的过程中，各种羧酸的反应能力都较弱，如果不通过排出一种产物来使取代反应进行完全，酸解一般得到的是酯的混合物。

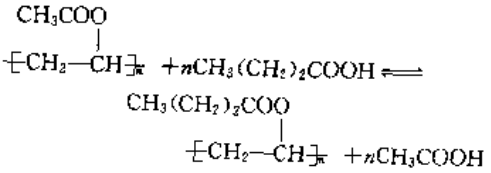
酸解需要使用酸催化剂及较高的反应温度。在浓盐酸作用下，己二酸二乙酯与己二酸在二丁醚中加热回流，酸解生成己二酸单乙酯。



乙酸乙烯酯及乙酸烯丙酯通过酸解反应可以合成多种羧酸乙烯酯或羧酸烯丙酯。如在乙酸汞和浓硫酸催化作用下，乙酸乙烯酯与十二酸加热回流，即生成十二酸乙烯酯。



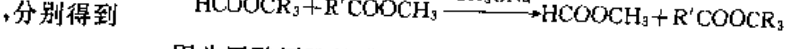
聚乙酸乙烯酯与丁酸的酸解生成聚丁酸乙烯酯是酯酸解的一个工业化例子。实际生产中常用丁酸-甲醇混合物，同时得到乙酸甲酯副产物。



4.3.　酯-酯交换

酯-酯交换是两种不同的酯发生交换反应，生成两种新的酯。这种反应不如醇解应用广泛。当有些酯类不能用其他方法制得时，可以考虑用这种方法来制取。

为了使反应进行完全，在反应生成的酯中要有一种酯的沸点比另一种酯低得多，以便在反应过程中不断蒸出沸点较低的酯，同时得到另一种沸点较高的酯。如用其他方法不易制得的叔醇的酯，可以先制成甲酸的叔醇酯，再与指定羧酸的甲酯进行酯交换：



因为甲酸甲酯的沸点低，容易从反应产物中蒸出，所以可

使酯交换反应进行完全。

这类反应比相同酯的醇解反应慢。如果没有催化剂，即使在250℃以上的高温条件下反应，也需要几个小时才能使反应达到平衡。要使反应速度达到实际应用可接受的程度，必须使用催化剂，这样才能避免温度过高使化合物分解。锡化合物尤其是氢氧化锡作为催化剂，就可以有效地使酯尽可能少地分解或变色。若使用酸性催化剂，可以在更低的温度下进行反应，硫酸、磺酸等均可作为催化剂。烷氧基钠等碱性催化剂更有效，可以在0℃以下进行酯-酯交换反应。

参考文献

[1] "Kirk-Othmer", 4th ed., vol. 9, pp. 755～780, 1994.

[2] 章思规、辛忠主编，《精细有机化工制备手册》，482～496页，科学技术文献出版社，北京，1994年。

[3] Hartman, R. J. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **61**, 2167 (1939).

[4] Berthelot, M., Saint-Gilles, P., *Ann. Chim. Phys.*, **65**, 385(1862).

[5] 姚蒙正、程侣柏、王家儒编著，《精细化工产品合成原理》，443～470页，中国石化出版社，北京，1992年。

[6] Coria, P. E., *Rev. Fac. Cienc. Quim. Univ. Nac. La Plata*, **10**, 67(1935).

[7] Durruty, C. A., *An. Assoc. Quim. Argent.*, **19**, 227 (1931).

[8] Trimble, H. M., Richardson, E. L., *J. Am. Chem. Soc.*, **62**, 3721(1932).

[9] Jencks, W. P., Gilchrist, M., *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 4651(1964).

[10] Konen, J. C. et al., *Oil Soap*, **22**, 57(1945).

[11] 同[4], **68**, 225(1863).

[12] Murphy, C. et al., *Chem. Petro-Chem. J.*, **10**(5), 13 (1979).

[13] Guy, J. L., *Chem. Eng.*, **89**(13), 97(1982).

[14] Yamada, T., Imamura, Y., *Polym. Plast. Technol. Eng.*, **28**(7～8), 811(1989).

[15] Schlechter, N. et al., *Ind. Eng. Chem.*, **37**, 900(1945).

[16] US 4833267(1989), Nakashima, S. et al..

[17] Bhagade, S. S. et al., *Chem. Petro-Chem. J.*, **9**(7), 3 (1978).

[18] Pietrzyk, D. J., *Chromatogr. Sci.*, **47**, 585(1990).

[19] Gomzi, Z., Zrncevic, S., *Croat. Chem. Acta*, **53**(1), 25 (1980).

[20] WO 9008121(1990), Wilmott, M. et al. [Davy McKee (London) Ltd.].

[21] 汪泽煊，增塑剂，(39)，26(1990)。

[22] 薛维文、吴世振，增塑剂，(1)，29(1991)。

[23] 黄凤兴，增塑剂，(34)，15(1989)。

[24] US 3056817(1962), Frank, X. et al. (B. F. Goodrich Co.).

[25] 蒋平平等，增塑剂，(51～52)，31(1993)。

[26] JP 723806(1972).

[27] 张月明，增塑剂，(49)，1(1993)。

[28] GB 999947(1965), Pantall, David B. (A. Boake, Roberts & Co., Ltd.).

[29] 冯祥立、王秋蓬，增塑剂，(44)，16(1991)。

[30] 杜少斌、徐元植，石油化工，**22**(10)，694(1993)。

[31] 王恩波等，石油化工，**21**(7)，470(1992)。

[32] Hino, M., Arato, K., *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, **8**(1), 851(1980).

[33] 日野诚，荒田一志，触媒，**4**，217(1979).

[34] 王艳、柯家骏，石油化工，**24**(5)，324(1995)。

[35] 尹喜林等，石油化工，**23**(1)，22(1994)。

[36] 王存德等，石油化工，**23**(1)，33(1994)。

[37] 王存德、冯学兵，石油化工，**23**(3)，166(1994)。

[38] US 4374070(1983), Larkin, T. et al. (Eastman Kodak Co.).

[39] US 4435595(1984), Agreda, V., Partin, L. (Eastman Kodak Co.).

[40] Agreda, V. et al., *Chem. Eng. Prog.*, **40**, 1(1990).

[41] GB 2033385(1980), Wan, C.-G. (Halcon Research and Development Corp.).

[42] EP 87870(1983), Cooper, J. B. (British Petroleum Chem. Ltd.).

[43] Greenlee, W. J., Thorsett, E. D., *J. Org. Chem.*, **46**, 5351(1981).

[44] Toole, S. G., Sowa, F. J., *J. Am. Chem. Soc.*, **59**, 1971 (1937).

[45] Brooks, B. T., *Ind. Eng. Chem.*, **27**, 278(1935).

[46] US 3014066(1961), Kerr, E. R., Throckmorton, M. C. (Texaco).

[47] US 4634794(1987), Drake, C. A., Reiter, S. E. (Phillips Petroleum Co.).

[48] US 4647690(1987), Drake, C. A. (Phillips Petroleum Co.).

[49] Ganem, B., Small, V. R., *J. Org. Chem.*, **39**, 3728 (1974).

[50] Karger, M. H., Mazur, Y., *J. Org. Chem.*, **36**, 532 (1971).

[51] US 3652647(1972), Zey, E. G. (Celanese).

[52] Tonner, S. P. et al., *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **23** (3), 384(1984).

[53] 潘伟雄，石油化工，**22**(2)，111(1993)。

[54] 孙旭辉、潘伟雄，石油化工，**23**(6)，366(1994)。

[55] Pereira, W. et al., *J. Org. Chem.*, **34**, 2032(1969).

zhidongdian

制动垫 Brakelinings

见摩阻材料。

zhijiang zaozhi zhuji

制浆造纸助剂 Pulping and Papermaking Additives

朱圣光 中国制浆造纸工业研究所

1. 制浆助剂 …… 860
1.1. 蒸煮助剂 …… 860
1.2. 废纸脱墨剂 …… 860
1.3. 漂白助剂 …… 862
1.3.1. 氯化段 …… 862
1.3.2. 碱抽提段 …… 862
1.3.3. 次氯酸盐段 …… 862
1.3.4. 二氧化氯段 …… 862
1.3.5. O_2、O_3 漂白段 …… 863
1.3.6. 过氧化氢段 …… 863
1.3.7. 其他 …… 864
2. 造纸助剂 …… 864
2.1. 打浆助剂 …… 864
2.2. 浆内施胶剂 …… 864
2.2.1. 酸性施胶剂 …… 864
2.2.2. 中性施胶剂 …… 864
2.2.3. 自行留着型施胶剂 …… 869
2.2.4. 其他 …… 869
2.3. 填料 …… 869
2.4. 有色颜料 …… 869
2.5. 染料 …… 869
2.6. 增强、助留、助滤剂 …… 869
2.6.1. 淀粉类 …… 871
2.6.2. 聚丙烯酰胺及其衍生物 …… 871
2.6.3. 纤维素衍生物 …… 872
2.6.4. 天然植物胶 …… 872
2.6.5. 脱乙酰几丁 …… 872
2.6.6. 聚醋酸乙烯 …… 872
2.6.7. 热固性树脂 …… 872
2.6.8. 聚乙烯亚胺 …… 873
2.6.9. 双元助留剂、增强剂 …… 873
2.7. 絮凝剂 …… 873
2.7.1. 无机絮凝剂 …… 873
2.7.2. 有机高分子絮凝剂 …… 873
2.8. 树脂控制剂 …… 874
2.9. 消泡剂 …… 874
2.10. 纤维分散剂 …… 875
2.11. 防腐剂 …… 875
2.12. 特殊功能性助剂 …… 875
2.12.1. 高吸水性树脂 …… 875
2.12.2. 起皱剂及脱缸剂 …… 875
2.12.3. 除臭剂 …… 876
2.12.4. 柔软剂 …… 876
2.12.5. 耐热剂 …… 878
3. 表面处理剂 …… 878
3.1. 表面施胶剂 …… 878
3.1.1. 天然胶料及其衍生物 …… 878
3.1.2. 合成胶 …… 878
3.2. 涂料 …… 878
3.2.1. 颜料涂布用涂料 …… 878
3.2.2. 重氮感光涂料 …… 886
3.2.3. 热熔涂料及挤压涂料 …… 887
3.2.4. 压敏胶粘剂涂料 …… 888
3.2.5. 磁性涂料 …… 888
3.2.6. 导电（抗静电）涂料 …… 888
3.2.7. 防水涂料 …… 889
3.3. 隔离剂 …… 889
4. 浸渍用助剂 …… 890
4.1. 胶粘剂 …… 890
4.2. 功能性助剂 …… 890
4.2.1. 防锈剂 …… 890
4.2.2. 防水剂 …… 890
4.2.3. 透明剂 …… 890
4.2.4. 阻燃剂 …… 890
5. 纸张层合用胶粘剂 …… 891
参考文献 …… 892

造纸工艺是由制浆和抄纸两大部分组成。制浆是利用化学或机械方法，或两者结合的方法，将植物原料离解成单根纤维状的纸浆。用于抄文化用纸或高档包装纸的纸浆尚需用漂白剂漂白至所需的白度。抄纸是先将化学浆经打浆或磨浆（机械处理）使纤维分丝、帚化、切短至一定长度，再单独或与部分机械浆或半化学机械浆混合，直接或经施胶、加填料（根据需要）后，在造纸机上抄成所需的纸张或纸板。对一些要求有特殊性质的纸（如铜版纸、墙纸及某些工业用纸），尚需经过涂布或变性加工，以获得所需的性质。

在制浆造纸过程中，除制浆所用的基本化学品外，为了达到某种特定目的，如提高产量、改善质量、节省原材料、提供适应某种特殊用途的性质、减少环境污染以及提高产品的社会或经济效益等，尚需另加一些化学品，或用一些化学品对纸进行二次加工，这些化学品统称为制浆造纸助剂，在精细化学品中常称为造纸化学品。制浆造纸助剂可分为制浆助剂、造纸助剂（浆内施加）、表面处理助剂、二次加工浸渍助剂、层合助剂等。

1. 制浆助剂

1.1. 蒸煮助剂

蒸煮助剂有氧化剂、还原剂、表面活性剂、复合助剂、缓蚀剂等等。这些助剂的品种、反应机理及效果列于表1[1~36]。

此外，尚有如下几种。

（1）碱法或硫酸盐法蒸煮前预处理用助剂[6]

a. 多硫化钙 钙离子能加速对碱稳定的偏变糖末端基的形成，又能促进纤维素葡萄糖产生中间体葡糖酚，并立即形成甘露糖酸、葡萄糖酸、少量的阿拉伯糖酸和三羟基丁酸的末端基，从而可阻止碳水化合物的剥皮反应；因此，用它预处理木片能提高浆的得率。

b. 硫化氢 湿木片先用硫化氢预处理，随后用低硫化度、低用碱量蒸煮，可大大提高细浆得率。硫化氢能与碳水化合物的还原性末端基反应，生成—CH_2SH，减少剥皮反应。

（2）化学机械浆用助剂

a. 碱性过氧化氢机械浆（APMP）用的螯合剂 见1.2.（3）。

b. 机械浆的白度稳定剂 聚乙烯基吡咯烷酮（PVP）能与木素中受光影响产生发色基团的游离羟基联接，从而防止机械浆的返色[37]。

c. 甲醛 用含甲醛的碱性亚硫酸钠溶液预处理桉木木片，可以减少木素和抽出物色质的形成和聚糖的降解，提高化学机械浆的得率和白度，它还能促使木素中磺酸基含量增加，从而提高纸浆强度[38]。

1.2. 废纸脱墨剂

废纸脱墨剂应对油墨有润湿、渗透、润胀作用，而且具有减少油墨与纤维的结合力，使油墨乳化、分散，与纤维脱离并防止其重新沉积在纤维上的功能；因此它是由多种化学品组成的，其组成根据废纸中油墨的类型及脱墨方法而定。每种化学品在脱墨中均起着特定的作用，它们相互补充、互相完善，使最终得到质量优良的浆。

（1）NaOH，Na_2CO_3 二者均为碱源，起皂化油墨、润胀纤维和调节pH的作用。

（2）硅酸钠 硅酸钠的作用是补充碱源，缓冲pH值（可防止含机械木浆的废纸浆变黄、变黑），皂化油墨，分散颜料，并防止其重新沉积在纤维上，又能稳定漂白剂过氧化氢；此外，在脂肪酸促集剂的存在下，还能促进大油墨粒子的形成，有利于浮选时的脱墨[39]。加入量为0.5%～6%[35~41]。

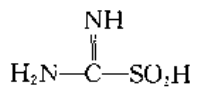
（3）过氧化氢及螯合剂 过氧化氢是用来脱除含机械木浆废纸纤维因碱性产生的发色基团，并且做后续漂白的漂白剂，但它易为金属离子分解，因之常用螯合剂与金属螯合。用以螯合金属离子的常用螯合剂有乙二胺四醋酸（EDTA）、二亚乙基三胺五醋酸（DTPA）和三聚磷酸钠（钾）（STPP）；其中，以DTPA螯合效果最好。但STPP还具有分散油墨、缓冲、去垢和胶化的作用[42]。

（4）表面活性剂 表面活性剂起润湿、浸透、乳化、分散、去污、抗沉积、发泡、促集等作用。根据其特点，用在不同的脱墨方法上。为了使其发挥最大效果，脱墨剂中往往含有不止一种表面活性剂。常用的表面活性剂性质见表2[43]。

对一些水溶性油墨（如苯胺凸版印刷油墨）的脱除，可采用由多种表面活性剂组成的浮选-洗涤复合剂，它不受水质硬度的影响，不会在设备上结垢，可降低化学品用量并减少纤维流失[44]。表面活性剂用量一般为0.2%～2%。

（5）分散剂 皂土、含硅酸钠较高的水玻璃、高岭土、硅藻土、膨润土等可作为分散剂使用，也即利用它们较大的表面积吸附颜料粒子和分散乳化的油脂，便于洗涤除去[45]。

（6）甲脒亚磺酸 甲脒亚磺酸（FAS），结构式为：



它是一种用于废纸脱墨的较好的漂白剂，其漂白效果优于过氧化氢和连二亚硫酸钠。在碱介质中，用于办公用混合废纸三段漂（P-O-F）的终漂（用量0.5%），可以提高和稳定白度[46]。

（7）其他 焦磷酸钠有良好的洗涤与分散效果。硼酸盐、偏磷酸盐具有良好的洗涤功能[45]，其用量为

表 1　蒸煮助剂的品种、效果与机理

助剂名称	机理	效果
氧化剂及还原剂		
蒽醌、蒽醌衍生物[1~5]、硝基苯、羟基胺[6]等	碳水化合物的醛末端基被氧化成糖醛酸，抑制了剥皮反应[6,7]；被还原的助剂使木素中的酚型β-芳基醚的联接断裂，本身再被氧化。少量木素碎片能与硫或蒽醌产生环硫化物，或苯并蒽酮的衍生物[6,8~11]。羟基胺与木素中的羰基反应，减少了木素结构单元间的缩合	提高蒸煮得率，缩短蒸煮时间，特别是蒽醌，所煮得的浆易漂、易打浆，能改善浆的滤水性能和强度，还可降低能耗和成本，减少环境污染，减轻劳动强度。适应范围为烧碱法、硫酸盐法、中性和碱性亚硫酸钠法[12~14]。用量为 0.02%～0.20%[12]
硼氢化钠、亚硫酸钠等[6]	碳水化合物和木素中的羰基被助剂还原成羟基，抑制了碳水化合物的剥皮反应	提高得率，加速脱木素，减少浆中的发色基团，改善原浆白度
脂肪胺类，如乙二胺、丙二胺等[15~19]	在蒸煮液中与碳水化合物结合，产生含氮化合物，抑制纤维素、半纤维素的氧化降解，增加蒸煮液的还原电位[15]，促进木素的芳香环羟基化和脱甲基化，并促进木素解聚[16]	提高纸浆α-纤维素含量，改善单根纤维的强度和纸浆的撕裂度。原浆色虽较硫酸盐法浆深，但不影响漂白，还能降低氯耗，加速脱木素不明显。用量在5%以下[19]。其效果对于阔叶木优于针叶木[20]，草类纤维优于木材纤维[21]
蒽氢醌类，如四氢蒽醌[7~11]	与蒽醌第二步反应同	与蒽醌同，但较蒽醌蒸煮更均匀
表面活性剂		
阴离子型，如烷基苯磺酸钠、磺化油等[22~25]	降低表面张力，能迅速润湿、渗透至破布或棉短绒内，吸附在油质点(污垢)的周围，形成亲水性的表面活性剂泡沫，拉开油点和纤维间的距离，而为碱液所皂化[22~24]	缩短蒸煮时间，改善漂白性能，提高漂白浆的白度。如再加入5%～10%羧甲基纤维素(对活性剂而言)以增强阴离子负荷，则效果更佳
非离子型，如烷基酚聚氧乙烯醚	与阴离子表面活性剂同	减少粗渣率，提高细浆得率，用以煮破布、棉短绒可增加装料量，缩短装料时间，促使棉短绒或破布中的蜡、油脂和污垢杂质在蒸煮过程中加速溶解和分散而净化，加入量为 0.02%～0.1%(棉短绒)或 0.05%～0.2%(破布)
引入了亲水基团的阳离子表面活性剂——纤维解键剂①	表面活性剂中的带阳电荷的反应基团，如氮、硫、磷，极易和纤维分子链上的羟基结合，削弱纤维间的氢键结合力；其疏水基团则排列在纤维的表面，使纤维间不易相互缠绕，易于解离成膨松的绒毛浆；引入的亲水基团赋予其较强的吸水功能[26~27]	降低长纤维浆的结合强度，使其经机械作用后，能形成蓬松、柔软的网络结构，并能迅速大量吸水，使符合制绒毛浆的要求[26,27]
复合助剂		
蒽醌＋阴离子表面活性剂[28]、蒽醌＋乙二胺[21,28]、蒽醌＋多硫化钠[29,30]、蒽醌＋甲醇[31]、蒽醌＋乙醇[32]	协同效应	对提高蒸煮得率、加速脱木素、改进浆的质量及漂白性能均有协同效果
缓蚀剂		
硅酸钠、氨水、碳酸铵、尿素、氧化镁等[33~35]	利用化合物的碱性，中和蒸煮过程产生的有机酸，使出料黑液的 pH 值接近中性，避免蒸球的酸腐蚀	减缓蒸球的腐蚀，以硅酸钠效果最好，氨水次之，用量 1.5%～2.0%
其他[36]		
2-苯基苯甲酸等		提高纸浆得率，价格低于蒽醌，没有加速脱木素的作用

① 加在浆中。

表2 常用的表面活性剂及其性质

表面活性剂	洗涤力	分散力	起泡力	捕集力	适用的脱墨方式		废水处理	
					洗涤法	浮选法	凝聚性	生物分解性
烷基苯磺酸盐	良	良	优	差	良	差	优	优
硫酸烷基酯	优	优	优	差	优	良	优	优
α-烯基磺酸盐	优	优	优	差	优	良	优	优
肥皂	差	差	差	优	差	优	优	优
聚氧乙烯烷基苯基醚 (polyoxyethylene alkyl phenyl ether)	优	优	优	良	优	优	差	差
聚氧乙烯烷基醚	优	优	优	良	优	优	差	优
氧乙烯-氧丙烯共聚物	良	良	差	良	优	差	差	差
聚氧乙烯烷基酯	良	良	良	良	良	良	差	优

0.2%～1%。木素磺酸盐、烷基萘磺酸盐等是很好的分散剂。聚丙烯酸具有分散和抗沉积的作用，用量为0.1%～0.5%。羧甲基纤维素通常用作抗沉积剂，用量为0.2%～1.0%。脂肪酸用作油墨粒子的促集剂(与钙盐形成促集油墨皂)，用量为0.7%～1%。*N*-环己基-2-吡咯烷酮（CHP）是一种高效溶剂，能溶解各种油墨、涂料、胶粘剂、乳胶、树脂及其他污染物。用之可提高碎浆浓度、缩短脱墨时间、改进脱墨浆的质量[43,45]。

1.3. 漂白助剂

在漂白的氯化、碱抽提、次氯酸盐漂白、二氧化氯漂白、漂前预处理等各基本工艺过程中，加入助剂的目的是为减少环境污染和漂白剂的无效分解，降低漂白剂用量，防止纤维素降解，减少漂白损失，提高漂白浆的白度、白度稳定性及强度，降低漂白浆成本等。

1.3.1. 氯化段

某些化合物如二氧化氯[47]、氨基磺酸[48]、溴[49]、氨水[50]、氯酸钠[51]、氧[52]或一些含氮化合物[53]可用为氯化段助剂，它们可以除去使大量碳水化合物降解的游离氯基，从而保护了纤维素[54]。氯化中，二氧化氯会与木素反应生成亚氯酸盐，再与氯反应生成更多的二氧化氯，这种循环反应降低了氯的浓度，减弱了氯对碳水化合物的降解作用[55]。在氯化中，加入0.05%～0.1%二氧化氯就可减少氯化浆粘度的降低，提高漂白浆的白度[57,54-56,57]。随着对环境日益严格的要求，二氧化氯对氯的取代量不断增加，已发展到无元素氯漂白（ECF）。此外，二氧化氯取代量越大，废水色越浅，毒性愈低[58]。氯酸钠能抑制次氯酸的氧化作用，从而能提高漂白浆的白度、强度和得率。

1.3.2. 碱抽提段

碱抽提段助剂有氧化和还原性两类。

（1）还原性助剂 硼氢化钠[58]、亚硫酸钠、一些有机抗氧化剂如葡萄糖、亚硫酸盐制浆废液和碱木素等都能提高漂白浆的得率和α-纤维素含量。它们能使碳水化合物的醛末端基转化成羟基或甲基化，从而抑制了剥皮反应[59]。

（2）氧化性助剂 氧、次氯酸盐、过氧化氢、氧加次氯酸盐、氧加过氧化氢等都能使氯化木素中不易在常规碱抽提中溶出的与碳水化合物化学连接的键氧化断裂而使木素溶出，并能使纸浆残余木素中所含的游离酚基团（多羟基和醌基）氧化溶出，从而增加木素的总溶出量，减少碱抽提段废水的色泽和污染负荷，节约后续漂白的化学品用量。此外，碳水化合物中的醛末端基亦随之氧化为羧基，抑制了纤维素的降解。采用双氧化剂能发挥协同效果。目前常用的是E_o（即在碱抽提段加氧）和E_{op}（即在碱抽提段同时加氧和过氧化氢）法，前者成本较低，但后者比前者能更多地降低后续漂白的二氧化氯或次氯酸盐用量，使成本进一步降低，并防止纸浆强度因次氯酸盐的侵蚀而过度损失[60,61]。双助剂的协同效果[62]有利于提高最终浆的白度和白度稳定性[58]。

1.3.3. 次氯酸盐段

（1）漂白 用氨基磺酸作次氯酸盐段漂白的保护剂，虽然漂后白度有少量下降，但能提高漂白浆得率和白度稳定性[63,64]。它在漂白过程中，与次氯酸盐反应生成*N*-氯氨基磺酸盐（如$NHClSO_3Na$），在pH 6.8～8之间，对羰基的生成有缓冲作用。它水解后生成的一氧化氯（Cl_2O）能起选择性的漂白作用[65]。其用量为有效氯的2%～6%[66]。某些含氮化合物如尿素、胺类化合物（用量0.1%左右）[61,67]和某些芳香族化合物如α-硫醇基苯并咪唑[28]等都可以作次氯酸盐段的保护剂。

（2）漂白后的脱氯剂 当次氯酸盐漂白终了时，如残氯过多，就应加脱氯剂，常用的有硫代硫酸钠和亚硫酸钠。

1.3.4. 二氧化氯段

（1）漂白 二氧化氯段漂白助剂有过氧化氢和过醋

酸，前者可除去二氧化氯中少量的元素氯，以减少漂白废水中有机卤化物的含量[65]；后者可提高漂白浆的白度，但由于经济上不合算，很少采用[60]。用量均约为 0.2%。

(2) 二氧化氯脱除剂　用约 0.2%～0.5%的二氧化硫或亚硫酸脱除残余二氧化氯，可提高纸浆白度 1～2 单位。

1.3.5. O_2、O_3 漂白段

(1) 保护剂　系统中的过渡金属离子，即使是微量，也会促使纤维素中的羟基转化成羰基，造成纤维素降解并返黄[70,71]，此外，还会使臭氧无效分解[72]，因此，必须加入保护剂。常用保护剂如下述。

a. 镁的无机盐　常用的有硫酸镁、碳酸镁、氧化镁、氢氧化镁等。其他如硝酸镁、硅酸镁和磷酸镁也可用，用量为 1%左右。镁化合物的加入能形成有氧桥或氢氧桥的配位化合物，而使过渡金属离子钝化，阻止能促进纤维素降解的电子转移反应[71,72]。当系统中锰含量大于镁含量，则不能用。

b. 镁的有机化合物及镁的络合物[70,71]　常用的有醋酸镁和带有 2～12 个碳原子的 α-或 β-羟基羧酸与镁的络合物（如乙醇酸镁、乳酸镁、二羟基丁酸镁、糖醛酸镁和甘露糖酸镁等），聚磷酸和镁构成的络合物（如焦磷酸二钠镁、三聚磷酸三钠镁和多聚磷酸镁等），氨基聚羧酸的镁盐络合物［如乙二胺四醋酸镁、次氨基三醋酸镁、次氨基二醋酸镁（Mg-nitrilodiacetate）、2-羟乙基次氨基二醋酸镁、环已烷二胺四醋酸镁等］，Mg^{2+} 用量为 0.03%～0.05%（以浆为基准），效果远优于镁的无机盐[73]。但如系统中锰含量大于镁含量，则镁会加剧纤维素的降解[72]。

c. 螯合剂　EDTA、DTPA、DTPMP（二亚乙基三胺五甲基膦酸）和三聚磷酸钠（STPP）等是常用的螯合剂。DTPMP 价格较贵，用少量的 DTPMP 与 $MgCO_3$ 或 $MgSO_4$ 混合作氧漂白的保护剂，可以显著增加漂白的选择性，从而提高漂白浆的得率和白度。

d. 其他　在氧漂白中，三乙醇胺的效果与镁盐类似，苯胺或二甲基苯胺也能显著地提高漂白的选择性[74]，其他如二乙醇甘氨酸、甲醛、葡糖醇、镧盐、铈盐、二氧化铀等与镁盐共用，均有良好的效果[75]。一些有机酸如草酸、丙酸和丁酸，对臭氧漂白的保护作用最好，能抑制浆料粘度的降低[74]。木素、对苯二胺、葡萄糖、糊精、淀粉等均能先于纤维素与臭氧作用，因而起到了保护纤维素的作用，用量为 0.5%～5%。此外，甲醛、尿素、甲酰胺、二甲基甲酰胺、乙二醇、*N*-甲基牛磺酸、蒽醌、卵磷脂等能抑制臭氧与纤维素的反应，乙醇、甲醇、二甲基亚砜、吡啶等也有一定效果[74,76]。用非离子和（或）阴离子表面活性剂（如聚氧化乙烯烷基苯基醚）作臭氧漂白的助剂，可大大提高漂白浆的白度[77]。

(2) 氧漂白前预处理剂

a. 二氧化氮　二氧化氮可除去浆中一半以上的木素，而对于阔叶木亚硫酸盐浆的木素，则除去率高达 80%[78]，可大大减少后续漂白的漂白剂用量和环境污染。二氧化氮可在系统中自动催化再生。如果二氧化氮由于通风而逸出使其再生受到抑制时，碳水化合物就会迅速降解[79]。

b. NO_2/O_2　在酸性环境下，纸浆用 NO_2/O_2 预氧化，可抑制多糖的解聚，但脱木素也同时减缓[78]。如果先经酸性硝酸钠浸渍，再用 NO_2/O_2 在中浓度下预氧化，可大大改善氧脱木素的选择性[80]。当浆浓度太高时，会降低预氧化效果。

c. 亚硝酸钠　亚硝酸钠可除去浆中部分木素，并抑制多糖类物质的降解，还可略去多段漂白的氯化段，为无氯漂白奠定基础。所得纸浆强度好，白度高，废水中有机卤化物含量降低[81]。

d. 过（一）硫酸（H_2SO_5）　过（一）硫酸可明显提高氧漂白的选择性。提高预处理温度，有利于木素的脱除[82]。

(3) 臭氧漂白后的处理剂　臭氧漂白后的处理剂如硼氢化钠可使臭氧漂白后纤维素链上形成的羰基还原成羟基，避免了其在后续碱性环境下，过氧化氢漂白中，氧化成羧基而断链，稳定了纸浆的白度。用量为 0.05%～0.1%[83]。

1.3.6. 过氧化氢段

过氧化氢段助剂除氢氧化钠用以调节 pH 外，尚有如下几种。

(1) 螯合剂　水中含有微量的过渡金属如铁、锰离子时，会促使纤维素中的羟基转化成羰基而造成纤维素降解并返黄，此外还会导致 O_3 和 H_2O_2 的无效分解，加入螯合剂可与这些金属生成稳定的络合物，使金属表面钝化，从而避免上述现象的发生，并可减少漂白剂的用量。常用螯合剂有 EDTA、DTPA 及 DTPMP 等。另见 1.2.(3)。

为避免 EDTA 或 DTPA 在碱性条件下脱螯，特别是在系统中含有大量铁离子时，可在漂白前先将 EDTA 或 DTPA 在弱酸条件下（用草酸或亚硫酸酸化）[84,85]预处理。在半化学机械浆漂白时，用 DTPMP 取代 Na_2SiO_3 可避免在设备上结垢[75,86]。

(2) 稳定剂　硅酸钠能与铁、锰离子生成稳定的络合物，附在金属表面使其钝化，如与 $MgSO_4$ 或 $MgCO_3$ 共用，则产生胶体硅酸镁，它对铁和锰离子的吸附作用强于 Na_2SiO_3，但对铜的吸附力较差[85]。在机械浆的过氧化氢漂白中，Na_2SiO_3 对乳化后的树脂有抗沉淀作用。其缺点是易在设备上结垢。它也是过氧化氢漂白的补充碱源及缓冲剂。

次磷酸钠、硝酸钠等在化学机械浆漂白中显示出较好的稳定过氧化氢的作用，但效果不如Na_2SiO_3。琥珀酰亚胺、三聚氰胺、蒽等有机稳定剂的效果仅为Na_2SiO_3的30%～60%[74]。

(3) 机械浆过氧化氢漂白的后处理剂 用一种带正电荷的物资(如Polybrene)，可以有效地将漂白后产生的带负电荷的聚半乳糖醛酸絮凝[87]，降低抄纸所需阳离子助剂的用量。

1.3.7. 其 他

(1) 木素活化剂 钼酸钠[88]、过硫酸盐[89,90]、过甲酸、过醋酸[90]、甲基二环氧乙烷[90]、氰胺[91]、尿素[92]和一些酰胺类化合物[88]可进一步活化氧漂白浆的木素，使其继续脱除，从而大大改善过氧化氢的漂白性能，为全无氯漂白创造条件。尿素及一些酰胺类化合物用在机械浆漂白时，能促使过氧化氢快速稳定地分解成HO_2^-，有利于提高纸浆白度。它们可使漂白在较低的pH值下进行。

(2) 还原性漂白用的螯合剂 螯合剂作用与前文所述相同，除可用EDTA、DTPA外，在磨石磨木浆漂白时，也可用柠檬酸钠、焦磷酸钠、酒石酸钾钠和次氨基三醋酸钠作为螯合剂[85]。

(3) 漂白前酸预处理剂 H_2SO_3、H_2SO_4、HCl或H_3PO_4等均可用来预处理漂前浆，以除去过渡金属离子。用H_2SO_3除铁离子，H_2SO_4除铜和锰离子效果较好[93,94]。

此外，五氧化二钒作氯酸钠漂白时的催化剂，可以活化氯酸钠。氯作为亚氯酸钠漂白时的助剂，可与亚氯酸钠反应生成二氧化氯并利用后者完成漂白作用[82]。

2. 造纸助剂

2.1. 打浆助剂

打浆时加入助剂可以缩短打浆时间，降低能耗、改善纤维帚化程度，提高强度。常用的有羧甲基纤维素钠(CMCNa)[95,96]、甲基纤维素[97]、聚丙烯酰胺(包括阳、阴和非离子型)[98]和磺化脱乙酰几丁质(取代度1.12)[99]。

2.2. 浆内施胶剂

在纸浆内加入施胶剂可使抄成的纸和纸板延缓液体(如水、油、血等)的渗透。好的施胶剂应具如下性能。

(1) 有较低的表面张力，使液滴与纤维面有较大的接触角，从而增强纸页抗拒液体润湿和渗透的能力；

(2) 形成的沉淀物应充分分散，均匀分布，使其有大的覆盖面积；

(3) 胶料粒子应牢固地附着在纤维表面，以获得稳定的比表面自由能[100]。

2.2.1. 酸性施胶剂

常用的酸性施胶剂有白色松香胶、高游离松香胶和强化松香胶，它们都需要用明矾作沉淀剂。施胶的pH值，前两种为4.0～5.5，强化松香胶为4.0～4.5。这些施胶剂对纸张的白度、白度稳定性、强度和耐久性不利，不能用碳酸钙作填料，对设备有一定腐蚀。

(1) 白色松香胶 白色松香胶是一种含20%～30%游离松香的乳白色胶料，由松香经不完全皂化后，再经文丘里管喷放(用蒸汽)乳化、稀释而成。一般用量为1.5%～2.0%。温度和水质会影响施胶效果。可用取代度为0.3～0.6的羧甲基纤维素(CMC)作稳定剂(松香胶与CMC之比为85∶15)[101]，或用阴离子淀粉[102]、阴离子聚丙烯酰胺[103]、羟乙基纤维素[104]作增效剂，或用聚酰胺-多胺-环氧氯丙烷树脂(polyamide-polyamine-epichlorohydrin resins)[105]、水解的铁盐[106]作胶料的助留剂，均可提高施胶效果。

(2) 高游离松香胶 高游离松香胶是含游离松香70%～90%的分散松香胶。熬胶时，用干酪素或大豆蛋白作稳定剂。其施胶效果不受温度和水质的影响，用量为0.2%～0.4%，适用于干燥温度较高的场合，如单烘缸干燥，或难施胶的浆种[104,107]。

(3) 强化松香胶 强化松香胶含游离松香20%～25%，由马来松香或富马松香[各由松香和马来酸酐、马来酸或松香与富马酸起迪尔斯-阿德耳(Diels-Alder)加成反应制得，加成量为3%左右]与天然松香一起经碱皂化后，加入少量石蜡制成，各称为马来松香胶或富马松香胶，统称强化松香胶。其胶料粒子小于白色松香胶，因而可以改善施胶效果。在达到相同施胶度时，对于草浆和木、棉浆的施胶量可分别比白色松香胶降低20%[107]和30%[108]。用强化松香胶施胶，还可减轻或消除夏季施胶的困难。但用马来松香胶的缺点是施胶时泡沫多，易产生浮浆，给抄纸带来一定困难；可以和白色松香胶共用。富马松香胶比马来松香胶成本低，施胶时泡沫少。

(4) 褐色松香胶 该种松香胶是几乎完全皂化的松香胶，仅含极少量的游离松香，施胶效果差，多用于中国的小型纸厂，目前已接近淘汰[109]。

2.2.2. 中性施胶剂

中性施胶可克服酸性施胶的缺点。其优点是：

a. 能减轻设备腐蚀，延长设备寿命；

b. 纸页不易老化，并能保持成纸强度，延长纸页的保存期；

c. 能采用价格低廉、白度高、不透明度好的碳酸钙作填料，可改善纸页质量，使之柔软、松厚、易吸墨，还可节省纤维原料，降低生产成本。如果用PPE(polyamide-polyamine-epichlorohydrin resins)作胶料的

助留剂，则效果更好[105]；

d．白水pH值高，硫酸铝的积累少（如果用反应型施胶剂，则有可能无硫酸铝的积累），可提高白水回用率，有利于白水的封闭化和减轻白水污染；

e．可降低打浆要求，节省动力消耗；

f．能大量使用填料，湿纸易干燥，有利于提高产量。

中性施胶剂的缺点是易滋长细菌而产生腐浆[102]。

常用的中性施胶剂如下。

(1) 阴离子分散松香胶（DR）　阴离子分散松香胶是一种带阴电荷、乳白色有荧光的乳液，含游离松香95%以上。用之施胶有下列特点：

a．可采用逆向施胶，即先加明矾使带阳电荷，再加胶料，借明矾和阳离子型助剂使其留着在纤维上，与铝离子反应，最后得到由游离松香和少量松脂酸铝的混合物[109]。该种混合物熔点较低（75～90℃），在干燥中易于软化、流动，形成憎水性良好的胶膜；

b．施胶度不受干燥温度和水质的影响；

c．不会干扰矾土的脱水作用，有利于提高纸机车速；

d．适用的施胶pH值范围较宽，为4～6.5[102]；

e．可分别节省松香和明矾用量30%～40%和25%～40%[110]；

f．泡沫、浮浆及糊网少，设备不易腐蚀；

g．可克服夏季施胶时的障碍；

h．可提高纸的白度和强度[111]；

i．可降低成本。

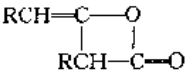
用聚合氯化铝（PAC）作DR胶的沉淀剂可以改善施胶效果。PAC在水溶液中的水解速度比硫酸铝慢得多，可以在更高的pH值下生成氢氧化铝沉淀。与硫酸铝相比，它可在中性环境下保持高的阳电荷，并有更强的羟联作用。PAC-DR的适宜施胶pH值为6.0～7.5。PAC的消耗量也较低。如PAC与阳离子聚丙烯酰胺并用（0.1%），效果更好[112～114]。商品PAC应避免敞口放置，以防表面结皮，并严禁曝晒或冰冻，以防破乳，适宜的放置温度为5～30℃[113]。

(2) 阳离子分散松香胶　阳离子分散松香胶是自行留着型施胶剂的一种，含游离松香近100%，适宜的施胶pH范围为6～8[115]。胶料用量低于DR胶[109]，具有中性胶的所有优点，是最有发展前途的施胶剂。

(3) 铝合妥尔油（tall oil）松香胶　铝合妥尔油松香胶是强化妥尔油松香和铝化合物在水中的分散液，含松香约22%，施胶时可以不用矾土，适用的pH范围为4.0～8.5，对剪切力敏感，不可与DR胶共用。

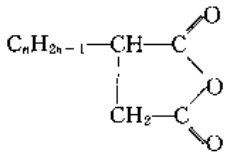
(4) 反应（合成）型施胶剂　该种施胶剂的反应基团可使胶料与纤维间形成一稳定的疏水共价键，反应速度较慢，需有一定的熟化时间。其用量少，并需合成树脂作助留剂，具有中性施胶剂所有优点。施胶后的纸抗酸、碱、醇以及高温液体的侵蚀。

a．烷基乙烯酮二聚体（AKD）　其结构式为：



式中R为烷基，常用的为十四烷基或十六烷基。以乳液形式使用（带阳电荷）。用时，常加入助留剂和稳定剂，成熟期较长，干燥后24h才能达到82%施胶效果（延续到数周后才能全部完成）；加入增效剂聚酰胺-多胺-环氧氯丙烷树脂（PPE），可以改善这种情况[116]。适宜的施胶pH值为6～8.5。可用碳酸氢钠调节[117]，对剪切作用敏感。也可将纸浆经一定浓度的AKD胶液饱和浸泡，急骤干燥后按所需加入量加至准备施胶的浆中，可得到同样施胶效果[118]。与酸性施胶比较，其单程填料留存率、结合强度和白度分别提高10%、10%和3～6度，施胶度和耐久性分别提高1倍和6～10倍，用浆量及能耗分别减少5%～10%和30%～40%[117,119～120]。AKD很易水解而失效，保存期为20℃下30天[117]。AKD对磨木浆不适用，易起泡。

b．烯基琥珀酸酐（烯基丁二酸酐，ASA）[105,106,121]　其结构式为：



式中n最好为8～20。制备ASA的原料烯烃的结构对产物的物理性能影响很大。ASA是非离子型的同分异构化合物的混合体，有很高的反应活性，施胶时，与阳离子淀粉配合使用，并加入助留剂（阳离子型聚丙烯酰胺，CPAM）和促进剂（阳离子多胺盐），也可和明矾共用。它与纤维的反应速度快，干燥时即能完成90%施胶效果；不易起泡，适用于磨木浆。施胶pH范围为5.5～8。对剪切敏感。其抗墨水性及抗水性远远超过白色松香胶。ASA乳液不稳定，放置数小时即失效。须现制现用。

c．硬脂酸酐[107]　硬脂酸酐是一种低熔点的固体，其反应速度介于AKD与ASA之间，适用的pH值为5.5～8，可以与明矾共用。

d．有机氟［含全氟烷基（FC）[122]］　用于造纸工业的该种施胶剂有3种：

(a) 全氟烷基铬络合物　该种络合物容易水解，本身带暗绿色，现已淘汰。

(b) 双全氟烷基磷酸酯　该种磷酸酯可分为双全氟烷基磺氨基磷酸酯和双全氟烷基氨基磷酸酯两种，它们全带阴电荷，一般用低分子量的阳离子型助留剂。该种化合物对剪切作用敏感。其中的磷酸基因遇Al^{3+}不稳定，不适于和酸性施胶剂配合使用，当与中性或碱性施胶剂共用时，可同时获得抗油、抗水性能。

表 3 造纸用填料及白色颜料的特性[126,127]

种类	名称	组成	密度 g/cm³	粒度 μm	折射率	吸油率 g/100g	亮度 %	颗粒形状	性质与用途
氢氧化铝	氧化铝三水合物	$Al(OH)_3$	2.4	0.1～1.0	1.53			片状	(1) 作为填料，除有一般的填料性质外，还具有阻燃性[128]，特别适用于酸性施胶纸，也适用于中、碱性施胶 (2) 作为颜料，覆盖力强，对染料及涂料的其他成分均有良好的效果，可取代部分二氧化钛或树脂颜料 (3) 价格低廉，常用于无碳复写纸和热敏记录纸
硫酸钡	天然磨细重晶石	$BaSO_4$	4.48	2.5	1.64	7～11	95	斜方晶	留着率低，成纸无光泽，现已很少使用[129]
	沉淀硫酸钡	$BaSO_4$(浆状)	4.35	0.2～0.5	1.65	14～23	98	斜方晶	用作照像纸的涂料，可以提高成纸白度[129]
碳酸钙、碳酸镁及氢氧化镁	天然碳酸钙 重质碳酸钙	97.7%～99.2% $CaCO_3$	2.7～2.73	5.3～13.3	1.48～1.66	19～22	97	菱形六方晶体	粒度不均，端部呈尖锐状，对铜网磨损严重，可作两次涂布的底涂[130,131]
	胡粉	$CaCO_3$	2.7	1～10	1.49～1.66			片状	粒度不均，介于重质与磨细碳酸钙之间，可作两次涂布的底涂，也可作填料，除有一般填料优点外，还可以改进纸张的松厚度、耐久性、折叠性和透气度；用于卷烟纸，可调节燃烧速度；价廉，是最广泛使用的填料之一。不宜用于酸性抄纸
	白垩	$CaCO_3$	2.7	0.3～10.	1.49～1.66				
	天然磨细碳酸钙	$CaCO_3$(含 MgO、$MgCO_3$，可变动)	2.7	1.5	1.49～1.64	16～31	90～95	各种不可晶体	作为填料，其优点超过滑石粉
	超细重质碳酸钙	98.7%～99.0% $CaCO_3$	2.7～2.8	1.36～1.4	1.49～1.66		95～97	菱形六方晶体	用作颜料，与高岭土配用可改善其流变性，增加涂料的固含量，从而可改善其覆盖性能[128]
	沉淀碳酸钙 微细碳酸钙	$CaCO_3$	2.6	0.5～6.0	1.49～1.66			纺锤形柱状	圆柱体粒子涂料的剪切粘度明显低于针状粒子涂料，覆盖力比天然碳酸钙好，但分散力差，需用无机聚磷酸盐作分散剂。涂料的高剪切流变性差[128]，涂布纸纸面平整，网点清晰，印刷光泽性好，油墨指数为天然品的 1 倍左右[132]。在剪切力低时，与天然品涂料的粘度无显著区别。处理损纸时，加入 1%磷酸，可提高纸浆白度 3 度左右[133]
	$Ca(OH)_2$ 法	$CaCO_3$(含 MgO、$MgCO_3$，可变动)	2.7	0.5～1.0	1.49～1.66	42～52	90～97	菱形六方晶体	
	$CaCl_2$ 法	98.6% $CaCO_3$	2.7	0.1～0.3	1.49～1.66	42～60	97～99	菱形六方晶体	
	极微细碳酸钙	$CaCO_3$	2.6	0.02～0.1	1.49～1.66			立方体	
	碱式碳酸镁	$4MgCO_3 \cdot Mg(OH)_2 \cdot 4H_2O$	2.2	0.5～2	1.5			片状	填料，不适用于酸性抄纸
	白云石粉	$CaMg(CO_3)_2$	2.8	0.5～10	1.62			可变动	填料，不适用于酸性抄纸
	特殊碳酸钙镁	$CaMg(CO_3)_2$	2.4	0.5～3	1.62			可变动	填料，不适用于酸性抄纸
	钙镁白	65% $CaCO_3$，35% $Mg(OH)_2$	2.5	1～2	1.53		92～94		用作颜料

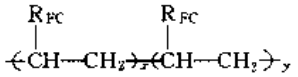
续六

种类	名称		组成	密度 g/cm³	粒度 μm	折射率	吸油率 g/100g	亮度 %	颗粒形状	性质与用途
硅酸盐	高岭土(瓷土)	气浮法	含水硅酸铝络合组分	2.58	0.2～0.5 (70%)	1.55	36～52	70～80	菱形六方晶体	用作填料
		湿法	$Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$	2.8	0.2～5 (80%)	1.55	36～52	80～90	薄片状(六角)	离层了的高岭土，覆盖力好，适用于低定量纸的涂布[126]。粒度粗，配制涂料用量不超过40%，超细型高岭土可取代部分二氧化钛，涂布纸除平滑度外，其他质量均可和二氧化钛涂布纸相当。用途广，价格低[134]
		煅烧法	$Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$	2.58	0.2～5 (80%)	1.60	36～52	80～90	菱形片状	
	滑石粉		$3MgO \cdot 4SiO_2 \cdot 7H_2O$ (可变动)	2.8	0.2～0.8	1.57	26～36	70～85	片、针状	化学性能稳定，表面具有亲油性，可吸附有机物和树脂，使纸机和白水保持清洁，能与施胶剂结合，增加彼此的留着率，磨损小，价格低廉，使用广泛
	叶蜡石		$Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O$	2.8	0.5～5	1.60		85～93	片状	
	膨润土(活性白土)		$Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot 2H_2O$	2.5	0.2～3.0			63～80	细小片状	是由蒙脱石组成的矿物质粘土，粒度极细，比表面积大，吸水性及碱交换能力强，吸附性及覆盖力好，可减少细小纤维流失，改善滤水性能，并能控制树脂障碍。水化后的膨润土硬度小，磨损小，可作白度要求不高的纸和纸板的填料[135,136]。用作颜料，可降低涂料的剪切粘度，对涂层起保水作用，在无碳复写纸中起催化显色的作用
	超细滑石粉		$3MgO \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O$	2.75	0.25～1.5	1.57	42～62	90～97	片、针状	与高岭土或碳酸钙混合作涂布颜料
	透闪石粉		$Ca_2Mg_5Si_8O_{22}(OH)_2$	2.65～2.7	过325目	1.56			斜方晶柱状	用作造纸填料，不透明度略优于滑石粉，其他性质与滑石粉近似，价格低[137]
	滑石			2.1～2.2	98%～99% 0.5～15或 0.01～0.25	1.48～1.51	208	90	板状	用作填料可大大减轻聚电解质对荧光增白剂的干扰[138]，可用作吸附皱纹纸、香烟过滤嘴的滤棒[137]，利用其多孔性可用作除臭纸涂料的颜料[138]
	绢云母		$K_2O \cdot 3Al_2O_3 \cdot 6SiO_2 \cdot 2H_2O$	2.8	0.5～15	1.58			板状(无定形)	填料
	长石		$Na \cdot K \cdot Al_2Si_2O_7$	2.6	0.5～8	1.53			球形	填料、涂料
	硅酸铝		$Al_2(SiO_3)_3$	2.1	0.02～0.1	1.4～1.5		95		
二氧化硅及硅酸	硅藻土		$SiO_2 \cdot nH_2O$	2.1	2～10	1.4	94～104	65～70	无定形无定形	填料，改进纸页成型性和滤水性，对铜网磨损大，所制纸为无光泽产品，偶而能作壁纸涂料，大多用在控制树脂障碍
	硅石粉		SiO_2	2.6	2～10	1.5	50～300			
	含水微粉硅酸		$SiO_2 \cdot nH_2O$	2.0	0.02～0.05	1.4～1.5	94～104	90～98	球状吸水后呈凝胶结构	粒度细，比表面积大，吸油性好，涂布纸有优异的油墨吸收性，覆盖力强，可取代部分二氧化钛用以制造高不透明度的纸[128]
	无水微粉硅酸(白炭黑)		80%～85% SiO_2	1.9～2.2	0.01～0.05	1.4～1.6	50～300	90～98		

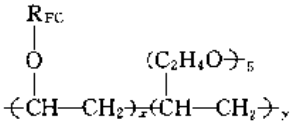
续表

种类	名称	组成	密度 g/cm³	粒度 μm	折射率	吸油率 g/100g	亮度 %	颗粒形状	性质与用途
二氧化钛	锐钛矿	98% TiO_2	3.5～3.9	0.15～0.5	2.3～2.55	21～27	98～99	四方晶体	用作涂料，覆盖力强，稳定性好，适于作轻量涂布的涂料，价格贵，常与高岭土混合使用，也可和氧化铝或硫酸钙形成合成颜料或用硅铝酸盐作充填剂(用以作填料时)，以降低费用。即使用于混合颜料，二氧化钛也是决定涂布纸白度和不透明度的主要成分。金红石矿比锐钛矿更有利于纸张的不透明度
	金红石矿	90%～95% TiO_2	4.2	0.2～0.5	2.7	19～23	96～98	四方晶体	
	Ti-Ca 组合	50%金红石，50% $CaSO_4$	3.47	0.5～0.7	1.98	21～22	97～98		
	Ti-Ca 组合	30%金红石，70% $CaSO_4$	3.25	0.5～0.7	1.84	21～24	97～98		
坡缕石	坡缕缟石	SiO_2 48.3%，Al_2O_3 24.1%，MgO 5.4%，Na_2O 1.6%		2～10				链状、层状	有强烈吸附性，化学稳定性好，阻燃、绝缘、吸臭，能吸收自身重量 14～20 倍的水，适用于作各种液体过滤纸、除臭纸、香烟滤嘴棒纸、阻燃纸，电气绝缘纸、汽车刹车片、卫生巾纸等的填料[139,140]
钙络合物水合硫铝酸	缎白	$3CaO·Al_2O_3·3CaSO_4·31H_2O$	1.75～1.82	0.3 (60%～70%)				特异针状	一种带有蓝白色调的白色颜料，具有多孔性和高度的疏松性。粒度分布不稳定，随时间延长而变大，用于二次涂布的预涂[138]，或与其他颜料合用，用量为颜料的 5%～40%，需用的胶粘剂量大于其他颜料[141]
氧化锌	锌氧粉、锌白	ZnO	5.6	0.3～0.5	2.37	16～21	97～98	六方晶体	用于壁纸涂料
锌钡白	立德粉、立东粉	28% ZnS，72% $BaSO_4$	4.3	0.3～0.5	1.85	16～26	97～98	六方晶体	用作高不透明度、高白度纸的涂料[142]
硫化锌	硫化锌	95% ZnS	4.0	0.3～0.5	2.37	24	97～98	六方晶体	壁纸涂料，浸渍加工
脲醛树脂			1.41～1.45	10 (凝胶后)	1.58～1.65	100～250	96～98	呈凝胶结构，中间有空腺	粒子呈多孔状，用作填料，其留着率高，对铜网磨损小，加填料纸的油墨转移率高，印刷清晰度及纸张松厚度好，易透气，在相同加填效果下，比无机填料用量少，纸张降强少，可取代二氧化钛或作其补充剂[128]，粒子细的可用作涂料
苯乙烯丙烯腈共聚物	苯丙树脂	$\leftarrow CH_2-CH\rightarrow_x(CH_2-CH)_y$ (CN；苯环)	0.7～0.8					空心球	光线射到空心的粒子上，产生多次衍射，有很强的覆盖力，化学稳定性好。涂布纸的光泽性优于脲醛树脂，适用于低定量纸、食品包装纸和纸板的涂料[143]

(c) 含全氟烷基的共聚物　共聚物的单体可分为亲水和疏水性两种。其一般结构式为：



疏水



亲水

其抗油、抗水性与碳链的长短有关，当 R_{FC}的碳链在 C_2 以上，防水性能良好，在 C_5 以上才显示明显的抗油性。含全氟烷基的共聚物适用于各种耐油、石蜡、溶剂、醇、表面活性剂的纸和纸板，也可用来处理医用无纺布。

2.2.3. 自行留着型施胶剂[123,124]

自行留着型施胶剂利用本身或外加的阳电荷与带阴电荷的纤维素产生静电吸引力而留着在纤维的表面，其施胶速率高于反应型施胶剂，较中性松香胶高 1～2 倍，但用量较多，为反应型施胶剂的两倍以上，生产管理简单，质量易于控制。本身结构上带阳离子基团的施胶剂如烷基酰氨基氯化物，可在较宽的 pH 范围内使用，但最适宜的范围为 7～8。施胶效果较白色松香胶大 7～8 倍，如用 CPAM 增效，效果更好。它还可提高填料留着率，节约纤维原料和改善纸张的耐久性。其优缺点与中性施胶剂同。

2.2.4. 其　他

硅酮可用于防水纸，硬脂酸钠用于照相原纸，沥青乳液用于建筑纸板、绝缘纸板、汽车垫板等的施胶；后三者需用明矾作沉淀剂。用硅酮施胶的纸具有憎水、抗油、抗粘、绝缘等性质，损纸处理比较容易，在 60～70℃下，加入 0.5%～1.0%氢氧化钠，就能使损纸解离[125]。

2.3. 填　料

在浆内加填料可改善纸张的不透明度、亮度、平滑度、印刷适应性（提高吸收性、吸墨性）、柔软性、均匀性和尺寸稳定性，还可使纸张的手感好，降低其吸湿性，减少纤维用量。加填料后的浆易脱水、易干燥，可减少能源消耗，降低成本。缺点是纸张的施胶度、挺度和强度均会下降，特别是通过超压的纸，强度下降幅度更大。此外，加填料纸还容易掉粉、掉毛。上述缺点可通过加入增强剂和用表面施胶来解决。一般加填料量不超过 10%～15%，对施胶度影响不大。造纸填料应具备下列条件：

(1) 颗粒细而匀（通过 180～200 目筛），纯度高，以增加覆盖能力和填料留着率；

(2) 白度高，无杂质，有光泽；

(3) 相对密度大，不溶于水；

(4) 折射率高，散射系数大，以提高纸张的不透明度；

(5) 化学性能稳定，不易氧化、还原，不受酸碱侵蚀；

(6) 资源丰富，便于加工，价格低廉，运输方便。

几种常用填料的性能列于表 3。

常用纸种的填料品种及加入量见表 4。

表 4　常用纸种的填料品种及加入量[102]

纸　种	填料品种	加入量 %
书写纸	滑石粉、瓷土	4～10
凸版印刷纸	滑石粉、瓷土、碳酸钙、二氧化钛	5～40
胶版印刷纸	滑石粉、碳酸钙、煅烧瓷土、二氧化钛	10～25
字典纸、航空信纸、精装书本纸	滑石粉、碳酸钙、二氧化钛、煅烧瓷土	20～30
有光纸	滑石粉、瓷土	10～20
打字纸	滑石粉、瓷土	20～25
新闻纸	滑石粉、瓷土、碳酸钙、沸石岩粉	2～6
卷烟纸	碳酸钙	35～40
箱板纸	滑石粉	10～15
卫生纸、尿布	坡缕缟石	
水松纸、阻燃壁纸、衣箱衬纸、药物缓释纸[143]、除臭纸	坡缕缟石	

2.4. 有色颜料

有色颜料有天然无机颜料，如铬黄、铬橙、铬绿、钼酸盐橙、氧化铁、群青、PMA（磷钼酸颜料）粉红、PMA 蓝、PMA 紫、炭黑和普鲁士蓝（亚铁氰化铁）等，还有合成有机颜料，如汉沙黄、甲苯胺黄、酞菁蓝和酞菁绿、喹吖啶红和喹吖啶紫等。它们都不溶于水，耐光性强，耐酸、碱，其抗氯性则随品种而异，染色性能不如染料，且易在纸上产生两面差，大多用在调色上[102]。

2.5. 染　料

用于造纸的染料有碱性染料、酸性染料、直接染料、活性染料和荧光染料等，其种类和特性见表 5。

2.6. 增强、助留、助滤剂

一般的干增强剂和湿增强剂都兼有助留、助滤功能。在纸浆中加入这些助剂，可以提高纸页的干强度、湿强度，也可提高染料、胶料、填料以及细小纤维的留着率，节约纤维和化工原料，改进纸页的施胶度，改善滤水性能，节约能源，减少纸机断头，降低白水浓度，减少废水污染，减轻铜网磨损，保持毛布清洁，降低成本，并为提

表5 造纸用染料的种类和特性[99,144,145]

项 目	碱性染料	酸性染料	直接染料	活性染料	荧光染料[146~151]
分子组分	具有氨基碱性基团的有机化合物	具有苯羟基或磺酸基的酸性有机化合物	具有磺酸基或羧基的偶氮化合物	含有活性基团(如二氯均三嗪、三氯嘧啶、乙烯砜、氯乙酰等)能与纤维素产生化学反应的化合物	由有双共轭键的荧光基团(如4,4'-二氨基二苯乙烯基、二氨基苯基、三氨基酚基等),转换波长基团(如苯氨基、脂肪氨基),活性基团(如三嗪基)和亲水基团(如磺酸基)构成的具有特定功能的无色荧光分子,它吸收紫外光(370～400nm以下),转变为适宜波长的可见光,如蓝光(430～440nm)、紫光(415～429nm)等
离子性	阳	阴	阴	阴	阴
溶解度	溶于70℃的1% HAc	溶于冷水	溶于50℃热水	溶于水	溶于冷水
对水质的要求	水的硬度和碱度不宜太高	水质对染色影响不大	水的硬度对染色稍有影响		水质过硬,对增白有不利影响
pH值	4.5～6.5	4.5～4.7	4.5～8.0		<6对增白不利
对纤维的亲和力	与纤维素的亲和力弱,与木素和非纤维素物质有很强的亲和力	与植物纤维没有亲和力	与纤维的亲和力很强	与纤维的亲和力极好	与纤维的亲和力好
染色性	对未漂白浆及机械浆易染色,不加媒染剂也能获得鲜亮的颜色	需借助矾土作媒染剂,颜色的鲜艳度较碱性染料差	能直接对纤维染色,但着色力和鲜艳程度远不如碱性染料	加染色助剂后,染色牢固性好,色泽鲜艳度不如碱性染料	增白效果好,鲜艳度高
耐光及耐热性	极差,易退色	优于碱性染料	优于酸性染料	较好	差
耐酸、碱性	耐酸、碱及氯根的能力弱	耐酸、碱及抗氧性极差,抗潮湿性较弱	会与Al^{3+}和SO_4^{2-}离子产生凝聚物,影响染色效果	耐碱性强	耐碱不耐酸,pH<6时,会使色调发暗
染料品种	盐基金黄、盐基亮绿、盐基槐黄、盐基玫瑰红、盐基品蓝等	酸性皂黄、酸性曙红、酸性品蓝、酸性绿等	直接品蓝、直接湖蓝、直接桂黄、直接大红、直接猩红等	活性黄M-SR、活性嫩黄、活性艳红、活性艳蓝、活性翠蓝	荧光增白剂R、荧光增白剂B、荧光增白剂VBL等
纸种	新闻纸,杂货包装纸,蛋托,果盘等纸浆模压制品	酸性施胶的纸及各种混合浆料的染色	不施胶的纸种,各种吸收纸,如卫生、吸水、吸墨纸等	高级纸、装饰纸等	各种漂白浆、高白度纸
注意事项	当用漂白浆与机械浆混合抄纸时,应先染漂白浆,待着色后,再加机械浆,尽量减少染料对机械浆的亲和力,以免产生色斑	先加染料,混合均匀后,再加松香与明矾	先加染料,后加矾土,本染料不适合用在含脲醛树脂的纸中		不能与明矾同时加入,浆内加入量为0.05%～0.20%,涂布液或表面施胶液中的加入量为0.01%～0.2%,用量不得超过其返黄点(一般不超过0.4%),否则会产生相反效果。荧光染料会致癌,不能用在食品包装纸上

高纸机车速和纸张品位，适应高速印刷提供有利条件。这些助剂均对剪切作用敏感，在使用时，如以增强为主，则应在打（磨）浆后加入，使其与纤维有充分的接触和反应时间。如以助留、助滤为主，应尽可能在靠近纸机处（如网前箱）加入，以避免由于剪切作用而导致纤维与助剂分离而使细小纤维和填料大量流失。

2.6.1. 淀粉类

玉米和木薯淀粉具有高度的粘接性，可以提高纸页的结合强度、挺度及耐磨性，改进掉粉、掉毛现象。现今大多数采用改性淀粉。与天然淀粉相比，它具有胶化温度低，增强、助留、助滤效果好，退减倾向少，溶液透明度高，粘度小等优点。

（1）阴离子淀粉　阴离子淀粉主要有氧化淀粉（包括磷酸酯淀粉和双醛淀粉）、酶变性淀粉和醋酸酯淀粉[152]。常用在湿部添加的是磷酸单酯淀粉。阴离子淀粉适用于酸性抄纸[153]，用量为 1.2%～2.0%[154~156]；若以助留、助滤为主，则用量应低于 1%。使用时，需用明矾作架桥剂，使原来带负电荷的淀粉转变成带正电荷，吸附在带负电荷的纤维上，淀粉中的羟基和纤维素中的羟基形成氢键结合，从而提高了纸浆强度。淀粉本身的留着率高，一般都在 90%以上，甚至可达 100%[157]。其增强效果易受杂细胞、杂离子（如增白剂）的干扰。对木浆的效果优于草浆[158]。双醛淀粉不溶于水，而溶于热的亚硫酸氢钠或硼砂与烧碱的混合水溶液中。双醛淀粉本身留着率低，仅为 20%～25%[159]；可将其与含氮聚合物反应，使转换成阳离子型，以便与纸浆直接结合而提高其留着率。用量 2.5%～5.0%，可获得约 25%～30%（以干强度为基准）的湿强度。增强（干、湿）效果优于脲醛树脂（UF）、三聚氰胺甲醛树脂（MF）和聚丙烯酰胺（PAM）。所赋予的纸的湿强度是暂时的，经压力冲洗就可将纤维分散[160]。阴离子淀粉价格贵，适用于作面巾纸、餐巾纸等高级生活用纸的增强剂。

（2）阳离子淀粉　常用的阳离子淀粉是叔胺烷基醚（酸性抄纸用）和季铵烷基醚（pH 4～9 范围内使用），取代度为 0.01～0.07。低取代度者，以增强为主，用于低车速、低填料、低草浆及化学浆。高取代度者，以助留、助滤为主，用于高车速、高填料、高草浆、半化学浆/热磨机械浆、中性抄纸[161]。取代度越高，胶化温度越低，当取代度为 0.07 时，可溶于冷水。使用效果同样受系统中杂细胞和杂离子的影响[158]。一般增强的用量为 1.0%～2.5%[162]，如为助留、助滤用，则为 0.25%～1.0%[162]。阳离子淀粉依靠静电的吸引力吸附在带负电荷的纤维表面，产生氢键结合，并与小纤维和填料形成絮团，截留在纸页中。在湿部成型时，絮团使空隙增大，改善了滤水性。它与松香胶起架桥作用，可以降低明矾用量，但它又同时与铝离子竞争对纤维的吸附。因此，当用作增强剂时，应在明矾之前加入，使其先与纤维紧密结合，以提高增强效果[163]。

（3）两性及多元变性淀粉　两性变性淀粉是在同一淀粉分子中，同时接上阳离子和阴离子基团；多元变性淀粉则是接上两个以上的反应基团，具有相应的单变性淀粉的性质。该两种淀粉分子中的阳离子基团可直接与纤维、填料结合；阴离子基团能通过铝离子的架桥作用与纤维和填料结合，还能电性排斥系统中的杂阴电荷，对分子中的阳离子基团起保护作用，对带阴电荷的纤维和填料起分散作用，使其避免过分絮凝。分子中的非离子基团则起增效作用。这种淀粉本身的 ζ 电位接近零，不会对纸机湿部电位产生影响，因之适用性广，应用条件宽，效果优于阴离子或阳离子淀粉[161]；可用于磨木浆、草类纤维和废纸，效果显著[164,165]。此外，该种淀粉在浆中的留着率高，性能稳定，可在常温下贮存。用量为 0.3%～2.5%（一般为 1.0%～1.5%）[166]。

（4）接枝共聚淀粉　接枝共聚淀粉由淀粉与树脂接枝共聚而得，兼有两者的优点。这种类型淀粉的空间结构大，架桥作用强，使填料和细小纤维形成絮团，而留在浆中，并有高的增强效果，且用量极少，仅需 0.02%～0.03%。计有淀粉丙烯酰胺接枝共聚物、阳离子淀粉乙二醛甲醛共聚物和磺甲基化丙烯酰胺淀粉接枝共聚物等。

（5）其他[153]　羧甲基淀粉具有羧基的固有性质，如螯合作用、多聚阴离子絮凝作用及酸性功能，能防止钙离子干扰，效果不受水硬度的影响。预糊化淀粉（α-淀粉）是由变性淀粉糊迅速干燥而得，在冷水中可迅速膨胀溶解，并保持其原有性质。用作增强剂时，可将干粉直接加入打浆机中，用量与原变性淀粉一致。

2.6.2. 聚丙烯酰胺及其衍生物

聚丙烯酰胺（PAM）是一种非离子型的线状聚合物，有很强的吸附力，能取代结合力较小的水分子[103]。其分子的长链以一系列环状形式吸附在细小颗粒（包括微细纤维、填料等）的表面，并延伸到溶液中，与相邻的细小粒子产生交联、架桥作用，而产生絮团并截留在浆中，起到助留、助滤的作用[163]。此外，分子中的酰氨基与纤维素产生氢键结合，再加上分子间的吸引力，又起到了增强作用。PAM 的分子量可由数千到数万以上。分子量和酰氨基的含量是决定其增强、助留、助滤能力的重要因素。如以增强为主，则应使用分子量为 $(1\sim5)\times10^5$[167]，酰氨基含量为 5%～10%（一般用 10%）的 PAM；如以助留、助滤为主，则分子量和酰氨基含量分别为 $(5\sim100)\times10^5$[163]和 3%～7%[168]。鉴于 PAM 本身的留着率很低，影响使用效果，一般多将其改性成阳离子型（CPAM）或阴离子型（APAM）后使用。经改性后，其增强、助留、助滤效果比一般常用的天然或合成聚合物，

如淀粉、聚乙烯醇（PVA）等更好[169]。CPAM的效果优于APAM，适用于磨木浆外的所有浆种。适用的pH范围为4～8.5[167]。由于价格贵，多用于助留、助滤，用量在0.01%～0.02%，加入量过多会妨碍留着作用。APAM多用于增强，但需借助硫酸铝，控制pH值在4.5～4.8，用量为0.2%～0.5%。作为助留、助滤剂，CPAM对填料的留着优于对纤维的留着，而APAM则正好相反[170]。乙二醛化的PAM（阳离子型）用作湿强剂，无需继续熟化，产生的湿强度是暂时的，损纸易于处理（用高压水就可以冲散），它可赋予纸优良的吸收性和柔软性，适用于制造餐巾纸、面巾纸等，并广泛用于处理木浆和各种类型的二次纤维纸浆。此外，还有丙烯酰胺-氨基乙烯（acrylamide-aminoethylene）共聚物、丙烯酰胺与丙烯醛的共聚物[163]及其他共聚物[168]等，其效果均优于PAM。PAM及其衍生物是最有前途的增强剂。

2.6.3. 纤维素衍生物

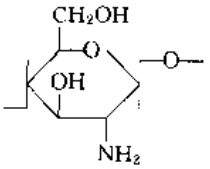
纤维素衍生物如羧甲基纤维素（CMC）和甲基纤维素（MC）等都能和纤维素起羟联作用，产生氢键结合，从而提高强度。CMC由于带阴电荷，所以必须借助硫酸铝或其他阳离子化合物才能保留其本身的留着率。而留着率又受其取代度和聚合度的影响。用作增强剂，适宜的取代度和粘度分别为0.4%和300～600mPa·s（cP）（2%溶液，聚合度250），用量为1%～2%。CMC还具有悬浮填料的性能，使填料能均匀分布在纸浆中，从而提高填料留着率。此外，还能提高纸张强度，使纸张保持一定的松厚度，防止撕裂度降低，减少湿纸页在抄造过程中的横向收缩和纵向伸长，增加纸张的尺寸稳定性，改进纸张匀度等。CMC铝盐与烧碱共用，可提高纸张的抗油脂性和玻璃纸的透明度。MC的适宜取代度为1.7%～1.9%，是一种有效的浆料悬浮剂；作为增强剂，必须在打浆初期加入，效果良好。MC在纸中的留着率约为30%～40%。容易在系统中产生泡沫，是其缺点[171]。

2.6.4. 天然植物胶

天然植物胶如瓜尔豆胶、槐树豆胶等属于甘露糖和半乳糖类，胶粘性优于淀粉，可单独使用，也可和淀粉共用[172]。直链淀粉与天然植物胶的络合物能不可逆地在纤维表面形成结晶，有利于纤维间的结合[173]。天然植物胶用量为0.18%～0.25%[174]，增强效果是同量淀粉的数倍[175]，并可保持纸的撕裂度[174]。系统中的铁离子对增强效果不利[175]。作为助留用的天然植物胶加入量为0.18%～0.20%，加入温度应在50℃以上，过多的加入量会使留着率下降[174]。用硼砂处理含瓜尔豆胶的纸页，可产生暂时湿强度。也可将瓜尔豆胶直接加入浆中，制成湿强纸，但需要在浆中加入碱、硼酸盐、甲醛或乙二醛以降低该植物胶的可溶性。所制得纸的紧度和挺度高，不适用于制取吸收性好的柔软纸。贮存时，在胶中加入硼砂或羟丙基纤维素可抑制其水化速率。

2.6.5. 脱乙酰几丁

脱乙酰几丁（壳聚糖、甲壳质、甲壳胺）是由葡胺糖组成的天然直链聚合物，结构式如下：



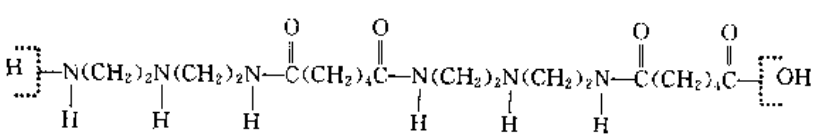
它是几丁的衍生物，由α-氨基-α-脱氧-β-D-葡糖单元以1,4-葡苷键连接而成，是虾、蟹和昆虫壳的重要成分，并分布在菌、藻类的细胞壁中[102]。分子中的氨基带正电荷，可与纤维表面的羧基形成牢固的离子键结合，并使带负电荷的细小纤维和填料絮凝，从而起增强和助留作用[176]。脱乙酰几丁适用在pH范围较宽的抄纸中，除有增强、助留、助滤作用外，还能赋予纸张防油、防水和绝缘性[177]，并可起到施胶的效果。

2.6.6. 聚醋酸乙烯

采用聚醋酸乙烯（PVAc）为助剂时，纸张强度的提高主要取决于树脂的留着率及成熟时间。纸浆经NH_4OH预处理后，加入PVAc，再用明矾沉淀，可显著提高树脂的留着率。碱性介质使纤维素表面有更多的阴离子，从而PVAc（NH_4^+）和Al^{3+}能更紧密地吸附在纤维间。PVAc可在纸机干燥温度下成熟[178]。

2.6.7. 热固性树脂

所用热固性树脂包括三聚氰胺甲醛树脂（MF）、脲醛树脂（UF）和PPE[结构式(1)]等，主要用于湿增强剂。前二者虽然增湿强效果良好（特别是MF），但都含有甲醛，有毒，有刺激味[179]，且必须在酸性条件（pH 4.0～4.5）下才能产生湿强度，抄成的纸的白度下降，质脆而硬，加之成熟期长，对设备有腐蚀[166]，损纸回收困难。



(1)

近年来已多改用一种无毒、无味的树脂（PAE）。它能直接吸附在纤维上，并在中性或碱性条件下交联成网状结构，限制了纤维在水中的润胀和相互间的滑动，使纸张具有湿强度。当其成熟后，不溶于水，且持久不变。使用时的适宜pH值为6.5～8.0，当pH值在4～8时，树脂中可电离基团的电离作用会随着pH的提高而增加[162]。其用量为0.25%～1.4%，在此范围内，增湿强效果随用量的增加而提高，继续增加用量，效果降低，树脂过多，则纸浆的ζ电位变成正值，使树脂留着率下降[160]。水的硬度太大、会影响增强效果。在系统中，PAE吸在短纤维上的量约为长纤维上的15倍[181]，然而如要得到好的湿强效果，PAE应尽可能多吸在长纤维上。解决方法是，可在加入树脂前，先加入适量的阳离子物质[161]，如明矾，使其先吸附在细小纤维上，从而使树脂有更多的机会吸附在长纤维上。加明矾后，PAE的助留、助滤效果比单独使用更好。用于草浆时，除提高一般干、湿强度和滤水性能外，还能改进纸张的脆性、表面强度和印刷适应性[182]。但是其成熟速度慢（下纸机的纸需放置约半个月，才能完全成熟），完全成熟后，纸的干、湿强度分别比刚下机时高20%和1倍或更多。其损纸回收简单、只须将浆浓度调至4%～6%，pH调节为10，在70～90℃下疏解0.5～2h；加入0.1%次氯酸钠[160,183]或过硫酸盐[184]可促进纤维分散。后者对湿强树脂（可使湿纸页强度增强的树脂）的效果干扰低于前者，且不含氯，但用量多，解离速度慢。

2.6.8. 聚乙烯亚胺

聚乙烯亚胺（polyethylene imine，PEI）是强阳离子型的湿强树脂，结构式为$+CH_2CH_2NH+_n$，用于造纸者，n约为100左右[185]，能直接吸附在纤维上。活性很强的乙烯亚胺基团与纤维素中的羟基结合，使部分纤维素链上具有抗水性的亚甲基键，从而产生了湿强度[186]。由于过高或过低的pH值均会影响其增湿强和留着效果，因此适用于中性抄纸，且不适于和明矾共用。它适用于半纤维素含量大的浆种，对已除去半纤维素的纸浆（如α-浆）几乎完全无效。这种树脂无需熟化，可直接加到浆中使用。用于增强时，用量较大（用量为2%时，其增强效果不如热固型树脂），再加以价格昂贵，故已很少使用[185]。作为助留剂，其加入量仅为0.01%～0.02%，由于是强阳离子型，所以助留效果很好，是一种很有发展前途的助留剂[163]。用它处理玻璃纸面，可减少由于湿度变化所造成的纸张变形[185]。

2.6.9. 双元助留剂、增强剂

将阳离子和阴离子型添加剂先后加入系统中，可按照聚合物"桥联机理"和助留的"补缀机理"取得协同效应[187]，当用低分子量、正电荷密度大的聚电解质和高分子量、负电荷密度小的聚电解质时，所形成的絮团是强韧型的，能经受瞬时高剪切力和湍流力的干扰。事实证明，用复合助剂的助留、增强效果远优于分别单独用者[如将CPAM与APAM共用[163]，PAE与APAM或CMC（取代度0.7）或乙二醛化的APAM共用，壳聚糖与磷酸酯淀粉共用[176]，阳离子聚硅酸钠和APAM共用[188]等]。两种相同的离子或阳、阴离子与非离子型助剂共用，也可以起协同效果（如阳离子淀粉和PAM[189]、壳聚糖[190]或硅酸铝铁[191]合用等）。此外将矾土和淀粉配合使用，再加少量氢氧化钠或碳酸钠构成的凝胶体用于助留，效果也很好[59]。聚合铝铁絮凝剂（CHY）的Al_2O_3和Fe_2O_3总含量大于24%，其絮凝力是明矾的10倍；当水的硬度大时，可将其与明矾共用，有良好的效果。当明矾用量为2%时，CHY用量为0.5%[192]。

2.7. 絮凝剂[193]

造纸厂的上水和废水均需净化处理，最有效的办法是用絮凝剂。絮凝剂可分为无机物和有机物两大类。后者用量少，效果大。

2.7.1. 无机絮凝剂

（1）硫酸铝　硫酸铝价格低廉，无毒，可絮凝微细纤维、有色物、化学需氧物、悬浮物、细菌、藻类等。pH为4.5～5.0时，需要加碱助剂，所形成的絮团体积小、强度低，使用较为普遍。

（2）聚氯化铝（PAC）　聚氯化铝含有较多的阳离子，呈碱性，适用于高浑浊度的废水，除浊效果比硫酸铝高1.5～3倍。形成的絮团沉淀快，不受气温影响，不用沉降助剂（如硅胶或高分子凝聚剂等），可获得电导率低的水。

（3）铁盐　铁盐包括硫酸亚铁、硫酸铁和氯化亚铁，用于生产和生活废水的净化，价格低廉，所形成的絮团重于硫酸铝形成者，易沉降。硫酸亚铁适于处理偏碱性、浊度大的废水，凝絮的pH值为9.5～11.0。硫酸铁有脱色、脱臭效果。氯化亚铁可吸附带色的有机胶体物质，如氯化木素，并使其凝聚沉淀。

（4）消石灰　废水中加入5000～10000mg/kg的消石灰，可有效地除去化学需氧物，在含废水10%～20%的海水中加入400～1800mg/kg的消石灰，可除去悬浮物90%以上，脱色率可达50%～95%。

（5）活性硅胶　活性硅胶与硫酸铝并用，凝聚效果好，并可节省硫酸铝用量。

2.7.2. 有机高分子絮凝剂

有机高分子絮凝剂有淀粉、动物胶等天然高分子物质和合成的高分子絮凝剂。天然高分子物质价格便宜，但效果不如合成的高分子絮凝剂。所用高分子絮凝剂有阳

离子型（如聚乙烯亚胺）、阴离子型（如藻朊酸钠、水解聚丙烯酰胺）、弱阴离子型（如动物胶）和非离子型（如水溶性淀粉、聚丙烯酰胺）4大类。阳离子型絮凝剂用于生活废水，在酸性或中性条件下能凝聚悬浮的有机胶体物质和溶于水的离子性有机化合物。其他3类都是用于处理工业废水。弱阴离子型适用范围广，与硫酸铝并用效果大，能有效地促进悬浮物凝聚而沉淀。阴离子型在碱性或中性条件，并有金属阳离子存在下，可凝聚蛋白质。非离子型可凝聚粗粒度的悬浮物，不易受金属离子的影响，在酸性中更有效。有机高分子絮凝剂凝聚后的絮团较大，容易沉淀。

2.8. 树脂控制剂[194,195]

纸浆（特别是酸法木浆）中带负电荷的树脂在生产过程中会造成树脂障碍，必须设法除去。除去的方法之一是用化学品作为树脂控制剂。

（1）固体乳化剂 皂土、高岭土、硅藻土、滑石粉等加在打浆机中，可吸收树脂颗粒或将其包覆起来，使之稳定地悬浮于浆内，以避免树脂颗粒间相互粘合或粘附在设备上。用量为0.5%～2.0%（以浆为基准）。

（2）保护胶体[194] 淀粉或明胶能保护树脂不凝聚或聚合，使之附着在纤维中，而不游离出来。

（3）表面活性剂[196,197] 在热碱抽提或在漂白液中，加入非离子、阴离子或非离子与阴离子复配的表面活性剂，均可不同程度地脱除浆中的树脂，其脱除效率的排列顺序为：非离子+阴离子>非离子>阴离子，直链结构>支链结构。常用的非离子表面活性剂有烷基酚聚氧乙烯醚、脂肪醇聚氧乙烯醚、脂肪酸聚氧乙烯酯和聚醚等。其脱除树脂效率主要取决于环氧乙烷的含量和添加量。环氧乙烷含量高（72%～76%），加入量少，用量一般为0.5%～1.0%。其中醚类优于酯类，以壬基酚聚氧乙烯醚最好（加入量0.4%）。用低泡聚醚型表面活性剂除可脱除树脂外，还可减少浆中的泡沫。阴离子表面活性剂多用于阔叶木亚硫酸盐浆，常用的有十二烷基苯磺酸钠、脂肪醇硫酸钠、二甲苯磺酸钠、缩合萘磺酸钠等，用量为0.3%～1.0%。

复配型表面活性剂可适用于针叶木、阔叶木的亚硫酸盐浆。将0.5%～0.7%异辛基酚聚氧乙烯醚和0.5%硫酸钠或0.4%～0.45%脂肪醇聚氧乙烯醚和烷基芳基聚氧乙烯醚（均为非离子型）加到亚硫酸盐木浆碱抽提液中，可分别脱除树脂88%～94%和70%～76%。

（4）氢氧化钠和明矾[194] 将0.3%～0.5%（以浆为基准）氢氧化钠加到浆中，充分混匀后，再加入0.2%～0.5%明矾，控制纸浆pH值为5.5，明矾可使树脂颗粒带阳电，吸附在纤维上。

（5）氨羧络合剂[198]、六偏磷酸钠[199,200] 水中的钙、镁离子会加大树脂障碍。氨羧络合剂和六偏磷酸钠都能和钙、镁离子络合。常用的氨羧络合剂有EDTA和氨基三乙酸钠（sodium aminotriacetate）。六偏磷酸钠能使设备表面形成磷酸盐层，减少树脂在设备表面的粘附，对减少磨木浆的树脂障碍特别有效，但对亚硫酸木浆效果不明显；用量为纸浆的0.05%～0.5%。

（6）过氧化氢 过氧化氢可氧化降解树脂，使其分子量降低，从而减少粘着性。

2.9. 消泡剂

在泵送纸浆、黑液或纸浆喘流时，被带入的空气由于有助泡剂（如浆中残留的皂类，胶料、填料粒子、细小纤维、木素、树脂等）的存在，会形成稳定的泡沫，给生产造成很大的麻烦，此问题可用消泡剂或抑泡剂解决。消泡剂的表面张力应小于泡沫体系，还应能溶在其中，并分散开来，将原有的稳定泡沫的物质排除，使泡沫表面张力局部下降，失去力的平衡而破泡；或使泡沫失去弹性，变脆而破泡。

烃类物质[102,196]，如煤油、柴油等，属于疏水性消泡剂，可用作未漂白浆和黄板纸生产的消泡剂，其缺点是在水中分散不均匀，不易排出混在浆内的空气，用量大，会使纸面产生油斑，还会降低施胶度，但价格便宜。

表面活性剂类的消泡效率高，用量少，能提高洗涤效率，节省洗涤用水量，减少纤维流失，提高碱回收率，对纸浆质量及设备均无影响。用于涂料消泡，可以防止涂料增稠，消灭涂布层的针孔。对浆料和涂料的用量分别为0.1%～0.2%和总固体的0.02%～0.03%。加入地点在产生高湍流处、网前箱或是产生泡沫处[201]。

有机硅氧烷类是疏水性的消泡剂，在中性介质中使用，消泡效率高，但价格昂贵。其用量约为100～1000mg/kg，过多会使纸面产生油斑，常用于涂料或表面施胶液的消泡[202]。

聚乙二醇及高级醇[203,204]，如辛醇、戊醇等具有良好的分散性和抑泡性，易在水中扩散，适合于纸机和涂料的消泡。

有机磷酸酯如磷酸三丙酯、三丁酯、三苯酯等，其价格和消泡性能和聚乙二醇及高级醇类似。

脂肪酸酯类，如聚乙二醇单硬脂酸酯，有较强的疏水性以及良好的消泡和抑泡性能，其消泡效果为柴油的10倍以上[102]，但易在纸面上产生鱼眼，适用于本色浆的消泡。

聚醇醚型化合物[102,205]，如丙二醇聚氧丙烯聚氧乙烯醚（简称消泡剂7010），为淡黄色稠浆状液体，溶于水中成微混浊液，有很强的消泡能力并能有效地抑制泡沫再生。

磺化油、蓖麻油或其金属皂化物[206]，如油酸钠、铝皂等，是价格最低的阴离子型消泡剂，适用于废纸脱墨和黑液回收的消泡，用量为总废液量的5～10mg/kg，不适

用于纸机系统，因其会堵塞网眼，降低施胶效果，并会在纸面上形成鱼眼。

还有一种消泡剂[207,208]，为固体酰胺类化合物分散在油中的产物，不溶于水和油，对热、空气、酸、碱的稳定性好，有较强的消泡和抑泡作用，在碱性中的消泡效果为煤油的 20 倍以上，用量为 6～8mg/kg 或纸浆重量的 0.02%～0.1%。

此外，为了特定的目的，可将两种或两种以上的消（抑）泡剂搭配使用。如在聚醚、矿物油、聚乙二醇的基础上，另加不溶性的高级脂肪酸盐和高级脂肪酰胺。将其加到缓慢搅拌下的涂料中，可以均匀地分散，使消泡完全。

2.10. 纤维分散剂

用长纤维造纸时，须使用分散剂，否则，纸张易起云彩花（不均匀）。

（1）聚氧化乙烯（PEO）　PEO 是一种非离子表面活性剂。作分散剂用者，分子量为 350～400 万。分散效果最好的分子量为 380～430 万。对棉、麻、针叶木浆，维尼纶、尼龙、聚酯、玻璃、石棉、碳素等化学和无机纤维均有很好的分散效果，并能适应较宽的 pH 范围（4～10），几乎不受水质的影响，所制得的纸有优良的匀度、柔软度和强度（无机纤维除外）。适用于要求打浆度低的生活用纸，如餐巾纸、妇女卫生巾纸、婴儿尿布及草类纤维的薄型纸，适宜的使用浓度为 0.05%左右，用量为 0.1%～0.12%（以浆为基准）。PEO 不稳定（特别在酸性介质中），易受光、热、氧及剪切的作用而断链，特别是在水溶液中降解更快。微量的氯、过氧化氢、次氯酸盐以及过渡金属的存在，均会加速其降解，使分子量降低，影响其分散效果。可加入 PEO 重量 0.01%～0.05%的吩噻嗪、丁羟基甲苯，或在其水溶液中加入5%～10%的无水异丙醇、乙醇、乙二醇、丙二醇等稳定剂，以降低氧化降解的速度[209]。使用时，应尽量靠近网部加入。PEO 还易产生大量气泡，应避免剧烈搅拌，必要时，需加入少量消泡剂。PEO 不宜与焦磷酸钠、PAM、UF、$Al_2(SO_4)_3$ 共用，否则会引起相反的效果。

（2）低分子量聚丙烯酰胺及其衍生物[210]　PAM 的分子量应在 10000 以下，含酰氨基团 35%，以非离子型为最好，阴离子型次之，阳离子型稍差[170]。其衍生物有分子量为 2000～4000、羧基含量 35%以上的丙烯酰胺-丙烯酸共聚物（阴离子型）[170]，水解 PAM（阴离子型）[191]，丙烯酰胺-丙烯酸钠共聚物（阳离子型）等。此类分散剂的效果低于 PEO。

2.11. 防腐剂

在纸浆和白水流经的各种设备和管路系统以及在涂料的各种配方中，一些蛋白质、碳水化合物以及其他一些分解的有机化合物，受细菌或霉菌的侵蚀会造成腐浆，或使涂料变质（粘度下降、pH 及颜色改变、有异味），特别在夏季温度高时，更为严重。因此，应根据菌种的性质，加入防腐（防霉）剂（为避免耐药性，应交替使用两种或多种[102]）。毒性低、高效、杀菌范围广并会自行分解的防霉剂如下。

（1）有机溴化物、硫化物、氮硫化物、氮化物等，如 1,2-双（溴代乙酰氧基）乙烷（用量最大为 45g/t 纤维）、二羟基丙基硫代磺酸酯（最大用量为 67.5g/t 纤维）、5-氯-2-甲基-4-异噻唑啉（用量为 112g/t 纤维）、1,2-苯基异噻唑啉基-3-酮（27g/t 纤维）[211]、1,1-二氧-3,3,4,4-四氯四氢噻吩[102]等。

（2）氧化、还原剂类如液氯、漂白液、亚氯酸钠、氯胺、过氧化氢和亚硫酸氢钠等，使用量较大，抑菌范围较窄，为中国使用较多者[102]。

其他还有氯酚衍生物和有机金属化合物。它们的杀菌效果虽好，但由于毒性较大，已被限制或禁止使用[102]。

2.12. 特殊功能性助剂

2.12.1. 高吸水性树脂[212]

妇女卫生巾、面巾纸、婴儿尿布及高级卫生纸等均需采用吸水性树脂以提高其吸水量。高吸水性树脂是由两种水溶性树脂进行交联，随着交联密度的增高，树脂从水溶性变成水膨润性，再进一步变成单纯亲水性。交联高分子电解质的吸水能力随（树脂和水的亲和力＋离子的渗透压力）/交联密度，以及亲水基团（—COOH，—COONa）的增多而增强。好的高吸水性树脂可吸水约 1000g/g，其中约有 98%以上是游离水，其他是结合水和半结合水。常用的有 PVA-聚丙烯酸系和淀粉-聚丙烯酸系树脂。吸水能力主要是靠聚丙烯酸（钠）。在前一体系中，PVA 包含着聚丙烯酸（钠）的微相分离结构作为聚丙烯酸钠的交联点，且交联强度很大，形成了结晶化的 PVA 支撑着高吸水状态的聚丙烯酸（钠）的复合结构，从而在吸水状态下能得到富有刚性的凝胶。在淀粉-聚丙烯酸系树脂中，丙烯酸（钠）与淀粉中的葡萄糖单元按2∶1之比接枝共聚，并与淀粉中的氢键结合，有部分从淀粉链上游离出来，靠交联点构成三维结构。

2.12.2. 起皱剂及脱缸剂[213,214]

大多数生活用纸要求有好的柔软性、弹性、松度、吸收性和透气性，这就需要对纸张采取起皱措施。最常用的是刮刀起皱法。纸张在起皱过程中，受到 5 种力的作用，即：纸幅与烘缸表面的粘附力；刮刀的刮离力和摩擦力；干燥时，纸幅纤维的收缩力；热缸表面蒸发的水蒸气吹力；起皱刮刀与导辊间产生的空气动力。纸浆的品种、打浆条件、浆料 pH 值、烘缸表面温度均可影响纸页对烘缸

面的粘附力。在正常抄造工艺和设备确定后，用起皱剂和脱缸剂调节适宜的粘附力是最有效和最简便的方法。好的起皱剂和脱缸剂应有好的化学稳定性，无毒，对人体无刺激无过敏反应，并能长期保留在纸张中。

(1) 起皱剂 起皱剂是一些与纤维素纤维有亲和力的天然或合成有机高分子化合物。常用的有动物胶、淀粉、中性湿强树脂（如PPE）[168]以及一些用作助留剂的合成高分子化合物等。加入量为0.45～4.5kg/t纸（1～10lb/t纸），可将溶液喷到压榨辊前的纸幅上，或直接喷到烘缸表面。

(2) 脱缸剂 脱缸剂适用于非木材纤维纸的起皱，是一些能使纸幅与烘缸表面的摩擦力减少并润滑刮刀刀刃的化学助剂，还能使纤维具有适当的柔软性与平滑性。常用的有聚乙二醇醚、变性聚乙烯蜡、乳化矿物油或蜡、多元醇或多元酸酯等表面活性剂。用量0.37～3.73kg/t纸。

2.12.3. 除臭剂[215]

除臭剂主要是为除去工业生产及生活中遇到的一些令人生厌的异味，有粉状和液状两种。粉状除臭剂也即吸附剂。常用的有活性炭、沸石、方英石、透闪石（アミヨン）、磷酸铝。将这些吸附剂加在浆中，即可制成除臭纸。活性炭的比表面积可达1400m²/g，平均孔径为1～3nm（10～30Å）。活性炭纸主要用以吸附各种分子直径大的非极性有机溶剂和气体，如甲硫醇和苯、甲苯、二甲苯的混合物等。用于防尘、防臭面罩，过滤器，防臭鞋垫等。沸石易吸附分子极性小的氨和硫化氢等，吸水能力强，当周围环境水分大时，不易吸附水分以外的气体，但在封闭系统，水分少的环境中，它能同时吸附潮气和臭气。方英石的主要成分是二氧化硅，是由硅藻土做成糊状物，再烧制成的一种含硅矿物质，吸附甲硫醚和氨的效果很好，尤以吸附甲硫醚效果更显著，对硫化氢的吸附能力稍低。アミヨン是含有钙、镁、硅的一种天然无机物，分E、D、B 3种型号。B型号对氨的吸附明显优于活性炭和沸石。E型号与沸石近似。磷酸铝纸对氨、胺类化合物和硫醇吸附作用好。

液状除臭剂则用来浸渍纸，或喷、涂于纸的表面，其种类繁多，结构也很复杂，多为氧化剂和还原剂以及从植物中提取的一些有机高分子化合物。氧化剂有过氧化氢、次氯酸钠稳定化的二氧化氯（ClO_2）等。还原剂主要用亚硫酸钠、硫代硫酸钠等，与甲醛、乙醛等反应。植物提取物既可通过中和、加成、聚合反应而脱臭，也具有在感觉上使气味消失的掩饰作用；不腐蚀底材和载体，不因时间变化而变色，安全性也好；但其除臭有选择性，只能除去大部分恶臭。常用者有聚黄烷（polyflavan）衍生物、α-甲基氢化肉桂醇、雪松烯系化合物、α-桂皮醛、丹宁酸、丹宁、类黄酮、羟基肉桂酸和松香酸等，多是从山茶科植物或针叶、阔叶木中提取而得。以类黄酮用得最为广泛，对脱除硫化氢臭味的效果显著，对氨和三甲胺的除臭效果远比其他除臭剂好。此外用硫酸亚铁水溶液、维生素C作氧化抑制剂浸渍的纸，对氨的脱除亦十分有效。

2.12.4. 柔软剂

大多数柔软剂是12～18（一般为16～18）个碳的烷基表面活性剂，并带有短链的可溶性基团，其中，长链烷基赋予柔软性，短链的可溶性基团（SO_4^{2-}、SO_3H^-、COO^-、PO_4^{3-}、氨基磺酸基、取代铵、聚氧化乙烯等）有决定烷基在纤维周围取向的作用。柔软剂有非离子、阴离子、阳离子、两性4大类型[216]。在实际使用中，常将非离子型与阴或阳离子型柔软剂配合使用，以提高处理液的稳定性；或过量配入阴或阳离子活性剂，将生成的反离子络合物再乳化，可使加工的纸有厚实而柔软的手感。

(1) 非离子型 非离子型柔软剂有好的稳定性和化学惰性，可与广泛的药品相容，也可与树脂或其他加工用化学品配合使用。它能使产品有滑腻的柔软感。此类柔软剂主要有单、双甘油酯类，脂肪酸聚乙二醇酯（如硬脂酸聚乙二醇酯、十六酸聚乙二醇酯）以及硬脂酸酰胺类[217]。聚乙二醇链具有吸湿和抗静电性。选用的聚乙二醇的分子量最好在200～600[218]。

(2) 阴离子型[217] 阴离子型柔软剂能赋予纸张柔软感和柔曲性，但没有表面平滑的手感。由此，可加入油脂类物质以减弱纤维素分子间的氢键结合，使纤维彼此间易于滑动，而增加表面平滑手感。阴离子型柔软剂有烷基硫酸酯、磺化油和脂肪醇硫酸酯等。一般不单独使用，而与非离子或阳离子型柔软剂共用，起协同的效果。

(3) 阳离子型[217] 阳离子型柔软剂能使纸柔软并光滑，有二烷基二甲基铵盐类、带有酰氨基的季铵盐类和烷基脂肪酰胺咪唑啉类。

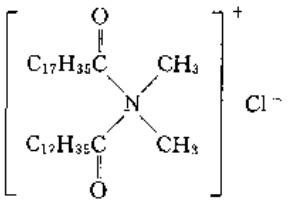
a. 二烷基二甲基铵盐类 二烷基二甲基铵类中用得最多的是二烷基二甲基氯化铵。但趋势是用甲基硫酸基或乙基硫酸基代替活性很高的Cl^-，以减少Cl^-对不锈钢设备的腐蚀[217]。二烷基二甲基铵盐用量为0.5%[218]，其缺点是乳液粘度大，存放的稳定性差，易分层，易发泡，处理后的纸的吸湿性、抗静电性以及强度均差；可在配方中加入适量的亲水性物质，如甘油、聚乙二醇等以克服之。所用聚乙二醇的平均分子量为200～600。也可以将分子结构改性，在长脂肪烃链上接以亲水性的多羟基，如甘油等[219]或烷氧基[220～224]。一般认为14～18个碳的脂肪烃链和2～4个烷氧基单元组成的改性季铵盐的综合效果较理想，但制备工艺较复杂，其用量约为1%。由于柔软剂会降强，可添加粘合剂如聚丙烯酸胶乳、改性PAM来解决[225]。

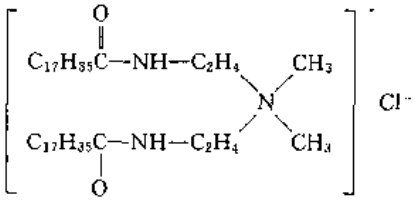
b. 酰氨基季铵盐类 该类柔软剂有：

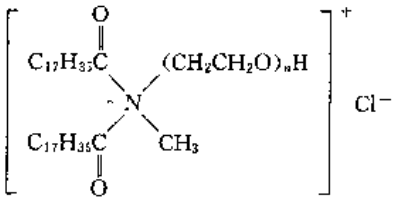
(a) 酰氨基甲基吡啶盐酸盐 该化合物中的脂肪烷

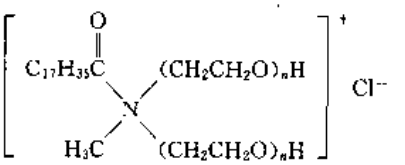
基以 $C_{17}H_{35}$的柔软性更为优异，是疏水性的[217]。

(b) 酰氨基烷氧基季铵盐[217]　这种柔软剂除能使纸有较好的柔软性外，并能提高纸的强度。其种类较多，常见的有：



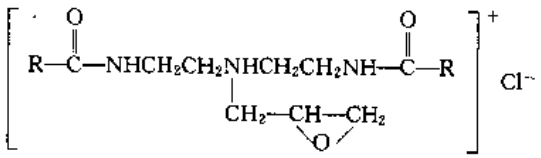






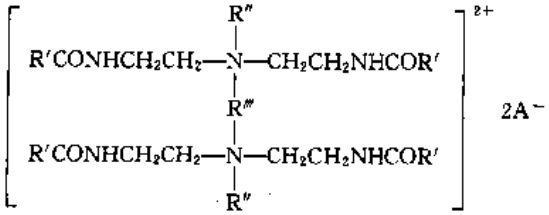
这种柔软剂常和 $RN[(CH_2CH_2O)_nCH_2CH_2COONa]_2$ 合用，其中 R＝月桂基(十二烷基)、辛基或十八烷基，n＝1或5。

(c) 脂肪酸 ($C_{12\sim22}$)、聚乙烯亚胺 (PEI) 和环氧氯丙烷的加成物　其结构式为：



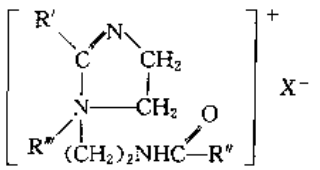
可调整 PEI 的聚合度以制得各种性质的柔软剂。它们是疏水的，可以同时起到施胶和提高湿强度的作用。

(d) 亚乙基脲的衍生物　最有代表性的是阿克贝尔 (Akbell) A 型柔软剂。其结构式为：



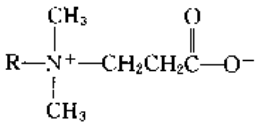
式中 R′为 $C_{9\sim21}$脂肪族烷基，可相同，也可不同；R″是 $C_{1\sim3}$烷基或羟基、氨基、氰基、羧基或其碱金属或碱土金属的盐；R‴是 $C_{2\sim10}$的亚烷基，中间可以断开，由氧原子连接，或苯环连接；A^-＝Cl^-或 Br^-。该种柔软剂使用性能极好，可专门用于餐巾纸、卫生纸和擦面纸。

c. 烷基脂肪酰胺咪唑啉类　该种柔软剂结构式为：



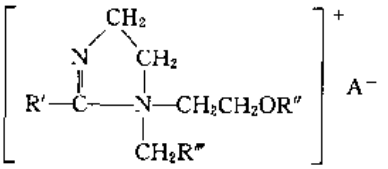
式中 R′、R″为 $C_{14\sim20}$烷基或亚烷基，可以相同，也可不同；R‴为甲基或乙基；X 为卤素、乙基或甲基硫酸根。它具有优良的润湿性，但效果不如烷基季铵盐，常和 $RN[(CH_2CH_2O)_nCH_2COONa]_2$ 混用 (R 和 n 与前述者同)。

(4) 两性型[217]　两性型是由阴、阳离子活性基两部分组成，该种柔软剂性质受介质 pH 值的影响，在酸性条件下起阳离子型柔软剂的作用，在碱性条件下则起阴离子型柔软剂的作用；具有光滑性和柔软性，刺激性小，毒性低，无三废，吸水性好，并能降低纤维的摩擦系数，柔软性优于阳离子咪唑型。它可与阳离子、阴离子、非离子型柔软剂很好地混合使用，并有良好的协同效果，但价格贵；可用于高质量特殊风格的整饰。常用的有甜菜碱型和咪唑啉型化合物，其结构式如下：



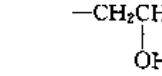
R＝月桂基、十八烷基、辛基

甜菜碱型

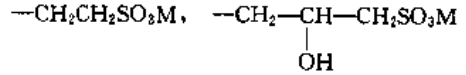


R′＝$C_{7\sim17}$的烷基

R″＝—H，$—CH_2COOM$，$—CH_2CH_2SO_3M$，



R‴＝—COOM，$—CH_2COOM$，

$—CH_2CH_2SO_3M$， 

A＝OH、Cl、I、烷基磺酸基、烷基硫酸基等

M＝Na^+、H^+等

咪唑啉型

除上述表面活性剂可用作柔软剂外，蜡乳液、金属络合物及聚硅氧烷等也可作为柔软剂使用。

蜡乳液[216]是由石蜡、动植物油脂经各种表面活性剂乳化、分散制成；有阳、阴、非和两性4种离子型，根据配制情况可制得不同性能（以平滑性为主，以光泽性为主，以柔软性为主，或具有防水、憎水性等）的柔软剂。锆、铝、铬等金属络合物对纤维素有较强的结合力，可使脂肪烃化合物规则地排列在纤维的周围，形成配位化合物型络合物，以充分发挥柔软剂的性能；广泛用于防水纸[216]。二甲基聚硅氧烷、硅树脂的衍生物，如阳离子变性硅树脂胶乳，都能赋予纸张很好的柔软性和弹性。环氧变性的硅树脂可使加工品具有厚实感、弹性及光滑性[216]。

2.12.5. 耐热剂[226]

绝缘纸板的寿命在一定程度上取决于其耐热性，而要提高耐热性，就需在浆中添加耐热剂或将纤维素改性。耐热剂有吗啉类、PAM以及尿素、硫脲、六亚甲基四胺、三聚氰胺、双氰胺等。吗啉类与阳离子淀粉共用效果更好。尿素等虽能增加耐热性，但同时也使油浸纸的介电损耗角正切值变坏。如用有两个以上伯氨基直接与苯核或萘核结合的芳香族多胺类就可制得两者皆优的绝缘纸。用丙烯腈将纤维素改性（氰乙基化），或将纤维素乙酰化，都可提高其耐热性。

3. 表面处理剂

表面处理剂包括表面施胶剂、涂料和隔离剂。

3.1. 表面施胶剂

将施胶剂以连续薄膜的形态涂覆在纸的表面，可改进纸张表面强度、平滑度、耐磨性、印刷适应性、挺度及耐久性，还可克服纸张掉粉、掉毛的弊病。经过表面施胶的纸无正反面差，胶料留着率达100%。

3.1.1. 天然胶料及其衍生物

所用天然胶料及其衍生物有动物胶（包括骨胶、皮胶等）、淀粉及改性淀粉（包括氧化淀粉、双醛淀粉、阳离子淀粉、羟烷基淀粉、酶转化淀粉、热化学转化淀粉、阴离子双变性淀粉、多元变性淀粉、酸改性淀粉、接枝共聚淀粉、辛烯基丁二酸酯淀粉、乙酰化淀粉等）、纤维素衍生物［包括羧甲基纤维素（CMC）、甲基纤维素（MC）］、蜡乳液、壳聚糖和干酪素等。未改性的淀粉其溶液的粘度大，很难形成连续的膜，可与PVA混合使用以改进之[227]。使用最多的是阳离子淀粉和CMCNa，其次是羟烷基（羟乙基、羟丙基）淀粉，这些胶料不同于氧化淀粉，当用之施胶的废纸回用时，不会增加白水浓度和废水中的BOD负荷，如果和脲醛树脂共用，能赋予纸张抗水性[154,228]。辛烯基丁二酸酯淀粉和双醛淀粉本身就能分别赋予纸张抗水性[229]和湿强度[230]。

3.1.2. 合成胶

合成胶有聚乙烯醇（PVA）、烷基乙烯酮二聚体（AKD）、含氟树脂［如含全氟烷基（FC）的共聚物］、硅树脂、脲醛树脂、聚氨基甲酸酯、PAM及其衍生物（如丙烯酰胺-羟甲基丙烯酰胺共聚物、丙烯酰胺-醋酸乙烯共聚物）、苯乙烯-马来酸酐共聚物、苯乙烯-丙烯共聚物、硬脂酸氯化铬络盐等。最常用的是PVA。它具有优良的成膜性，而且膜的强度高，和其他胶料的可混性好。将其与氧化淀粉配用，可以改进成膜性，并降低成本。与脲醛树脂或碳酸铵配用，可以提高纸张抗水性；与石蜡和树脂酸配用，可以改变胶料的流动性和粘接性；与藻朊酸钠并用，可以提高保水性。PVA的耐油性、施胶效果、结合强度及印刷适应性方面均优于CMCNa、藻朊酸钠和酸水解淀粉[102,227,228]。AKD可以单独使用，也可和PVA、CMCNa、淀粉等混合使用。用AKD表面施胶时，原纸勿施胶，且勿含明矾[227]。含全氟烷基的树脂价格昂贵，一般与淀粉或PVA混用，有良好的抗油性；CMCNa和湿强树脂对其有增效作用。其磷酸酯会随着CMCNa或淀粉迁移，渗到纸页内，所得纸仅抗油不抗水，如与苯乙烯-马来酸酐树脂或聚氨酯表面施胶剂共用，就可使纸页获得抗油、抗水性能。如遇水质太硬，应先在浆内加适量的螯合剂以保证胶液的稳定性[120]。其他合成胶的使用效果见参考文献［124］，［227］，［228］。

3.2. 涂 料

为了进一步改善纸页的表面性能，提高其适印性和强度，改进其外观，赋予其防水、防油、防锈性能，或照相显影、记录模写等功能，就需对之进行涂布加工。不同涂料用于不同目的的涂布。

3.2.1. 颜料涂布用涂料

颜料涂布用涂料由颜料、胶粘剂及其他组分组成，其优劣主要取决于颜料和胶粘剂。

（1）颜料 一种好的颜料应有好的油墨吸收性、不透明性、和胶粘剂的亲和性及化学稳定性，经压光机处理，能形成光滑的表面。这些性能与颜料粒子的大小、形状、粒度分布、折射率等有关，一般，颜料越细，涂布性能越好。常用者有白色、有色和珠光颜料。

a. 白色颜料 常用的有高岭土（瓷土）、碳酸钙、缎白、钛白（二氧化钛）和超细滑石粉等，其性质见表3。

b. 有色颜料 见2.4.。

c. 珠光颜料[134] 珠光颜料有天然珠光粉（鱼鳞箔）、碱式碳酸铅、氯氧化铋和云母钛4种，其主要性质见表6。它们都能赋予纸和纸板以柔美而似丝绸和珍珠般的光泽。在此4种珠光颜料中，以云母钛最有前途。它是以云母为基质，再将粒度为0.04～0.07μm的二氧化

钛以小岛状附在其表面。光通过这层膜，产生互相干扰的多层反射光，而呈现彩虹色。表 7 是二氧化钛薄膜厚度与色相的关系。表 8 是云母粒径与二氧化钛附着率的关系。

对于相同的色调，云母粒径越大，二氧化钛附着率相应降低。而对于同一粒径的云母，二氧化钛附着率增加，色调也随之变化。云母钛的理化性能稳定，能耐高温，但不能研磨，以避免二氧化钛的晶格破损；此外，它对剪切作用敏感，也不能与覆盖能力强的填料、颜料混用。珠光颜料适用于彩色印刷，可用于高级食品和日用化学品的包装纸、装饰纸和名片卡纸等[231]。

表 6　4 种珠光颜料的主要性质[134]

性　质	天然珠光粉		碱式碳酸铅	氯氧化铋	云母钛(片状)	
	板状	针状	六角板状	不规则型	二氧化钛	云母
折射率	1.85	1.85	2.09	2.15	2.30	1.50
密度，g/cm³	1.6	1.6	6.8	7.7	3.5	2.8
粒径，μm	30×6	15×2	8～20	20	0.043～0.07	5～140
粒子厚度，μm	0.07	0.07	0.05～0.34	0.2	0.06～0.17	0.1～1.0
耐热性	+	+	+	+	++	++
耐光性	++	++	++	变色	++	++
耐硫化性	++	++	变色	变色	++	++
耐化学品性	溶于 NaOH、HCl	溶于 NaOH、HCl	溶于酸	溶于弱酸	溶于热硫酸	溶于氢氟酸
耐溶剂性	++	++	++	++	++	++

注：+为良；++为优。

表 7　二氧化钛厚度与色相的关系

色　相		光学厚度	几何学厚度
反射色	透过色	μm	μm
银		约 140	约 60
金	紫	约 210	约 90
赤	绿	约 265	约 115
紫	黄	约 295	约 128
青	橙	约 330	约 143
绿	赤	约 395	约 170

注：几何学厚度＝光学厚度/折射率(n)($n_{TiO_2}=2.3$)。

表 8　云母粒径与二氧化钛附着率的关系

云母粒径 μm	反射色	二氧化钛附着率，%	云母厚度 μm
10～130	银	约 20	约 0.6
10～60	银	约 28	约 0.4
5～30	银	约 34	约 0.3
5～15	银	约 40	约 0.25
10～60	金	约 39	约 0.35
10～60	赤	约 45	约 0.35
10～60	紫	约 48	约 0.35
10～60	青	约 51	约 0.35
10～60	绿	约 55	约 0.35

(2) 微胶囊[232,233]　微胶囊是一种囊壳中包有气体、液体或固体的微粒，多呈球状，也有呈米粒状、糖果状、葡萄粒状以及其他形状的，粒径随产品要求而异，一般在 1～300μm，也有小于 1μm 的空心球，或 1～2mm 的含油胶囊。壳壁为半透膜，其材质一般是蛋白质、植物胶、纤维素衍生物、合成树脂、玻璃等，并有一、二、三层的结构。当微胶囊受到压力、温度或化学的作用而使外壳破裂或溶解时，内容物逸出。几种微胶囊的结构和用途列于表 9。

在微胶囊内包物中也包括隐型染料。好的隐型染料应是无色或接近白色，成本低、稳定性好、耐光、不易被空气氧化、无升华性、可溶于特定的溶剂、不吸湿，与显色剂接触能瞬间产生发色反应，显出的颜色浓，且耐光性好，久不退色。隐型染料尚可用于无碳复写纸、热敏记录纸、光敏记录纸，几种有代表性的隐型染料如表 10 所示。

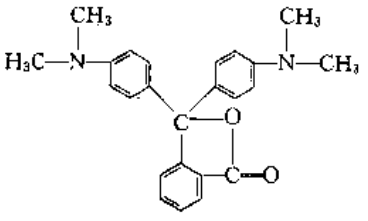
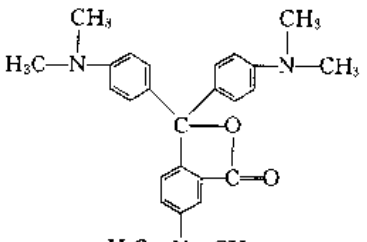
(3) 胶粘剂　在颜料涂布中，胶粘剂的作用是使涂料中的颜料相互结合并粘在原纸的表面，以控制涂料对温度、时间和剪切力的稳定性及流变性，调节油墨的吸收，从而取得油墨凝固和油墨光泽的平衡。良好的胶粘剂应与颜料有好的结合强度，使涂布纸在压光时不掉粉、掉毛。此外，还应有好的成膜性及膜的可塑性。其加入量应恰当，用量过多对涂布纸的光学和印刷性能不利。最常用的胶粘剂如下。

a. 变性淀粉　所用变性淀粉是固含量为 25%～35%的水溶液[237]，无味、流动性好、不易变质、无气泡、胶液透明、成膜性好、易制备、成本低、粘接强度一般。成品纸的耐水性及光泽度较差，可用多价金属盐溶液(如 10%焦锑酸钾溶液)、MF 树脂、UF 树脂处理以解决之[238,239]。在变性淀粉中，直接加入 0.5%(以颜料为基准)聚酰胺类阳离子表面活性剂，可降低涂料的固含量，增加涂料的流动性。在变性淀粉中，以氧化淀粉和阳离子淀粉(CS)用得较多。氧化淀粉的粘接强度大，退减速度低，形成的膜硬而坚韧[240]。CS 可增加涂料和原纸的结合强度。将 CS 与一般变性淀粉以 1∶5 的比例混合，可改进颜料的结合强度，适用于作低定量纸涂料的胶粘剂[241]。其他还有羧甲基淀粉、羟乙基淀粉、磷酸酯淀粉、酶转化淀粉、热化学变性淀粉、双醛淀粉和糊精等[242]。

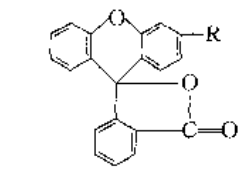
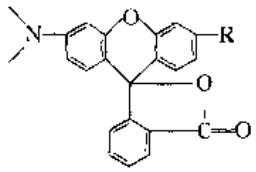
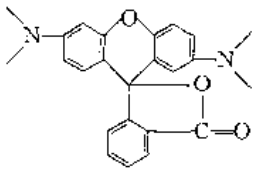
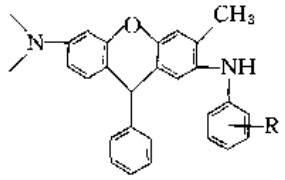
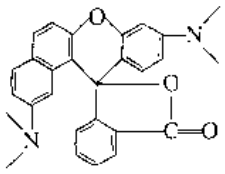
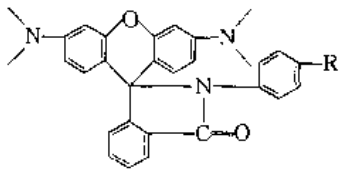
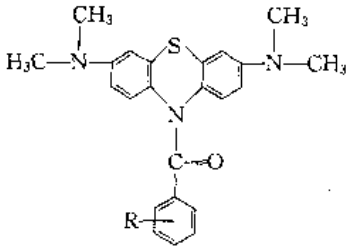
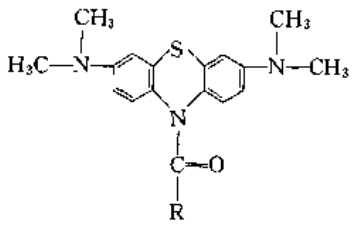
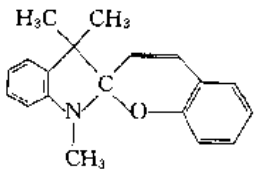
表9 几种代表性微胶囊的结构与用途[232~235]

内包物	壁材	显色剂	粒度 μm	用途
空气	玻璃、纤维素、酚醛树脂			填料等
成色剂(隐型染料)、溶剂	明胶/阿拉伯树胶、聚氨酯、三聚氰胺-甲醛预聚物、多异氰酸酯与多元醇的聚合物、丙烯腈聚合物	酸性白土、对苯基苯酚和甲醛的线形酚醛树脂、芳香族羧酸、二叔丁基水杨酸锌	4~10	压敏记录纸
成色剂:重氮鎓盐型的化合物、酞酮类热敏染料、荧烷类热敏染料 溶剂:邻苯二甲酸酯	多异氰酸酯与多胺的聚合物	双酚A、巯基苯酚、对羟基苯甲酸苄酯(在碱性介质中)	1	热敏记录纸,为要提高加热时的灵敏度,通常加入一些敏化剂,如硬脂酰胺、对苄基联苯、2-苄氧基萘、乙二醇甲苯基醚、间联三苯、二羟基苯酚萘甲酸;另加稳定剂:受阻酚、丙烯酸锌及环氧化合物等
成色剂:重氮鎓盐型的化合物、酞酮类热敏染料、荧烷类热敏染料 成色助剂:脂肪酸酰胺	石蜡	双酚A、巯基苯酚、对羟基苯甲酸苄酯(在碱性介质中)	1	热敏记录纸,可用以作示温标签
正丁烷气体	偏氯乙烯/丙烯腈的聚合物		20	用作热敏纸的隔热层,加热后,颗粒体积膨胀100倍,可用以作立体拷贝纸
成色剂(隐型染料)、光聚合引发剂	偏氯乙烯/丙烯腈的聚合物	酸性白土、对苯基苯酚和甲醛的线形酚醛树脂、芳香族羧酸、二叔丁基水杨酸锌		光敏记录纸,在曝光部分的微胶囊内由紫外线引发聚合而珠泡化,未曝光部分通过加压,破坏胶囊而成色

表10 隐型染料及其性质[236]

品名	结构式示例	性能
苯酞类	 孔雀绿内酯  结晶紫内酯	分子结构中含内酯环,与显色剂接触时,产生电子迁移,内酯环裂开,由无色转变为有色。以结晶紫最稳定,发色速度快,发色后呈蓝色,色调鲜艳而浓,无升华,价格便宜,但耐光性差

续表

品名	结构式示例	性能
荧烷类	 R—OCH_3,Cl F-1(黄)  R=H,Cl,烷基,苯基 F-2(红)  F-3(绿)  R=H,Cl,烷基 F-4(黑)  F-5(蓝)  R=H,Cl,NO_2 F-6(红)	带有呫吨结构的苯酞化合物，对光和空气的稳定性优于不带呫吨基团者，与显色剂接触时，能瞬间产生较浓的颜色，且不易退色。在分子结构中的不同位置引入不同的置换基团，能使发色基团的分支结构发生变化，而产生相应的色调(在整个可见光区域内发色)。若丹明内酰胺结构(F-6)的耐光性优于单是内酯结构者(F-2)
夹硫氮杂蒽类	 R=H,OCH_3 PT-1  R=烷基,OC_2H_5 PT-2	与显色剂接触显蓝色，耐光性好，发色速度慢，一般与苯酞化合物并用，以改善发色色相及保存性，不单独使用
螺环吡喃类	 SP-1 SP-1 的置换基和置换位置所产生的色调	本身可呈现出光、热的显色性，可用于可逆性和可反复消抹的记录纸。其紫外光显色的色相随引入的置换基及其位置而异。这类化合物通常混溶在树脂中，形成薄膜状使用。当与显色剂接触时，可呈现黄至红色，但发色浓度低，耐光性差，一般不这样使用

置换基和位置	6′-NO_2	6′-NO_2 8′-OCH_3	5′-Cl 5′-NO_2	6′-Br 8′-Br	6′-OCH_3 8′-NO_2	5′-NO_2 8′-OCH_3	8′-COOH
吸收最大波长①,nm	540	570	550	560	625	570	450
颜　色	紫	红紫	红	红紫	蓝	红紫	红

① 在乙醇溶液中，6℃下测定。

表 11 用于涂布、浸渍和表面施胶的

品 名	应用方式	耐化学品性	耐酸性	耐碱性	耐溶剂性	耐油脂性	耐 水 性	耐候性	耐热性	气体屏蔽性	抗相互粘合性
聚醋酸乙烯(PVAc)	乳液、溶液、热熔		耐弱酸，遇强酸水解	耐弱碱，遇强碱水解	较差，在一般溶剂中易膨胀和软化	优良	加蜡后，可改进	良好	良好		加蜡后，可改进
聚乙烯醇(PVA)	水溶液				良好	优良	差，与脲醛树脂或二甲脲混用，可以高度防水				
聚乙烯(PE)[254,255]	挤压、热熔	优良			良好	优良	优良			对大多数气体(如 CO_2、O_2 等)较差	良好
乙烯-醋酸乙烯共聚物(EVA)[256]	热熔、挤压、浸渍				优良			良好	良好	良好	
乙烯-丙烯酸乙酯共聚物(EEA)[256]	热熔、挤压				良好	优于高密度PE				良好	
聚氯乙烯(PVC)	乳液浸渍	优良			优良	优良	良好			良好	良好
聚偏氯乙烯(PVDC)	乳液浸渍	有选择性地稳定	不耐醋酸及浓硫酸	较差	有选择性地稳定	优良	优良			良好	差
聚苯乙烯及苯乙烯共聚物	溶液、乳液		良好	随共聚物不同而异	随共聚物不同而异	良好	良好			良好	
氯乙烯-醋酸乙烯共聚物	乳液					优良	良好			良好	
聚乙烯醇缩丁醛	乳液、热熔、溶液		较差	较差	较差	优良	与干性油混用，可防水				
丙烯酸酯树脂(ACL)	乳液、溶液					良好	较差，经MF或UF改性后，可改进	优良	优良		加蜡后，可以改进
甲基丙烯酸酯-丁二烯胶乳	胶乳				优良	良好		优良	优良		
聚丙烯(PP)	热熔、挤压					优良	优良	良好	良好	优良	
天然橡胶衍生物	溶液	良好/优良	良好	良好						良好	

几种化学品及其对纸(板)质量的影响[254]

蒸汽屏蔽性	热封性	耐磨性	可揉性	备　　注
加蜡后，可改进	良好		良好	加在浆内或用以浸渍，可以提高纸的干强度和湿强度[178]。浸渍时，与酚醛树脂混用，可使湿强度进一步提高[257]。水溶液粘度低，作为涂布胶粘剂，可制得高固含量、低粘度的涂料，与颜料的结合强度不如其他合成胶乳[241]，不能与酪素混用[232]，覆膜有优异的油墨接收性。油墨转移速度为丁苯胶乳的 2～3 倍
			良好	可用作表面施胶剂、涂布胶粘剂以及聚醋酸乙烯、聚偏氯乙烯及各种合成胶乳的增粘剂[257]，混用性好，对油墨、清漆吸收性差
优良，加蜡后，更提高	良好	良好	良好	低密度聚乙烯(分子量 1000～4000)可用作热熔涂布剂和柔软剂，熔点接近石蜡，作热熔涂布用的 PE 需与石蜡或微晶蜡共用，以降低粘度。高密度 PE 有极好的剥离性，不粘连性、耐老化性和高光泽性。两种 PE 都有很好的绝缘性。低密度 PE 比高密度 PE 有更好的热封性和韧性，但对气体和蒸汽的屏蔽性、耐油脂性、耐磨性、耐温性、耐氧化性、挺度和拉伸强度则稍差。用作挤压涂布的是分子量 12000～19000 的高密度 PE
优良			优良	与树脂相容性好，有优良的胶粘性，对尼龙、PVA、木材、玻璃以及铜、钢、铝等金属面都有好的粘接性。熔点低于 PE，比低密度 PE 有更好的低温热封性、耐应力及耐冲击性、耐潮性好，弹性优于 PVAc 及低密度 PE
差	优良			性能优于 EVA，韧性优于 PE，热粘合强度优于低密度 PE，可将金属箔粘到纸和塑料薄膜上，比 EAA 有更好的耐潮性，但有腐蚀性
	良好	良好		在常温下不能形成薄膜，需用适当聚合物进行外部塑化，它具有好的难燃性，可作陶瓷、纤维的胶粘剂[230]及静电涂布剂[233]，并可改进浸渍纸的拉伸、撕裂强度和耐水、耐油性等
优良	优良		良好	对某些化学品稳定，如：汽油、原油、石油产品、过氧化氢、漂白液、过氯酸、50%硫酸、10%磷酸、盐酸、石灰乳等。乳液粘度低，涂布时需用增粘剂，可加入蜡乳液、石蜡、硅粉或滑石粉以解决相互粘连的问题。浸渍纸有好的难燃性、保香性和防潮性
优良			较差	绝缘性好
优良	优良		稍差，加入适当增塑剂可改进	性质介于 PVC 与 PVAc 之间，由两种单体比例决定
	优良			成膜性和耐久性好
加蜡后，可以改进	良好		优良	用作涂布胶粘剂，乳液粘度低，可制得高固含量的涂料(60%～65%)，涂层柔韧耐折，可用高粘度油墨印刷[249]，油墨吸收性及印刷油墨光泽度好。胶粘剂固含量一般为 40%～50%[243]，胶粘性取决于丙烯酸树脂的含量及类型。剪切稳定性好，有自交联性能，可用以作壁纸涂料和耐热垫圈纸板涂料的胶粘剂
		优良	中等	有均聚物和共聚物两种。共聚物是由丙烯和乙烯共聚而得，热封温度低，常用在软包装纸板上。均聚物的剥离性、挺度、硬度较好，一般用在防粘纸、工业用纸或纸袋上。PP 在高温下的熔融张力小于 PE，膜的稳定性差，挤压温度为 260～300℃，温度过高会影响热封性、滑腻性和剥离性。性质取决于分子量分布
加蜡后，可改进				氯化橡胶是难燃型，以之浸渍纸后，可改进撕裂度，但不如合成胶乳

品 名	应用方式	耐化学品性	耐酸性	耐碱性	耐溶剂性	耐油脂性	耐水性	耐候性	耐热性	气体屏蔽性	抗粘互粘合性
丁苯胶乳[240]	乳液	改性后，化学稳定性好			较差	较差	优良				
丁腈胶乳	乳液	改性后，化学稳定性好			改性后，极好	改性后，极好	良好	优良	良好	良好	
氯丁胶乳	乳液	良好	良好	良好	良好	良好	优良	良好			
石蜡	热熔	良好				低温时良好，高温时差	良好			良好	根据使用形式而定，一般较良好
微晶蜡	热熔	良好					良好	良好	稍差	良好	稍差

b. 蛋白质类 所用蛋白质类包括干酪素和豆酪素，它们与颜料都有良好的结合强度，所涂纸的刚性优于用胶乳者。使用干酪素者还有好的抗水性、光泽性和保水性。干酪素又是颜料的分散剂和涂料的稳定剂。当与胶乳混用时，起增稠和缓冲作用。作为保护胶体，可使胶乳保持成膜状。常用在高速刮刀涂布机上，制造涂布纸板或铸图纸。但由于其价格高，已逐步为淀粉或胶乳所取代[237,238,240]。使用豆酪素的纸抗水性和光泽性较差。在相同的固含量时，其流动性远优于干酪素。适用于机内涂布和气刀涂布，易在烘缸上剥离，并可减轻条痕，涂层性质与干酪素相似，可用作干酪素的代用品，用于铸图纸[240,242]。

c. 纤维素衍生物 纤维素衍生物有CMCNa、甲基纤维素（MC）和羟乙基纤维素（HEC）等。结合强度优于淀粉，生成的涂层柔韧，其水溶液的粘度高、流动性差。纤维素衍生物的抗水性不良，可与脲醛树脂共用，并用HCl或NH_4Cl作催化剂以解决之。CMCNa有很好的保水性，可作高固含量胶乳胶粘剂的保水剂[238]。它既可单独使用，也可和明胶、淀粉、干酪素、硅酸盐等混用。与硅酸钠按不同比例混用，可得到不同程度的耐脂性涂布纸。MC有高度抗油性，由于其水溶液粘度高，不适于在高固含量的涂料中使用。HEC在纸面上生成的膜柔韧，无需压光[238]。

d. 聚乙烯醇 聚乙烯醇是粘接强度最好的涂布胶粘剂，水解度以98%为宜[227]，用量较其他胶粘剂少，仅为颜料的3%～8%。使用PVA为胶粘剂时，颜料粒子间的空隙大，使涂布纸有好的亮度和不透明度。PVA成膜性好，并有优良的防油、脂和有机溶剂的性能；但对油墨、清漆的吸收性和耐水性差（可用脲醛树脂来解决耐水性问题[227]）。其水溶液流动性差，不宜在高速涂布机中使用[238]。聚乙烯醇常与淀粉混合使用。

e. 合成胶乳 所用合成胶乳由热塑性树脂而得，无色、无臭、稳定性好，干燥后形成的覆膜遇热、潮、紫外光均不变色和发黄，粘度低，与颜料的结合强度高；适宜用作高固含量涂料的胶粘剂[240]。经超级压光，可赋予涂布纸良好的平滑度、紧度、亮度和印刷适应性，也可增进耐磨性和尺寸稳定性，减少卷曲现象，此外，还能适当降低涂布纸的挺度，有利于进一步加工[243]。合成胶乳的价格昂贵，一般与普通胶粘剂混用，取代量约为25%～50%[244]，并起增塑剂的作用，还可改善膜的柔韧性、抗水性和压光性[245]。用得最普遍的合成胶乳是丁苯（苯乙烯-丁二烯共聚物）胶乳（常用的是含苯乙烯50%～

续表

蒸汽屏蔽性	热封性	耐磨性	可揉性	备　　注
		良好	优良	作涂料的胶粘剂和浸渍用，性质随苯乙烯、丁二烯的比例而异。常用者含苯乙烯 50%～60%，具有橡胶的弹性，随苯乙烯比例的增大，聚合物变硬，强度下降，在常温下不能形成薄膜。经丙烯酸或甲基丙烯酸改性(使之含有羧基)后，可大大增进其化学和力学稳定性，提高与纤维的粘接性。涂布纸的光泽度、平滑度、柔韧度及印刷适应性好。用于纸的浸渍，可显著提高纸的伸长率、柔软性及内部结合力。可用作仿革纸、鞋衬纸板等
		良好	良好	作涂料胶粘剂和浸渍用，性质随丙烯腈和丁二烯的比例而异，常用者含丙烯腈 33%～40%，改性后耐燃，能与许多亲水性物质和极性树脂混溶，涂布时，不宜单独使用[244]。大多用作浸渍剂，并赋予浸渍纸良好的伸长率、柔软性、抗张力、耐磨性、耐热性、耐化学品性、耐油性，可用于垫圈纸、砂纸、仿革纸、封口胶带或压感纸的原纸
		良好	良好	聚合物有结晶趋势，多用于浆内添加或浸渍，浸渍后的纸湿强度大，柔软性、伸长率稍差。浸渍时需加入氧化锌、防氧化剂，以抑制浸渍时的分解(产生 HCl)，也可用作颜料涂布的胶粘剂，常与 PVA、淀粉、干酪素等混用
中等	一般	改性后，良好	改性后，良好	分子量 300～700，所形成的覆膜性脆、韧性差、经不起折叠，用聚乙烯改性后，各种性能均有好转
中等	好		好	含较细的结晶状物质，含油量 5%～13%，分子量 550～700，胶粘性优于石蜡，透明性差，质软，常与石蜡共用，以增进覆膜的韧性。所涂得纸经多次使用仍可保持其水蒸气的屏蔽性，并能进一步改善热封性和耐油性，熔点越高，耐油性越好。经 PE 改性后，可减少覆膜的粘着性和进一步提高低温时的韧性[252]

60%，固含量约 45%的乳液)，具有阴电荷，pH 值为 9.0～10.5。其稳定性受气候影响，用烯酸(如丙烯酸、甲基丙烯酸、丁烯酸、2,4-乙二烯酸、α-亚甲基丁二酸、富马酸等)将苯乙烯-丁二烯共聚物改性，可大大改进其稳定性，并改变涂料及最终涂层的胶化性质。该种胶乳可混性好，可与多种白色颜料（如高岭土、碳酸钙、硫酸钡、缎白等)、胶粘剂及其他涂布用添加剂如增白剂、光泽剂、消泡剂等相容。它常与干酪素、聚乙烯醇、淀粉并用。贮存温度为 10～26℃，容器应用不锈钢材或内壁涂有酚醛树脂的铁桶。其他的胶乳有丁腈（丁二烯-丙烯腈共聚物）胶乳、聚醋酸乙烯（PVAc）胶乳、聚丙烯酸酯胶乳、聚偏氯乙烯胶乳等（见表 11)。

其他如动物胶（骨胶、皮胶）用作扑克牌纸、壁纸、金属涂布纸和一些要求高光泽和耐水性涂布的涂料胶粘剂，其中，骨胶优于皮胶。胶的等级越高与颜料的结合强度越好，中级胶的结合强度相当于干酪素[240]。动物胶应含少量油脂以减少泡沫并避免纸在压光机处掉粉[243]。适用于纸张涂布的天然胶粘剂各有优缺点，取两种或两种以上混合使用，取长补短，就能发挥其最好的效果；如干酪素和淀粉、CMCNa 和淀粉、动物胶与干酪素混用，都可以发挥其各自的效果。

(4) 分散剂[245,246]　分散剂能使固体微粒在流体介质中呈悬浮状态，并能预防和阻止其聚集或沉淀，在较长时间内保持分散体粘度基本不变。分散剂的种类及使用效果见表 12。

(5) 防泡剂及消泡剂　涂料中的胶粘剂是泡沫的主要来源。化学消泡剂的作用是降低界面张力，使细小气泡产生附聚作用，变成大泡沫而破裂。防泡剂是降低粘度，以防止形成稳定的气泡。在制备涂料初期，加入的防泡剂有：聚乙二醇脂肪酸混合剂、磷酸酯类、硅化合物、金属皂类、非离子脂肪酸混合剂和聚乙二醇酯类。消泡剂有酯类、聚乙二醇脂肪酸混合剂、醇类、植物油类、脂肪酸酯、聚乙二醇酯、乳化松木油和燃料油等[240]。

(6) 润滑剂　润滑剂用以润滑湿颜料涂层并赋予其塑性，防止粘压光辊[240]。此外，还可改善涂料的流变性，使涂层光滑、平整、具有光泽，防止涂料干燥时产生龟裂，改善涂布纸的外观和印刷性能[249]。常用的润滑剂有硬脂酸盐，包括钙、铝、钠、铵盐，其中以钙盐用得最多，用量约在 0.5%～1.0%[238]，固含量 (45±1)%[250]。石蜡乳液作为润滑剂，用于高光泽纸或蜡纸的涂布，用量占胶料总固含量的 2%～10%。涂层塑性好，经燧石磨光后，光泽度可与铸图纸相当；应在色料制备后期加入。采用的

表 12 涂料用分散剂的种类及使用效果[246]

分散剂	用量（以颜料为基准）%	分散效果					备注
		高岭土	碳酸钙	滑石粉	二氧化钛	锻白	
复式磷酸盐	0.4	++++	+++	+++	++		与其他分散剂结合，可有效地分散锻白
干酪素、豆酪素		+++	+++			−++	Ca^{2+}、Zn^{2+}、Al^{3+}等离子介入，会破坏悬浮液的稳定
硅酸钠		+	++		++		对Ca^{2+}、Zn^{2+}等离子敏感
羟基酸钠盐		+					与其他分散剂配合，能有效地分散锻白
羟甲基淀粉（钠盐）			+			++	
羟乙基淀粉			+			++	
木素磺酸钠		+	++				强制着色，效果略低于CMCNa
CMCNa			++				水溶液较复式磷酸盐及干酪素、豆酪素粘度高
阿拉伯胶						++	
聚丙烯酸钠[247,248]	0.2～0.4	+++	++++	+++	+++	+++	无毒、高效、泡沫少、无腐蚀，不宜在浓碱介质中使用，以免凝结成块
丙烯酸钠和丙烯酰胺共聚物	0.1～1.6	+++	++++	+++	−++	+++	固含量(40±2)%，在pH较低的介质中，其分散效果优于聚丙烯酸钠
丙烯酸和丙烯酸甲酯聚合物		+++	+++	+++	+++	+++	稳定性好

注：−+++为最好；+++为很好；++为有效；+为效果有限。

中性石蜡有巴西棕榈蜡、蜂蜡、虫胶蜡、亚麻蜡及牙买加胡椒蜡等[144,240]。其他还有磺化油类、酯类和胺衍生物等。

（7）粘度调节剂 粘度调节剂用以控制和稳定胶粘剂的粘度，从而控制和稳定色料的流动特性。对于淀粉、干酪素、豆酪素等胶粘剂，多用尿素、双氰胺以及与之混合的胶乳来降低并稳定它们的初始粘度，提高其流动性。对于胶乳，可用天然或合成水溶性非离子或阴离子高分子化合物，如CMCNa、羧甲基淀粉、羟乙基淀粉、藻朊酸盐、刺梧桐树胶、干酪素、豆酪素、明胶、聚丙烯酸钠（铵）等来提高其粘度[141,240]。

（8）不溶剂 许多涂布纸（板）需有一定的抗水性，以达到耐湿磨、耐湿处理或耐室外暴露的要求。为此，可加入不溶剂使胶粘剂抗水。用于淀粉胶的不溶剂有石蜡乳液和/或不溶性脂肪酸、皂类、树脂酸铵、金属离子络合物，醛类和UF、MF树脂类。作为蛋白质的不溶剂，除上述诸化学品（除皂类）外，还有碱（Na_2CO_3、NH_4OH）和硼砂。而重金属盐则对CMCNa或丙烯酸树脂特别有效。合成胶乳本身有一定的抗水性，用其取代部分淀粉或酪素胶粘剂，可获得抗水性涂料。如在胶乳中加入甲醛、二羟甲基脲、UF树脂、MF树脂、硫酸铝、硝酸锌、二元有机酸（草酸、马来酐）、乳酸钛，还能进一步提高其抗水性。

（9）防腐剂 在涂料中，一些可分解的有机物受细菌和霉菌的侵袭会腐败，而造成涂料粘度下降、pH值改变、变色、有异味。这些都会给涂布操作带来困难，并使涂布纸质量下降。为此需加防腐剂以延长涂料寿命。防腐剂种类见2.11.。

其他如藻朊胶、天然树胶、可溶性纤维素衍生物可用以克服由于合成胶粘剂失水而在刮刀式涂布机上引起的刮痕。

3.2.2. 重氮感光涂料[236]

重氮盐和显色剂反应能生成偶氮发色基团，遇光会分解，用于重氮感光涂料[236]。以之涂布的纸用于复印时，未曝光部分的重氮盐与显色剂反应，形成偶氮发色基团，产生色调；曝光部分，重氮盐分解，不能与显色剂反应，故不显色。其反应如下：

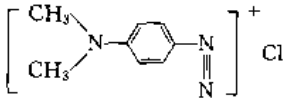
分解反应：$R-N_2-Cl \xrightarrow[H_2O]{h\nu} ROH+HCl+N_2\uparrow$

$$R-N_2-Cl \xrightarrow{h\nu} RCl+N_2\uparrow$$

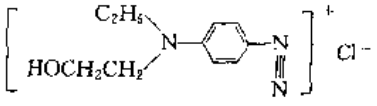
显色反应：$R-N_2-Cl+\underset{\text{显色剂}}{ArOH} \xrightarrow{\text{碱}} \underset{\text{偶氮发色基}}{R-N=N-ArOH}$

用于感光纸的重氮盐和显色剂都各有30～40种，显像方法有湿、干、半干3种。常用的重氮盐和显色剂有：

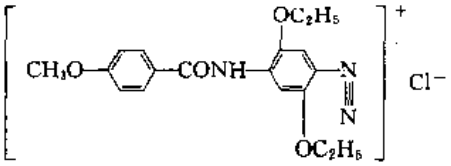
重氮盐



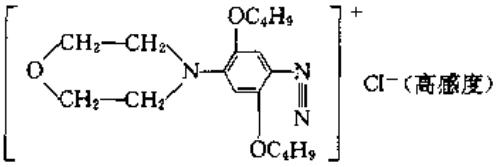
(2)



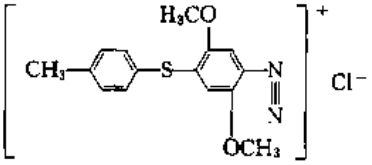
(3)



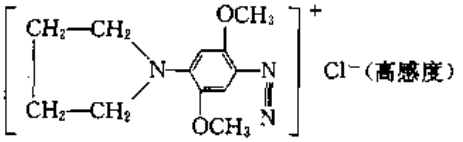
(4)



(5)

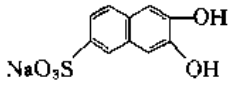


(6)

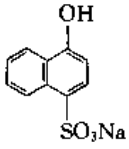


(7)

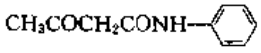
显色剂



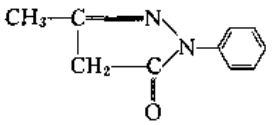
(8)



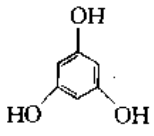
(9)



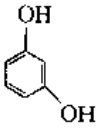
(10)



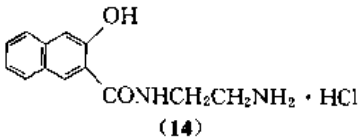
(11)



(12)



(13)



(14)

两者代表性的组合实例及所显颜色见表 13。

表 13　重氮盐与显色剂的组合和显色情况示例

组　　合	显像方法	所显颜色
(2)+(8)	干法	蓝色
(3)+(8)	干法	蓝色
(4)+(9)	湿法	紫色
(5)+(14)	半干法、湿法	蓝色
(5)+(11)	干法	红色
(6)+(12)	湿法	黑色
(7)+(13)	干法	褐色
(2)+(8),(10),(13)	干法	黑色

此外，在以重氮盐及显色剂所配制的重氮感光涂料中还使用一些辅助性助剂。如有机酸用以调节感光溶液的 pH 值在 1～2 左右，以防止重氮盐分解，或过于提前显色。一般用柠檬酸或酒石酸。金属盐可使色调明快、鲜艳，保持重氮盐的稳定性，防止提前显色。常用的是氯化锌，它能和偶氮发色基团形成螯合物，使色度提高，在显像中有促进显色的作用。其他还有 $Al_2(SO_4)_3$、$MgCl_2$ 等。硫脲可进行有选择性的还原反应，阻止因酚类或显色剂氧化着色而引起未曝光处着色。显像促进剂如甘油、乙二醇等有保湿性，可维持纸内组分的溶解性，提高反应性，并促进干法中对氨的显像速度。

此外，尚有显白剂如亚甲基蓝等有机染料、溶解助剂萘三磺酸以及表面活性剂、消泡剂等。

3.2.3.　热熔涂料及挤压涂料

热熔涂布是把无溶剂的熔融物（如蜡、树脂或这些成分的混合物）保持在具有适宜粘度的温度下，将其涂布在纸的表面上，冷却涂层，以获得平滑的表面。所用涂料由蜡、树脂及少量的增粘剂和抗氧化剂组成。它应具备下列性质：

（1）所用树脂不再发生聚合反应；

（2）在加工温度下，粘度低于 30000mPa·s (cP) 且不挥发、无刺激味；

（3）有好的化学稳定性及热、颜色的稳定性；

（4）温度增高时不炭化；

（5）能紧密地与基底材料结合，并有适宜的硬度，以防止纸张卷曲；

（6）符合包装适性[251]。

蜡类采用石蜡和微晶蜡，树脂则有聚乙烯 (PE)、乙烯-醋酸乙烯共聚物 (EVA)、乙烯-丙烯酸乙酯共聚物 (EEA)（性质见表 11），以及聚酯、聚酰胺、聚异丁烯等。聚酯在高温下不稳定，在应用上受到一定限制。聚异丁烯还可作石蜡添加剂以改善涂层的蒸汽屏蔽性。

挤压涂布与热熔涂布类似，但其方法是将热塑性树脂熔融后，挤成薄片，与表面粗糙的纸张共挤压在一起，依靠机械作用使其粘合。所用涂料主要有聚乙烯、聚丙

烯、EEA、EVA（性质见表11）、离子键聚合物、尼龙等，以PE用得最普遍。低粘度高熔体指数的PE比高粘度低熔体指数者有更好的润湿作用并适用于不规则的表面。密度0.915～0.923g/cm³的PE，其适宜的挤压温度为315℃；对于高压光纸表面，则应为320～325℃；对憎水性的纸和纸箔为330℃。PE适用于液体食品包装纸板、纸袋衬层、商标防粘纸、冷藏用纸、肉类包装纸、螺旋缠绕纸板盒衬层的涂布[252]。聚丙烯（见表11）较PE有诸多优点。EEA的涂布温度必须低于315℃，否则会使设备腐蚀。而EVA则为205～232℃，最高不得超过260℃。常用的离子键聚合物是由乙烯和甲基丙烯酸共聚，并和钠或锌离子交联，性质随分子量、甲基丙烯酸、钠或锌的含量而异，挤出温度应低于280℃，以防止分解。挤出的膜有好的韧性、透明度和耐油性；其熔体指数低，热粘性好，热封温度低（100℃），适用于涂布高速食品包装用纸（板）、肉类包装纸（板）、硬件的表皮包装纸（板）。尼龙-66是一种聚酰胺，力学强度、化学稳定性和气体屏蔽性好，易吸潮。尼龙-6熔融温度较PE高，熔体粘度低、结晶少、易吸潮。挤压温度为260～288℃，涂布量均为12～16g/m²[253]。

此外，在挤压涂布前，有时可施涂促粘剂（底涂剂）[253]，常用者有聚乙烯亚胺和乙烯-丙烯酸共聚物的水分散体。施涂量极少，为0.0058～0.029g/m²。

3.2.4. 压敏胶粘剂涂料

压敏胶粘剂涂料由树脂、增塑剂、增粘剂、填充剂和稳定剂组成。常用的树脂是不同醋酸乙烯含量（28%～70%）的EVA、线形苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯（SIS）嵌段共聚物、苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物（SBS）等。以SIS最有效，它比SBS有更好的快粘力和树脂的相容性。增塑剂有邻苯二甲酸酯、磷酸酯和液体树脂衍生物，用以降低粘度和增加快粘力。增粘剂有松香、松香衍生物（如松脂的甲酯、氢化松香醇）、低分子量聚苯乙烯、酚醛树脂、C_5烃树脂和萜烯树脂等，以降低软化温度，增加结合强度。填充剂有ZnO、$CaCO_3$、TiO_2等。稳定剂有苯酚型或亚磷型抗氧剂和紫外光稳定剂，用以防止加工过程中的降解。

3.2.5. 磁性涂料[258,259]

磁性涂料由磁性材料、水溶性胶粘剂、分散剂、塑化剂、润滑剂、稳定剂和防静电剂制成。常用的磁性材料有γ Fe_2O_3、涂钴γ-Fe_2O_3和铁酸钡。其性能见表14。胶粘剂可用各种胶乳。溶剂有丁酮、甲基异丁基酮、甲苯、环己烷等。一般多采用两种以上的混合溶剂。

3.2.6. 导电（抗静电）涂料

静电复印纸和记录纸的涂料需有导电性能，因此，需在胶粘剂中加入导电剂。导电剂可分成两大类，即盐类（包括有机和无机盐）和高分子化合物[260]。也有个别用炭黑、镍或铜的金属粉[261]，但大多数是用碱金属或碱土金属的盐类或复盐。

（1）盐类[260] 无机盐有NaCl、LiCl、$NaAlO_2$（偏铝酸钠）、$Na_3PO_4 \cdot 12H_2O$、$CaCl_2 \cdot 6H_2O$、$MgCl_2 \cdot 6H_2O$等。有机盐有甲酸钾、草酸钠等。这些盐类具有下列缺点：

a. 当湿度低时，导电性差；

b. 当湿度高时，加工后的纸易粘辊（缸）；

c. 盐类本身易向原纸的附加层（如静电记录纸上的树脂层、静电复印纸上的氧化锌层）迁移；

d. 没有成膜性，致使胶粘剂很易透过导电剂渗入到原纸中去。

弥补以上缺点的办法是将风化性化合物和潮解性化合物混合使用，或在使用的风化性化合物中混入甘油或乙二醇等吸湿性物质。也可与高分子电解质并用，如将氯化钾与苯乙烯-马来酸共聚物混合使用，可以减缓由于湿度变化而引起的导电性变化。

（2）高分子化合物 所用高分子化合物多数是表面

表14 磁性材料的性质[258]

项 目	γ-Fe_2O_3	涂钴γ-Fe_2O_3	铁酸钡（$BaO \cdot 6Fe_2O_3$）
形状	针状（长短轴比5～10∶1）	针状（长短轴比5～10∶1）	无定形，结晶状态良好
晶体结构	反尖晶石	反尖晶石	六方晶
粒度，μm	0.1～0.5（长轴）	0.1～0.5（长轴）	0.5～0.8
比表面积，m^2/g	20～30	20～30	5～10
σ_s，emu①/g	70～80	70～80	50～60
顽磁力 H_c，Oe②	250～400	600～700	1600～1900，2500～3000
用途	磁性月票，磁性票证	现金及贷款信用卡的条状磁性材料。可改善磁粉的温度特性、经时变化、复制、再生减磁等性能	磁性月票、预付款卡类、高速公路通行证。可防止在使用环境下因磁场造成的磁性损失

① emu为高斯CGS单位。

② 1Oe＝79.5775A/m²。

活性剂，分子量1～10万。分子量过高，导电性能下降，过低，则成膜性差，屏蔽作用变坏。常用的主要有阳离子和阴离子型两大类。阳离子型有较好的水溶性、抗静电性，多数具有杀菌能力，但耐热性差[262]。常用的有季铵盐和甲基吡啶基化合物，如聚（*N*-甲基乙烯吡啶）氯化物、氯化二甲基二烯丙基铵[262]、氯化十八烷基三甲基铵、氯化聚乙烯苄基铵[263]等。阴离子型的导电性能较阳离子型稍差，但与其他物质混用时则比阳离子型有较大的优点。所用阴离子型高分子化合物有羧酸盐（聚丙烯酸盐、聚异丁烯酸盐、苯乙烯-马来酸共聚物的盐）、磺酸盐（聚苯乙烯磺酸盐）、硫酸盐、磷酸酯（脂肪醇磷酸酯、脂肪醇聚氧乙烯磷酸酯）[262]等。它们的反离子主要为Na^+、K^+、NH_4^+等1价阳离子，羧酸基的反离子以K^+最富有导电性。此外，还有非离子型和两性型。非离子型的导电剂抗酸、碱、低毒，与阴离子或阳离子型配合使用具有协同效应[262]；可分成聚乙二醇型和多元醇型两大类，应用较多的有聚乙二醇烷基胺、烷醇酰胺（alkylol amide）、脂肪酸聚氧乙烯醚、脂肪醇聚氧乙烯醚等。两性导电剂有甜菜碱型、氨基酸型和咪唑啉型。其阴离子和阳离子基团分别在碱性、酸性溶液中起作用，具有耐硬水、污染小、易生物降解、在广泛pH范围内活性好等优点。

3.2.7. 防水涂料[264,265]

为使涂布纸的抗湿摩擦性能符合使用要求，需在一般胶粘剂（淀粉、PVA）中加入防水剂以形成防水涂料。防水剂有如下几种。

（1）树脂类

a. MF、UF和聚酰胺-甲醛（polyamide-formaldehyde）树脂　用量为胶粘剂的3%～20%，不宜用在含碱性颜料（如碳酸钙、缎白等）的涂料中。它们在存放和涂布过程中有少量甲醛析出，对环保不利，其中MF和聚酰胺-甲醛树脂效果优于UF。

b. 聚酰胺-聚脲（polyamide-polyureas）树脂　该种树脂的防水性优于MF、UF和聚酰胺-甲醛树脂，固化速度快、无需熟化、稳定性好，可用于各种胶粘剂中，用量约0.3%（以涂料固含量为基准）。涂布纸的油墨吸收性是用MF树脂的两倍，油墨光泽度、纸的光泽度、表面强度比用MF者有大幅度提高，平滑度、不透明度也有不同程度的改善[266,267]。

c. 酮醛树脂、环氧类聚酰胺树脂（PPE）　它们均属于碱固化型树脂，可作碱性颜料涂料中PVA及淀粉的防水剂。固化反应受pH值影响较大。耐水效果及涂料流变性均不如MF、UF和聚酰胺-甲醛树脂。

（2）乙二醛　乙二醛是淀粉、PVA、干酪素等的良好防水剂。一般用其40%水溶液，用量少，无刺激味，但涂布后易变黄，不宜用在含碱性颜料的涂料中，也不宜用于高白度纸的涂布。

（3）双醛淀粉　双醛淀粉本身具有耐水性，但比MF树脂及乙二醛的防水效果差。

（4）酸酐类化合物　烯基琥珀酸酐、硬脂酸酐、松香酐等的防水效果好，无毒。用于高级食品包装纸的涂布[268]。

（5）AKD、高级脂肪酰氯和烯醇酯等　这些助剂涂在纸面达到一定量时，可以防水[269]。

（6）吡啶季铵盐衍生物　吡啶季铵盐衍生物是*N*-吡啶亚甲基醚的长碳链烷基衍生物，能直接与纤维素反应生成防水的纤维素亚甲基醚，所涂纸的防水性好、柔软，但易泛黄，干燥时有强烈的吡啶臭味，价格贵。

（7）金属盐　铬、锑、锆等金属盐能与淀粉生成络合物，从而阻止淀粉中的羟基与水缔合，使之有耐水性，如碳酸锆铵、焦锑酸钠及锡酸钠等，以碳酸锆铵的效果最好[264]。

其他如缎白、硫酸锌可用作干酪素的防水剂，硫酸铝和缎白可用作氨基磷酸酯淀粉的防水剂。铝皂价格便宜，防水性能好，但耐久性差。

3.3. 隔离剂[270]

隔离剂的作用是赋予离型纸及压敏胶带纸以隔离性。它应具备下列性质：

a. 适宜的剥离性，使其在生产和保存增粘以及制取胶粘制品时，不产生自身剥离现象，而在需要剥离时，能轻易剥下；

b. 不向增粘剂、胶粘剂内迁移；

c. 对基材有充分的密合性；

d. 能涂布均匀并有适宜的表面能，使涂膜有好的表面平滑性；

e. 有好的耐溶剂、耐水和耐热性；

f. 有好的涂装适应性。

用作压敏胶带的隔离剂除应具备上述性质外，尚需具备好的重复粘贴性、书写性和印刷性。用于封装瓦楞纸包装箱胶带用的隔离剂时应具有防滑性。

（1）聚硅氧烷（有机硅）　所用聚硅氧烷是由聚二甲基硅氧烷（部分甲基被乙烯基或羟基所置换）和交联剂含氢聚甲基硅氧烷构成（热固型）。前者的分子量和化学组成决定了有机硅的剥离性。交联方法有缩聚和加成两种，通过交联可提高涂膜强度、耐溶剂性和对基材的密合性。缩聚型有机硅比加成型耐压粘性好，由于隔离剂迁移造成的粘合力下降少，容易制成各种性能的隔离剂，但受使用时的环境影响较大，如在多尘土的环境中，易吸尘而使隔离性大幅度下降。所用有机硅有溶剂型、非溶剂型和乳液型3种，以溶剂型用量最多，非溶剂型次之，乳液型用量极少。可用基础聚合物的分子量、涂布量及所用增粘剂和胶粘剂的种类来调整隔离性。也可用硅树脂作隔离控制剂来调整。除热固型外，还有紫外线固化型和电子射线

固化型，但用量极少。

(2) 丙烯酸系与其他单体的共聚物 有：a. 丙烯酸十八烷基酯-丙烯酸共聚物（60∶40）；b. 丙烯酸十八烷基酯-丙烯酸-丙烯腈-丙烯酸甲酯共聚物（15∶9∶29∶11），其耐热老化性能优于a.；c. 甲基丙烯酸十八烷基酯-丙烯腈共聚物（50～80∶50～20），其耐热老化性能也优于a.；d. 十八烷基丙烯酰胺-丙烯酸或丙烯腈共聚物，适于作硬质PVC底材的隔离剂；e. 甲基丙烯酸十八烷基酯-甲基丙烯酸甲酯共聚物（69∶3）、丙烯酸十八烷基酯-甲基丙烯酸甲酯-丙烯酸乙酯共聚物（63∶30∶7），耐老化性能好；f. 马来酸十八烷基酯衍生物-丙烯酸甲酯或苯乙烯共聚物；g. 十八烷基乙烯酯-丙烯酸或丙烯腈共聚物。

(3) 其他高分子化合物 有纤维素三硬脂酸酯，聚单硬脂酸乙烯酯，聚氨基甲酸乙烯酯（为长链烷基最有代表性的隔离剂），氨基甲酸纤维素（涂膜强韧），聚酯、聚酰胺等与$C_{18}H_{37}NCO$的反应产物，乙酰化树脂［乙酰化度3%～70%（摩尔）］与$C_{18}H_{37}NCO$的反应产物（与底材的密合性好），聚乙烯亚胺与$C_{18}H_{37}NCO$的反应产物（隔离性、非迁移性好），聚乙烯亚胺与$C_{17}H_{35}COCl$的反应产物等。起隔离作用的是长链烷基，其隔离性随烷基碳原子数的增加而提高。化合物中的—OH、—COOH、—CN等极性基团则起与胶带基材密合的作用。为要制得两者都能符合要求的隔离剂，用合理的比例很重要。使用时将隔离剂溶于甲苯、二甲苯、乙酸乙酯等溶剂中，直接涂在胶带的底材上，再进行干燥即可。其隔离性、书写性、印刷性、防滑性均优于有机硅，且重复粘贴性好；但耐热性、耐老化性、耐溶剂性不如有机硅，多用来作PP胶带、布胶带、玻璃纸胶带的隔离剂。

表面处理剂除上述者外，餐饮容器用纸板、瓦楞纸板和某些食品包装纸需要憎水性能，为此，可使用憎水剂[264,270]，但应是中性或弱碱性者，以防止设备腐蚀，而且还应有良好的稳定性，无毒、无臭、价格低廉。常用的有石蜡、蜡乳液、微晶蜡、有机硅、含氟树脂、聚乙烯醇缩丁醛、聚乙烯、EVA、PVC、PVDC、氟代烷酰氯化铬络盐、硬脂酸氯化铬络合物等。桐油、亚麻仁油、苏子油等干性和半干性油与干燥促进剂合用也有优良的憎水性，但柔韧性和耐久性差；过去用作雨伞纸，现已很少使用。沥青和柏油可以单独使用，也可和油类混配涂在纸上，用以做油毡纸及防水包装制品。

4. 浸渍用助剂

鞋底衬纸、垫圈、包装纸板、仿革纸、胶带纸、砂纸、地图纸、油脂包装纸等原纸，用胶粘剂及功能性助剂浸润，可以改进纸张力学强度、挺度、伸长率、可挠性、尺寸稳定性、伸缩性、耐化学品性、耐热性、电绝缘性、热封性等，并可防止纸张卷曲。

4.1. 胶粘剂[271]

所用胶粘剂有丁苯、氯丁、丁腈胶乳，性质见表11。其用量较少。用量较多的是醋酸乙烯胶乳、聚丙烯酸酯胶乳、聚氯乙烯胶乳等，大部分的固含量为40%～50%左右，粒径为0.05μm至数微米，用阴离子表面活性剂作稳定剂。用含氟树脂胶乳浸渍的纸有防油、防水功能，可作金属、奶油的包装纸。

4.2. 功能性助剂

4.2.1. 防锈剂[272]

用以保护钢铁的防锈纸所用防锈剂有：亚硝酸二环己基胺，苄基乙醇胺和尿素、亚硝酸钠混合物，亚硝酸二异丙基胺，辛基二环己基胺，80%亚硝酸二环己基胺和20%亚硝酸二异丙基胺的混合物，各种胺的羧酸盐，碳酸环己基胺等，适用于铜制品防锈纸用的有苯并三唑及其衍生物。适用于钢铁者不适用于镀锌、镀镉的器件以及含锌、镁、铅的各种合金。适用于铜者，不适用于银、镀银、银合金、镁合金。

4.2.2. 防水剂

纸张经三氯化铝和甲酸铝的混合溶液浸渍、干燥后，铝皂固着于纸张的纤维上，产生优良的防水性。铝盐价格便宜，应用简便，但耐久性差[268]。*N*-羟甲基十八酰胺乳液也是优良的防水剂，稳定性好，使用浓度为1%～5%；使用时加入30%（以防水剂为基准）的催化剂，在pH 7.5～7.8下浸渍纸，在110℃以上固化。

4.2.3. 透明剂[273,274]

纤维素纤维的折射率为1.49，其本身为无色透明的。但纸中还含有水和空气，它们的折射率分别为1.333和1.000。折射率之间的差异是影响纸张透明度的最直接因素。如果用与纤维折射率相同的液体（组分）浸渍纸张，该组分就会取代纸中的空气，使纸张成为光学的均一介质，从而可使纸张透明度大幅度提高。理想的纸张透明剂除应与纤维素有相同的折射率外，还应能长期固定在纸张表面或内部，不易挥发，加工性能好，无臭，无毒，处理后的纸张容易干燥。常用的透明剂有：蔗糖、异丁烯酸酯（折射率1.454）、石蜡聚合物（50%乳液）、聚酯树脂和清漆类物质如硝酸纤维素清漆、聚乙烯醇缩丁醛清漆等。

4.2.4. 阻燃剂[275～277]

壁纸、工业包装纸、工业绝缘纸板、家具以及室内装饰材料均需有阻燃性能。纸的阻燃处理就是在纸浆中添加和（或）浸渍阻燃剂。加入量以10～20g/m²为宜[275]。

阻燃剂可分为含磷阻燃剂、含卤素阻燃剂、胍类阻燃剂和金属化合物 4 类。

(1) 含磷阻燃剂　含磷阻燃剂有磷酸三聚氰胺，磷酸胍，磷酸胍基脲，三亚乙基磷酸酯，酸性磷酸酯，聚磷酸酯，聚磷酰胺，聚磷酸铵，有机磷化合物[四羟甲基氯化鏻 (THPC)]，含氮多元醇磷酸酯，磷氮类的三 (1-吖丙啶基) 氧化膦 [tris (1-aziridinyl) phosphine oxide, APO]，双吖丙啶基氯甲基氧化膦 (bis-aziridinyl-chloromethyl phosphine oxide, BACPO)，二氨基甲基磷酸酯和环状磷酸酯等。阻燃原理是：a. 燃烧产生的热使它们熔融成玻璃状，形成薄膜覆盖在可燃物的表面，与氧隔绝，并阻止可燃性气体向外扩散，使燃烧停止；b. 磷化合物的热分解产生不燃性气体，将可燃性气体稀释至着火点的浓度以下，而达到阻燃效果；c. 高温下分解出来的磷酸可促使纤维素脱水炭化，减少可燃气体的产生，而起阻燃作用。

(2) 含卤素阻燃剂　含卤素阻燃剂有氯化锌、氯化石蜡烃、氯化胍、溴酸胍、溴化三烯丙基磷酸酯、2-氯丁烯、溴化铵和四溴双酚 A (TBPA) 的衍生物 [如四溴双酚 A 双 (2,3-二溴丙基醚)、四溴双酚 A (双溴乙基醚)] 等。这些物质在高温下分解，产生不燃的含卤素气体，稀释了可燃气体，而使燃烧停止。此外，纤维素在燃烧中与空气进行 HO·自由基的连锁反应：

$$HO\cdot + CO \longrightarrow CO_2 + H\cdot$$
$$H\cdot + O_2 \longrightarrow HO\cdot + O\cdot$$

而含卤素气体可将这种高能量的自由基捕获，并转变成低能量的 X·(卤素) 自由基和水，X·自由基再次与烃反应生成 HX，如此周而复始，将上述连锁反应切断，阻止其继续燃烧。

(3) 胍类阻燃剂　胍类阻燃剂有氨基磺酸胍、硫酸胍、四硼酸胍、硅酸胍、氯化胍、溴酸胍、磷酸胍等。它们在热分解时，产生大量的 NH_3 和 CO_2 气体，稀释了可燃气体的浓度，因此可阻燃，且效果良好。此外，该类阻燃剂的吸湿性小，和其他助剂的相容性好，属于柔软性的阻燃剂。它们大多数都较稳定，但磷酸胍阻燃纸的热稳定性差，在二次加工进行热处理时会明显变色。使用氨基磺酸胍者比磷酸胍的热稳定性稍好一些，但对铁的防锈性差，可加入 0.5%～1.0% (以加工液为基准) 的偏硼酸钠防锈剂加以克服。

(4) 金属及半金属化合物　此类化合物有硼化合物、三氧化二锑及氢氧化铝等。硼化合物受热分解成硼酸酐 (B_2O_3)，在高温下会在固相表面形成一层玻璃状的保护层，起到隔热和隔绝空气的作用。三氧化二锑的阻燃原理与之类似。氢氧化铝是无毒、不含卤素、热稳定性好、不产生腐蚀性气体、价格低廉的阻燃剂。使用该阻燃剂的纸白度高、质量稳定，在 200℃、60min 后，仍可保持原有的白度和强度。

(5) 复合阻燃剂　在实际使用中，往往是多种阻燃剂混合使用，以发挥它们的协同效应，并相互取长补短，从而达到最好的阻燃效果。将脒基脲与磺酸胍共用，可以改善热稳定性和减少炭化长度 (carbonized length，纸经炭化后，其强度明显发生变化的长度，数据越小表示阻燃性越好)。TBPA 与 Sb_2O_3 混用 (以纸为基准，TBPA 用量为 10%～11%，Sb_2O_3 为 5.4%～7.7%) 制成的耐燃电气绝缘纸，其阻燃性能远优于用单个阻燃剂者。用十溴二苯醚和三氧化二锑按 3∶1 的比例溶于丙烯酸类树脂中作阻燃剂，它们的协同作用对纤维的自熄特别有效[278]。其他还有聚磷酸铵和氨基磺酸盐 (3∶2)，双氰胺和氨基磺酸铵 (84∶159.8～205.4)，硫酸铵、硼砂和硼酸 (8∶1.75∶3) 等都有良好的协同效果[275]。

此外，浸渍用助剂还有除臭剂 (液状)，可见本文 2.12.3.。

5. 纸张层合用胶粘剂[279]

纸张层合用胶粘剂的作用是将多层纸张粘合在一起，使形成的纸板具有各纸层的优良特性。常用者有水溶液胶、乳液胶、有机溶剂胶和热熔胶。

(1) 水溶液胶　水溶液胶来源广、价廉、安全、使用范围较广。其主要组分有下列几类。

a. 淀粉和糊精　以改性淀粉或糊精为主要组分再加入填料 (高岭土)、防腐剂、消泡剂及水可组成水溶液胶，也可加入硼砂以增稠并减缓胶粘剂的退减作用和防止凝胶化。加入少量碱 (NaOH 或 Na_2CO_3) 可增强硼砂效应。也可加增塑剂 (固含量的 5%～15%) 来改善纸 (板) 的展平性，必要时可加入漂白剂如亚硫酸氢钠、过氧化氢或过硼酸钠等。淀粉胶粘剂常与其他水溶性胶粘剂混合使用，以改善性能、降低成本。淀粉或糊精与 PVA、干酪素、硅酸钠、树胶、橡胶乳液和聚丙烯酸等混合后，所得胶料具有中间性质，已广泛用于纸加工和包装。

b. 硅酸钠　硅酸钠是唯一重要的无机胶粘剂，价廉且不受细菌侵蚀，常用于瓦楞纸板、同质纤维板和纸管的粘接。粘接膜硬而有弹性，稍抗水。适宜的硅碱比 (SiO_2∶Na_2O) 为 3.2∶1，碱度太高，将破坏粘合处纤维的施胶度，特别在用稀胶料或纸 (板) 的水分太大时，Na^+ 会渗入纸板内部，并在表面扩散，产生色斑；还会破坏碱敏性油墨和颜料。如硅碱比超过 4.2∶1，胶粘剂逐渐变稀，且不稳定，在溶液表面产生结晶，给操作带来不便。硅酸钠可单独使用，如加入高岭土可改进其触变性。

c. 聚乙烯醇　常用高水解度高粘度的 PVA。低水解度 PVA 与脲醛树脂或二甲脲混用可有防水性。与高岭土和/或淀粉混用，可降低成本，增加固含量；与 PVAc 或其他合成胶乳混用，可增加粘附力和粘接处的拉伸强

度。另见3.2.1.(3)d.。

d. 纤维素衍生物 常用的有甲基纤维素、羟基醚纤维素、CMCNa等。另见3.2.1.(3)c.。

e. 植物胶 阿拉伯胶能溶于自身重量2～3倍的水，产生很强的粘接力，用于卷烟纸的再湿胶粘剂；但价高，使用上受到限制。

f. 蛋白质类 所用蛋白质类有干酪素、动物胶、豆酪素和干血料。粘合强度优于淀粉或糊精，能形成比淀粉或硅酸钠更柔韧、更连贯的膜，粘接处有高的抗水性，但价高，不常用。另见3.2.1.(3)b.。

(2) 乳液胶 主要组分有合成胶乳和沥青乳液。除这些乳液外，还有保护胶体、增塑剂和稳定剂以控制胶料的干燥速度、膜的韧性和胶料的稳定性。这种胶粘剂的优点是固含量高、固化快、胶结强度高、形成的膜柔韧并抗水、对蒸汽的屏蔽性好、还可减少纸（板）的翘曲。成本介于水溶液胶与有机溶剂胶之间。

a. 合成胶乳 常用的是PVAc、丙烯酸树脂、氯丁、丁苯、丁腈胶乳（见表11）。PVAc与改性剂的相容性特别好，可制成各种用途的胶粘剂，如再湿性胶、抗水性胶等。醋酸乙烯与丙烯和乙烯单体的共聚物，比常规PVAc均聚物有更好的粘接力和热封性。丙烯酸树脂胶乳对难粘接的合成膜有良好的粘接力，是用于包装中的重要压敏胶粘剂、抑制粘性胶粘剂或热封胶粘剂。氯丁、丁苯、丁腈胶乳能形成坚固、抗水并柔韧的膜。可用干酪素、动物胶、工业明胶或其他树脂型物质作稳定剂以防止胶乳凝结。用氧化锌和硫黄乳液作熟化剂和硫化剂可进一步提高抗水性，并增强粘接强度。还可用改性松香胶和松香酯作增粘、增塑和促粘剂。当与淀粉混用时，淀粉中应含有碱以防止凝聚。

b. 沥青乳液 沥青乳液可用作层合胶粘剂的补充料，价廉。需用未经硼砂处理的白糊精或氧化淀粉作载体。

(3) 有机溶剂胶（清漆）[279] 该种胶的溶剂为易蒸发、扩散速度快的有机溶剂，适用于防潮塑料膜、金属箔、浸漆或涂漆纸的层合。其粘接强度优于水溶液胶，交联后，能抗水、减少纸的卷曲。由于成本高、易燃、有毒，有被合成胶乳胶取代的趋势。

(4) 热熔胶[279,280] 热熔胶常温下呈固态，在100～180℃下，有与一般胶粘剂相似的粘性，冷却后，硬化成固定而连续的结合膜。层合后的纸（板）不卷曲、不收缩、耐水、耐潮、也耐油脂和酸及碱，并有好的水蒸气屏蔽性，能牢固而耐久地粘接阻渗和难粘接的表面，如纸-金属箔和纸-塑料薄膜的层合。用于软包装材料、复合半透明纸、粗板纸和牛皮纸等的层合。常用者有树脂胶和沥青胶。

a. 树脂胶 树脂胶由树脂、少量的石油系蜡（微晶蜡）、稳定剂和抗氧化剂组成。控制软化点为70～80℃，粘度（130℃）为500mPa·s（cP）左右。所用蜡的针入度为15～30（25℃）。常用的树脂有EVA、EEA、聚酯、苯乙烯-丁二烯共聚物（见表11）、聚异丁烯等。用得最多的是含VA 18%～32%、熔体指数15～400g/10min的EVA树脂。此外，天然树脂[280]，如松香和其衍生物很易与蜡、EVA等相容，粘接力好，使用较广泛。还有相容性、热稳定性、颜色、粘接力都很好的其他树脂如PE，使用时，仅需配用15%～20%增粘剂，少配或无需配蜡。聚酰胺和聚酯则可单独使用。微晶蜡有优良的粘接力，柔韧、抗油、抗水，并具有良好的水蒸气屏蔽性，也可单独使用。

b. 沥青胶 沥青在熔化状态有高的延展性、粘着性和粘度，可抗水和水蒸气的渗透，用量为39～48g/m^2，过量会形成斑渍，并使冲切困难。与其他热熔物混用，可增加韧性、粘性、抗水性及水蒸气屏蔽性。与高岭土混用，可防止贮存过程中沥青从复合纸板的胶线中流出。沥青色黑、有臭味，不适用于食品包装纸。

参考文献

[1] Holton, H. H., Chapman, F. L., *Tappi*, **60** (11), 121～125 (1977).

[2] Holton, H. H., *PPC*, **78** (10), 19 (1977).

[3] 朱圣光、沈秀琴等，《蒽醌在碱法蒸煮中的应用》，第一报，中国制浆造纸研究所，北京，1978年（内部资料）。

[4] 上海纸浆厂，《用蒽醌衍生物制浆》，上海纸浆厂，1979年（内部资料）。

[5] 吉林市江城造纸厂，《用蒽醌衍生物作助剂的蒸煮试验与生产实践》，江城造纸厂，吉林省吉林市，1989年（内部资料）。

[6] 华南工学院造纸教研组编，《造纸工程师学习班专题教材》，第二册，410～426页，中国造纸学会，广东造纸学会出版社，广州，1983年。

[7] 野村芳禾，紙パ技協誌，**34** (1), 50～55 (1980).

[8] J. Caseg 著，洪长根、龙琪译，《制浆造纸化学工艺学》，第3版，第1卷，487页，轻工业出版社，北京，1988年。

[9] Poppius, K., "Enhance β-Aryl Ether Cleavage in Lignin Model Compounds Caused by Reduced Species of AQ under Alkaline Pulping Conditions", The Finish Pulp and Paper Research Institute, Helsinki, 1985.

[10] Algar, W. H. et al., *Appita*, **33** (1), 37 (1979).

[11] Farrington, A. et al., *Appita*, **33** (4), 300～304 (1979).

[12] 朱圣光，《蒽醌在碱法蒸煮中的应用》，中国制浆造纸工业研究所，北京，1983年（内部资料）。

[13] 何平正，《AQ在中性亚硫酸盐杨木化机浆的作用》，石砚造纸厂，石砚，1987年（内部资料）。

[14] 李满祥、李海芳，纸和造纸，(4), 6 (1990)。

[15] Maclead, J. M., Kubes, G. J. et al., *Tappi J.*, **64** (6), 77～80 (1981).

[16] Чунко, Е. В., Собопев, С. Е. идр., Вимож. Пром., (5), 8 (1973).

[17] Kubes, G. J., Bolker, H. I., "TAPPI Conference Papers, Alkaline Pulping Secondary Fibers", pp. 297～310, Washington, D. C., 1977.
[18] Kubes, G. J., Maclead, J. M. et al., *Cellulose Chem. Technol.*, (13), (1979).
[19] Kubes, G. J., Fleming, B. I. et al., *Tappi J.*, (8), 45 (1987).
[20] 荻山紘一, 谷口栄一等, 紙パ技協誌, **27** (3), 123 (1973).
[21] 何军、劳嘉葆, 中国造纸, (1), 48～51 (1993)。
[22] 辺田孝一著, 天津市轻工业研究所译, 《表面活性剂》, 14～16页, 轻工业出版社, 北京, 1973 年。
[23] 徐忠恺编译, 《化学药剂在造纸工业的应用》, 334～337 页, 轻工业出版社, 北京, 1964 年。
[24] 梁洪岗、刘宗梅, 纸和造纸, (4), 12 (1995)。
[25] 刘程、张万福等, 《表面活性剂应用手册》, 446～447 页, 化学工业出版社, 北京, 1995 年。
[26] 段美林, 造纸化学品, **5** (3), 24～26 (1993)。
[27] 朱松山、郑祖浩, 造纸化学品, **8** (1), 13～16 (1996)。
[28] 劳嘉葆, 纸和造纸, (4), 24 (1990)。
[29] Parthasarathy, V. R. et al., *Tappi J.*, **78** (2), 113～125 (1995).
[30] Jiang, J. E., *Tappi J.*, **78** (2), 126～132 (1995).
[31] Stockburger, P., *Tappi J.*, **76** (6), 71 (1993).
[32] Kirci, H., *Wood Sci. and Technol.*, **28** (2), 89 (1994).
[33] 杨淑蕙、周小凡等, 《麦草中性亚铵法制浆缓蚀剂的研究》, 西北轻工业学院, 陕西, 咸阳, 1991 年。
[34] 劳嘉葆, 纸和造纸, (1), 59 (1993)。
[35] 郑书敏, 中国造纸, (4), 48～50 (1994)。
[36] Singh, S. V., *Nord Pulp & Paper Res. J.*, **6** (1), 40～41 (1991).
[37] Rätto, M., *Tappi J.*, **76** (6), 67～70 (1993).
[38] 陈敏、陈嘉翔, 造纸化学品, **4** (3), 19～21 (1992)。
[39] 沈序龙、朱友胜, 《废纸再生工程》, 136～145 页, 轻工业出版社, 北京, 1990 年。
[40] 全国造纸工业科技情报站编译, 《废纸脱墨技术译文集》, 57～67 页, 全国造纸工业科技情报站, 北京, 1994 年。
[41] 詹怀宇, 纸和造纸, (4), 11～12 (1994)。
[42] 同 [40], 8～18 页。
[43] 稻恒宽著, 王世华、曹为超等译, 《造纸化学品及纸用功能材料》, 47～49 页, 化学工业部科学技术情报研究所, 北京, 1992 年。
[44] 同 [40], 34～43 页。
[45] 同 [39], 126～133 页。
[46] Clawson, B., "Mixed Office Waste to Fine Paper System", 1995.5 (内部资料).
[47] Rapson, W. H., Anderson, C. B., *Tappi*, **41** (9), 486～491 (1958).
[48] Aldrich, L. C., *Tappi*, **51** (3), 71A～74A (1968).
[49] Heiter, C., Bolker, H. I. et al., "Preprint, 1976 International Pulp Bleaching Conference", pp. 63～73, Tappi Press, Chicago, 1976.
[50] Singh, R. P., "Handbook of Pulp & Paper Technology", 2nd ed., pp. 249～262, Van Nostrand Reinhold Company, New York, 1970.
[51] Rapson, W. H., Anderson, C. B. et al., *Tappi*, **42** (8), 642～649 (1959).
[52] Fredricks, P. S., Lindgren, B. O. et al., *Tappi*, **54** (1), 87～90 (1971).
[53] Tobat, R. U., *PTJ*, (150), 36 (1966).
[54] Hinrichs, D. D., *Tappi*, **45** (10), 765～770 (1962).
[55] Hatton, J. V., *PPMC*, **68** (9), T411 (1967).
[56] Croon, I., Dillen, S., *Tappi*, **51** (5), 97A～104A (1968).
[57] Gall, R. J. et al., *Tappi*, **59** (4), 122 (1976).
[58] Assarson, A., Stockman, L. et al., *Svensk Papperstid*, (62), 865 (1959).
[59] Lewis, H. F., *PTJ*, **95** (21), 29 (1932).
[60] 肖丽萍、洪啟清, 中国造纸, (4), 35～39 (1995)。
[61] 洪啟清, 中国造纸, (1), 65～68 (1994)。
[62] Parthasarathy, V. R., Klein, R. et al., *Tappi J.*, **73** (7), 177～191 (1990).
[63] 周国灿, 造纸化学品, **5** (2), 28～29 (1993)。
[64] 黎鹰, 造纸化学品, **6** (2), 37～39 (1994)。
[65] Singh, R. P., "The Bleaching of Pulp", 3rd ed., pp. 103～105, Tappi Press, 1979.
[66] Unkalkar, V. G., *IPPTA*, **7** (1), 37～42 (1995).
[67] 窦正远, 河南造纸, (2), 4～6 (1993)。
[68] Ni, Y., *JPPS*, **20** (4), J103～J106 (1994).
[69] Rapson, W. H., *Tappi*, **39** (5), 284～295 (1956).
[70] 同 [65], pp. 159～164.
[71] 窦正远、郑志彤, 纸和造纸, (4), 13～14 (1994)。
[72] Olaf, H. S., *Tappi J.*, **77** (11), 127～133 (1994).
[73] 李友明、陈中豪, 中国造纸, (1), 10～15 (1995)。
[74] 窦南, 纸和造纸, (3), 44 (1990)。
[75] 王德汉, 纸和造纸, (1), 34 (1992)。
[76] 吴学栋, 造纸化学品, **7** (3), 15～16 (1995)。
[77] JP 92-65593 (1992.3.2), Takagi Hitoshi et al.,
[78] Lindeberg, O., *Nord. Pulp & Paper Res. J.*, 1 (4), 18～24 (1986).
[79] Samuelson, O., *Nord. Pulp & Paper Res. J.*, 1 (3), 30～31 (1986).
[80] Samuelson, O., *Svensk Papperstid*, (9), 96～101 (1985).
[81] Wei, P., Ku, C., *Tappi J.*, **75** (10), 146～151 (1992).
[82] 耿予欢、窦正远, 造纸化学品, **7** (3), 13～14 (1995)。
[83] Chirat, C., *Paperi. Ja Puu*, **76** (6～7), 417～422 (1994).
[84] Chirat, C., *Paperi Ja Puu*, **75** (5), 388～342 (1993).

[85] 同 [65]，pp. 263～265.
[86] Allison, R. W., *Appita*, **36** (5), 362～370 (1982).
[87] Thornton, J. W., *Paperi Ja Puu*, **75** (6), 426～431 (1993).
[88] Kubelka, V., *JPPS*, **18** (3), J108～J114 (1992).
[89] Stewart, D. ,*Cellulose Chem. Technol.* ,**27**(4),419～427 (1993).
[90] McGrouher, K, G., Allison, R. W., *Appita*, **48** (6), 455～448 (1995).
[91] Kachler, J. G., *Das Papier*, (2), 53～55 (1993).
[92] 平清伟，造纸化学品，**6** (3)，17～18 (1994)。
[93] 陈庆蔚，《纸浆漂白》，228～230页，轻工业出版社，北京，1985年。
[94] An Guo-xing, Li Jiang-hua, "TCF Bleaching of Wheat Straw Soda AQ Pulp", 1996 (内部资料).
[95] 雷以超，北方造纸，**17** (1)，61～62 (1996)。
[96] Hernadi, S., Erdelgi, J., *Papiripar*, **15** (5), 173～178 (1971).
[97] Musser, D. M., Engel, M. C., *PTJ*, **115** (8), 33～35 (1942).
[98] 孙义坤，造纸化学品，**8** (1)，30～32 (1966)。
[99] EP 492600 (1992. 7. 1), Hayashi, Jisuke.
[100] 钟香驹，造纸化学品，(1)，4～12 (1988)。
[101] Barker, E. J., Wane, H. O., *Tappi*, **40** (5), 365～372 (1957).
[102] 隆言泉，《造纸原理与工程》，69～109页，轻工业出版社，北京，1994年。
[103] 同 [23]，424～449页。
[104] Dividson, P. B., *Tappi*, **37** (1), 18～24 (1954).
[105] 施志城，造纸化学品，**1** (1)，21～23 (1988)。
[106] US 5082528 (1992), Hartman, N. A..
[107] J. P. Casey 著，李丰年译，《制浆造纸化学工艺学》，第三版，第三卷，103～106页，轻工业出版社，北京，1988年。
[108] 济南市科技情报研究所，《造纸化学助剂汇编》，94～136页，济南市科技情报研究所，济南，1988年。
[109] 徐忠恺，纸和造纸，(1)，49 (1995)。
[110] 于消东，纸和造纸，(2)，6～7 (1996)。
[111] 韩乐梅、陈炯新，纸和造纸，(2)，26 (1994)。
[112] 朱勇强、石淑兰、隆言泉，纸和造纸，(1)，6～7 (1993)。
[113] 廉望荣，湖南造纸，(2)，21～23 (1993)。
[114] Isolate, A., *Ind. Carta*, **20** (10), 301～311 (1982).
[115] 朱勇强、谢来苏、隆言泉，中国造纸，(6)，30～33 (1994)。
[116] 韩梅君，造纸化学品，**5** (3)，10～15 (1993)。
[117] 顾恒齐，纸和造纸，(1)，51～52 (1995)。
[118] Marton, J., *Tappi J.*, **74** (8), 187～191 (1991).
[119] 黄菊洪、徐春，造纸化学品，**6** (1)，16～20 (1994)。
[120] 黄菊洪、徐春，造纸化学品，**6** (2)，6～10 (1994)。
[121] Gess, J. M., *Tappi J.*, **72** (7), 77～80 (1989).
[122] 周慧敏，上海造纸，**23** (4)，2～5 (1992)。
[123] 北京市造纸包装公司情报室，《中性施胶和中性抄纸》，8～14页，北京市造纸包装公司，北京，1991年（内部资料）。
[124] Brill, H. C., Hecklum, F. L., *Tappi*, **43** (4), 229A～237A (1960).
[125] 同 [23]，25～51页。
[126] 李家琥等，《世界纸业实用手册》，37页，轻工业出版社，北京，1992年。
[127] 同 [126]，44～46页。
[128] J. P. Casey 著，叶惠莲、陈祖恬译，《制浆造纸工艺学》，第三版，第四卷，12～63页，轻工业出版社，北京，1988年。
[129] 苏庆年，造纸化学品，**6** (1)，38～41 (1994)。
[130] 刘凡林，造纸化学品，**7** (3)，34～35 (1995)。
[131] 川崎宗之辅，纸パルプ技術タイムス，**38** (4)，17～23 (1995).
[132] 罗齐新，造纸化学品，**7** (3)，32～33 (1995)。
[133] Dinius, J. H., *Tappi*, **41** (2), 93 (1958).
[134] 傅建生、王德汉等，造纸化学品，**7** (1)，28～31 (1995)。
[135] 吴祖武、童筠，中国造纸，(6)，22～27 (1993)。
[136] 同 [43]，128～132页。
[137] 邹德斌、张桂兰等，中国造纸，(5)，57～59 (1996)。
[138] Ivanov, I., *Das Papier*, **49** (10), 611～615 (1995).
[139] 程劲松，纸和造纸，(3)，56 (1995)。
[140] 杨亚莉、张陶芸，纸和造纸，(4)，51～52 (1994)。
[141] G. L. 布什著，安建华等译，《涂布设备与工艺》，2～8页，轻工业出版社，北京，1986年。
[142] 肖大锋，纸和造纸，(4)，56 (1995)。
[143] 同 [43]，253～262页。
[144] 同 [23]，205～215页。
[145] 王箴，《化工辞典》，第二版，427～428页，化学工业出版社，北京，1989年。
[146] 同 [23]，365～378页。
[147] 吴葆敦、李蔚，造纸化学品，**7** (3)，9～12 (1995)。
[148] 王婉华，纸和造纸，(3)，47～48 (1992)。
[149] 张玲，纸和造纸，(5)，42～43 (1995)。
[150] 任坤标，纸和造纸，(2)，17 (1995)。
[151] 仝长保、李东霞，中国造纸，(4)，63～64 (1992)。
[152] 姚献平、郑丽萍，造纸化学品，**4** (2)，29～33 (1992)。
[153] 姚献平、郑丽萍，造纸化学品，**6** (2)，11～23 (1994)。
[154] 朱文华，造纸化学品，**5** (2)，38～39 (1993)。
[155] 蔡文祥、雷连民等，造纸化学品，**5** (3)，21～23 (1993)。
[156] 王旭光、孙秀芳，造纸化学品，**4** (1)，28～30 (1992)。
[157] 李文德、张建新等，造纸化学品，**5** (4)，33 (1993)。
[158] 郑丽萍、姚献平，中国造纸，(1)，52～56 (1993)。

[159] Hofreiter, B. T. et al., *Tappi*, **43** (7), 639～643 (1960).
[160] 同 [108], 169～189 页。
[161] 姚献平、郑丽萍，造纸化学品，7 (4)，3～10 (1995)。
[162] 姚献平、郑丽萍，造纸化学品，**1** (1)，26～31 (1988)。
[163] 凌水龙，中国造纸，(4)，52～58 (1996)。
[164] 王珍、王岸娜，造纸化学品，**6** (1)，26～28 (1994)。
[165] 李锦贵、李园春等，造纸化学品，**6** (3)，13～16 (1994)。
[166] 磐安造纸淀粉工业公司，造纸化学品，**6** (3)，40～41 (1994)。
[167] 同 [128], 609～638 页。
[168] 聂贵权，造纸化学品，**5** (4)，1～5 (1993)。
[169] Linke, W. F., *Tappi*, **45** (4), 326～333 (1962).
[170] 曹游，造纸化学品，**5** (4)，40～41 (1993).
[171] 同 [23], 60～76 页。
[172] 同 [108], 11～50 页。
[173] Cushing, M. L., *Tappi*, **41** (7), 155A～158A (1958).
[174] 同 [107], 31～41 页。
[175] Rouland, B. W., *Paper Ind.*, **27** (9), 1398～1404 (1945).
[176] 侯世珍、张岩等，中国造纸，(6)，27～32 (1992)。
[177] 段祥民、凌水龙，上海造纸，**23** (1)，24～27 (1992)。
[178] Bhargava, R. L., Reitier, R. W. et al., *Tappi*, **40** (6), 457～459 (1957).
[179] Margaret, A., "1989 Papermakers Conference Proceedings", p. 371, Tappi Press, Atlanta, 1989.
[180] Espy, H. H., Rave, T. W., *Tappi J.*, **71** (5), 133 (1988).
[181] Sandstrom, E. R., *PTJ*, 47 (Jan. 30, 1979).
[182] 毕松林、吴佩琛等，中国造纸，(1)，32～37 (1993).
[183] 吴姣平、詹怀宇，造纸化学品，**6** (4)，23～26 (1994).
[184] Espy, H. H., *Tappi J.*, **76**(2), 139～142(1993).
[185] 同 [23], 219～251 页。
[186] Trout, P. E., *Tappi*, **34** (12), 539～544 (1951).
[187] 同 [107], 151～165 页。
[188] Gelbert, C. H., *Tappi*, **40** (3), 183A～185A (1957).
[189] 温振东、谭晓峰，纸和造纸，(4)，48 (1994)。
[190] 安郁琴，西北轻工业学院学报，(2)，51～57 (1994)。
[191] 聂贵权、杨菊萍，造纸化学品，**5** (3)，16～18 (1993)。
[192] 刘金钢、谢宝珍等，造纸化学品，**5** (3)，38～39 (1993)。
[193] 同 [108], 75～82 页。
[194] 同 [23], 407～415 页。
[195] 同 [124], p. 80.
[196] 同 [25], 443～446 页。
[197] 公開特許公報 昭 61—55294 (1986)，石原正夫等.
[198] Rossum, J. R., Villarruz, P., *Water and Sewage Works*, (96), 391 (1949).
[199] Freemann, H., *PPMC*, **48** (8), 73～75 (1947. 7).
[200] Gavelin, G., *PPMC*, **50** (10), 109～115 (1949. 7).
[201] 汪丹妤，浙江造纸，(3)，32～33 (1995)。
[202] 景秀兰，造纸化学品，**5** (3)，35 (1993)。
[203] 李新民，造纸化学品，**5** (3)，8 (1993)。
[204] 谢晓峰，造纸化学品，**1** (1)，52～54 (1988)。
[205] 同 [25], 753～754 页。
[206] 同 [23], 415～422 页。
[207] 赵贺军、王淑华，造纸化学品，**5** (3)，33～34 (1993)。
[208] 同 [108], 67～70 页。
[209] 徐嘉浩，造纸化学品，**2** (1)，29～33 (1990)。
[210] 韩建时等，江苏造纸，(2)，31 (1995)。
[211] 同 [126], 42 页。
[212] 同 [43], 236～243 页。
[213] 黄菊洪，纸和造纸，(4)，53～54 (1994)。
[214] 易培初，纸和造纸，(2)，30～31 (1994)。
[215] 同 [43], 270～279 页。
[216] [日] 紙業時代社编，张运展等译，《纸加工技术》，上册，655～659 页，轻工业出版社，北京，1991 年。
[217] 林龙平，造纸化学品，**4** (4)，18～25 (1992)。
[218] 王学杰、吕建平等，造纸化学品，**8** (2)，38～40 (1996)。
[219] US 5240562 (1993), Phan, D. V. et al..
[220] US 3932495 (1976), Martinsson, E. M..
[221] US 3972855 (1976), Martinsson, E. M. et al..
[222] CA 1042466 (1978), Wahlen, S. L., Emanuel, J. G..
[223] US 4144122 (1979), Emanuelson, J. G..
[224] US 4476323 (1984), Hellsten Karl, M. E. et al..
[225] US 4377543 (1983), Strohben, I. B. et al..
[226] 同 [216], 645～648 页。
[227] 同 [23], 132～167 页。
[228] 同 [107], 236～284 页。
[229] 姚献平、郑丽萍，造纸化学品，**4** (3)，13～18 (1992)。
[230] Jones, E. J. et al., *Tappi*, **42** (10), 862～867 (1959).
[231] 王德汉、傅建生等，造纸化学品，**6** (4)，18～22 (1994)。
[232] 同 [216], 626～631 页。
[233] 同 [43], 243～251 页。
[234] 同 [43], 174～183 页。
[235] 同 [216], 617～626 页。
[236] 同 [216], 606～612 页。
[237] 同 [108], 137～155 页。
[238] 同 [216], 477～489 页。
[239] Gussmann, L., Frisch, N. M. et al., *Tappi*, **33** (7), 328～332 (1950).

[240] 同 [128]，4～89 页。
[241] Grief，D. S.，*Tappi*，**43** (3)，254～260 (1960).
[242] 同 [102]，396～400 页。
[243] Sweatt，H. B.，*Paper Ind.*，**27** (6)，882～884 (1945).
[244] 同 [23]，253～270 页。
[245] 同 [108]，71～74 页。
[246] 同 [141]，13～15 页。
[247] 张延福，造纸化学品，**8** (1)，33～34 (1996)。
[248] 同 [128]，90～93 页。
[249] 同 [108]，137～155 页。
[250] 李建荣，造纸化学品，**1** (1)，62～63 (1988)。
[251] 同 [141]，62～66 页。
[252] 同 [128]，587～604 页。
[253] 同 [128]，575～576 页。
[254] 同 [23]，310～315 页。
[255] 同 [23]，272～295 页。
[256] Young，M. C.，*Tappi*，**59** (9)，125～127 (1976).
[257] Barker，R. P.，Bharagava，R. L. et al.，*Tappi*，**41** (3)，116～118.
[258] 同 [216]，612～617 页。
[259] 同 [43]，184～192 页。
[260] 同 [216]，601～606 页。
[261] 同 [43]，218～234 页。
[262] 谢晓峰、朱清海，造纸化学品，**1** (2)，31～34 (1988)。
[263] 同 [25]，457 页。
[264] 同 [216]，649～655 页。
[265] 同 [43]，160～162 页。
[266] 谭安琪，造纸化学品，**5** (1)，36 (1993)。
[267] 谭安琪，造纸化学品，**5** (2)，16～20 (1993)。
[268] 黄菊洪，造纸化学品，**5** (1)，26～28 (1993)。
[269] 同 [43]，154～155 页。
[270] 同 [43]，281～297 页。
[271] 同 [216]，578～596 页。
[272] 同 [216]，597～598 页。
[273] 同 [216]，662～564 页。
[274] 黄菊洪，纸和造纸，(1)，8～9 (1993)。
[275] 同 [43]，162～174 页。
[276] 卢海忠，造纸化学品，**5** (1)，20～25 (1993)。
[277] 同 [216]，637～644 页。
[278] 叶国平，上海造纸，**23** (2)，7～10 (1992)。
[279] 同 [128]，359～375 页。
[280] 同 [216]，564～577 页。

zhileng jishu

制冷技术 Refrigeration Technique

郁永章 西安交通大学化学工程学院

1. 定义与方法 …… 897
1.1. 定义 …… 897
1.2. 方法 …… 897
2. 压缩式制冷系统 …… 897
2.1. 系统组成 …… 897
2.2. 热力过程分析 …… 898
2.3. 两级与多级压缩循环分析 …… 899
2.4. 复叠式循环 …… 902
2.5. 制冷剂与载冷剂 …… 902
2.5.1. 制冷剂 …… 902
2.5.2. 载冷剂 …… 903
2.6. 开式压缩循环系统 …… 903
2.7. 压缩式系统的机器与设备 …… 904
2.7.1. 压缩机 …… 904
2.7.2. 冷凝器 …… 906
2.7.3. 蒸发器 …… 907
2.7.4. 膨胀阀 …… 907
3. 喷射式制冷系统 …… 907
3.1. 系统组成 …… 907
3.2. 热力过程分析 …… 908
3.3. 喷射泵中的能量关系 …… 908
3.4. 喷射式制冷系统中的理论热量关系 …… 909
4. 吸收式制冷系统 …… 909
4.1. 系统组成 …… 909
4.2. 吸收式循环的热力分析 …… 910
4.3. 吸收式制冷系统结构 …… 910
5. 应用 …… 911
5.1. 气体液化贮存与分离 …… 911
5.2. 液体冷冻结晶分离 …… 912
5.3. 冷冻与冷藏 …… 912
5.4. 空调与除湿 …… 913
5.5. 制冰与冻结 …… 913
5.6. 热泵应用 …… 913
基本参考文献 …… 913

1. 定义与方法

1.1. 定 义

通常用人工方法获得并保持低于环境温度至绝对零度的区间，分成两个范畴：获得低于环境温度至120K称为制冷技术；获得低于120K至绝对零度称为低温技术，又称深冷技术（cryoginecs）。

低温技术已有阐述（见深冷技术），此处仅介绍制冷技术。

1.2. 方 法

制冷的方法实质上就是利用低于被冷却对象温度的介质来导走对象的热量，从而使对象的温度降低。导走对象热量的功能，可以由高压气体膨胀而成的低温气体来完成；也可以由高压气体膨胀而成液体，由其在蒸发时所吸取的潜热来完成；还可以利用溶液的分解（解吸）或吸附物质脱附时需吸取热量的功能，此外，化学反应过程中的吸热反应，半导体在通电时一端能出现低温的朴尔铁效应，以及气体的激波特性等均可用作制冷手段。但是，利用高压气体膨胀的制冷手段，在制冷的温度范围内能效比较低，因而使用较少；利用化学反应、半导体或激波等效应，因热量传递困难、能效比低、或技术尚不成熟，故目前仍应用不多。在化学工业和其他工业部门以及日常生活中，广泛应用的是利用液体蒸发吸取潜热的方法以达到制冷的目的。压缩式制冷、喷射式制冷以及吸收式制冷均属此列，因此也是要介绍的内容。

2. 压缩式制冷系统

2.1. 系统组成

在化学工业的范畴内压缩式制冷系统有闭式与开式

之分。图1a为闭式制冷系统简图，它由压缩机、冷凝器、节流或膨胀机构、蒸发器4个主要部分组成，特定的工作介质——制冷剂循环于其中。

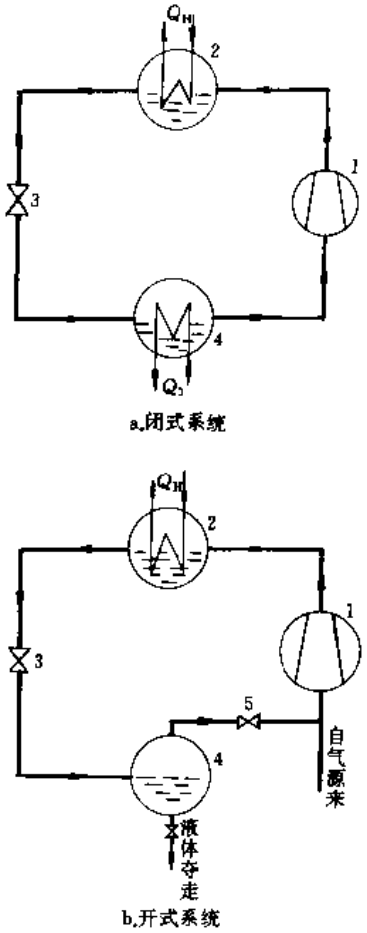


图1 压缩式制冷系统简图

1—压缩机；2—冷凝器；3—节流阀；4—蒸发器；5—截止阀

压缩机工作时，吸取蒸发器中的制冷剂蒸气，由此使蒸发器中的制冷剂液体吸取对象的热量而不断蒸发；经压缩后的高压高温蒸气导入冷凝器中冷却，并被冷却介质导走热量后成为高压液体；该液体经节流阀后，一小部分成为低温低压的蒸气，而大部分则成为低温低压的液体，并一起进入蒸发器中，从而完成工作介质的一个热力循环。该循环称为逆兰金循环，因为工作介质的运动方向恰与动力系统中的兰金循环方向相反。

显然，循环的完成是由压缩机来实现的，故称为压缩式制冷系统。压缩机工作是要消耗功的，因此制冷的实现是以消耗功为代价的。

图1b为开式制冷系统，其中工作介质即为被冷却对象本身，系统中没有蒸发器，介质不断来自气体发生处，经压缩、冷却、节流后即成为低温的液体而被导走。

2.2. 热力过程分析

闭式循环的热力过程可以表示在以温度为纵轴和以熵为横轴的温-熵（T-S）图上，或以压力的对数为纵轴和以焓为横轴的压-焓（lg$p$-h）图上，如图2所示。图中所示为理论循环，其中1—2为压缩过程，2—3为冷却过程，3—4为冷凝过程，4—5为节流过程，5—1为蒸发过程。理论循环中压缩过程是绝热过程，压缩机对气体所作的功使气体的压力与温度升高而无热交换，4—5为等焓过程，2—4与5—1两换热过程与热源间无热交换损失。

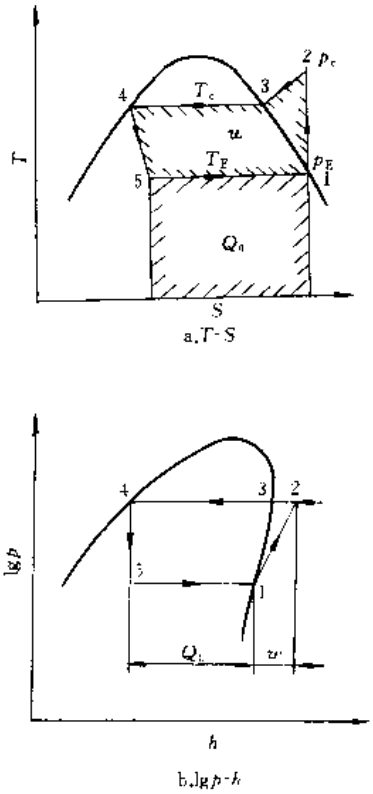


图2 制冷热力循环图

在T-S图中，面积Q_0代表单位质量工质的制冷量（W/kg），w代表单位质量工质所消耗的功（W/kg），习称指示功。

在lg$p$-h图中，焓差h_1-h_4为单位质量工质的制冷量（W/kg），其中$h_4=h_5$；h_2-h_1表示该工质的压缩功。

人们总是希望以消耗最小的功来获取最大的制冷量；常用制冷量与压缩指示功之比来表示循环性能的优劣；其比值称为制冷系数，并用COP（coefficient of performance）来表示。因此

$$\mathrm{COP}=\frac{Q_0}{w}=\frac{h_1-h_4}{h_2-h_1} \tag{1}$$

对于一个系统来讲COP并非固定值。由图2中可以看出，一定的工质，制冷量与功耗随蒸发温度T_E（K）

(压力 p_E) 与冷凝温度 T_c (压力 p_c) 而变，蒸发温度愈低、冷凝温度愈高，则制冷量愈小、功耗愈大，因此 COP 愈低；反之也然。图 3 示出了以氨为工质的制冷系统，当不同冷凝温度 T_c 与蒸发温度 T_E 时制冷量 Q_0 与功率消耗 N_e 的情况，它清楚地表明了上述变化关系。因此要比较两个系统性能的优劣，必须先确定一个相同的工况，例如：蒸发温度 $T_E=-15$ ℃、冷凝温度 $T_c=35$ ℃，称为标准工况。如要比较两种或几种工质的性能的好坏，也需在同一工况下进行。

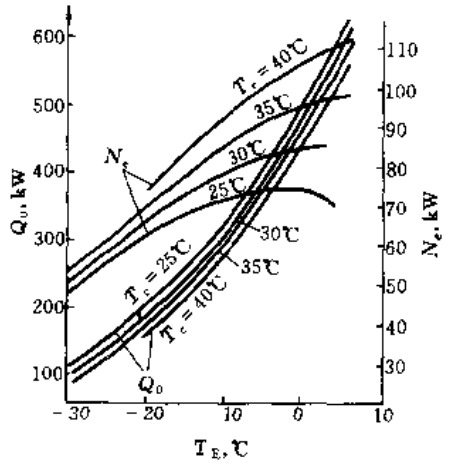


图 3　氨工质制冷系统的性能曲线

上述制冷循环是一种理论情况。实际系统中，压缩机吸入的往往是过热蒸气，因自蒸发器出口后，饱和蒸气还会吸取外界的热量；在压缩机中有吸入、排出的流动损失及热交换；冷凝、蒸发过程中有传热温差损失，所有这些因素都将影响到制冷量、功耗以及制冷系数。图 4 中示出了在热力性质图上实际循环与理论循环的比较，图中 T_L 为被冷却对象的温度，它高于蒸发温度 T_E，T_H 为冷凝器冷却介质的温度，它低于工质的冷凝温度 T_c；图中压缩机吸入状态为 1′，它表示了蒸气的过热与压力损失，压缩工质的排出状态为 2′，表示了排出压力损失。

将冷凝器中冷凝的液体进一步冷却称为过冷，如图 4 中从状态 4′降至 4″，它能提高制冷量(图中 $h_4'-h_4''$)与制冷系数。通常将蒸发器出口的饱和蒸气来冷却饱和液体使之过冷，同时饱和蒸气变成过热蒸气，此种循环称为回热循环。回热循环中“过冷”使制冷量增加，而“过热”则使压缩机功耗增加，最终对 COP 的影响取决于工质的性质。图 5 中示出了回热循环中，不同工质在不同过热温度 Δt_E 时与非回热理论循环时 COP 的比值 π，由图可见 CO_2 与 C_3H_8 比值大于 1，R22 与 R717 比值小于 1，所以此种循环对前者来讲既增加了制冷量又提高了制冷系数，而对后者来讲制冷量虽提高了但制冷系数却降低了，因此是否应用值得考虑。

依靠压缩机一次压缩的单级压缩式循环，受压缩机

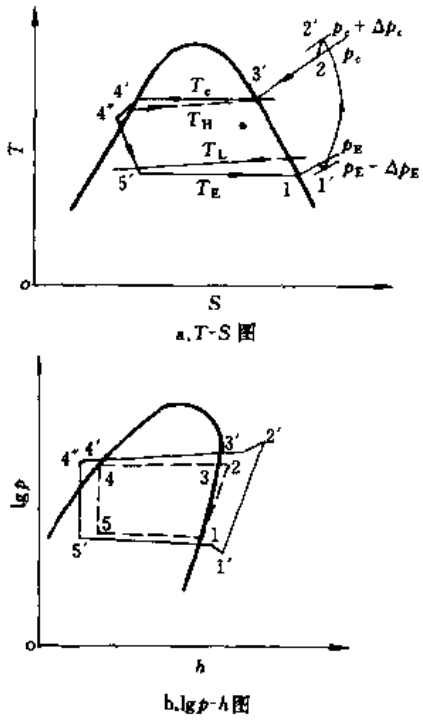


图 4　实际循环与理论循环比较
----理论循环；——实际循环

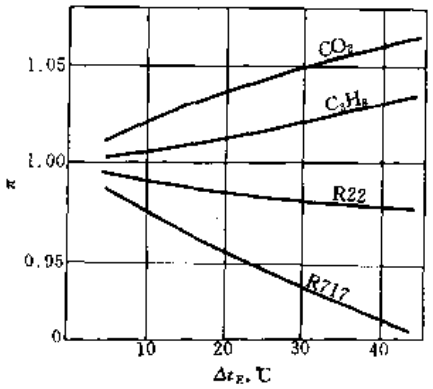


图 5　不同工质回热循环与理论循环 COP 之比值

一级所能达到的压力比以及节流后所产生的干蒸汽百分比的影响，通常制冷温度为 −20 ℃到 −40 ℃，如要获得更低的温度，需采用两级或三级压缩，甚致更多的压缩级循环来实现。

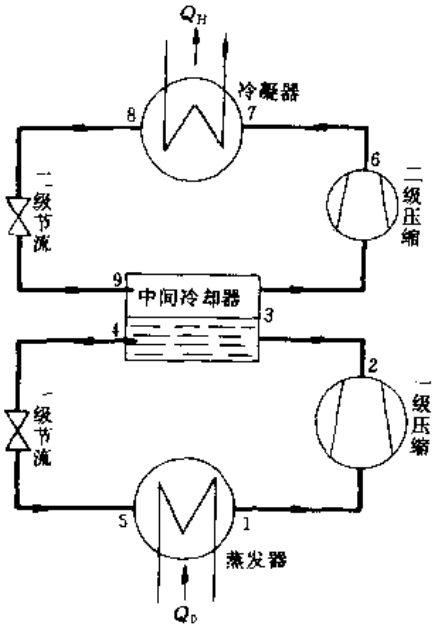
2.3.　两级与多级压缩循环分析

两级压缩循环即工质蒸气通过压缩机一次压缩后导入冷却器(也称省功器)进行冷却，冷却后的气体再进入压缩机进一步提高压力。它是化学工业和其他工业中常见的系统，并有两种组合方案，一种采用两级节流，另一种采用一级节流。图 6 所示为两级压缩、两级节流系统与热力循环图。由图可见一级排出的高温蒸气为二级蒸发过程中所吸取的热量而冷凝，它犹如两个相同工质循环

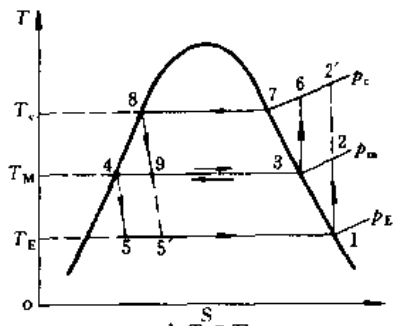
的组合，低压的第一级用于直接制冷，高压的第二级用于冷却低压级排气。由图6可见，在相同的冷凝温度与蒸发温度时，该系统比单级压缩制冷量增加（$h_9'-h_5$），耗功减少（$h_2'-h_6$）。图7为一二级节流系统与热力循环图，其中二级冷凝液分为两部分流动，一部分节流后用作一级过热蒸气的冷却，另一部分则通过中间冷却器过冷后，直接节流至蒸发器中进行制冷。由热力性质图可见，省功的情况与二级节流类似，而制冷量仅当从状态6过冷至状态7后才有所改善。如无过冷则直接自6点膨胀至9'，制冷量与单级类似，所以该系统中过冷很重要，除在中间冷却器过冷外，还可应用蒸发器出口的饱和蒸气来过冷，从图中可以看出，若二级冷凝后的饱和液体能过冷到状态点10，则其制冷量可及二级节流系统制冷量。

二级节流一般用于氨等压缩指数较大，回热循环制冷系数将降低的制冷剂系统，其优点是制冷量较大，制冷系数较高，系统结构相对较简单；其缺点是人工调节冷量时比较麻烦。

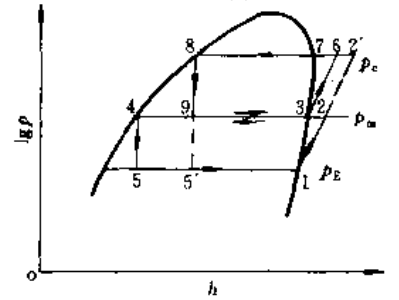
一级节流一般用于压缩过程指数小，因此用于冷却第一级过热蒸气所需的那部分制冷剂也少，并且回热循环制冷系数不降低的制冷剂系统。一级节流人工调节比较方便，但当采用过冷与回热等手段时，结构当然也就变



a.系统图

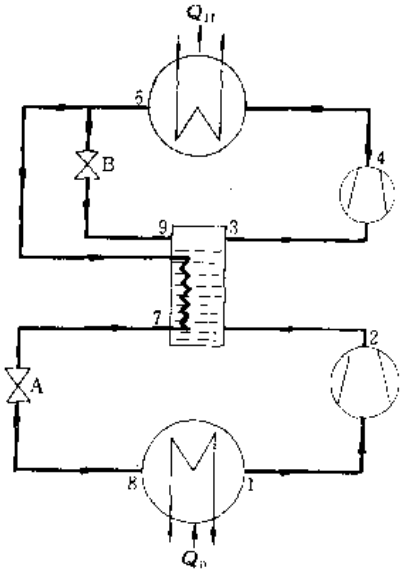


b.T-S图

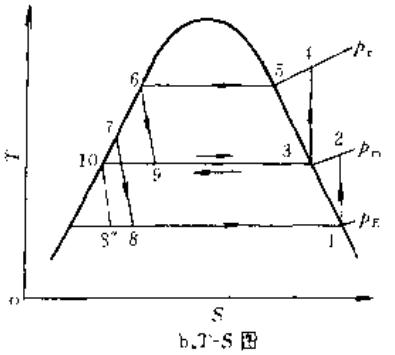


c.lg$p$-h图

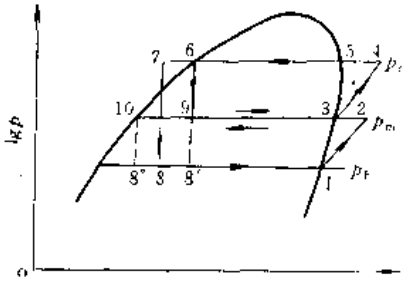
图6 两级压缩两级节流系统与热力循环



a.系统图



b.T-S图



c.lg$p$-h图

图7 两级压缩一级节流系统与热力循环

得复杂了。

在两级节流方案中，中间压力 p_m 可近似地取系统蒸发压力与冷凝压力乘积的平方根，即 $p_m=\sqrt{p_E p_c}$，在级间冷却完善，即一级排出的高温气体完全为二级液体的蒸发所冷却，并冷却至一级入口气体的温度，则根据热平衡原理，高、低压级质量流量 M_H 与 M_L (kg/h) 之比 μ 应为：

$$\mu=\frac{M_H}{M_L}=\frac{h_2-h_4}{h_3-h_9} \tag{2}$$

制冷量

$$Q_0=M_L(h_1-h_4) \tag{3}$$

总功耗

$$W=M_L[(h_2-h_1)+\mu(h_6-h_3)] \tag{4}$$

制冷系数

$$\mathrm{COP}=\frac{h_1-h_4}{(h_2-h_1)+\mu(h_6-h_3)} \tag{5}$$

一级节流方案中，高、低压级质量流量比为

$$\mu=\frac{M_H}{M_L}=1+\frac{h_2-h_3}{h_1-h_6} \tag{6}$$

制冷量

$$Q_0=M_L(h_1-h_8) \tag{7}$$

总功耗

$$W=M_L[(h_2-h_1)+\mu(h_4-h_3)] \tag{8}$$

制冷系数

$$\mathrm{COP}=\frac{h_1-h_8}{h_2-h_1+\mu(h_6-h_3)} \tag{9}$$

对于两级压缩制冷系统，当压缩机采用往复式等容积式压缩机，冷凝器冷却介质为 30℃时，蒸发温度最低为－70℃，如需要更低的温度，除二氧化碳制造干冰外，很少采用三级压缩的制冷系统，因为如氨等常用的制冷剂，当低于－70℃时便接近凝固了。不过当压缩机采用离心式结构时，即使应用那些密度较大的制冷剂，一个叶轮级所能达到的压力比也仅为 $\varepsilon=4$ 左右，所以即使在高于－70℃时也需采用三级或更多级的压缩系统。图 8 所示为三级离心压缩机制冷系统简图，图中采用三级节流，具有两个中间冷却器 Ⅰ 和 Ⅱ，但仅中冷器中的闪蒸气与相应级的排气相混合，借以降低排气温度，但此种系统难以

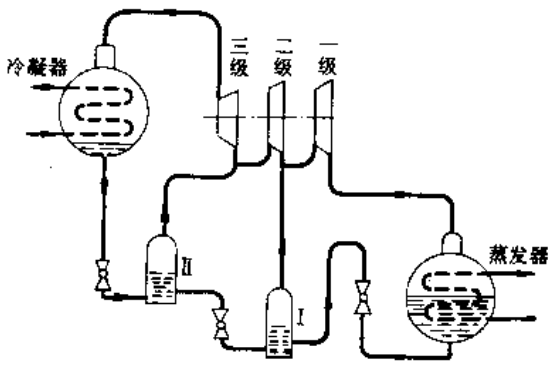
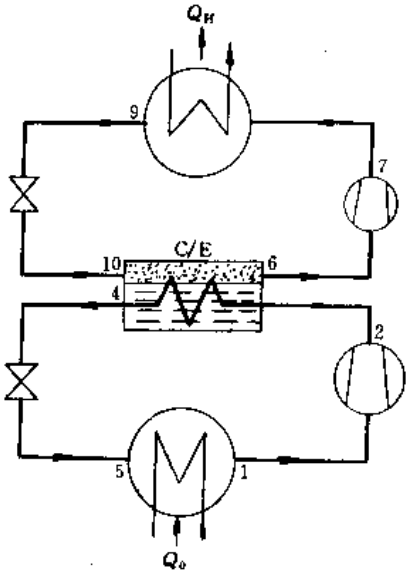
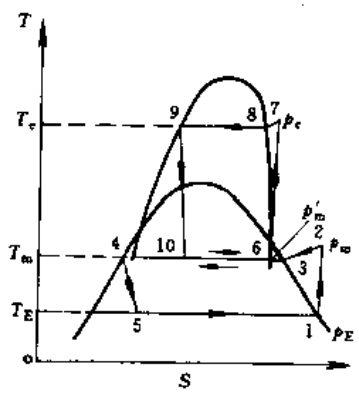


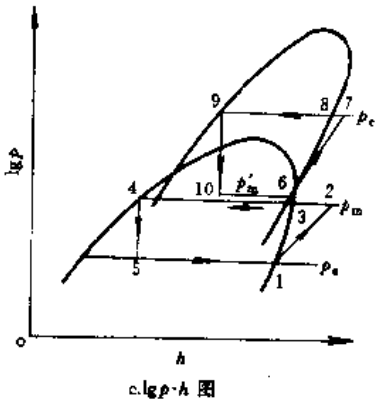
图 8 三级离心压缩机制冷系统简图



a.系统图



b.T-S 图



c.lg$p$-h 图

图 9　复叠式制冷系统与热力循环
C/E—冷凝器/蒸发器

达到完全中间冷却。

2.4. 复叠式循环

考虑到制冷剂的性质，要达到－70～－120℃的低温需采用复叠式制冷系统，如图9所示。它是两个不同制冷剂的独立循环的叠合，低温部分为1－2－3－4－5－1，应用能适应所需温度的低温制冷剂，循环的冷凝热量由一般制冷剂的所谓高温循环6－7－8－9－10－6的蒸发过程所吸收。复叠式系统中，每个独立工质部分还可采用两级压缩循环以满足温度与性能的要求。

复叠循环的工作过程表示在热力性质图上见图9b与9c。

在化学工艺过程中，那些需要很低温度的场合往往采用复叠式制冷系统。

2.5. 制冷剂与载冷剂

2.5.1. 制冷剂

是系统中赖以进行能量交换达到制冷目的的工作介质。制冷剂应用正确与否，对系统的经济性与可靠性有很大影响。

制冷剂在化学性质方面，应有高的化学稳定性，使运行中不会分解；对金属无腐蚀作用；有油润滑的压缩系统中不应与油起化学作用并有高的溶油性；无毒无臭；没有燃烧、爆炸危险；对环境无破坏作用。

在物理性质方面，要求沸点温度低，因而饱和蒸气压高、使制冷系统中不会产生真空，以避免空气渗入；沸点低的物质比容小，故可使容积式压缩机尺寸减小；蒸发潜热大，在相同制冷量时制冷剂循环量小；压缩指数小，使压缩机耗功少；临界温度高，压缩机压力比相对较小。

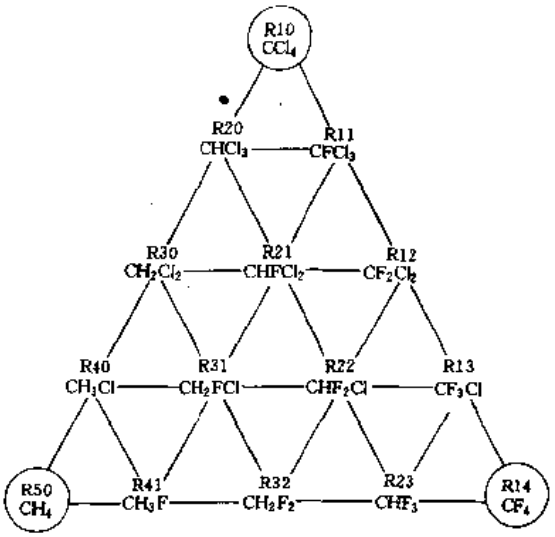
此外，希望制冷剂价格低廉，易于获得。

要完全满足上述化学、物理性质的制冷剂难以寻觅，故只能选取对一定系统而言相对较好的物质。制冷剂可分成无机化合物与有机化合物两大类。无机化合物如氨、二氧化硫、二氧化碳、水蒸气等；有机化合物如丙烷、环丁烷、甲烷、乙烯、丙烯等。特别是甲烷、乙烷与卤属元素的衍生物，在制冷剂中居有特殊地位。根据元素组合的不同它们构成了两族，如图10所示。所有这些衍生物的商品名为氟利昂（Freon）。

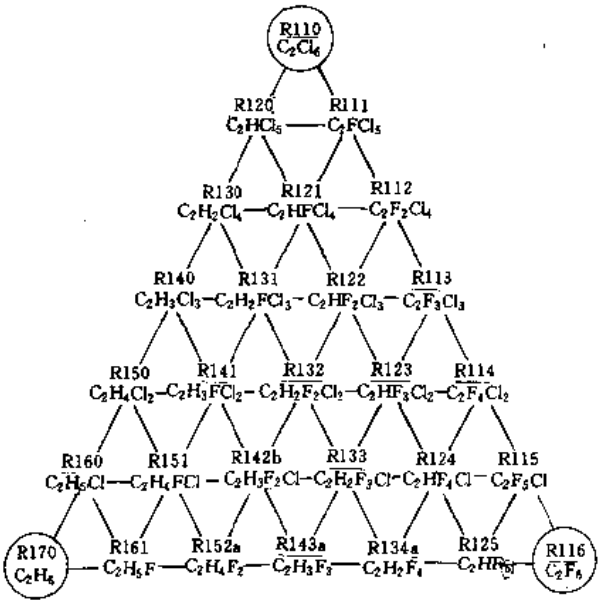
各种制冷剂常采用R（refrigerant）为首加一个数码编号来称呼，如氨为R717，丙烷为R290，又如二氟二氯甲烷为R12，二氟一氯甲烷为R22，四氟乙烷为R134，五氟乙烷为R125等，对于相同分子的异构体编码后面再加a、b等符号。属于氟里昂的物质还可用所含元素的符号来表示，如R22表示为HCFC22等（见氟化合物 2.有机氟化合物）。

为了使工质有更好的热力性能，可以将两种或两种以上的物质混合在一起使用，称为混合工质，它们或是具有共同的沸点，称为共沸工质，或是无共同沸点，称为非共沸工质，共沸工质用5作首位以应用先后的次序编码，如R500、R501、R502等。对臭氧层无破坏作用的混合工质以4作首位，如R401、R402等。

氟里昂制冷剂中，凡含氯、溴元素的物质，均能破坏地球上空的臭氧层，因此都被列入禁止之列。如过去认为物理、化学性质极佳的R12（CCl_2F_2）等已被禁用，含氯较少的R22（$CHCl_2F_2$）等也将于2030年前被淘汰。它们将被一些新开发的不含氯元素的制冷剂所取代，如以R134a代替R12等。基于氟里昂大都对地球具有温室效应，所以一些自然物质如氨、丙烷等受到了重视。



a.甲烷衍生物



b 乙烷衍生物

图10 氟氯烃化合物族

表 1　常用制冷剂及其性质

名　称	化学式或组成	标准沸点，℃	临界温度，℃	临界压力，MPa	可燃性	毒性
R717(氨)	NH_3	−33.3	133	11.42	✓	✓
R718(水)	H_2O	100	374.2	22.10		
R744(二氧化碳)	CO_2	−78.4	31.1	7.38		
R764(二氧化硫)	SO_2	−10.0	157.5	7.88		✓
R600(丁烷)	C_4H_{10}	−0.5	152	3.80	✓	
R600a(环丁烷)	C_4H_8	−11.8	135	3.65	✓	
R290(丙烷)	C_3H_8	−42	96.8	4.25	✓	
R50(甲烷)	CH_4	−161.5	−82.5	4.64	✓	
R1150(乙烯)	C_2H_4	−103	9.3	5.11	✓	
R22	$CHClF_2$	−40	96	4.99		
R32	CH_2F_2	−51.7	78.2	5.80	✓	
R125	CHF_2CF_3	−48.1	66.3	3.63	✓	
R152a	CH_3CHF_2	−24.0	113.3	4.52	✓	
R502	R22/115(48.8/51.2)	−45.4	82.2	4.08		
R407A	R32/125/134a(20/40/40)	−45.5	82.8	4.54		
R407B	R32/125/134a(10/70/20)	−47.3	75.8	4.16		
R410A	R32/125(50/50)	−51.4	84.9	4.95		
R410B	R32/125(45/55)	−51.3	84.1	4.78		

注：表中可燃性、毒性空白即为无。

可以根据冷却温度的需要、压缩机的型式等来选择合适的工质。表 1 中所列是一些目前常涉及的制冷剂，其中包括部分禁用物质以作比较。

2.5.2.　载冷剂

在工艺流程或其他需要冷却的场合距离制冷装置较远，或者间接冷却操作更方便时，应用载冷剂作为中间物质，将蒸发器产生的冷量传输到被冷却对象处。

常用的载冷剂如表 2 所示。载冷剂选择首先应满足最低温度的要求，其次是价格、腐蚀性、毒性与爆炸危险、溶液比热容等因素。氯化钠与氯化钙溶液有腐蚀性，但在中性与具有防腐剂情况下，它们在封闭系统中可工作 20～30 年而无破坏性的腐蚀作用；甘油溶液与酒精-水溶液的腐蚀性比盐溶液小得多，但在一些专门应用的场合也应加防腐蚀剂，以求最大限度的防腐；不被水污染的氯甲烷与三氯乙烷无腐蚀性，但不宜与铝、锌等接触，对大多数橡胶元件也具有破坏作用；高浓度的酒精对铝有腐蚀作用。

表 2　常用载冷剂溶液

名　称	最低温度，℃	价　格	腐蚀性	毒　性	爆炸危险
氯化钠溶液	−10	低	有	无	无
氯化钙溶液	−40	低	有	无	无
丙二醇	−10	中等	稍有	无	无
乙二醇	−15	中等	稍有	有	无
甲醇	−35	高	稍有	有	有
乙醇	−30	高	稍有	有	有
氯甲基溶液	−80	高	无	无	无
三氯乙氟甲烷	−100	高	无	无	无

在良好的封闭系统中，毒性、爆炸危险性影响都是较小的。

溶液的比热容将影响系统中溶液的循环量，也即影响到泵的功耗。例如氯甲烷与三氯乙烷的比热容仅为盐水溶液的⅓～¼，因此循环量也要大许多。

2.6.　开式压缩循环系统

开式压缩循环类似于闭式循环，但被冷却对象即工质本身；都是来自气体生产处，经压缩、冷却、膨胀后成为液体成品，然后导至贮液罐，所以典型的开式系统中没有专门的蒸发器。例如贮存于球罐或槽中的液氨或液化天然气，必须不断将其表面挥发的蒸气吸入压缩机压缩、冷却、膨胀，然后使其再液化，从而维持罐（槽）中液体在常压下的液化温度，如氨为 −33℃。图 11 所示即为氨贮罐的这种制冷系统。

在工艺流程中，也可能开式与闭式循环联合使用。如天然气集气工厂中，来自气井的天然气经压缩后不需冷却，重组分即液化，该部分液体经膨胀后作为制冷剂再去冷却压缩的气体，从而使更多的气体液化，并把多余的液体导入贮槽。

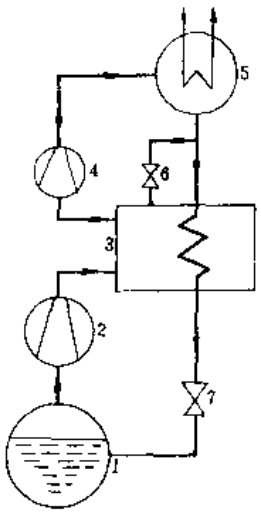


图11 开式压缩制冷循环系统简图
1—贮罐；2—一级压缩；3—中间冷却；4—二级压缩；
5—冷凝器；6—中冷节流阀；7—节流阀

2.7. 压缩式系统的机器与设备

2.7.1. 压缩机

是压缩式制冷系统的心脏，是整个循环的动力。压缩机按其工作原理有动力式与容积式两类。动力式主要依靠叶轮使气体分子获得很高的速度，然后使分子速度有序的滞止下来，使动能转化为位能即压力。容积式是在一个腔中使气体容积直接受压缩而变小，借以提高气体的压力。两者工作的特点是当进行气量调节时，动力式排气压力随流量减少而降低，而容积式当流量减少时排气压力的变化很小，如图12所示。制冷系统中吸气压力与排气压力是由蒸发与冷凝温度决定的，因此，动力式适应性要差一些。

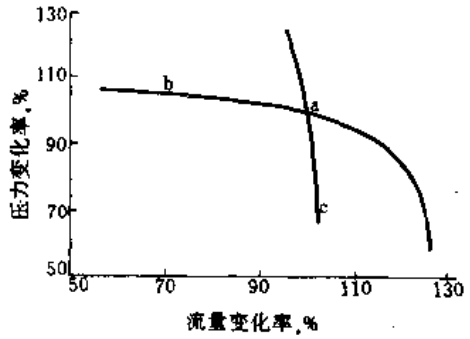


图12 动力式与容积式压缩机工作特性
a—操作点；b—动力式；c—容积式

在化学工业中应用的动力式压缩机主要是离心式压缩机；容积式结构则大都为往复式与螺杆式两种，其他如滑片式、涡旋式等很少应用。离心式压缩机用于大制冷量，螺杆式与往复式则用于中、小制冷量。图13表示了各种型式压缩机适用的大致冷量与温度范围。

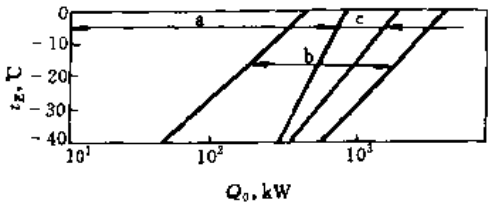


图13 动力式与容积式压缩机应用范围
a—离心式；b—螺杆式；c—往复式

往复压缩机主要由工作腔部分与传动部分构成，机身则把两者连接在一起，如图14所示。工作腔部分是直接压缩气体的，它有圆筒形气缸及与之相配合的活塞，此外还有控制气体进出工作腔的气阀等主要零部件组成。活塞由电动机通过传动部分的曲轴连杆机构的驱动而进行往复运动，由此实现气体的吸入、压缩与排出。因为活塞在排气终了不能与工作腔各个内表面相互贴合，形成所谓的余隙容积，它使排出气体的终了气缸内仍残留有高压气体，故在下一次开始吸气前，残留气体要先行膨胀，并使压缩机吸入的气量减少。余隙容积对吸入气量影响的百分比可用下式表示，即：

$$\lambda_V = 1 - \alpha\left(\varepsilon^{\frac{1}{m}} - 1\right) \qquad (10)$$

式中 α——相对余隙容积，即余隙容积值与活塞自一个止点位置至另一个止点位置所走过距离而形成的行程容积之比，制冷压缩机中一般 $\alpha = 0.04 \sim 0.08$；

ε——排出气体压力，即冷凝压力 p_c 与吸入气体压力，即蒸发压力 p_E 之比，也即 $\varepsilon = p_c/p_E$，由制冷工况决定；

m——膨胀过程指数，取决于气体性质与气缸冷却情况，一般 $m = 1.1 \sim 1.3$。

式(10)表明，冷凝压力愈高，蒸发压力愈低，吸入气量愈少，也即制冷量愈小。

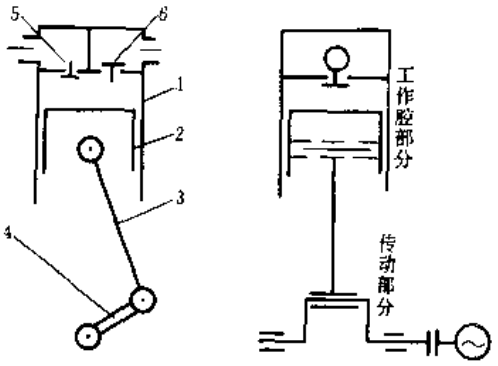


图14 往复压缩机示意图
1—气缸；2—活塞；3—连杆；4—曲轴；
5—进气阀；6—排气阀

往复压缩机一般转速较低，它受制于活塞平均速度 C_m（m/s）。

$$C_m=\frac{sn}{30} \tag{11}$$

式中　s——活塞行程，m；

n——主轴每分钟转速，r/min。

一般 $C_m=2.0\sim4.0$。活塞平均速度高，摩擦、磨损增加，此外也可能增加气体流经气阀产生的阻力损失。C_m 值表明小压缩机行程小转速高，而大压缩机因行程大转速就只能低一些。

气缸有油润滑的压缩机，润滑油能被气体制冷剂带出，这部分油气应尽量在冷凝器前分离掉，尤其是对于氨等与润滑油不能互溶的工质，油能进入冷凝器并附着在管壁表面，将严重影响冷凝效果。

对润滑油无法适应的制冷系统，如温度很低时，需用气缸无油润滑压缩机，如活塞的外缘开有小环槽而曲折密封的迷宫压缩机，或用聚四氟乙烯复合材料作密封环的压缩机等。

往复压缩机结构比较复杂，易损零部件多，机器尺寸相对较大，因此，难以适应化工企业大型化的要求。

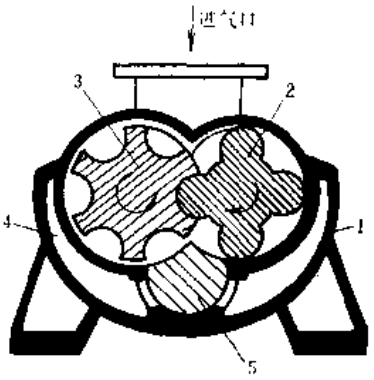
螺杆压缩机，由具有凸齿和具有凹槽的一对平行螺杆构成，此对螺杆置于具有“8”字形直孔的壳体内，壳体一端是吸气口，另一端相反侧是排气口，如图 15 所示。当螺杆旋转时蒸汽自一端吸入，经压缩后自另一端排出，故它无需像往复压缩机那样在气缸上设置进、排气阀门。制冷螺杆压缩机大都采用喷油式，即当一对槽吸气结束而成封闭后，喷入冷的润滑油，喷入的润滑油不仅使压缩过程中制冷剂得到内冷却，使排气温度一般不超过 100 C，而且润滑油还大大改善了转子与转子间、转子与壳体间的密封，此外，由于润滑油的存在可以由具有凸齿的阳转子直接驱动具有凹槽的阴转子，故无需另加同步齿轮而使结构简化。

螺杆压缩机齿顶线速度限制在 25～35m/s 较合适，由此决定了螺杆压缩机的转速与螺杆直径成反比例。它可应用进气口设置的滑阀进行气量调节，滑阀的移动可使螺杆两齿槽的关闭时间滞后，因此减少了吸入量。当冷凝压力与蒸发压力差大时，可采用带经济器的系统，即用小部分冷凝液体直接喷入开始压缩的转子槽中，使被压缩的气体得到内冷却，借以增加螺杆压缩机单级所能达到的蒸发温度及改善系统的经济性。

螺杆压缩机以其结构紧凑，重量轻、体积小，振动小、噪声低，运行可靠，对液体进入不敏感，调节方便等优点，使其在制冷系统中的应用日趋增加。

螺杆压缩机也可制成不喷油的结构，它由一端的一对同步齿轮驱动两转子轴旋转，结构当然要复杂些。

离心压缩机，如图 16 所示，气流在叶轮中作径向流动，它自中间吸入在外缘排出，并因叶轮旋转而使气体获得部分压力，并使气体分子获得速度，然后在涡壳里速度转化为压力。



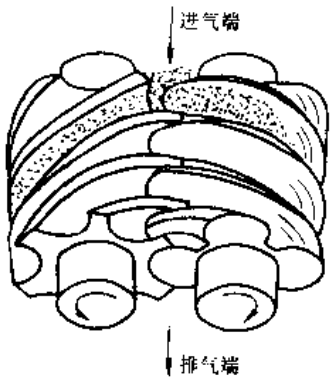


图 15　螺杆压缩机简图

1—壳体；2—阳螺杆；3—阴螺杆；4—进气腔；5—调节滑阀

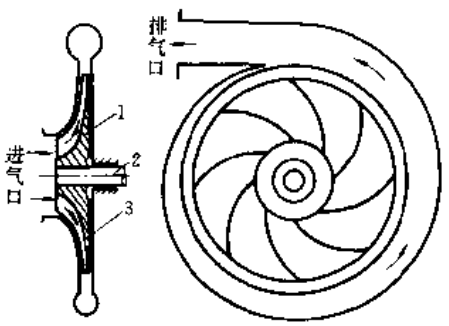


图 16　离心压缩机示意图

1—叶轮；2—主轴；3—涡壳

离心压缩机一个叶轮级中所排出的气体，其压力头取决于叶轮外缘的气流速度 u，并可表示为：

$$\Delta h=\psi\frac{u^2}{2g} \tag{12}$$

式中 ψ 为压力系数，它与叶轮形状有关，后弯叶轮 $\psi=1.0$，径向叶轮 $\psi=1.3$。当知道压力头后，便可求得该级

的压力比（ε）为：

$$\varepsilon=\left(\frac{k-1}{k}\frac{\Delta h}{T_0}\frac{M_r}{R}\right)^{\frac{k}{k-1}} \tag{13}$$

式中 T_0 为初始温度（K），M_r 为相对分子量，R 为通用气体常数，k 为压缩指数。由此可见压力比不仅与气流速度，也即叶轮尺寸与转速有关，而且还与气体性质有关系。所以，当蒸发温度为－20 C，冷凝温度为 35 C时，若以 R22 为工质只需两级叶轮，而以氨为工质时则需八级才能达到。如果用往复压缩机只需一级压缩即可。

离心压缩机用蒸汽、燃气轮机，或用变转速电动机驱动时，可利用改变转速来调节流量，此时圆周速度将降低；当用固定转速电机驱动时，可采用进气节流来调节流量。在两种调节中，流量的减少均伴随着压力的降低，如图 17 所示。两种调节中都有一极限流量，低于此值时将产生类似咳嗽的喘振，机器便不能正常运行甚至可能破坏。所以调节的流量若要低于喘振线，只能用旁通的办法将压缩的气体回入吸气管中，当然这是极不经济的。

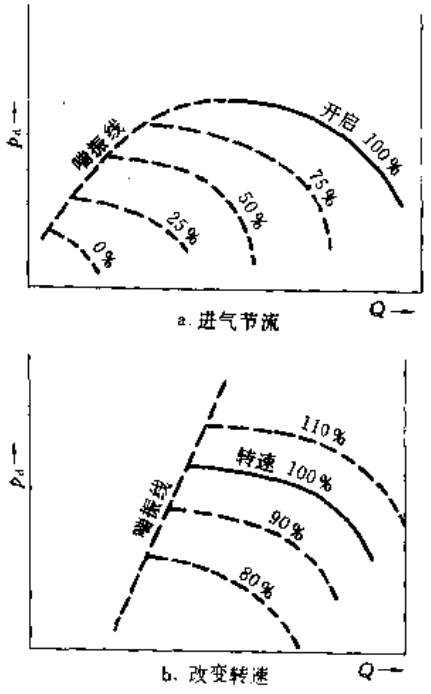


图 17 离心压缩机调节性能曲线

2.7.2. 冷凝器

制冷剂经压缩后的高温蒸气需冷凝成液体。冷凝过程所释放的热量为制冷量与压缩功之和，并大致符合表 3 中的关系。

冷却介质一般为水和空气。在化工厂中大都用水冷却。

应用最广泛的水冷冷凝器是壳管式，直立或水平放置，制冷剂在管外的壳体中流动，而水则在管内流动，

表 3 冷凝器放热量与制冷量的关系

蒸发温度，C	Q_H/Q_0
10	1.2
－20	1.5
－50	1.8

这样的结构便于水侧管道污染后的清洗，以及制冷剂在壳体内贮存一定的数量。图 18 所示为卧式壳管式冷凝器示意图，其中过热蒸汽从壳体上边进入，冷凝液集中在壳体底部，并通过放液管去节流阀。当壳管式结构尺寸特别大时，可考虑制成立式，以减少占地面积。

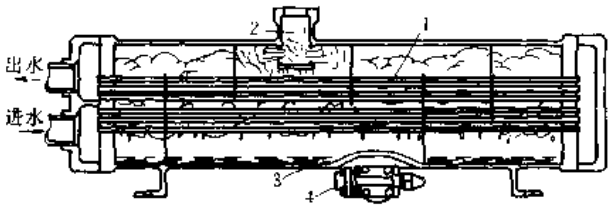


图 18 壳管式水冷冷凝器

1—管束；2—进气口；3—壳体；4—放液阀

风冷冷凝器制成翅片管式，如图 19 所示，它宜于缺水的地区，但受季节温度影响冷凝温度变化较大，此外，风机噪声也污染环境。

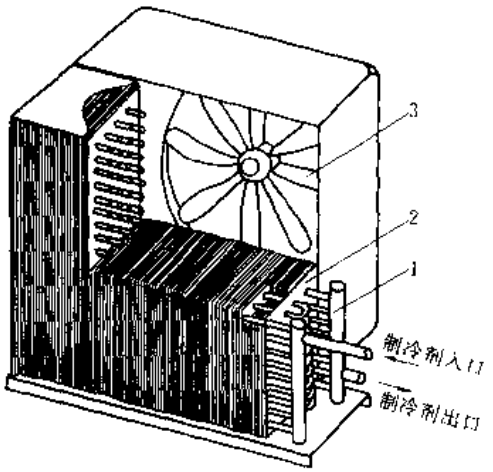


图 19 风冷冷凝器结构

1—管束；2—翼片；3—风扇

还有一种蒸发式冷凝装置，如图 20 所示，制冷剂在管内流动，利用喷淋水在管道表面蒸发来带走高温蒸气的热量；水自上而下喷淋，空气由置于顶部的通风机自下而上抽吸，并且不断地将水蒸气带走。喷淋后的水大部分流至下部的贮槽内，再由泵送到上边循环使用。蒸发掉的水分由新鲜水来补充。此种设备所供的水必须是软水，以防止冷凝器管外结水垢。

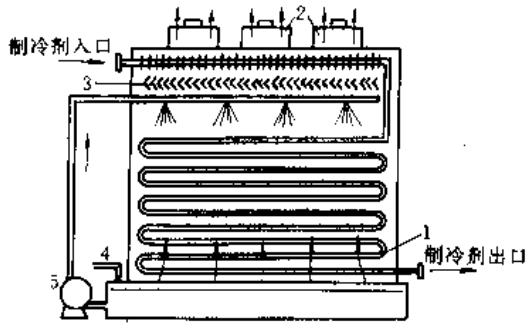


图 20　蒸发式冷凝器系统图

1—冷凝盘管；2—抽风机；3—水分离装置；

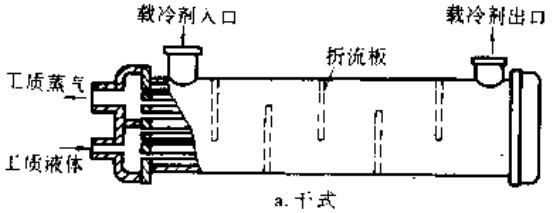
4—补水接管；5—水循环泵

2.7.3.　蒸发器

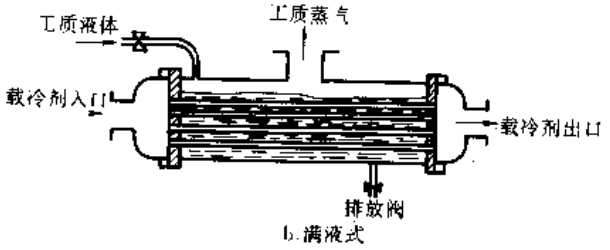
制冷装置真正制取冷量是在蒸发器中，它直接向被冷却对象吸取热量或者向载冷剂吸取热量，以达到制冷的目的。

化学工业中，蒸发器大都做成壳管式，不过根据具体情况，它又有干式、满液式及喷淋式 3 种结构。

图 21a 所示为干式结构，制冷剂在管内流动，载冷剂在管间绕折流板流动。此种结构常用于氟里昂制冷剂蒸发器。当压缩机有油润滑时，润滑油将随工质蒸气一道流走。



a. 干式



b. 满液式

图 21　壳管式蒸发器

图 21b 所示为满液式蒸发器，载冷剂在管内流动，而管间充满了制冷剂液体。此种结构常用于氨制冷剂，氨与油的互溶性差，故蒸发器中能积聚润滑油（当压缩机有油润滑时），所以下部有一集油器，需定期将润滑油放回压缩机中。

还有一种称为喷淋式结构的蒸发器，类似于满液式，被冷却对象走管内，制冷剂由泵连续不断地送至蒸发器管束上部喷淋。此种结构适用于低温与制冷量大的蒸发器，因为与满液式相比，喷淋式的换热系数要大，因此可以减小蒸发器的结构尺寸，此外，也可以减少制冷剂的充灌量。

2.7.4.　膨胀阀

现代制冷系统大都用自动的热力膨胀阀，如图 22 所示。图中 5 为温度感受元件，它置于蒸发器的下流，感受的温度略高于蒸发温度（约 5～7K），感受元件中的蒸气压力作用到膜片 3 上，膜片的位移将影响阀芯 2 的开启程度，并由此控制自 1 流过阀的制冷剂量，也即在此蒸发温度下，制冷量供求平衡。调整杆 6 用来控制作用在阀芯上的弹簧力，借以调节制冷量。

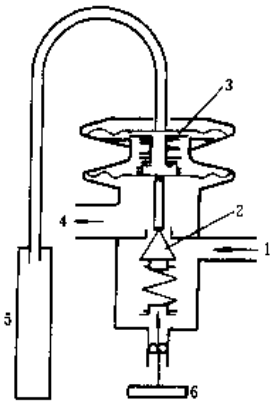


图 22　热力膨胀阀简图

1—制冷剂入口；2—阀芯；3—隔膜；

4—制冷剂出口；5—感温元件；6—调节手轮

80 年代以来电子膨胀阀有所发展，它用一套电子元件来控制阀芯，因此有更好的动态特性，在制冷负荷变化很快时，它能更好地适应工况。

采用满液式蒸发器的大型装置还使用浮球式调节阀的节流机构。

此外，在制冷负荷经常变化的小型制冷装置中，为简化结构也用毛细管作节流元件，让冷凝后的高压制冷剂液体，通过一定长度的毛细管（内径 0.2～2.0mm，长 1～2m）节流而至低压的蒸发器中。

3.　喷射式制冷系统

3.1.　系统组成

如图 23 所示，在此系统中，由喷射泵取代了压缩机，并由锅炉或其他加热装置作为驱动力。在喷射泵中高温高压蒸汽通过喷嘴，引射来自蒸发器的低温低压蒸汽，经蒸汽喷射泵的混合室与扩压管后提高压力再进入冷凝器，其余过程同压缩式制冷系统。但是，冷凝器中一部分冷凝液需再通过液泵送入加热装置加热，以成为喷射泵的动力。所以，在此系统中驱动循环运行的动力是喷射泵，故称为喷式制冷装置，所消耗的能量为热能。

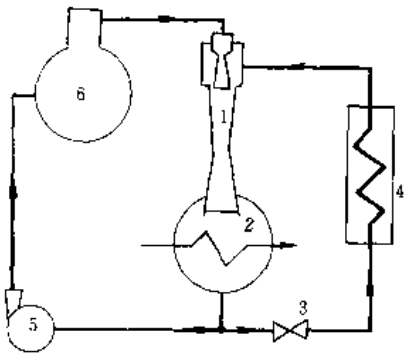


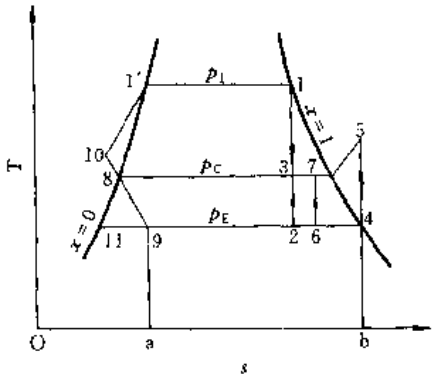
图23 喷射式制冷系统

1—蒸汽喷射泵；2—冷凝器；3—节流阀；4—蒸发器；5—泵；6—锅炉或其他加热器

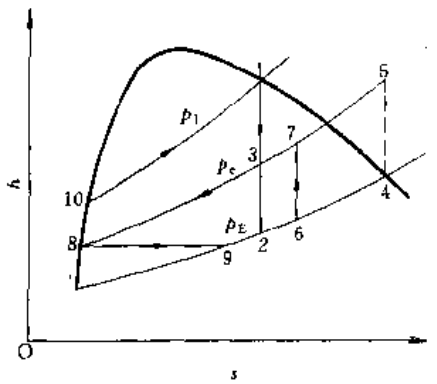
蒸汽喷射制冷系统中的制冷剂大都为水，其制冷温度必须大于0℃，也可用R22等有机物为工作介质，其制冷温度可低于0℃，但很少应用。

3.2. 热力过程分析

在理论情况下，即不考虑各过程中的热力损失与泵功等，蒸汽喷射式制冷系统中各个过程表示在T-s图上则如图24a所示。图中压力为p_1的工作蒸汽由饱和状态1在喷管中绝热膨胀至压力为p_E的状态2，它通过喷管引射蒸发器中状态4的蒸汽并设想增压至状态5，与此同时所膨胀的动力蒸汽压力也相应回升至状态3，状态5与状态3的蒸汽混合成压力为p_c的状态7，该部分蒸汽经冷凝至状态8，然后分成两路，其中一路经节流阀膨胀至状态9用于制冷，另一路经泵压送至状态10，并由锅炉加热成饱和蒸汽。所以，蒸汽喷射制冷系统可以看成是1—3—8—10—1′—1的蒸汽动力循环与4—5—8—9—4的制冷循环的组合。



a.T-s 图



b.h-s 图

图24 蒸汽喷射式制冷系统热力过程T-s图

把工作过程表示在焓-熵图上，则可清晰地看出各种热量关系，如图24b所示。图中制冷量$Q_0=h_1-h_9$，冷凝放热量$Q_H=h_7-h_8$，锅炉加热量$Q_G=h_1-h_{10}$，泵功$Q_p=h_{10}-h_8$，但这些焓差均系单位工质的焓值差，实际系统中被加热的工质与从事制冷的工质两者质量不等，因此必须求出它们的质量比，才能知道总加热量。

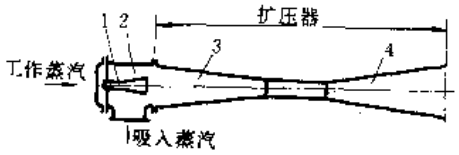
3.3. 喷射泵中的能量关系

如图25所示，高压p_1、与质量m_1的蒸汽通过喷嘴1流速升至C_2，压力降至p_2，由此吸引蒸发器来的压力为p_E的蒸汽质量m_0，在混合室3中混合后速度为C_3、压力为p_3，经扩压器4后速度降至C_4、压力升至p_4（$=p_c$）。将该过程表示在焓-熵图上见图25b，其中单位质量工作蒸汽在无损失情况下的焓降为$\Delta h_1=h_1-h_3$，单位质量的制冷剂从蒸发压力p_E至冷凝压力p_c的焓升为$\Delta h_2=h_7-h_6$。当制冷剂的流量根据制冷量确定为m_0时，所需工作蒸汽的质量为m_1，按热平衡关系：

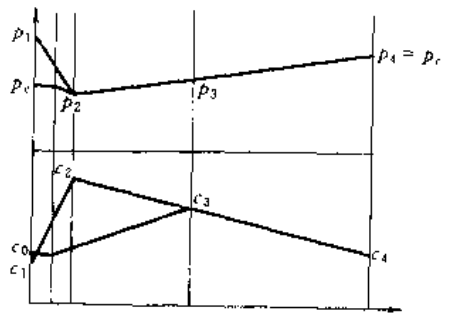
$$m_1h_1+m_0h_4=(m_1+m_0)h_7$$

可得

$$m_1=\frac{h_7-h_4}{h_1-h_7}m_0 \tag{14}$$



a.喷射器简图



b.压力与速度的变化

图25 喷射泵中气流速度与压力变化

1—喷嘴；2—吸入室；3—混合室；4—扩压室

3.4. 喷射式制冷系统中的理论热量关系

已知制冷量 $Q_0=m_0(h_4-h_5)$，则加热量

$$Q_G=m_0(h_1-h_{10})\frac{h_7-h_4}{h_1-h_7} \tag{15}$$

冷凝放热量

$$Q_H=m_0\left(1+\frac{h_7-h_4}{h_1-h_7}\right)(h_7-h_8) \tag{16}$$

热力性能系数

$$\xi=\frac{Q_0}{Q_G}=\frac{h_4-h_9}{h_1-h_{10}}\cdot\frac{h_1-h_7}{h_7-h_4} \tag{17}$$

热力性能系数类似于压缩式制冷系统中的 COP，它是评价喷式制冷性能的一个指标，其值要小于压缩式系统（当冷凝与蒸发温度相同时）。若考虑到喷嘴效率 $\eta_j=0.6\sim0.7$，其值还要降 10%左右。但若综合热机、电动机及电力输送的效率，喷射制冷系统的热能利用率并不低。此外，喷射制冷系统有时还可利用余热。

除了消耗蒸汽外，喷射系统中的冷却水消耗量也有决定性的意义。冷却水耗量大致可按工作蒸汽的热量与制冷量之和来计算。因为工作蒸汽也需在冷凝器中冷凝，因此蒸汽喷射制冷系统所需的冷却水量远较压缩式制冷系统为大。

值得指出的是，一定的喷射泵有一极限升高压力，低于该压力时吸入制冷剂蒸汽量 m_0 随吸气压力的下降而下降，即制冷量随蒸发温度的降低而减少，这和压缩式制冷系统差不多。若由于冷凝温度升高，冷凝压力高于该极限压力时，则抽吸量也会减少，并最终成为“失吸”，此时即使增加工作蒸汽量也无济于事。

因此，蒸汽喷射制冷系统的调节可以通过控制工作蒸汽量以及冷却水量来进行。图 26 所示为一喷射系统，当 $p_1=1$MPa、$m_1=43.3$kg/h 时，冷凝压力、蒸发压力与吸气量 m_0 的关系，图中 c-d 为极限压力线，Ⅰ-Ⅱ为稳定操作区，Ⅱ-Ⅲ为不稳定操作区。

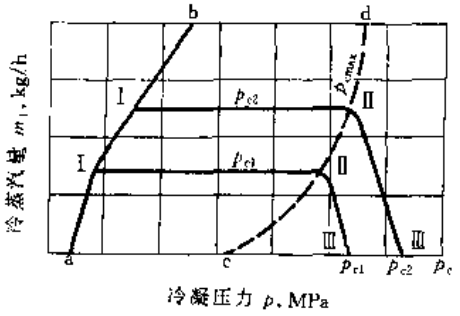


图 26　蒸汽喷射泵的操作特性

当蒸发与冷凝温差较大，为提高热力系数，喷射式制冷系统可制成双效或三效结构，如图 27 所示。图中蒸发器与冷凝器为立式结构，一效主喷射器将蒸发器上部的蒸汽引射至主冷凝器下部，二效主喷射器将蒸发器中部蒸汽引射至主冷凝器中部，三效主喷射泵将蒸发器底部蒸汽送至主冷凝的上部；三个主喷射器的动力蒸汽均来自蒸汽源。冷水在蒸发器中经过 3 次蒸发而逐级降低温度，最后送至制冷水池，再由制冷水泵送至用冷负荷处，使用过后的冷水由制冷水回水泵再送入蒸发器顶部。因此，在实际喷射式制冷系统中，所应用的是经过蒸发器闪蒸而本身降低温度的冷水，而非冷凝器中的冷凝水。

图 27 中可见，冷凝器中由冷却水泵供水冷却，因制冷工质也为水，故可直接喷淋冷却，经过冷凝器的冷却水与蒸发器闪蒸的蒸汽、喷射泵动力蒸汽冷凝后一道回至冷却水池。

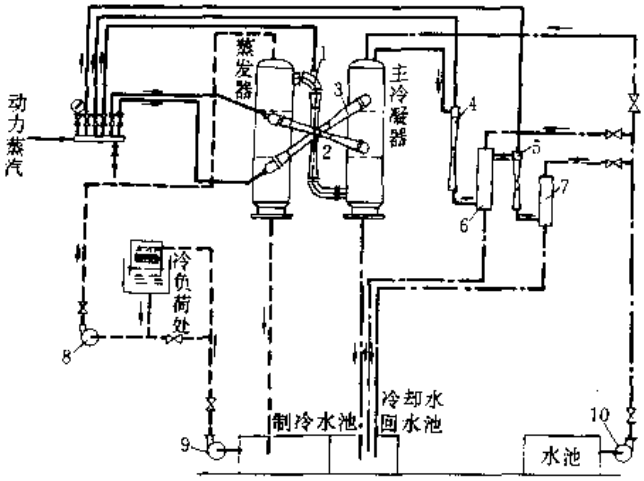


图 27　三效立式喷射式制冷系统

——热动力蒸汽；---制冷水；—·—冷却水

1—主Ⅰ喷射器；2—主Ⅱ喷射器；3—主Ⅲ喷射器；4—辅Ⅰ喷射器；5—辅Ⅱ喷射器；6—辅Ⅰ冷凝器；7—辅Ⅱ冷凝器；8—制冷水回水泵；9—制冷水供水泵；10—冷却水供水泵

系统中还设有第一辅助喷射器与第二辅助喷射器，以及相应的两个辅助冷凝器，它们也分别由主蒸汽源供汽，用以抽吸主冷凝器中的空气，并形成一定真空度，最后凝结的水分也回入冷却水池。

4. 吸收式制冷系统

4.1. 系统组成

吸收式制冷系统中，压缩机的功能为一吸收系统所取代，如图 28 所示。吸收系统由吸收器 5，溶液泵 6，发生器 1，溶液回路节流阀 7 所组成。在吸收系统中充有对制冷剂具有强烈溶解作用的吸收剂。吸收剂吸收制冷剂后成为“富液”，并释放吸收热，然后由泵送入发生器中，在发生器中被加热后，使富液解吸释放出高温高压的制冷剂蒸汽，制冷剂此后的过程同压缩式循环。释放了制冷

剂的吸收剂变成了“贫液”，它通过溶液回路的节流阀再入吸收器中，以吸收蒸发器来的制冷剂蒸气。

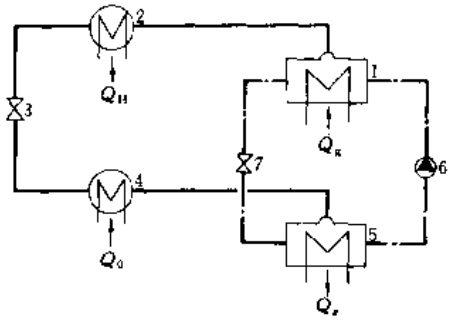


图 28 吸收式制冷系统组成

——制冷剂回路；— · —溶液回路

1—发生器；2—冷凝器；3—节流阀；4—蒸发器

5—吸收器；6—溶液泵；7 溶液回路节流阀

所以，在吸收式制冷系统中，实现循环需有一对工作介质，即制冷剂与吸收剂。驱动循环的能量为发生器中加入的热量。常用的工质对有：氨与水，其中氨为制冷剂，水为吸收剂，蒸发温度范围为 10～ -60℃；水与溴化锂，其中水为制冷剂，溴化锂为吸收剂，蒸发温度不低于0℃。

4.2. 吸收式循环的热力分析

常用焓-浓度图来分析吸收式循环如图 29 所示，图中有两组对应的等压曲线，上面一组为蒸汽相界曲线，再上方为过热蒸汽区；下面一组为液体相界曲线，再下面为过冷液体；中间为湿蒸汽区。设蒸发压力为 p_E，冷凝压力为 p_c。图中上下分别绘有两组等压线，又设吸收器出口富液状态为 1，由溶液泵将其压送至压力 p_c 的状态点 1′，在 t_g 的温度下被加热，逸出过热蒸汽状态 2；过热蒸汽经冷凝后成状态 3，经节流阀后为状态 4，因属等焓过程故本图中点 3 与点 4 重合；然后进入蒸发器吸热至状态 5。发生器中解吸后的贫液成状态 6，经回路节流仍为点 6，贫液再吸收来自状态 5 的蒸汽，若不释放热量则成湿蒸汽状态 7，若被冷却则回复到状态 1。

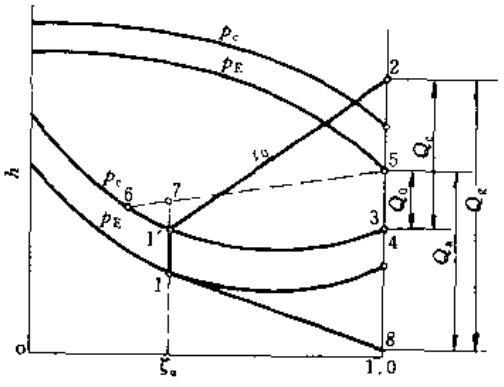


图 29 吸收制冷系统焓-浓度图

1—吸收器出口富液；2—发生器出口蒸汽；

3—冷凝器出口液体；4—蒸发器出口蒸汽；

5—发生器出口贫液

由图 29 中纵座标焓值可得制冷量 $Q_0=h_5-h_3$，冷凝器放热量 $Q_H=h_2-h_3$；加入发生器的热量可这样来求取：作状态点 1 的切线延长至与浓度 ξ_a 纵线相交，并得交点 8，则加热量 $Q_G=h_2-h_8$。若忽略泵功，则系统的热力性能系数为：

$$\zeta=\frac{Q_0}{Q_G}=\frac{h_5-h_3}{h_2-h_8} \tag{18}$$

4.3. 吸收式制冷系统结构

吸收式制冷装置通常制成卧式筒形结构，可将发生器、冷凝器、吸收器及蒸发器置于一个圆筒内，成为单筒式结构；或将发生器与冷凝器制成一体成为高压筒，将吸收器与蒸发器制一体成为低压筒，由此构成双筒结构，如图 30 所示。图中上方为高压筒，其下部为发生器 3，富液由泵 6 送入，由蒸汽加热分解出制冷剂蒸气直接来到上部的冷凝器 4 冷凝，并经节流后流入下方的低压筒的蒸发器 2，通过制冷剂泵 7 不断喷淋，与载冷剂进行热交换而蒸发，所蒸发的汽体流到下部吸收器 1，为发生器中来的贫液所吸收。图中发生热与冷凝热由同一路冷却水进行冷却。

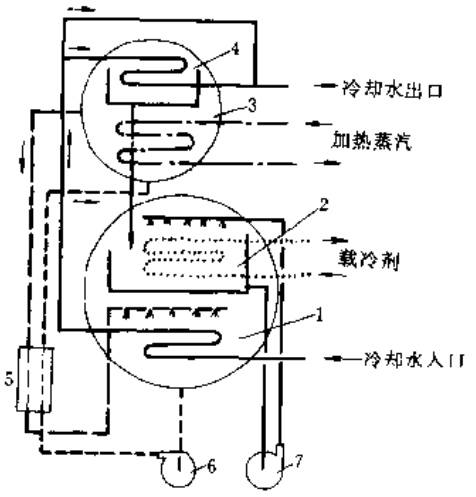


图 30 水-溴化锂吸收装置示意图

1—吸收器；2—蒸发器；3—发生器；4—冷凝器；

5—热交换器；6—富液泵；7—制冷液泵

——冷却水；— · —加热蒸汽；

---富液；— · —贫液；……载冷剂

为提高吸收式系统的热效率，可制成双效结构，图 31 所示即为双效发生吸收式制冷系统，它由热源加热第一效发生器，由一效出来的制冷剂蒸气再作为第二效发生器的热源。双效发生与单效相比，在相同的制冷量、冷凝温度、蒸发温度时，蒸汽消耗量可减少约 1/4，冷却水

减少约2/5，而热力系数可提高约1/3。当然采用双效后系统结构复杂了，并且要求系统内有较高的真空度。

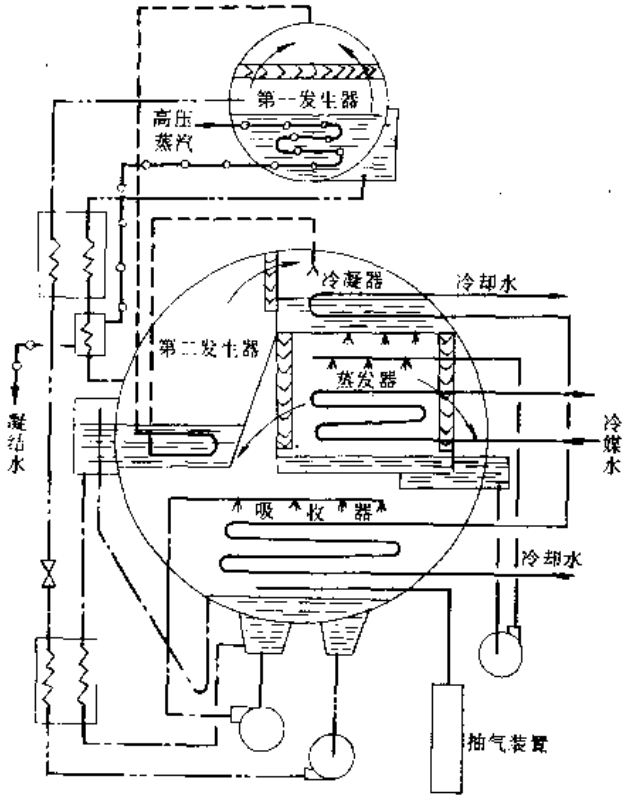


图 31　双效吸收式制冷系统简图

——加热蒸汽；— · · —富液；— · —贫液；

· · · 制冷剂蒸气；— — —制冷剂液体；——冷却水和冷媒水

当以氨与水为工质时，由于两者沸点较溴化锂与水之间的沸点差要小，因此发生过程中容易两者同时蒸发，由此将影响制冷效果，所以在氨-水吸收式系统中往往要加精馏装置，以保证只有氨进入制冷循环。图 32 所示为一单级氨吸收系统简图，其中精馏塔的底部即为发生器，中部为精馏段，上部为回流冷凝器。

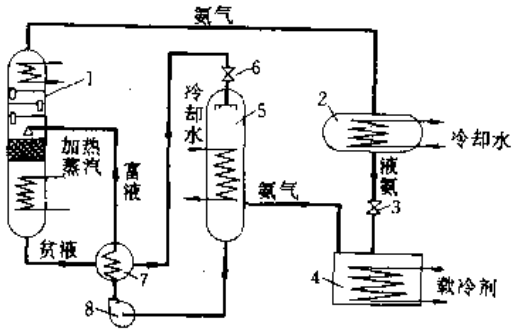


图 32　单级氨-水吸收系统简图

1—精馏塔；2—冷凝器；3—节流阀；4—蒸发器；

5—吸收器；6—贫液节流阀；7—溶液热交换器；

8—溶液泵

吸收式制冷以热能为动力，仅溶液泵用少量电能。所需的热能可由锅炉提供蒸汽，或液体、气体燃料直接燃烧，此外，还可利用工厂废热。装置运行时噪声很低，并且用氨与水等自然物质作制冷剂，对环境破坏作用极小，虽然氨有一定毒性与可燃性，溴化锂溶液有腐蚀作用，但 80 年代以来仍得到了很大的发展。

5. 应　用

制冷技术应用极广，在化工过程中往往需要低于环境的温度，并且需要很大的制冷量。此外，制药、食品、轻工、建筑等工业以及人们日常生活中也都大量应用制冷技术。

5.1. 气体液化贮运与分离

气体液化后贮存或运输，可大大地提高贮存和运输效率；此外，混合气体液化后，由于各组分的沸点不同，可以将它们逐个分离出来。例如，氯气由电解氯化钠或氯化钾的溶液而产生的，但电解所得的粗氯往往含有空气、氢、二氧化碳、一氧化碳等杂质成分，为此用液化的方法来提取纯氯。氯液化的温度取决于气体被压缩的压力：当压力为 0.1MPa 时，需用制冷设备冷却至－45℃以下；当压力为 0.3MPa 时，应冷却至 －15～－20℃；当压力为 1.0～1.5MPa 时，用一般水冷却即可使之液化，无需专门制冷设备。

图 33 示为一种氯液化系统流程图，它有两个流程回路，即氯液化流程回路与制冷流程回路。在氯回路中，粗氯首先进入预冷器 1 预冷至－30℃，预冷器中由部分液氯通过节流阀 7 而用来作预冷剂；预冷后的粗氯进入压

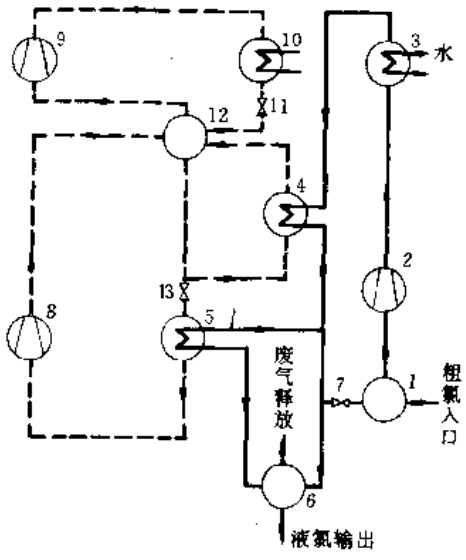


图 33　氯液化系统流程图

——氯流程回路；----制冷流程回路

1—预冷器；2—氯压缩机；3—水冷却器；

4—第 1 氯冷凝器；5—第二氯冷凝器；6—纯氯集罐；

7—节流阀；8、9—制冷压缩机；10—制冷冷凝器；

11，13—制冷节流阀；12—制冷机中冷器

缩机压缩至0.4MPa，其排气温度一般不超过80℃；高压粗氯进入水冷却器3，由水进行冷却；再进入第1冷凝器4，由二级制冷系统级间制冷剂供冷，使之部分液化并流入贮罐6；气态粗氯最后进入第2冷凝器5，由制冷系统的低压级制冷剂供冷，使所有的气态氯液化并流入贮罐；未液化的其他杂质气体，由罐顶部导管放出。图中制冷回路为两级压缩两级节流系统，其中5为制冷系统蒸发器。

合成氨流程中，氨从合成气中分离也需进行冷却；冷却温度与合成气压力有关，对于压力为32MPa的合成气，冷却的温度为10℃，当压力为10MPa时，冷却温度需低于-10℃。

二氧化硫的分离，首先把粗气压缩至0.5MPa，并在-40℃时冷凝一半组分，再让余下的气体膨胀至0.1MPa，温度降至-50℃，二氧化硫即全部冷凝而分离。

图34所示为乙烯贮罐及其在大气压力下乙烯挥发的再液化系统。来自贮罐的乙烯挥发气体，经热交换器2和压缩机一级气缸3压缩后，与中间容器7来的冷气体混合而冷却，然后再进入第二级气缸4进行压缩，二级排出的气体进入冷凝器5，由两级制冷系统的蒸发来提供冷量，使乙烯气体冷凝。冷凝的乙烯通过第1膨胀阀6至中间容器7，由节流膨胀所产生的部分干气，用于上面所述的二级压缩机级间冷却，另一部分则经第2膨胀阀8，流至热交换器2，作进气预冷后进入乙烯贮罐1。在本系统中也有两个回路，即乙烯气体液化回路与制冷工质回路。

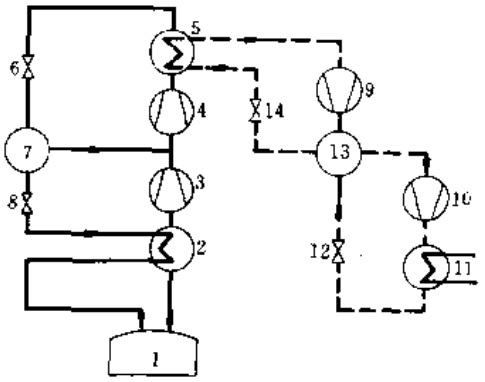


图34 乙烯贮罐蒸汽回收系统流程图

——乙烯流程回路；----制冷流程回路

1—乙烯贮罐；2—换热器；3、4—压缩机；

5—冷凝/蒸发器；6，8—乙烯膨胀阀；7—中间容器；

9，10—制冷压缩机；11—制冷工质冷凝器；

12，14—制冷膨胀阀；13—制冷回路中间容器系统蒸发器

5.2. 液体冷冻结晶分离

某些液体混合物，按溶液热力学平衡条件或热敏性，可利用制冷技术来进行分离。如对二甲苯从其异构体混合物中结晶分离，便需要低达-70℃的工作温度。混合液从一个带有可刮除装置的圆筒通过，圆筒外套为载冷剂甲烷冷却液，冷却所产生的结晶被不断地刮去。如此低的温度要用复叠式制冷系统才能达到，图35所示为该制冷系统流程图，每一循环各用一台三级离心压缩机，由各循环本身的制冷剂来实现级间冷却，由水冷凝器导走冷凝热量，由蒸发器中的载冷剂甲烷输出冷量。

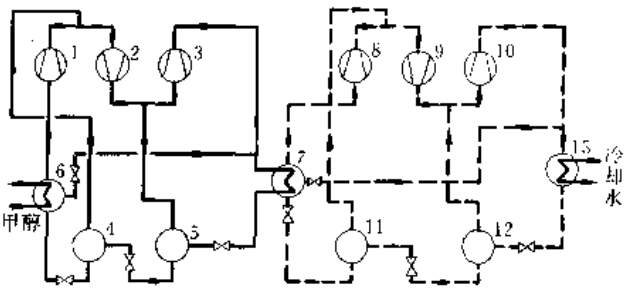


图35 对二甲苯结晶分离复叠式制冷系统流程简图

——低温循环；----高温循环

1，2，3—低温循环一、二、三级；4、5 中间冷却；

6—低温蒸发器；7—冷凝-蒸发器；

8，9，10—高温循一、二、三级透平压缩机；

11，12—中间冷却器；13—冷凝器

另一混合液分离的实例是粗柴油脱蜡，它约需冷却至-30℃，由多级氨压缩机或氨-水吸收制冷系统来完成。

5.3. 冷冻与冷藏

肉禽类的冷冻、冷藏，化学品、医药、水果、蔬菜、鲜花等也广泛使用制冷技术进行冷藏。

可利用固定的冷库型式，也可置于汽车、火车上成为冷藏车，或置于船上成为冷藏船。此类制冷设备，小型时则制成冷冻、冷藏箱，家用冰箱即其中最常见的一例。

图36所示为一大型冷库用两级压缩一级节流氨制冷系统，冷库有冷藏间与冷冻间，分别由两路氨液进行冷

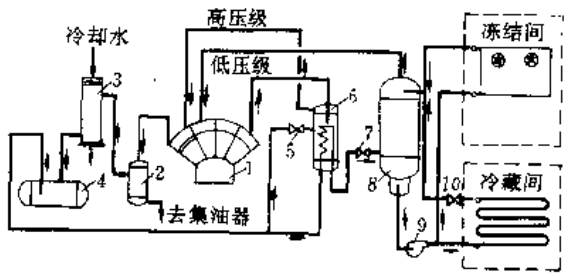


图36 大型冷库制冷系统

1—两级氨压缩机；2—油分离器；3—立式水冷凝器；

4—高压贮液筒；5—辅助膨胀阀；6—中间冷却器；

7—主膨胀阀；8—低压贮液筒；9—氨液泵；10—调节阀

却，氨的流量由调节阀控制。通常冷冻的温度为－20～－30℃，冷藏温度视物品性质，肉类需在0℃以下，鲜果、蔬菜、熟食等则处于0～10℃范围内。

5.4. 空调与除湿

空调是指控制室内温度、湿度、甚致空气流速，使它们处于特定的范围，以满足工艺或人们日常生活的需要。例如纺织、卷烟、医药、食品、电子、印刷、精密机械加工等工业部门，必须保持环境恒温恒湿。此外，随着人们生活水平的提高，同时也为提高工作效率，办公场所以及生活起居室也广泛采用空调。所以，空调也是制冷技术中应用量最大之一。空调系统中最主要的是保持空气温度处于20～25℃，它用制冷的方法不断吸取空气中的热量，以保持室内的温度（见空气调节）。

除湿原理类似于空调，它让湿空气不断流过蒸发器，从而使所流过的空气温度降低，并使水蒸气饱和蒸气压也相应降低，原来空气中所含的水蒸气便凝结成水，并从空气中分离出来，由此达到除湿的目的（见增湿与减湿）。

5.5. 制冰与冻结

可用制冷技术将水冻结成冰，以满足某种工艺或日常生活的需要。例如人造溜冰场可以在任何高于0℃的环境条件下，为人们创造溜冰活动条件。水下隧道或低于水位之下的陆上掘井作业，也可采制冷技术将土壤冻至0℃以下，以防止水分渗出，使施工顺利进行。

5.6. 热泵应用

制冷装置从原理上讲都可作为热泵，即把低温热源的热量输送至高温热源使用（见热泵）。

基本参考文献

1. 张祉祐主编，《制冷原理与设备》，机械工业出版社，北京，1987年。
2. 杨磊编著，《制冷原理与技术》，科学出版社，北京，1988年。
3. 茅以惠，余国和编著，《吸收式与蒸汽喷射式制冷机》，机械工业出版社，北京，1985年。
4. Gosney, W. B., "Principles of Refrigeration", The University Press, Cambridge, 1982.
5. Read, G. H., "Refrigeration, A Practition Manual for Machanics", 2nd ed., Applield Science, London, 1981.
6. Pite, F. E., "Refrigeration Principles and System", An Energy Approach, John Wiley & Sons, New York, 1984.
7. Whitman, W. C., John, W. M., "Refrigeration and Air Conditioning Technology", 2nd ed., Delmar, Albany, N. J., 1991.

zhiliang chuandi

质量传递 Mass Transfer

谢舜韶 南京化工大学化学工程系
肖人卓 南京化工大学化学工程系

1. 传质现象 …… 915
2. 传质原理 …… 916
2.1. 传质和扩散的含义 …… 916
2.2. 分子扩散的本质 …… 917
2.3. 二元溶液中的浓度扩散 …… 917
2.3.1. 扩散通量方程 …… 918
2.3.2. 扩散系数 …… 918
2.4. 多元溶液的浓度扩散 …… 918
2.5. 多孔固体内的扩散 …… 919
2.5.1. 孔道内的扩散 …… 919
2.5.2. 孔壁面的扩散 …… 919
3. 质量传递方程和解例 …… 919
3.1. 二元系的质量传递方程 …… 919
3.2. 固体内的扩散传递 …… 920
3.2.1. 厚平板内的一维非稳态扩散 …… 920
3.2.2. 几种简单形状固体内的非稳态扩散 …… 920
4. 工程计算中的传质方程和传质系数 …… 921
4.1. 相内传质——流体与界面之间的传质 …… 921
4.1.1. 扩散通量及其传质系数 …… 921
4.1.2. 传质通量及其传质系数 …… 921
4.1.3. 各种传质系数间的关系 …… 921
4.2. 相际传质 …… 921
4.2.1. 相界面工况 …… 921
4.2.2. 总传质系数 …… 922
5. 传质模型 …… 922
5.1. 简单界面形状的传质系数 …… 922
5.1.1. 流体-固体界面 …… 922
5.1.2. 流体-流体界面 …… 923
5.1.3. 总通量和化学变化对传质系数的影响 …… 924
5.2. 化工设备内的传质系数 …… 925
6. 相际传质分离概述 …… 925
6.1. 相际传质分离的基础 …… 925
6.1.1. 相平衡的选择性 …… 925
6.1.2. 分离要求 …… 925
6.1.3. 两相的接触方式 …… 925
6.2. 相际传质分离计算的要点 …… 926
6.2.1. 相平衡方程和质量衡算方程 …… 926
6.2.2. 连续接触式传质设备的计算 …… 926
6.2.3. 多级接触式传质设备的计算 …… 927
基本参考文献 …… 928

1. 传质现象

质量传递简称传质，它是传递过程的一个分支。传质是指组元（物质）在物相之内或物相之间的运行和移位，其宏观表现即传质现象。一般而言，质量传递还涉及动量传递甚至涉及能量传递。

在自然界，传质过程随处可见。例如：水分从海洋表面蒸发进入大气，又从大气凝结成雨雪回归海洋；肥料在土壤中渗透，并进入植物的根茎；氧气从肺叶进入血液，供应身体各处等等。

在化工领域里，传质是反应工程和分离工程中的重要过程，也是化工设备性能分析的基础。

在反应工程中，欲使反应持续进行，需要不断地向反应区供应原料并移走产品，这就需要传质过程。例如：在催化反应中，若反应区为固体催化剂内的微孔表面，则原料和产品都要经过微孔扩散传至和传出该表面。又如在气液反应中，反应区可能在相界面或伸入一相的内部，故反应亦需相内或相际传质。在有些快速反应中，传质甚至会成为整个过程的控制因素。

在分离工程中，传质的作用更为重要。均相混合物的传质分离过程中，原料物相将分离为组成不同的几种产品物相，其中有的组元增浓，有的减稀，这就需要组元在

相内或相际的运行和移位。因此，过去曾经将分离过程称为传质过程。

传质分离过程的应用很广，过程的类型也很多。

从分离过程所包含的组元数量看，有二元（双组元）分离和多元分离。前者如空气被低温精馏分离为富氧和富氮两种产品，后者如石油气被吸收和精馏分离为 C_1、C_2、C_3、C_4 等较纯的组元。

从分离过程中物料的相态看，有单相、两相和多相等分离情况。

单相分离的实例不多，分离过程中无外加物相，此时只有相内的扩散传质。如热扩散、压强扩散和外力扩散等，它们和相内浓度扩散同时存在。热扩散和压强扩散的应用如同位素分离，此时外加的推动力分别是温度梯度和压强梯度。外力扩散如溶液的电解分离，外加的推动力是电位梯度。

在含两个物相的传质分离过程中，或者有外加的另一不平衡的不互溶的物相，如气体吸收中的吸收液和液体萃取中的溶剂；或者有外加（减）能量而生成的另一不平衡物相，如精馏中来自再沸器的回流蒸汽和来自冷凝器的回流凝液。不平衡两相的接触和传质，将使组元在两相中重新分配，从而得到一定程度的分离。这种相际传质过程在化学工业中应用最广。一些常见的两相接触的传质分离过程见表1。

表1 两相接触的分离过程

接触的两相	分离过程	应用举例
气-液	吸收	用重油吸收天然气中的轻油
	解吸	上述吸收油用过热水蒸气解吸，回收轻油
	蒸馏	苯-甲苯的分离。除进料外，用再沸器和冷凝器分别提供回流蒸汽和回流液体
	调湿	空气的增湿或减湿
气-固	吸附	用活性炭吸附排放气中的苯
	解吸	用过热水蒸气使上述活性炭内的苯解吸
	干燥	聚氯乙烯的气流干燥和沸腾干燥
液-液	萃取	用水从醋酸乙烯酯中提取醋酸
液-固	吸附	用活性白土除去润滑油中的杂质
	浸取	用水浸出甜菜中的糖
	离子交换	用离子交换树脂除去水中的离子，制造无离子水

含三相的传质分离过程有如膜分离。在原料相和产品相之间隔有高分子膜，由于膜的选择性（溶解度等）和组元在膜中的扩散速度不同，亦能得到分离，其应用实例如海水淡化等。

2. 传质原理

为了说明自然界和工业生产中的各种传质现象，需要了解传质和扩散的含义和本质，并进而讨论二元、多元和多孔固体中的浓度扩散过程。

2.1 传质和扩散的含义

溶液或混合物是由多个组元（组分）构成的，各种组元的分子都处在不停的热运动中，它们具有各自的速度分布。组元分子速度的统计平均值称为组元速度，如 α 组元的速度为 $\vec{u}_\alpha$。溶液中各组元的速度有快有慢，各组元速度的权重平均值称为溶液速度 $\vec{u}$。若某处 α 组元速度和溶液速度不等，有一差值 $(\vec{u}_\alpha-\vec{u})$，则此差值即是该组元的（分子）扩散速度。因此 α 组元速度可视为是溶液速度和该组元扩散速度之和，即有恒等式：

$$\vec{u}_\alpha\equiv\vec{u}+(\vec{u}_\alpha-\vec{u}) \tag{1}$$

其中右方第一项表示该处所有组元随溶液核心一起运动，具有和溶液相同的速度。第二项表示 α 组元偏离溶液核心而运动，有它附加的扩散速度。因而组元 α 的质量传递，可视为有溶液的对流携带和组元的分子扩散两种方式。

溶液的权重平均速度，因权重因子的不同，有质量基准、摩尔基准和体积基准3种，而以前两种应用较多。

（1）质量基准 以各组元的质量浓度 ρ_γ (kg/m³) 作为权重因子，即溶液的质量平均速度 $\vec{u}$ (m/s) 为：

$$\vec{u}\equiv\sum_{\gamma=1}^{m}\rho_\gamma\vec{u}_\gamma/\rho \tag{2}$$

$$\rho\equiv\sum_{\gamma=1}^{m}\rho_\gamma \tag{3}$$

此处 ρ_γ 和 ρ 分别是 γ 组元的质量浓度和溶液的质量浓度，m 为组元数。

将 ρ_α 乘恒等式（1），得：

$$\vec{u}_\alpha\rho_\alpha\equiv\vec{u}\rho_\alpha+(\vec{u}_\alpha-\vec{u})\rho_\alpha \tag{4}$$

或

$$\vec{n}_\alpha=\vec{n}\omega_\alpha+\vec{j}_\alpha \tag{5}$$

式中 $\vec{n}_\alpha\equiv\vec{u}_\alpha\rho_\alpha$ ——组元 α 的传质通量，kg/(s·m²)；

$\vec{j}_\alpha\equiv(\vec{u}_\alpha-\vec{u})\rho_\alpha$ ——α 组元的（分子）扩散通量，kg/(s·m²)；

$\vec{n}\omega_\alpha\equiv\vec{u}\rho_\alpha$ ——α 组元的对流（携带）通量，kg/(s·m²)；

$\omega_\alpha\equiv\rho_\gamma/\rho$ ——α 组元的质量分数；

$\vec{n}_T\equiv\sum_{\gamma=1}^{m}\vec{n}_\gamma$ ——溶液总传质通量，kg/(s·m²)。

（2）摩尔基准 以各组元的浓度 C_γ (kmol/m³) 作为权重因子，即溶液的摩尔平均速度 $\vec{u}^*$ (m/s) 为：

$$\vec{u}^{\,*} \equiv \sum_{\gamma=1}^{m} C_\gamma \vec{u}_\gamma / C \tag{6}$$

$$C_T \equiv \sum_{\gamma=1}^{m} C_\gamma \tag{7}$$

同理，本基准下组元 α 的质量传递可以写成：

$$\vec{u}_\alpha C_\alpha \equiv \vec{u}^{\,*} C_\alpha + (\vec{u}_\alpha - \vec{u}^{\,*}) C_\alpha \tag{8}$$

或

$$\vec{N}_\alpha = \vec{N}_T x_\alpha + \vec{J}_\alpha \tag{9}$$

式中 $\vec{N}_\alpha \equiv \vec{u}_\alpha C_\alpha$，$\vec{J}_\alpha \equiv (\vec{u}_\alpha - \vec{u}^{\,*}) C_\alpha$，$\vec{N}_T x_\alpha \equiv \vec{u}^{\,*} C_\alpha$ 分别为组元 α 的传质通量、扩散通量和对流通量，其单位均为 kmol/(s·m²)。$x_\alpha \equiv C_\alpha / C_T$ 是组元 α 的分子分数。C_T、$\vec{N}_T \equiv \sum_{\gamma=1}^{m} \vec{N}_\gamma$ 分别为溶液的（总）浓度和（总）传质通量。

显然，各种基准的区别主要在于溶液的权重因子，故而扩散通量应与溶液速度的基准保持一致。但要注意的是，组元的传质通量与基准无关。例如 $\vec{n}_\alpha$ 和 $\vec{N}_\alpha$ 之间可以直接进行单位换算，$\vec{n}_\alpha = M_\alpha \vec{N}_\alpha$，其中 M_α 为组元 α 的分子量。但是，$\vec{j}_\alpha$ 与 $\vec{J}_\alpha$ 之间不是简单的单位换算关系，并且两者的方向也未必相同。只有二元系是特例，此时 $\vec{j}_1 = \frac{M_1 M_2}{M} \vec{J}_1$，即两者方向相同，但 $\vec{j}_1 \neq M_1 \vec{J}_1$，其中 M_1、M_2 和 M 分别为 1 组元、2 组元和混合物的分子量。

依照上述传质和扩散的含义，有些情况下可以避开基准问题。例如固体溶液中的扩散传质，溶液速度为零；又如稀溶液，其中溶剂组元浓度极高，此时各种基准的溶液速度相近。因此，在这些情况下，溶质组元的 $\vec{j}_\alpha$ 和 $\vec{J}_\alpha$ 之间，也可近似地直接进行单位换算。

2.2. 分子扩散的本质

溶液中一种组元的分子扩散，既是由于它和其他组元相比，具有不同的组元速度，那么，扩散产生的原因不仅涉及各组元分子的微观性质，还涉及溶液的宏观环境。对此，前人从分子运动论和不可逆过程热力学两类理论出发，进行了探讨。

从分子运动论出发研究扩散问题，起初采用的是分子的刚球模型，即认为分子之间不存在吸力或斥力，主要的研究对象是低压下气体、理想溶液中的分子扩散。此时组元的分子扩散可以解释如下：对溶液中任一截面来说，从组元浓度高的一侧向其碰撞的组元分子多，从组元浓度低的一侧向其碰撞的组元分子少。其净结果是，该组元分子将从浓度高侧向低侧扩散，亦即沿浓度梯度为负的方向扩散。故而组元的浓度梯度可视为组元的扩散动力，而其他组元的存在和对该组元分子的碰撞，将对该组元的分子扩散起着阻力作用。

后来，对分子碰撞采用了较为严格的位能模型，认为两分子之间有一位能函数，在分子彼此相距较远时有吸力，相距较近时有斥力。然而，这一碰撞模型只是使气相扩散在压强较高时的微观说明和计算更为合理，并不改变分子运动论对扩散动力和阻力的说明。

对于液体溶液，它近于高压下高分子密度的气体溶液，亦可作类似的说明，只是此时的扩散阻力要较气相中的阻力高很多。

对于固体溶液，一般认为是原子在晶格内的扩散，故而扩散阻力还会更高。

然而，以上说明，只适用于因浓度梯度而引起的分子扩散过程。

从不可逆过程热力学出发，以宏观角度研究扩散问题，其要点如下：

(1) 溶液中组元的质量扩散、动量扩散和能量扩散，都是不可逆过程。这些扩散都起源于组元的分子扩散，它们和对流携带不同，都对于物系的熵产生率有所贡献。对于单一的扩散过程，它的熵产生率必定为正值，即扩散必须从强度量高处向低处进行，例如动量扩散。对于可以和其他扩散过程（如能量扩散）偶合（即伴生）的质量扩散过程，只要它们偶合后的熵产生率之和为正，那么即使一组元的质量扩散的熵产生率为负，该组元（质量）也能从浓度低处向高处扩散。以上却是分子运动论难以解释的。

(2) 溶液中组元的质量扩散，是由熵产生率中与之可以偶合的（同为矢量的）诸种广义力引起。诸广义力中含有各组元的化学位梯度、温度梯度和外力（重力等），而化学位梯度中又隐含有组成梯度和压强梯度。与此相对应，组元的质量扩散就有浓度扩散（即普通扩散、组成扩散）、温度扩散（即热扩散）、压强扩散和外力扩散。组元的质量扩散通量，是以上四种扩散通量之和。在一般的化学工业中，有重要意义的只是浓度扩散。其他的几种扩散，仅在某些特殊的分离过程（如同位素分离）中才显得重要。

以上两点，是各种分子扩散过程，包括质量扩散过程本质的热力学诠释。也是某一组元质量扩散过程的起因，除其自身组分梯度以外的补充论述，同时也是多元溶液中，一种组元的质量扩散涉及其余组元组成梯度的说明。

因此，将分子运动论和不可逆过程热力学结合起来，可以更全面地阐明组元质量扩散的本质，同时也拓宽了寻求反映其本质的扩散通量方程（亦即组元的质量扩散本构方程，对应于动量扩散和能量扩散本构方程）的途径。

2.3. 二元溶液中的浓度扩散

浓度扩散又称普通扩散或组成扩散。二元 (α、β) 体系的浓度扩散现象广泛存在于生产实际之中。在计算中最重要的是扩散通量方程和扩散系数。

2.3.1. 扩散通量方程

最初，Fick根据二元（α，β）溶液浓度扩散的实验研究结果，提出(组元质量)扩散通量和扩散动力成正比。写成等式，就是著名的Fick定律，它是以扩散现象为基础的唯象律。在摩尔基准中其表达式为：

$$J_{ai}=-\mathscr{D}_{a\beta}\frac{\partial C_a}{\partial z_i} \tag{10}$$

式中 $J_{ai}\equiv C_a(u_{ai}-u_i)$——$i$ 方向 α 组元的浓度扩散通量，kmol/(s·m²)；

$\frac{\partial C_a}{\partial z_i}$——$\alpha$ 组元浓度梯度的 i 方向分量，kmol/m⁴；

$\mathscr{D}_{a\beta}$——二元溶液中 α-β 对的扩散系数，m²/s；

$1/\mathscr{D}_{a\beta}$——α 元扩散的阻力。

$i=1$，2，3。

后来，Bird等通过理论分析和现象推理，认为在(10)式中，扩散动力采用组成梯度$\frac{\partial x_a}{\partial z_i}$更为合理，即将Fick定律改为以下形式：

$$J_{ai}=-C_T\mathscr{D}_{a\beta}\frac{\partial x_a}{\partial z_i} \tag{11}$$

$i=1$，2，3.

显然，当总浓度C_T恒定时，上式即为Fick定律的最初形式。为了和质量基准的动量及能量传递方程组联用，Fick定律也可以用质量基准写成以下形式：

$$j_{ai}=-\rho\mathscr{D}_{a\beta}\frac{\partial \omega_a}{\partial z_i}\xrightarrow{\text{恒温恒压}}-\mathscr{D}_{a\beta}\frac{\partial \rho_a}{\partial z_i}=\mathscr{D}_{a\beta}M_a\frac{\partial C_a}{\partial z_i}$$

$i=1$，2，3 (12)

可以证明，两种基准下的二元扩散系数$\mathscr{D}_{a\beta}$相同，而且$\mathscr{D}_{a\beta}=\mathscr{D}_{\beta a}$。以下将$\mathscr{D}_{a\beta}$简写为$\mathscr{D}$。

2.3.2. 扩散系数

对于二元溶液的浓度扩散系数，将实验测量结果已汇集在有关的手册中。基本参考文献2还给出了各种相态下$\mathscr{D}$的估算式及算例。扩散系数的数量级与体系的相态关系很大。

(1) 气相中的扩散系数 此类数据较多，$\mathscr{D}$的一般范围为$10^{-5}\sim10^{-4}$m²/s，例如对于水-空气，$\mathscr{D}=0.26\times10^{-4}$m²/s (1atm，即101.325kPa；298.2K)。扩散系数的估算式，较好的有Hirschfelder等根据分子运动论提出的半理论式(按位能模型)和Fuller等提出的经验式。影响扩散系数的主要因素有：温度T、压强p、平均分子量M和平均分子直径d等。$\mathscr{D}$与这些因素的比例关系约为：

$$\mathscr{D}\propto T^{1.5\sim1.75}/M^{1/2}pd^2$$

(2) 液相中的扩散系数 数据稍少，量级约为$10^{-10}\sim10^{-9}$m²/s，例如醋酸水溶液中$\mathscr{D}=1.24\times10^{-9}$m²/s (1atm，298K)。它的估算，虽有一些理论可参考，但比较可信的还是一些实验关联式。这些关联式根据溶液的稀浓程度、溶质分子的大小、是否为电解质溶液以及溶剂是否缔合等等因素不同，而具有不同的形式。多数情况下，$\mathscr{D}$与温度T和溶剂粘度μ_β的关系约为：

$$\mathscr{D}\propto T/\mu_\beta$$

在这些实验关联式中，值得提出的有：适用于非电解质稀溶液的Wilke-Chang公式，其中还考虑了溶质的摩尔体积和溶剂的分子量与其缔合度；适用于电解质稀溶液的Nernst公式，其中还包括了离子价和电导率。

(3) 固相中的扩散系数 数据更少，量级约为10^{-12}m²/s或更小。例如：碳在铁中的扩散系数$\mathscr{D}=1.5\times10^{-12}$m²/s。

2.4. 多元溶液的浓度扩散

对于多元体系，目前研究较多的是石油化工中的烃类溶液，其目的仍旧是建立组元的扩散通量方程，以便进行非平衡态下多元传质过程的计算。研究的方法也是从分子运动论和不可逆过程热力学出发。

对于多元气体理想溶液的研究工作，开展较早，有名的是从分子运动论导出的Stefan-Maxwell (S-M)方程，它以摩尔基准的形式给出，其z_i方向的分量式为：

$$\frac{\partial x_a}{\partial z_i}=\sum_{\beta\neq a}^{m}\frac{x_aN_{\beta i}-x_\beta N_{ai}}{C_T\mathscr{D}_{a\beta}}=\sum_{\beta\neq a}^{m}\frac{x_aJ_{\beta i}-x_\beta J_{ai}}{C_T\mathscr{D}_{a\beta}} \tag{13}$$

所有符号的意义同前，例如$\mathscr{D}_{a\beta}$仍为二元系α-β对组元的扩散系数。上式左方为α元的z_i向组成梯度，是其扩散的动力；公式的中方和右方相当于其他(m 1)个组元β对α元的扩散阻力之和。

在有些情况下，可将上式按拟二元系处理予以简化，即

$$J_{ai}=-C_T\mathscr{D}_{am}\frac{\partial x_a}{\partial z_i} \tag{14}$$

其中$\mathscr{D}_{am}$为拟二元系中α元的有效扩散系数，根据不同情况，其取值分别为：

① α组元(2，3…m)为微量，可认为组元是在近于纯溶剂的1组元中扩散，可取$\mathscr{D}_{am}=\mathscr{D}_{a1}$。

② α元和其他组元β(≒α)间的$\mathscr{D}_{a\beta}$相近，可取$\mathscr{D}_{am}=\mathscr{D}_{a\beta}$。

③除α元以外，其余组元速度$u_{\beta i}$相近，可取$1/\mathscr{D}_{am}=\sum_{\beta\neq a}^{m}x_\beta/(1-x_a)\mathscr{D}_{a\beta}$。

对于多元实际溶液的研究工作，开展较晚，其中两个著名的方程是：

(1) Krishna-Standart (K-S)方程——为摩尔基准

$$\frac{x_\alpha}{RT}\left(\frac{\partial \mu_\alpha}{\partial x_i}\right)=\sum_{\beta\neq\alpha}^{m}\frac{x_\alpha N_{\beta i}-x_\beta N_{\alpha i}}{C_T D'_{\alpha\beta}}=\sum_{\beta\neq\alpha}^{m}\frac{x_\alpha J_{\beta i}-x_\beta J_{\alpha i}}{C_T D'_{\alpha\beta}}$$

$$(i=1,\ 2,\ 3) \qquad (15)$$

其中　$\mu_\alpha=\zeta\ (T,\ P)+RT\ln\gamma_\alpha x_\alpha$

上式是（S-M）方程的发展。在公式左方的扩散动力项内，引入了化学位梯度$\frac{\partial \mu_\alpha}{\partial x_i}$，其中含有组元在实际溶液中的活度系数$\gamma_\alpha$。公式中方或右方的扩散阻力项中，引入了多元系中的$\alpha$-$\beta$对扩散系数$D'_{\alpha\beta}$，只是它尚难确定。对于理想溶液，$\gamma_\alpha=1$，$D'_{\alpha\beta}=\mathscr{D}_{\alpha\beta}$，上式可化简为（S-M）方程。

（2）Hirschfelder-Curtiss-Bird（H-C-B）方程——为质量基准

$$j_{\alpha i}=\frac{C_t^2}{\rho RT}\sum_{\beta=1}^{m}M_\alpha M_\beta D_{\alpha\beta}\left[x_\beta\sum_{k\neq\beta}^{m}\left(\frac{\partial \mu_\beta}{\partial x_i}\right)\right]$$

$$(i=1,\ 2,\ 3) \qquad (16)$$

此式符合不可逆过程热力学中多元扩散的唯象方程。式中的$D_{\alpha\beta}$和前式的$D'_{\alpha\beta}$不同，是多元系中α-β对的另一扩散系数。对于理想溶液，它的简化形式已在传递过程中给出。对于气体理想溶液，它亦可简化为（S-M）方程。

以上两个多元浓度扩散通量方程的共同点是：对于实际溶液，都引入了化学位梯度来代替组成梯度。对于理想溶液，都可简化为（S-M）方程。对于二元溶液，都可简化为 Fick 定律。

以上两式的不同点还有：（H-C-B）方程为扩散通量$j_{\alpha i}$的显式，便于解释多元溶液中的正扩散、逆扩散、扩散阻挡和渗透扩散等现象（见传递过程）；而（K-S）方程则易于写成$m\times m$阶矩阵形式对传质过程求解。

以下讨论将限于二元系的传质和分离问题。

2.5.　多孔固体内的扩散

多孔固体内的扩散在化工领域应用甚多，如分离过程中的吸附、干燥和使用固体催化剂的反应过程，以及焙烧等等。多孔固体的特点是其孔径细小，比表面积很大。这时不仅存在孔道内的扩散，有时还需考虑孔道壁的表面扩散。

2.5.1.　孔道内的扩散

由于孔径很小，一分子在和另一分子相遇之前，就可能和孔道壁发生碰撞，亦即分子的平均自由程$\bar{\lambda}$有可能大于孔径$2r$。这时，分子与孔壁的碰撞频率和扩散阻力，可能大于分子间的碰撞频率和扩散阻力。对这种新的扩散机制，Knudsen 进行了研究，得出相应的扩散通量方程，故称之为 Knudsen 扩散。此时，不存在对流携带方式，也不受其他组元分子的碰撞和阻抗，Knudsen 扩散通量方程$J_{K\alpha}$［kmol/（s·m² 孔面）］为：

$$J_{K\alpha}=-\mathscr{D}_{K\alpha}C_T\frac{\mathrm{d}x_\alpha}{\mathrm{d}z} \qquad (17)$$

其中$\mathscr{D}_{K\alpha}$（m²/s）为 Knudsen 扩散系数，它与其他组元无关。

$$\mathscr{D}_{K\alpha}=97r\sqrt{T/M_\alpha} \qquad (18)$$

对于孔道内的扩散，工程上可按 Knudsen 数（$\bar{\lambda}/2r$）的大小，分为三种情况处理。

（1）$\bar{\lambda}/2r\geqslant 10$，如低压下的气相扩散，应按 Knudsen 扩散计算。

（2）$\bar{\lambda}/2r\leqslant 10^{-2}$，如常压下的气相扩散，液相扩散，采用 Fick 定律，按浓度扩散计算。

（3）$\bar{\lambda}/2r=10^{-2}\sim 10$，为过渡型扩散，可用 Fick 定律计算，但扩散系数$\mathscr{D}_{\alpha\beta}$应改用$\mathscr{D}'_\alpha$，且有

$$1/\mathscr{D}'_\alpha\approx 1/\mathscr{D}_{\alpha\beta}+1/\mathscr{D}_{K\alpha} \qquad (19)$$

上式表示，过渡型扩散的阻力近于浓度扩散与 Knudsen 扩散阻力之和。

2.5.2.　孔壁面的扩散

当微孔的壁面能吸附孔内气体时，被吸附组元的壁面浓度将沿孔道扩散方向下降，形成一表面浓度梯度，由此引起了组元沿表面扩散。它叠加在孔道扩散上，使孔道总扩散通量增大。

还应说明的是，若多孔固体平壁内的一维扩散，按其外形尺寸为准进行计算，则在平壁的厚度中要引入孔道曲折率，在平壁面积中要引入固体的孔隙度，即自由截面分率。

3.　质量传递方程和解例

由扩散通量方程（式 10）可见，为了计算扩散通量，必须先求出浓度分布和组成梯度。为此，应将扩散通量方程代入组元质量微分衡算方程，并与动量传递和能量传递方程联立，结合定解条件求解浓度或组成分布。这一质量基准下的传质方程组已在传递过程作过介绍，其中解决传质问题的核心是组元质量衡算方程或组元质量传递方程。现将在计算中常用的二元系的质量传递方程及其解例分述如下。

3.1.　二元系的质量传递方程

按质量基准，恒物性（ρ、$\mathscr{D}_\gamma$）下的二元系的质量传递方程为：

$$\frac{\partial \rho_\gamma}{\partial t}+u_x\frac{\partial \rho_\gamma}{\partial x}+u_y\frac{\partial \rho_\gamma}{\partial y}+u_z\frac{\partial \rho_\gamma}{\partial z}=\mathscr{D}_\gamma\left(\frac{\partial^2 \rho_\gamma}{\partial x^2}+\frac{\partial^2 \rho_\gamma}{\partial y^2}+\frac{\partial^2 \rho_\gamma}{\partial z^2}\right)+r_\gamma$$

式中r_γ是γ组元的反应生成率密度［kg/（s·m³）］；对于一维y方向的传质，进而将上式除以M_γ后可得：

$$\frac{\partial C_\gamma}{\partial t}-u_y\frac{\partial C_\gamma}{\partial y}=\mathscr{D}_\gamma\frac{\partial^2 C_\gamma}{\partial y^2}+R_\gamma \qquad (\gamma=\alpha,\ \beta) \quad (20)$$

上式虽为质量基准，但依变量是浓度C_γ，易于和有关的物理化学定律相联系。如果对流传递项可以忽略，则有

$$\frac{\partial C_\gamma}{\partial t}=\mathscr{D}_\gamma\frac{\partial^2 C_\gamma}{\partial y^2}+R_\gamma \qquad (21)$$

此式与摩尔基准下的忽略对流传递项的质量传递方程相同。因此，在二元系恒物性无对流传递情况下，利用此式时可以不注明溶液的速度基准。

3.2. 固体内的扩散传递

固体和静止流体内的传质方式只有分子扩散。例如：膜分离中通过固体膜的扩散，橡胶的硫化，固体催化剂内的扩散以及液滴内的扩散等等，都涉及此类扩散传质。由于不计对流传递方式，所以传质通量和扩散通量两者是相等的。

3.2.1. 厚平板内的一维非稳态扩散

在一定的条件下，气体在静止液体内的溶解过程和钢材的表面渗碳处理等，都可看成是厚平板内非稳态扩散的实例。在此过程中，平板表面处的组元浓度常可以维持恒定，这是非稳态扩散中一种比较简单的情况。下面结合此问题介绍理论上求解扩散传质问题的方法，其一般步骤如下：

(1) 将质量传递方程结合具体的传质情况化简，例如，对于一维非稳态扩散，式(21)变为：

$$\frac{\partial C}{\partial t}=\mathscr{D}\frac{\partial^2 C}{\partial y^2} \qquad (22)$$

在式中省去了C_γ和$\mathscr{D}_\gamma$的下标γ，下同。

(2) 确定定解条件（初值条件和边界条件）

初值条件——用于非稳态扩散，如：$t=0$时，$C=C_0$(均匀)

边值条件——有3类。例如一类边值条件是边界值C_S已知，如对于无限厚平板内的扩散：$y=0$，$C=C_S$；$y=\infty$，$C=C_0$

(3) 解得具体的浓度分布，如上述一维扩散方程和定解条件下的具体解为：

$$\frac{C-C_0}{C_S-C_0}=1-\mathrm{erf}\left(\frac{y}{2\sqrt{\mathscr{D}t}}\right) \qquad (23)$$

(4) 从浓度分布和扩散通量方程，求界面处的浓度梯度$\left(\frac{\partial C}{\partial y}\right)_S$和扩散通量$J_S$。例如，自上式可得：

$$J_S=-\mathscr{D}\left(\frac{\partial C}{\partial y}\right)_S=\sqrt{\frac{\mathscr{D}}{\pi t}}(C_S-C_0) \qquad (24)$$

(5) 由扩散通量J_S和补充的工艺条件ξ_S，求传质通量N_S：

$$N_S=J_S+N_T x_S=\frac{J_S}{1-x_S/\xi_S} \qquad (25)$$

上式中$\xi_S\equiv\frac{N_S}{N_T}$，是$\alpha$元的传质通量分率，$N_T$是溶液的总传质通量。$X_S\equiv\frac{C_S}{C_T}$，$C_T$是溶液的总浓度。

例如：$N_T=0$ ($\xi_S=\infty$) 时，$N_S=J_S$

$N_T=N$ ($\xi_S=1$) 时，$N_S=J_S/(1-x_S)$

实际上，很多流动情况下的传质问题，由于界面形状和边值条件复杂，还需解非线性方程，特别是对于湍流传质，很难获得分析解。因此，除简单情况外，常需借助数值解或根据简化的模型求解。

3.2.2. 几种简单形状固体内的非稳态扩散

对于宽广的薄平板、长圆柱体和球体内的扩散，都可近似当作一维扩散处理，此时各个扩散方程的解(包括浓度分布、平均浓度$\bar{c}$和扩散通量)可用无穷级数表示。为了便于工程计算，已将平均浓度的解绘制成图1。此图以平均未变率$E_L\equiv\frac{c(t)-c_S}{c_0-c_S}$对无因次时间$\mathscr{D}t/L^2$标绘，其中$\bar{c}$表示在$t$时刻固体内组元的平均浓度。$L$对于平板为厚度的一半，对圆柱及球体为半径$r$。

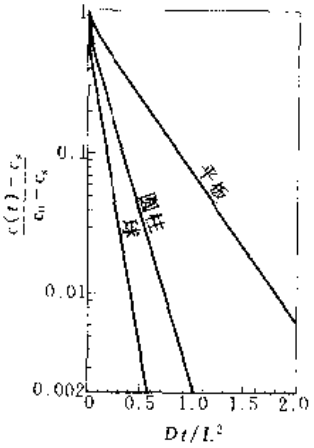


图1 非稳态扩散的浓度变化

对于正六面体及短圆柱体等稍复杂几何形体的非稳态扩散，可用Newman方法求值，其无因次平均浓度或未变率E，分别是有关的简单形体的无因次平均浓度的乘积，即：

正六面体 $E=E_a\cdot E_b\cdot E_c$ (26)

短圆柱体 $E=E_r\cdot E_a$ (27)

利用E值，可以求得$0\sim t$时间内的平均扩散通量。例如，球体内

$$J_S(t)=\frac{V}{At}(c_S-\bar{c})\ln\left(\frac{1}{E}\right)=(c_S-\bar{c})\frac{r}{3t}\ln\left(\frac{1}{E}\right) \qquad (28)$$

上式中V、A分别是球的体积和表面积。

4. 工程计算中的传质方程和传质系数

传质可以在一个相内进行，更多地是在两相之间进行，前者称为相内传质，后者称相际传质。

4.1. 相内传质——流体与界面之间的传质

工程上常见的情况是流体与固体壁面或者是与另一不互溶液体接触时的传质。此时，主要是研究和计算相界面处法线方向的传质通量。

4.1.1. 扩散通量及其传质系数

计算组元在某一相内的扩散通量，如前所述，原则上应根据组元在相内的浓度分布，用 Fick 定律计算。但在许多实际问题中，界面形状及流体运动情况复杂，浓度分布常不易求得。所以工程上参照界面处扩散通量和浓度梯度成正比的关系，改用主流和界面处的浓度差作推动力，并引入比例系数 $k^{\cdot}$，即

$$J_S \equiv k_x^{\cdot}(x_b - x_s) \equiv k_c^{\cdot}(c_b - c_s) \equiv k_p^{\cdot}(p_b - p_s) \quad (29)$$

式中 $k_x^{\cdot}$、$k_c^{\cdot}$ 和 $k_p^{\cdot}$ 均是以扩散通量为基准的传质系数，其中传质动力分别是组元的摩尔分数 x 差、浓度 c 差和分压 p 差，下标 s 表示界面，b 代表混合值或主流值，例如混合浓度 c_b 的定义为：

$$c_b \equiv \frac{\int_A c u \mathrm{d}A}{\int_A u \mathrm{d}A} \quad (30)$$

它代表垂直于流体主流方向某一截面 A 上扩散组元的混合浓度，其中计入了该截面上的速度分布，故 c_b 和体积流量 $\int_A u \mathrm{d}A$ 之积，表示进入该截面的组元流率，便于进行组元的质量衡算。

显然，采用以上的工程处理方法时，传质通量计算的困难全部归入传质系数的求取了。

4.1.2. 传质通量及其传质系数

当界面的垂直方向上存在流体速度或 $N_T \neq 0$ 时，应该考虑这种对流运动对传质的贡献。例如，当气体混合物中有一组元被液体吸收时，在气相内即存在有垂直于界面的气体运动。在计算传质通量时，除因浓度差产生的扩散通量以外，还应计入流体对流携带引起的对流通量，如式（25）所示。

类似于扩散通量，也可以引入以传质通量为基准的传质系数，将传质通量式写成：

$$N_S \equiv k_x(x_b - x_s) \equiv k_c(c_b - c_s) \equiv k_p(p_b - p_s) \quad (31)$$

上式中，k_x、k_c 和 k_p 等都是以传质通量为基准的传质系数。

4.1.3. 各种传质系数间的关系

以上定义的各种传质系数之间可以进行换算，其关系式如下：

传质系数单位换算

$$k_x^{\cdot} = k_c^{\cdot} C \xrightarrow{\text{理想气体}} k_p^{\cdot} P_T$$

其中 P_T 为系统的总压强。k_x、k_c 和 k_p 之间的换算式与上相同。

传质系数的基准换算，对于二元混合物，由 N_S 与 J_S 的关系式（25）可知，k 和 $k^{\cdot}$ 的关系为：

$$k_x^{\cdot} = \left(1 - \frac{x_s}{\xi_s}\right) k_x \quad (32)$$

特例一　等分子反向扩散，$N_\alpha = -N_\beta$，$N_T = 0$，

$\xi_S = \infty$，则 $k_x^{\cdot} = k_x$

特例二　α 组元扩散通过静止的 β 组元

$N_\beta = 0$，$N_\alpha = N_T$

$\xi_s = 1$，则 $k_x^{\cdot} = k_x(1 - x_s)$

4.2. 相际传质

在两相或多相之间进行的传质过程称为相际传质。例如在精馏塔中，蒸汽和液体在精馏塔内相互接触，此时易挥发组元从液相传递至气相，难挥发组元则从气相进入液相。又如在气体吸收中，可溶性气体从气相主流扩散至气液界面并溶于液相中，然后再由界面扩散进入液相主流内。所以相际传质过程是包括通过相界面的两个或多个相内传递串联组合而成，过程的总阻力是各个相内传质阻力之和。

4.2.1. 相界面工况

在相际传质过程的计算中，常简单地把相界面当作一个几何面处理，它对传质过程不产生阻力，组元在界面上也没有积存。可以认为，在相界面处两相（Ⅰ及Ⅱ）间存在局部平衡关系，即

压强　$p_S^{\mathrm{I}} = p_S^{\mathrm{II}} = p_S$

温度　$T_S^{\mathrm{I}} = T_S^{\mathrm{II}} = T_S$

扩散组元逸度　$f_S^{\mathrm{I}} = f_S^{\mathrm{II}}$

后一式表示界面处两相的组成间亦有相平衡关系。此外，如果界面上不存在化学反应，且界面处于静止，则界面两侧任一组元的传质通量必定相等，即

$$N_\gamma^{\mathrm{I}} = N_\gamma^{\mathrm{II}} \qquad (\gamma = 1, 2, 3, \cdots)$$

上述局部平衡的假设通常是可以成立的。但是对于某些传质过程，当界面上有溶质吸附层时，吸附层两侧将失去相平衡关系，此外，吸附层还会对传质产生一定的阻力。

4.2.2. 总传质系数

如前所述，对于稳态传质过程，界面两侧组元的传质通量必定相等。例如有某三元两相体系，溶质组元 α 自 I 相传入 II 相，此时界面两侧 α 组元的浓度分布见图 2。扩散组元 α 从 I 相主流至界面的传质通量，应等于从界面至 II 相主流的传质通量，即

$$N=k_y(y_b-y_s)=k_x(x_s-x_b) \tag{33}$$

式中 y_b、x_b 分别是 α 组元在 I、II 相主流内的摩尔分数，k_y、k_x 分别是 I 相及 II 相的传质系数。

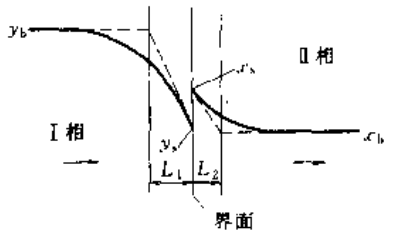


图 2 相界面两侧扩散组元的浓度分布

在界面 S 处，两相的组元浓度之间有以下平衡关系：

$$y_s=mx_s \tag{34}$$

因而两相界面组成 x_s 和 y_s，可以从以上两式联解得出，并由此求传质通量 N。另一途径是消去 x_s 及 y_s，直接求 N。例如将前式的右方乘以 $\frac{m}{m}$ 后，按连比关系有：

$$N=\frac{y_b-y_s}{1/k_y}=\frac{y_b-y_b^*}{m/k_x}=\frac{y_b-y_b^*}{1/k_y+m/k_x}\equiv K_y(y_b-y_b^*)$$

仿此，对前式中方亦可乘以 $\left(\frac{1}{m}/\frac{1}{m}\right)$ 处理，于是可得

$$N=K_y(y_b-y_b^*)=K_x(x_b^*-x_b) \tag{35}$$

式中 $y_b^*\equiv mx_b$

$x_b^*\equiv y_b/m$

K_x、K_y 分别是以两相总组成差 $(x_b^*-x_b)$、$(y_b-y_b^*)$ 为推动力的总传质系数

$$\frac{1}{K_x}\equiv\frac{1}{k_x}+\frac{1}{mk_y} \tag{36}$$

$$\frac{1}{K_y}\equiv\frac{1}{k_y}+\frac{m}{k_x} \tag{37}$$

传质系数的倒数表示传质阻力。自以上两式可见，相际传质总阻力为两相质阻之和。这就是质阻的可加性设想。当 k_x 及 k_y 的数值相差不大时，m 值的大小会对传质阻力在两相中的分配有影响。例如 I 相的阻力远大于 II 相，则总阻力将集中在 I 相内，这种体系称为 I 相控制体系。

5. 传质模型

传质系数可用不同的方法求取。对于比较简单的传质问题，可以直接从传质方程组出发，求分析解或数值解。对于较复杂的问题，传质方程组难于求解，这时常采用一些物理模型使传质问题得以简化，易于求解。此外，还可以通过实验测定传质系数，现分述如下。

5.1. 简单界面形状的传质系数

流体和界面间的传质，有两种情况。一种是流体-固体界面，它不会变形；另一种是流体-流体界面，会运动和变形，因而使传质计算变得比较复杂。

5.1.1. 流体-固体界面

以下按流动状态依次介绍流体静止、层流和湍流等各种情况。

(1) 静止流体中的固液(固气)传质——渗入模型 固体在静止液体中溶解(或在气体中升华)时，溶质从流固界面不断向流体深处扩散渗入。此问题可按照半无限厚介质内的非稳态扩散问题处理，故称渗入模型。设界面处和液体深处的溶质浓度 c_s 和 c_b 保持恒定，则可用式(23)及(24)计算各个时刻 t 时液相内浓度分布和界面处的扩散通量 J_s。根据 k_c' 的定义可知，在流体静止即 $N_T=0$ 时，t 时刻和 $0\sim t$ 时间内平均的两种传质系数分别为：

$$k_c^{\ominus}(t)=\sqrt{\frac{\mathscr{D}}{\pi t}} \tag{38}$$

$$\bar{k}_c^{\ominus}(t)=2\sqrt{\frac{\mathscr{D}}{\pi t}} \tag{39}$$

式中 $k_c^{\ominus}$、$\bar{k}_c^{\ominus}$ 都是总传质通量 N_T 为零时的传质系数，在此特定条件下，$N_S=J_S$，故

$$k_c(t)=k_c'(t)=k_c^{\ominus}(t)=\sqrt{\frac{\mathscr{D}}{\pi t}}\qquad(N_T=0)$$

自前两式，$\bar{k}_c^{\ominus}(t)=2k_c^{\ominus}(t)$，这是因为在 t 时刻以前的时间内 $k_c^{\ominus}$ 均较大的结果。

(2) 流体沿平板层流边界层传质模型 当 $Re_x<Re_c\cong 3\times10^5\sim10^6$，流体沿平板 x 方向层流传质时，可用层流边界层传质模型，将传质方程组化简求解。在 $N_T=0$(即 $u_{ys}=0$)时，平板 x 处局部传质系数 $k_c^{\ominus}$ 可以写成以下无因次形式：

$$\frac{k_c^{\ominus}x}{\mathscr{D}}=0.332\left(\frac{\nu}{\mathscr{D}}\right)^{1/3}\left(\frac{u_0x}{\nu}\right)^{1/2} \tag{40}$$

或者 $$Sh_x=0.332Sc^{1/3}Re_x^{1/2}$$

此处 $k_c^{\ominus}\propto\mathscr{D}^{2/3}$，这一结果和科尔伯恩(Colburn)的实验关联式相同。

上式中　$Sh_z=\frac{k_c^{\ominus}z}{\mathscr{D}}$　称为舍伍德（Sherwood）数

$Sc=\nu/\mathscr{D}$　称为施密特（Schmidt）数

$Re_z=\frac{u_0z}{\nu}$　称为雷诺（Reynolds）数

此处 z 是自平板前缘沿流向计算的长度，ν 是流体的运动粘度，u_0 是远离平板处的流体速度。上式在 $0.6\leqslant Sc\leqslant 15$ 时，误差为 2%。

此式表明，$k_c^{\ominus}$ 随距离 z 增加而下降，这是边界层厚度沿流向逐渐增加的结果。若平板的长度为 L，则全板的平均传质系数将是 $z=L$ 处局部传质系数的二倍。

(3) 流体沿平板湍流边界层传质　对于流体沿固体平面的湍流运动（$Re_z>Re_c$），Von Karman 将流场区分为三层结构。在贴近壁面的粘性底层内，传质方式主要是分子扩散，层内的速度梯度和浓度梯度均较大。在离壁面较远的湍流核心区，动量和质量传递以涡流扩散为主，此处的速度和浓度分布近于均匀。在粘性底层和湍流核心区之间的缓冲层内，分子扩散和涡流扩散都起重要作用，此层内速度和浓度梯度较小。

根据对流场区分简化程度的不同，最早出现的是 Nernst 的单层模型，以后相继出现了 Prandtl-Taylor 的和 Deissler 的双层模型，以及 von Karman 的三层模型。

a. 膜模型　Nernst 于 1904 年提出膜模型，认为在固体和湍流流体之间，存在一层静止流体薄膜，所有的浓度变化都集中在此薄膜内，通过薄膜只有稳态的分子扩散。这意味着界面法向速度为零或 $N_T=0$。据此可以导出以下结果：

$$J_S=\frac{\mathscr{D}}{L}(c_s-c_b) \tag{41}$$

式中 L 是薄膜厚度，为本模型的参量。由此总传质通量为零时的传质系数

$$k_c^{\ominus}=\frac{\mathscr{D}}{L} \tag{42}$$

膜模型原本未提供计算膜厚 L 的方法，作为近似可将前述的粘性底层厚度作为参数。此外，$k_c^{\ominus}$ 与 $\mathscr{D}$ 成正比的结论也和有些情况的实验结果有差别。然而膜模型在一些实际应用中比较简便，所以至今仍常被采用。

b. von Karman 类比　1939 年 von Karman 根据动量、热量和质量传递的类似性，按照沿壁湍流的三层结构模型，利用通用速度分布，导出了下式：

$$\frac{k_c^{\ominus}}{u_0}=\frac{f/2}{1+5\sqrt{f/2}\left[Sc+\ln\left(\frac{5Sc+1}{6}\right)-1\right]} \tag{43}$$

式中 f 是 Fanning 摩擦因子，u_0 是距离壁面远处的流体速度。此式不含模型参量，但须根据流动阻力的数据计算传质系数，并且只有当流体的 Sc 数小于 25 时，才有较合理的结果。

5.1.2.　流体-流体界面

在气-液和液-液接触的传质过程中，相界面是自由界面，它同时受到两相主流运动的影响，可以产生运动和变形。对于如此复杂情况进行严密的理论分析十分困难。为此已先后提出过许多流体界面的传质模型，试图简化传质过程的分析计算。在这些模型中，比较重要的有双膜模型、渗入模型、界面更新模型和膜-渗入模型等。此外，还有一些针对分散相（气泡、液滴）界面内外的传质模型，参见基本参考文献[3，5]。

(1) 双膜模型　1923 年 Whitman 将 Nernst 关于膜的概念引伸至气液界面，提出了双膜模型。他认为相界面的两侧均有很薄的静止膜存在，膜内的传质是稳态分子扩散，浓度梯度大。膜外侧因对流传递使浓度近于均匀分布（图 2）。因此，各相的传质系数可按流-固情况处理，即取

$$k_c \xrightarrow{\text{代入}} k_c^{\ominus}=\frac{\mathscr{D}}{L}$$

只是各相的 L 和 $\mathscr{D}$ 均不同，膜厚 L 仍是模型参量。

(2) 渗入模型　1935 年 Higbie 指出，在工业传质设备内，大多是两相间重复的短时间接触。例如在筛板塔内，各液层与气泡的接触时间 t，相当于气泡直径除以气泡速度。在如此短暂的时间内，界面近旁不可能存在稳态浓度分布。他认为，传质是静止流体内溶质由表及里不断渗入的非稳态扩散过程，所以一相的传质系数 $k_c^{\ominus}(t)$ 和流-固渗入模型的结果相同，即：

$$k_c^{\ominus}(t)=\sqrt{\frac{\mathscr{D}}{\pi t}}$$

$$k_c^{\ominus}(t)=2\sqrt{\frac{\mathscr{D}}{\pi t}}$$

式中 t 是溶质的渗入时间，是本模型的参量。

Higbie 的渗入模型仍认为界面一侧的流体是静止的，并认为渗入时间 t 对于界面的每一个微小面元都相同，这些假设都有相当的局限性。但是本模型首先提出溶质渗入是非稳态扩散的概念，并且所得到的 $k_c^{\ominus}\propto\sqrt{\mathscr{D}}$ 这一结果，也和很多情况下的实验数据相接近。

(3) 界面更新模型　Danckwerts 于 1951 年提出界面更新模型，认为相界面一侧的流体界面不是静止不变的，它的面元不断被流体内部涌至界面的漩涡所更换。这种面元的更换是随机的。他还认为，界面面元在未更新之前，面元旁的流体是静止的，传质是非稳态扩散。他从 Higbie 渗入模型的算式出发，得到 $N_T=0$ 时的传质系数：

$$k_c^{\ominus}=\sqrt{\mathscr{D}s} \tag{44}$$

式中 s 为界面更新率，是本模型的参量，其意义是单位时

间内界面更新的分率。界面更新模型舍弃了界面静止的概念，考虑了自由界面附近漩涡运动对传质的影响。迄今界面更新率 s 的实验数据不多，估算方法也少，使本模型的应用受到限制。

(4) 膜-渗入模型 前述的几个基本传质模型各有特点。一些学者试图将它们组合起来，建立新的传质理论，其中比较著名的是 Toor-Marchello 提出的膜-渗入模型。这个模型认为，传质的阻力集中在界面一侧厚度为有限值 L 的静止膜内，膜内的传质是非稳态分子扩散，而扩散穿过膜的组元能够迅速与主流完全混合。据此他们导出了膜-渗入模型的 $k_c^{\ominus}$ 表达式。这是双参量 (L, t) 模型。对于短的暴露时间，扩散组元的渗入程度很浅，本模型所得的结果与渗入模型相同，对于长的暴露时间，稳态浓度分布已经建立，所得的结果又与膜模型一致。3 种模型的对比见图 3。

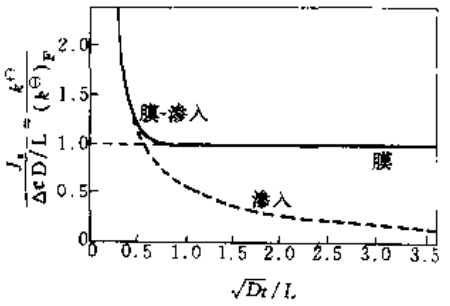


图 3 模型的对比

此外，作者又吸收了界面更新的概念，假设相界面的面元连同其膜层随机地被主流漩涡所更换。界面旁膜内的传质采用他们自己的膜-渗入计算式，从而得出以 L 及 s 为双参量的扩散通量和传质系数表达式，后者为：

$$k_c^{\ominus}=\sqrt{\mathscr{D}s}\coth(2\sqrt{SL^2/\mathscr{D}} \qquad (45)$$

这个模型可认为是膜-渗入-更新模型。

5.1.3. 总通量和化学变化对传质系数的影响

(1) 总通量的影响 前述各种模型导出的以扩散通量为基准的传质系数，都是在总通量 N_T 为零时得到的，它们均用符号 $k_c^{\ominus}$ 表示。在此条件下

$$k_c=k_c'=k_c^{\ominus} \qquad (N_T=0)$$

若总通量不为零，上述等式不能成立。因此，自前述有关模型所得的 $k_c^{\ominus}$ 计算 k_c' 及 k_c 时，都应该进行校正。校正的方法，因采用模型的不同而有区别。

例如：膜模型，当 $N_T\neq 0$ 时，可以导出

$$k_c'=k_c^{\ominus}\Xi \qquad (46)$$

$$k_c=k_c^{\ominus}\frac{\xi}{(\xi-x)_{\ln}} \qquad (47)$$

式中 $k_c^{\ominus}=\mathscr{D}/L$，是 $N_T=0$ 时膜模型的传质系数。

$\Xi\equiv\left(\frac{N_TL}{C\mathscr{D}}\right)/\left[\exp\left(\frac{N_TL}{C\mathscr{D}}\right)-1\right]$，是 $N_T\neq 0$ 时膜模型的扩散通量校正因子。

$\frac{\xi}{(\xi-x)_{\ln}}$ 是 $N_T\neq 0$ 时膜模型的传质通量校正因子。

$\xi\equiv N/N_T$，是 α 组元的传质通量分率，由工艺条件确定。

当 $N_T\to 0$ 时，Ξ 和 $\frac{\xi}{(\xi-x)_{\ln}}$ 均趋近于 1，即 $k_c=k_c'=k_c^{\ominus}=\mathscr{D}/L$。利用这两个校正因子，可以估算 N_T 对 k_c' 及 k_c 的影响。膜模型中 N_T 对 $(k_c'/k_c^{\ominus})$ 的影响见图 4，其结果是当 $N_T>0$，即流体自界面"吹"出时，k_c' 减小；当 $N_T<0$，k_c' 增大。显然，N_T 对 Ξ 或 k_c' 有很大的影响。

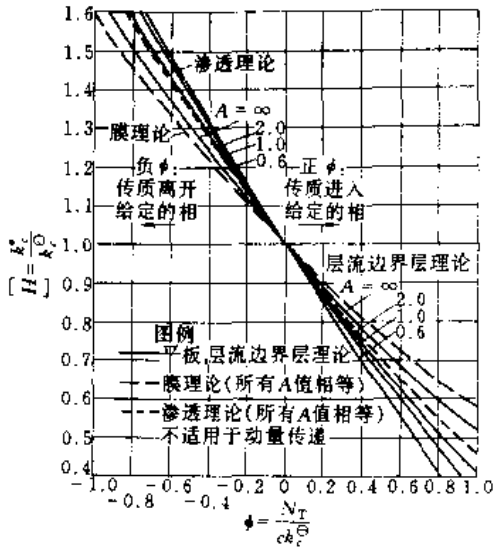


图 4 总通量对传质系数的影响

对于单组元气体吸收，即 $N_\beta=0$，$\xi=\frac{N_\alpha}{N_T}=1$，则 $\frac{\xi}{(\xi-x)_{\ln}}=\frac{1}{(1-x)_{\ln}}$，故

$$k_c=k_c^{\ominus}/(1-x)_{\ln} \qquad (48)$$

式中 $(1-x)_{\ln}$ 是非扩散组元 β 的界面浓度和主流浓度的对数平均值，它恒小于 1。$\frac{1}{(1-x)_{\ln}}$ 是 k_c 的总通量校正因子，它在吸收中也称为漂流因子。

图 4 中还给出了渗入模型和层流边界层模型中 N_T 对 $k_c'/k_c^{\ominus}$ 影响的计算结果。此外，已知 J_α 求取 N_α，或者由 k_c' 计算 k_c 时，还须另外计入对流传递通量或者利用式 (25)。

(2) 化学变化的影响 化学吸收、反应精馏、反应萃取等都属于伴有化学反应的传质过程。在这类过程中，传质和化学反应同时存在，两者互相影响。

化学吸收是工业上应用极广的吸收过程。在化学吸收中，只有液相内存在化学反应。其结果除在工艺上使组元的总溶解度增加，从而可减少溶剂用量外；还在传质中使界面液相浓度 c_i 及其气相平衡分压 p_i 可能降低，从而增大气相传质推动力（p_b-p_i），或者是在一定的 c_i 下，使界面附近液相内 a 元的浓度梯度因沿程化学变化而增大，使其扩散通量增大。化学反应对传质的促进效果，可用化变增强因子 E 表示。E 是在 $N_T=0$ 条件下，液相内有无化学反应时组元的两种扩散通量之比，亦即相同传质推动力下的两种传质系数之比。

$$E=\frac{J^{\cdot}}{J^{0}}=\frac{k^{\cdot}}{k^{\ominus}}\geqslant 1 \qquad (49)$$

式中 $J^{\cdot}$、$k^{\cdot}$（$J^{\ominus}$、$k^{\ominus}$）分别是 $N_T=0$ 时，液相内有（无）化学反应时的扩散通量和传质系数。

虽然传质系数 $k^{\ominus}$ 与模型有关，但计算表明，E 与模型的关系较小。各种化学吸收时的化变增强因子 E 的计算式，依反应的可逆性、反应级数和反应速度常数等而异，详见有关基本参考文献 9，10。

5.2. 化工设备内的传质系数

化工设备内的流动状态十分复杂，难以用理论方法计算传质系数，因而不得不凭借有关模型和因次分析法进行实验测定。目前文献中已发表了大量的传质系数关联式，它们的应用场合各不相同。概括地说，以各种模型为基础的实验关联式，需要确定模型参量；以因次论为基础的实验关联式，是无因次式，需要找出各准数的幂次。此外，还有具有因次的关联式，这些实验关联式都是在特定的实验条件下得到的，因而其适用范围也受到一些限制。不同的传质分离过程在不同设备内的传质系数的资料，可以参考各有关的单元操作。部分常用的气液接触设备内的传质系数见表 2。

表 2　气液接触设备内的传质系数

设备型式	气相传质系数 $k_p\times10^4$ mol/（cm²·s atm）	液相传质系数 $k_c\times10^2$ cm/s	液相容积传质系数 $k_ca\times10^2$，s⁻¹
填料塔			
逆流	0.03～2	0.4～2	0.04～7
并流	0.1～3	0.4～6	0.04～102
板式塔			
泡罩板	0.5～2	1～5	1～20
筛板	0.5～6	1～20	1～40
鼓泡塔	0.5～2	1～4	0.5～24
填料鼓泡塔	0.5～2	1～4	0.5～12
喷淋塔	0.5～2	0.7～1.5	0.07～1.5
机械搅拌鼓泡罐		0.3～4	0.3～80

注：1atm＝101.325kPa。

6. 相际传质分离概述

传质分离的各种方法已在传质现象一节述及，其中的相际传质分离过程，是应用最广的传质分离过程。本节着重对相际传质分离过程的基础和分离计算的要点作一简要介绍。

6.1. 相际传质分离的基础

本小节包括分离原理和条件、分离要求和传质设备的操作方式等内容。

6.1.1. 相平衡的选择性

常用的均相混合物的分离方法，如蒸馏、吸收、萃取和吸附等等，都是以相平衡关系为基础，依靠两相接触进行传质而实现的。对任一种分离过程，两相达到平衡后两相中组元 α、β 的组成比之商，可以表示分离的难易程度。这个商值称为选择性或分离因子 s。例如 α、β 两组元的选择性定义式为：

$$s_{\alpha\beta}=\frac{(x_\alpha/x_\beta)_{\text{I 相}}}{(x_\alpha/x_\beta)_{\text{II 相}}} \qquad (50)$$

显然，对于某种选定的分离过程而言，如果有 $s_{\alpha\beta}=1$，则表示两相中两组元的组成比相同，亦即除去分离剂或其他组元后，两相组成相同，因而分离是不可能实现的。如果 $s_{\alpha\beta}>1$，则除去其他组元后，α 元在 I 相内的浓度高于 II 相，同时 β 元在 II 相中的浓度高于 I 相。所以选择性的大小是衡量一种分离过程是否容易进行的指标。

6.1.2. 分离要求

对相际传质分离过程的技术要求和其他分离过程类同。

要求之一是应该具有一定的分离程度，即原料分离后，产品应达到规定的浓度和回收率。前者指产品的纯度，即其中某些组元的最高或最低含量，后者指产品中所含某组元的数量，占原料中该组元总量的分率。

要求之二是实现分离所需的能耗低、消耗少、费用省。

为了满足这些要求，不仅应采用优良的分离方法（包括选用分离剂和提高选择性），还应采取措施强化相际传质过程，即增加传质设备中两相接触的比界面积，增大传质推动力和传质系数。

6.1.3. 两相的接触方式

（1）一次接触和多次接触　如果使两相在某个设备内保持接触，随着传质的进行，传质推动力将逐渐减小，直至最终达到两相平衡为止。对于混合物分离而言，由于

相平衡的限制，两相一次接触后产品的增浓程度往往不够。为了提高产品的纯度，应该使两相实行多次接触。这就需要把两相的接触方式科学地组织起来，以便经济合理地获得高纯度的产品。

(2) 并流接触和逆流接触　进入传质设备内的两股物流的流向，可以是相同的，也可以是相反的，前者称并流接触，后者称逆流接触。

并流接触相当于一次接触，离开设备的两相组成至多只能达到平衡状态。并流接触的分离设备有文丘里洗涤器、喷射式接触器等。

逆流接触所取得的分离效果，可以远远高于一次接触，因而也是最有效的接触方式。属于此类接触方式的分离设备有塔类、搅拌槽组等。

(3) 多级接触和连续接触　能使两相接触之后再凭借物理方法（如重力、离心力）将两相分开的设备，就构成了一个接触级，例如萃取用的一个混合-澄池器或精馏塔内的一块塔板。当一个接触级不能满足分离要求时，可以将若干个接触级串联起来，组成级联操作。板式塔和搅拌槽组就是两相逆流多级接触的典型例子。在这些设备中，一相流体依靠自身的能量，通过塔板上的开孔或者借助外部的机械动力，变成气泡或液滴分散在另一相流体之中，以提高两相的接触面积。

另一类重要的传质设备是填料塔，塔内装有促使两相充分接触的填料。密度不同的轻相和重相流体，分别由塔的下部和上部进入塔内。两相在填料层中密切接触，使传质过程连续不断地在塔内进行。这种接触方式称为连续接触，它也可以看成是由无穷多个微元接触级所组成的。

6.2. 相际传质分离计算的要点

相际传质分离设备传质计算的主要工具除前述的传质速率方程外，还有相平衡方程和质量衡算方程。

6.2.1. 相平衡方程和质量衡算方程

相平衡关系确定了两相达到平衡后的组成，对于将要互相接触的两相来说，其组成偏离平衡的程度，决定着传质推动力的大小。对于二元系，相平衡关系可简单表示为：

$$y=mx \tag{51}$$

式中 y 及 x 分别代表 α 组元在两相（气液、液液或液固、气固）的摩尔分数。m 称为平衡比。对于单一自变量的物系，如恒压下的二元蒸馏，或者恒温恒压下三元系中的单组元吸收，两相的平衡关系在 x-y 坐标图上都可用一条曲线表示，这条线称为相平衡线。

两相逆流接触塔的示意见图5。G、L 分别表示轻相和重相的流率，kmol/(s·m²)。y、x 是轻相及重相中 α 元的分子分数。下标1和2分别代表塔底和塔顶。

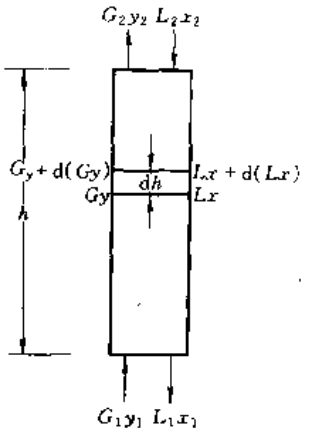


图5　逆流接触塔

塔底至塔内任意水平截面之间 α 元的质量衡算式为：

$$G_1y_1+Lx=Gy+L_1x_1$$

或

$$y=\frac{L}{G}x+\frac{1}{G}(G_1y_1-L_1x_1) \tag{52}$$

上式在 x-y 图上为一条曲线，称为操作线。当 G 和 L 沿塔高 h 不变时，操作线为一直线。操作线上任一点的坐标 x、y 代表塔内同一截面上相遇的重相和轻相的组成。

逆流接触塔的平衡线和操作线的示例见图6。两线之间的垂直距离 $(y-y^*)$ 代表轻相基准的总传质推动力，水平距离 (x^*-x) 代表重相基准的总传质推动力。

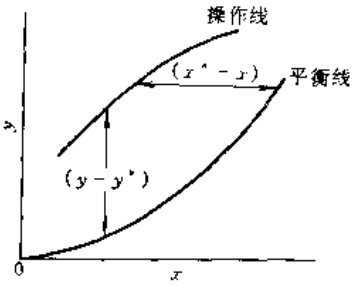


图6　平衡线和操作线

6.2.2. 连续接触式传质设备的计算

填料塔、喷淋塔、鼓泡塔等都属于连续接触式传质设备。传质设备计算的任务之一，是确定传质所需的相界面积，或者是在已知设备的截面积后，确定设备所需的高度。下面以填料塔气体吸收为例，说明连续接触式设备传质计算的要点。

(1) 比相界面积和容量传质系数　相际传质过程中，设备单位体积内的两相有效接触面积，即比相界面积

a(m^2/m^3)和传质系数都是影响传质速率的重要因素。两者常在计算中一起出现，两者的数据也常都需要实测。所以在应用时常将两者结合起来，构成各种容量传质系数(或体积传质系数)，如 K_ya，K_xa，k_ya，k_xa 等等。容量传质系数的数据主要来自实验测定，部分资料见表 2。

(2) 塔高的计算　逆流填料吸收塔的示意见图 3。此时轻相为气体，重相为吸收液。设塔高为 h，对于微元塔段 dh，自组元质量衡算及传质速率方程可以写出：

$$d(Gy)=d(Lx)=N\cdot a\cdot dh=K_ya(y-y^*)dh$$
$$=K_xa(x^*-x)dh$$

对于溶质含量低的气体吸收过程，塔内的气相及液相流率沿塔高改变很小，作为近似可将 G 和 L 视为常数。自上式积分得：

$$h=\int_{y_2}^{y_1}\frac{G}{K_ya}\cdot\frac{dy}{y-y^*}=\int_{x_2}^{x_1}\frac{L}{K_xa}\cdot\frac{dx}{x^*-x}$$

通常容积传质系数 K_ya（或 K_xa）随流率 G（或 L）增加而增加，故 G/K_ya（或 L/K_xa）在假设的条件下亦可取作常数，可自积分号内移出。

令
$$\int_{y_2}^{y_1}\frac{dy}{y-y^*}\equiv(NTU)_{OG}\qquad(53)$$

$(NTU)_{OG}$为总气相传质单元数，它是无量纲量，其含义是气相的浓度总变化和气相基准总推动力之比，其值大小反映了分离任务的难易。

同理令

$$\int_{x_2}^{x_1}\frac{dx}{x^*-x}\equiv(NTU)_{OL}\qquad(54)$$

$(NTU)_{OL}$为总液相传质单元数。

$$令\ \frac{G}{K_ya}\equiv(HTU)_{OG}\qquad(55)$$

$$\frac{L}{K_xa}\equiv(HTU)_{OL}\qquad(56)$$

$(HTU)_{OG}$和 $(HTU)_{OL}$分别为气相和液相总传质单元高度。它们具有长度量纲，代表完成一个传质单元所需的填料高度。由此

$$h=(NTU)_{OG}(HTU)_{OG}=(NTU)_{OL}(HTU)_{OL}\qquad(57)$$

同理，塔的高度也可以分别用 (y_b-y_a) 或 (x_a-x_b) 为推动力，用气相或液相传质单元数及对应的传质单元高度计算。

(3) 传质单元数计算　传质单元数的计算方法大致可分为三类。

第一类是数值积分法，便于用电子计算机计算，也可用图解积分法。这是普遍适用的精确计算法，特别适用于相平衡关系是曲线的情况。

第二类是解析计算法。例如当平衡线和操作线在所计算的浓度范围（y_1 至 y_2）内均为直线时，有以下计算式：

$$(NTU)_{OG}=\frac{y_1-y_2}{(y-y^*)_m}\qquad(58)$$

式中 $(y-y^*)_m$为对数平均总推动力，它是 $(y-y^*)_1$ 和 $(y-y^*)_2$ 的对数平均值。当相平衡关系不是直线时，亦可用此法分段近似按直线计算求出全塔值。

第三类是作图法，例如 Baker 的梯级作图法。

(4) 传质单元高度的估算　传质单元高度受到和相际传质有关的多种因素的影响。一般工业装置设计所需的传质单元高度的数据，大多是从各种小型模拟实验装置上取得的，不少学者先后提出了一些较通用的计算传质单元高度的经验关系式，其中都不同程度地考虑了填料特征、流体物理性质和操作条件的影响，详见基本参考文献 [11]。此外，若已知容量传质系数的数据，亦可根据定义式计算传质单元高度。

以上填料塔吸收的计算程序，亦可供其他逆流传质分离设备计算时参考。但是对于两相流量、温度、组成等变化较大和相平衡线为曲线等较复杂的情况，计算方法亦应有所改变。

6.2.3.　多级接触式传质设备的计算

多级接触式设备的传质计算中，常用的方法是假定每一个接触级都能使两相达到平衡。这种接触级称为理想级或平衡级，而一次接触后的实际分离效果和理想级的差别，用级效率表示。在计算时，先根据分离任务的要求，确定所需的理想级数，再按级效率算出实际所需的接触级数。此外，文献中还有一种直接计算非平衡级数的新方法。

(1) 理想级数的计算　现仍以气体吸收为例，说明理想级数的计算原则，参见图 3，符号含义同前。

假定进塔气体中被吸收组元的浓度很低，可以认为两相的流率沿塔高保持不变，而且可以忽略塔内的温度变化，即吸收在等温下进行。计算理想级数的工具是质量衡算方程和相平衡方程。具体的求解方法可分为以下三类。

第一类为逐级计算法。此法是反复利用质量衡算方程和相平衡方程，逐级进行计算。例如当自下而上进行计算时，若已知第一级上升的气相组成 y_1，即可用质量衡算式求出自第二级下降的液相组成 x_2。然后用相平衡式由 x_2 算出自第二级上升的气相组成 y_2。如此反复计算，直到自第 n 级上升的气相组成 y_n 等于 y_2 为止。n 即为所需的理想级数。此法是计算机计算理想级数的基础。

第二类是解析法。例如当操作线为直线，平衡线为通过原点的直线时，Colburn 给出如下的理想级数 n 的计算式：

$$n=\frac{1}{\ln\left(\frac{mG}{L}\right)}\ln\left[\left(1-\frac{mG}{L}\right)\left(\frac{y_1-mx_2}{y_2-mx_2}\right)+\frac{mG}{L}\right]\qquad(59)$$

第三类为作图法。常用的一种作图法，是在 x-y 坐标图上的操作线与平衡线之间画阶梯折线。此法相当于逐级计算法的图解。

(2) 级效率 实际的接触级不能使两相达到平衡，它和理想级的差别用级效率表示。级效率有几种定义式，其中最常用的是默佛里 (Murphree) 级效率。例如轻相或分散相 Murphree 级效率 E_{mv} 的定义式为：

$$E_{mv}=\frac{y_n-y_{n-1}}{y_n^*-y_{n-1}} \tag{60}$$

式中 y_{n-1} 和 y_n 是进入和离开第 n 级的轻相组成，$y_n^*\equiv mx_n$ 是和离开第 n 级的重相呈平衡的轻相组成。

同理，也可以定义重相或连续相的级效率 E_{ml}。一般情况下，E_{mv} 和 E_{ml} 是不相等的，而且设备内各接触级的 Murphree 级效率也未必相等。

影响级效率的因素很多。设备的类型及结构尺寸、操作温度和压力、两相的流率及物理性质、外加的机械搅拌或脉冲强度等，都会影响传质速率，从而影响级效率。经过多年的理论及实验研究，在预测级效率方面已经取得了一些成功。例如，在预测泡罩塔和筛板塔的板效率方面，目前较完善的方法是美国化工学会提出的方法。其计算步骤为：先根据传质速率，计算塔板任一位置处气体通过液层时的 $(NTU)_{OG}$，由此计算塔板上该位置的点效率 E_{OG}，然后根据塔板上液相的混合模型，由点效率算出板效率，详见基本参考文献 6。

E_{mv} 的变化范围较大。对于精馏的板式塔为 0.6～0.9，对于重油吸收气体或化学吸收系统为 0.03～0.4，对于混合-澄清器中的萃取为 0.85～1，对于板式塔萃取为 0.15～0.5。

另一种表示接触效率的简单方法是全塔效率或总效率 E_T，它是满足一定分离要求所需的理想级数和实际级数的比值。不过目前仅有一些估算 E_T 的经验关系。例如，O'Connell 对精馏用的泡罩塔，给出了 E_T 是进料液体粘度和轻重组元相对挥发度经验关系的曲线。此外，对于二元系，若已知级效率，可方便地用图解法求出实际所需的接触级数。

基本参考文献

1. 《化学工程手册·第1篇·化工基础数据》，化学工业出版社，北京，1989年。
2. 《化学工程手册·第10篇·传质》，化学工业出版社，北京，1989年。
3. Cheremisinoff, N. P. (ed.), "Handbook of Heat and Mass Transfer", vol. 2, Gulf Publishing Company, Houston, 1986.
4. R. B. 伯德, W. E. 斯图瓦特, E. N. 莱特富特著，戴一、戎顺熙、石炎福译，《传递现象》，化学工业出版社，北京，1990年。
5. T. K. 修伍德, R. L. 皮克福特, C. R. 威尔基著，时钧、李盘生等译，《传质学》，化学工业出版社，北京，1988年。
6. C. 贾德森·金编著，大连工学院化工原理教研室等译，《分离过程》，第二版，化学工业出版社，北京，1987年。
7. Hines, A. L., R. N. Maddox, "Mass Transfer Fundamentals and Applications", Prentice Hall, Inc., Englewood Cliff, NJ, 1985.
8. Marchello, J. R., Toor, H. L., *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **2**, 8(1963).
9. Danckwerts, P. V., "Gas-Liquid Reactions", McGraw Hill, New York, 1970.
10. Drew, T. B. et. al. (ed.), "Advances in Chemical Engineering", vol. 11, Academic Press, Inc., London, 1981.
11. 《化学工程手册·第13篇·气液传质设备》，化学工业出版社，北京，1979年。

zhipu fenxi

质谱分析 Mass Spectrometry

见分析方法。

zhiai huaxue wuzhi

致癌化学物质 Carcinogenic Chemicals

竺迺愷 中国科学院生态环境研究中心

1. 致癌因素的确定 …… 930
2. 分类 …… 930
3. 致癌物的来源 …… 930
3.1. 生产过程 …… 930
3.2. 燃料燃烧 …… 930
3.3. 天然化合物 …… 931
3.4. 人工合成的化学品 …… 931
4. 致癌化学品 …… 931
4.1. 药品中的致癌物 …… 931
4.1.1. 抗癌剂或抑制剂 …… 931
4.1.2. 其他药品 …… 931
4.2. 多环芳烃 …… 932
4.3. 亚硝基化合物 …… 932
4.3.1. 食品中的亚硝胺 …… 932
4.3.2. 烟草中的亚硝胺 …… 932
4.3.3. 其他环境中的亚硝胺 …… 932
4.4. 卤代烃 …… 933
4.4.1. 氯乙烯 …… 933
4.4.2. 二噁英类 …… 933
4.4.3. 多氯联苯 …… 933
4.4.4. 有机氯农药 …… 933
4.4.5. 其他卤代烃 …… 933
4.5. 芳香胺化合物 …… 934
4.6. 霉菌毒素 …… 934
4.7. 致癌金属化合物 …… 934
基本参考文献 …… 935

能在人类或哺乳动物的机体诱发癌症的化学物质称为致癌化学物质或化学致癌因子。致癌化学物质包括很多种类型的化合物，它广泛地存在于周围的环境中。1775年英国 Perciral Pott 医生发现许多扫烟囱工人患阴囊癌，怀疑是煤烟尘引起的；1895年德国医生 Rehn 报告染料厂工人发生职业性膀胱癌。此后逐渐展开了化学物质与癌的关系研究。1893年 Cook 等从煤焦油中分离出苯并芘；1915年日本生物学家山极（Yamagive）和市川（Ichikawa）经动物实验证实了焦油的致癌性；1922年英国化学家 Kennway 从煤焦油中分离出许多种多环芳烃，其中有几种诱发出动物的皮肤癌，证实了化学物质的致癌性。以后的研究又从焦油、食品及其他来源分离和检出了许多致癌物。

由于生活和医疗卫生条件的改善，很多疾病逐渐受到控制，而癌症却成为威胁人类的主要疾病之一，引起各国的重视，对癌变的机理、致癌因子和癌症的治疗进行了大量的研究。Higginson 于1969年和1971年根据流行病学的资料认为80%～90%的人类癌症与环境因素有关，1977年 Boyland 进一步分析认为其中化学因素占90%以上。

癌即是某些改变体细胞的非控制生长，激烈增殖，并侵入周围组织，或者通过血液或淋巴循环渗入到机体的其他部位，形成的肿瘤。若这些改变的细胞仅在原位增殖形成肿瘤，而不侵入邻近组织，那么这个瘤是良性的。

有关癌变的机理目前形成许多学派。多数学者认为是由体细胞突变导致癌症，无论是基因中某个碱基改变的点突变，还是 DNA 中一段碱基的重组，以至染色体的重排，都可能形成癌基因，在复制过程又未被修复，而存活下来，经过分化，就有可能形成肿瘤；有人认为基因本身并未改变，只是基因调控和表达发生了改变或者调控基因、抑癌基因、修复机能等的改变，使细胞变化异常形成肿瘤；也有人认为本来就存在瘤基因，因某些因素的影响，才表达形成肿瘤。各派都有一定的理论和实验依据。总之肿瘤形成的机制是复杂的，它的形成可能本来就是多因素、多途径的。

引起肿瘤的因素包括化学的、物理的及生物的，其中以化学因素为主，普遍认为80%～90%的癌症与环境因

素有关。

1. 致癌因素的确定

致癌因素是通过流行病学的调查和长期的动物致癌实验来识别的。在不同人群（诸如年龄、性别、职业、习惯、对某些因素的暴露等）之间进行癌症发病率和死亡率的调查，并经统计学分析，寻找或确定与肿瘤发病相关的可能因素。该项工作要求足够大的人群和积累多年的资料，因此需花费大量的人力、物力，但它对于确定致癌因素是绝对必要的和十分有益的。

动物致癌实验的结果是另一个极有力的必要证据。但因种属、个体、暴露途径、剂量、时间等的差异，会影响实验的结果，特别是外推到人类必须非常慎重。动物致癌实验成本仍很高，周期很长。因此至今也仅对2000多种化合物进行了动物实验。在短期内要对所有的化学品都进行动物致癌实验也是不现实的。

基于细胞突变是癌变的基础这一普遍认可的理论。利用细菌、酵母、昆虫、哺乳动物细胞，甚至植物细胞的突变实验，来筛选潜在致癌物，已得到广泛的应用，并已证明与动物致癌实验有很好的相关性，它省时、省力，可同时检测多种化合物。近年来分子生物学的发展，通过化合物与遗传物质DNA、RNA、甚至蛋白质的结合，来推断致癌的可能性，也成为研究的热点。以及化合物结构与活性的相关性研究，对预测化合物的致癌性（或致突变性）也不失为一种很有价值的手段。

2. 分 类

由于通常接触的化学品上十万种，受物力、财力、时间和人力的限制，以及科学技术水平等因素的局限，要直接确认对人类致癌的因素是很困难的，世界卫生组织（WHO）的国际癌症研究中心（IARC）收集了大量的资料，并经专家对几百种化合物或生产过程进行认真评定，至今肯定对人类有致癌性的化合物或生产过程近30种，它们在流行病学的调查和动物实验中都有确定的致癌作用；有约20种是可疑致癌物，即对动物实验有确定的致癌作用，而对人类的致癌证据尚不够充分；另有数十种对动物实验有致癌作用，但还无任何资料表明对人类有致癌作用的潜在致癌物。

致癌化学物质以有机物为主，根据作用特点大致可分为以下几类。

（1）直接致癌物 有些化合物具有亲电子性，能与DNA碱基反应造成基因错误而诱发肿瘤，致癌物中多为烷化剂。通常在染色体复制过程中，鸟嘌呤（G）是与胞嘧啶（C）配对的G-C，但因烷化剂的烷基化作用后，形成的06-烷基鸟嘌呤则与胸腺嘧啶（T）发生密码错编06-Me G...T，复制过程中胸腺嘧啶（T）与腺嘌呤（A）配对，最终原基因密码中的G-C就错为A-T。不同的烷化剂可造成不同碱基的烷化作用，经复制后均可能造成基因错误。

（2）间接致癌物 大多数致癌物是要通过代谢转化成亲电物，再与DNA上的碱基发生反应，诱发肿瘤。如典型的致肝癌物黄曲霉毒素B1的2,3-氧化物，为它的终致癌性代谢物；包括多种致癌物的多环芳烃，经代谢后，产生环氧化物、酮戊K-区酚、氢氧甲基衍生物、芳烷基代谢物、活化酯等“最终致癌物”。已肯定致癌的芳香胺化合物，其终致癌物是这些化合物经氧化、还原、酯化等形成的羟基衍生物或酯类化合物。对多种动物明显致癌的亚硝胺，即是被代谢氧化成不稳定的羟甲基化合物，再生成亲电性的甲基碳镓离子（正碳离子），与DNA上的碱基发生反应。

（3）促癌物 直接致癌物和间接致癌物又可称为诱癌剂，另有一类本身无遗传毒性、无致癌性的化合物，在暴露致癌物的同时或之后给予该类化合物，有增强致癌的作用，如咐口拜酯、酚、糖精等。它们往往是组织刺激剂，能促进细胞分裂，并在细胞对数生长期使被致癌剂损伤的DNA的修复处于较低水平。如在小鼠的皮肤上涂多环芳烃，皮肤癌出现较慢，若在涂多环芳烃后涂酚，则大大加速了皮肤癌的出现。

（4）助癌物 本身无遗传毒性，无致癌性，但能影响间接致癌物转变为终致癌物，有增强致癌的作用。如咐口拜酯、芘、儿茶酚、乙醇、二氧化硫等。

3. 致癌物的来源

3.1. 生产过程

至今被证实具致癌性的生产过程有以下几类。

（1）金胺制造过程 在以苯胺为原料生产金胺的过程中，产生的2-萘胺、1-萘胺、联苯胺能诱发膀胱癌等的高发，并得到了动物实验的证实。

（2）赤铁矿开采过程 流行病学调查发现，赤铁矿矿工肺癌发病率较高，给动物吸入氧化铁与氧化硅的粉尘也诱发了肺癌。

（3）镍的精选过程 冶炼镍的生产过程产生亚硫化镍（Ni_3S_2）、氧化镍尘粒，动物实验和流行病学都证实了其致癌性。

3.2. 燃料燃烧

自1775年英国Perciral Pott医生发现许多扫烟囱工人患皮肤癌，对此进行了深入研究。家庭烟尘是木材、煤和矿物油不完全燃烧的产物，经分析从中分离出致癌性很强的苯并[a]芘。煤焦油和沥青是煤干馏的残余物，1915年Yamagive和Ichikawa证实了焦油的致癌性。后来也逐渐分离出苯并[a]芘、二苯并[a, h]芘、二苯并[a, i]芘、苯并[b]荧蒽和二苯并[a, h]蒽等致

癌物。石油中也存在多种具致癌性的多环芳烃，还有十二烷烃、酚类、硫化物等促癌物。页盐油及润滑油、切削油的致癌也得到证实。机动车尾气、燃煤烟尘和工业炭黑中也分离出多种多环芳烃，其中许多已证明对动物致癌，还发现了具极强致突变性的硝基多环芳烃。

3.3. 天然化合物

自然界存在的一些化合物，如很早就知道能引起石棉肺的石棉，美国一家石棉制品加工厂，623 名工人在 1943～1968 年间死亡的 380 人中，肺癌 72 例、胃癌 37 例、间皮细胞瘤 22 例。1966 年英国劳工部的报告说，石棉肺死亡者中，60%以上伴有支气管和胸膜的癌变。但加拿大魁北克省石棉矿区虽然石棉尘如飞雪飘扬，该地区肺癌发病率还低于全省的平均水平。研究发现，英美的石棉矿以青石棉为主，组分包括钠、铁、硅等氧化物（$Na_2O \cdot 3FeO \cdot Fe_2O_3 \cdot 8SiO_2 \cdot H_2O$），而加拿大魁北克省石棉矿则以温石棉为主，是镁和硅的氧化混合物（$3MgO \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$），二者性质不同。再如植物苏铁的果实中含的苏铁素，在肠细菌的作用下可生成甲基氧化偶氮甲醇（MAM），即是一种强致膀胱癌物质。巴豆油中含的佛波醇（Phorbol）二酯是很强的促癌物。

食品烹调、加工过程中生成一些具有致癌性的化合物，如具有致癌性的霉菌毒素，熏烤食品被污染苯并[*a*]芘等多环芳烃，肉类等含蛋白质食品高温处理时，氨基酸热解产生的 3-氨基-1,4-二甲基-5*H*-吡啶并[4,3-*b*]吲哚（Trp-p-1）和 3-氨基-1-甲基-5*H*-吡啶并[4,3-*b*]吲哚（Trp-p-2），烟草本身含的及燃烧产生的亚硝胺、多环芳烃、Trp-p-1 等。

3.4. 人工合成的化学品

据估计全世界每年大约新合成 700～3000 种化学品，有人预测，到 2000 年世界上的化学品可能突破 1000 万种。农药、药品、染料、化工原料等在生产和使用过程中，它们最终都要进入我们生活的环境，与人类的生存密切相关。

4. 致癌化学品

4.1. 药品中的致癌物

药品是一类特殊的商品，从成分来说，它包括很多种类的化学品，使用药品的目的是为了治病，但因管理不善或使用不当也会造成非常严重的后果。

4.1.1. 抗癌剂或抑制剂

抗癌剂是用于治疗某些癌症或癌症患者手术后的化学药剂，以抑制癌细胞的增长。抗癌剂能干扰 DNA、RNA 和蛋白质的合成，阻止肿瘤细胞的增生，同时也会影响正常细胞。研究表明，抗癌剂既可以治疗癌症，也对动物及人类具有致癌性。广泛应用的抗癌药物：环磷酰胺、盐酸氮芥、苯丙氨酸氮芥、苯乙酸氮芥、白消安等都是烷化剂，它们可引起细胞 DNA 的烷化反应。如使用环磷酰胺治疗恶性肿瘤，观察到白血病和膀胱癌等癌症并发症，实验证明环磷酰胺有明显的致突变性和对动物的致癌性，可能是由于它代谢为丙烯醛，而丙烯醛被认为是一种致癌剂。在用 β-萘基氯乙胺治疗肿瘤和皮肤病的病人中，也有膀胱癌的病例报道，可能是因为 β-萘基氯乙胺代谢生长致膀胱癌的 β-萘胺，或生产过程中残留的 β-萘胺原料。其他如白消安（myleran）、甲基苄肼（procarbazine）、氮丙啶（aziridines）、亚氨基锟（trenimon）、爱得息（elhoglucid）、氨基喋呤（methotrexate）、6-巯基嘌呤（6-mercaptopurine）、阿糖胞苷（cytosine arabinoside）、二-（一氯乙基）-亚硝基脲等抗肿瘤、抗代谢药剂，虽还不能证明对人类致癌，但已证明有致突变作用或对动物致癌，甚至引起人类某些肿瘤发病率增加。另外一些天然的抗癌剂，其中丝烈霉素 C、亚得里亚菌素已被广泛应用，虽能诱发动物肿瘤，但对人的致癌性证据不足，而像长春碱和长春新碱还没有致癌的充分证据。

抗肿瘤药物的发展方向是寻找无致癌性的药物，但目前为治疗的需要，必须考虑肿瘤的潜伏期，权衡利弊，慎重使用。

4.1.2. 其他药品

含硝基的药物经代谢最终被还原为胺，而羟胺被认为是致癌的。如硝基呋喃类药物中的硝呋唑对治疗厌氧细菌感染特别有效，但对啮齿类动物有致癌性；甲硝达唑（灭滴灵 metronidazole）虽对动物有致癌性，但它对治疗滴虫效果很好；含芳烃的药物代谢后可能被羟化，其产物有致癌性。如止痛剂非那西丁（phenacetin）单独使用或与阿斯匹林及咖啡因合用能诱发动物肿瘤，在治疗中因混合使用，导致肝癌的病例也有报道，原因可能是多方面的，但非那西丁羟化成羟胺或氧化成 3,4-环氧化物有可能损伤 DNA。

含甲基的药物经脱甲基作用形成 *N*-脱甲基化合物，其结构类似甲醛，而甲醛被认为具有致癌性。如镇静剂苯甲二氮卓（diazepam）可以刺激迁移性乳癌的生长；一种帮助睡眠的药物美舍吡伦（methapyriiene），类似于安眠药，估计全世界有几百万人经常服用，但它能诱发大白鼠的肝癌。

许多含芳香环或双键的药物经代谢生成环氧化物，具有亲电子性。如苯巴比妥、二丙烯巴比妥、乙酰苯胺、丙咪嗪等。像激素类药物己烯雌酚（diethylstilbe-strol）用于治疗妇科疾病，主要治疗流产，估计有几百万妇女服用过。该药物能诱发多种动物不同类型的癌，流行病学也证实服用该药与阴道癌相关，被列为国际癌症研究中心肯

定有致癌性化合物之一。复合用其他一些类固醇、雌激素药物，也发现乳腺癌、子宫癌的发病率上升。

卤代烃类化合物中作为麻醉剂的三氟溴乙烷、异氟烷、氟克醚等与致癌剂四氯化碳、氯乙烯有关，有证据表明手术室中的医生癌症发病率较高。

对药物的致癌性有许多争议，有的药品虽然对动物有致癌性，但外推到人类还有很大差距，往往流行病学的证据不够充分。如常用于治疗高血压症的利血平，对动物有致癌性，在微生物诱变试验中也是阳性，但流行病学调查中却正负结果都有。在疾病治疗过程中往往是多种药物综合使用，绝大多数药物又不是长期服用，所以很难下结论，同时药品是治病的，考虑当前和长远的利益，也只好限量使用，因此对可疑致癌药物一定要在医生指导下服用。

4.2. 多环芳烃

多环芳烃（PAH）主要来源于有机物（煤炭、石油、汽油、柴油、木材等）的燃烧和热解，燃料类型或条件的不同，生成的PAH等产物及量有所不同。在石油、页岩油、天然矿物中也存在PAH。人类认识化学品致癌，就是从探索扫烟囱工人皮肤癌高发的原因开始，进一步在焦油中检出苯并［a］芘、二苯并［a，h］芘、二苯并［a，i］芘、二苯并［a，h］蒽、苯并［b］萤蒽等PAH，并经动物实验确认了它们的致癌性。

PAH的结构是以苯环为基本单位，因苯环的数目、排列方式、取代基及取代位置的不同，构成了千变万化的化合物。它们的结构不同，其致癌性也不同，科学家对PAH及代谢产物的致癌性进行了大量的研究，提出了多种理论，并希望通过建立结构与活性关系的模型来预测它们的致癌性，虽然至今对其致癌机理仍不甚明，但已知苯并［a］芘、二甲基苯并［a］蒽、二苯并［a，h］蒽等的致癌性。流行病学的调查发现焦炉工人的肺癌发病率比一般工人高2.5倍，特别是在炉顶工作5年以上的工人要比一般工人高10倍。英国、加拿大、日本的调查煤气炉工人的肺癌发病率为一般居民的几倍到几十倍。城市居民的发病率也远高于农村居民。这均与污染有关，据测算，每烧1kg煤，可产生0.21mg苯并［a］芘，每100g煤烟中含6.4mg苯并［a］芘，每1g汽车尾气排出的炭黑中约含苯并［a］芘等致癌物75.4g。

近年的研究发现，PAH的硝基衍生物中包括许多具有远远高于苯并［a］芘的致突变性强度的化合物，引起各方面的广泛关注，正对其致癌性进行深入研究。

4.3. 亚硝基化合物

N-亚硝基化合物分为*N*-亚硝胺和*N*-亚硝酰胺两大类，人类对*N*-亚硝基化合物的暴露是多方面的，如周围的环境中、食品、药品、化妆品等。在约300种*N*-亚硝基化合物中经动物实验证明有80%～90%具有致癌性。无论低等动物或高等动物均可代谢活化*N*-亚硝基胺，已在小鼠、大鼠、兔、狗、猿猴、红鳟鱼、蝾螈、青蛙、鹦鹉等40种动物身上诱发肿瘤，几乎包括所有的脏器和组织。亚硝胺氧化转变成不稳定的羟甲基化合物，再生成亲电性的甲基碳镓离子（正碳离子）。而*N*-亚硝酰胺类化合物则往往不需要代谢就能致癌，它能与组织中的水反应，发生水解作用，生成亲电子的烷基偶氮羟基化合物，在接触部位诱发肿瘤。不同结构的*N*-亚硝基化合物，对不同种属的动物诱发不同部位的肿瘤，其致癌性强度也不尽相同。*N*-亚硝基化合物还能通过胎盘对子代动物产生致癌作用。

4.3.1. 食品中的亚硝胺

在咸鱼、咸肉、火腿、香肠中都曾检出二甲基亚硝胺（NDMA）、二乙基亚硝胺（NDEA）、吡咯烷亚硝胺（NPYR），可能是因加工过程中加入的亚硝酸盐与食品中的胺类、蛋白质等反应产生的，即使经油煎加热，虽有部分挥发，但高温又促进了亚硝胺的生成，每公斤可达几微克至几十微克。在各国的啤酒中几乎都检出微量的NDMA，其他象酸菜、槟榔、霉变的奶制品、某些贮存时间较长的蔬菜等，也含有微量的亚硝胺。初步估计一个日本人一天通过咸鱼、熏肉、奶制品、酒等食品摄入的亚硝胺近2μg。

4.3.2. 烟草中的亚硝胺

烟草及香烟烟雾中含有多种的亚硝胺，其中有特有的去甲烟碱亚硝胺（NNN）、4-（*N*-亚硝基甲基氨基）1-1-（3-吡啶基）-1-丁酮（NNK）、新烟碱亚硝胺（NAT）、假木贼亚硝胺（NAB）。烟草在生长过程中从土壤中吸收硝酸盐、亚硝酸盐以及含有胺、酰胺、胺基甲酸脂等的农用化学品，烟草本身含有生物碱、蛋白质，在加工和吸烟燃烧时能生成*N*-亚硝基化合物。NNN和NNK的主要活性是形成不稳定的α-羟基亚硝胺和重氢羟基化物，大鼠的粘膜和食管对NNN和NNK有很高的活化能力。人的口腔粘膜、气管和食管也有使它们α-羟基化的能力，因此，一些吸烟者的癌症发病率较高，可能与此有关。美国香烟每支含NDMA6～6.5μg、NEMA0.4～8μg、NDELA（二乙醇亚硝胺）115～199μg、NNN1.4～1.7μg、NNK0.7μg。日本学者曾分析每支过滤嘴香烟测流烟雾中的NDMK和NPYR（*N*-亚硝基吡咯烷）含量，其中日本香烟为279ng和126ng，美国香烟为407ng和223ng，英国香烟为294ng和197ng，中国香烟为177ng和77ng。

4.3.3. 其他环境中的亚硝胺

橡胶制品在生产过程中加入的化学促进剂里常含有可被亚硝化的胺类，因此在原料、橡胶制品甚至车间空气

中均能检测出多种亚硝胺；用二甲胺脱毛的皮革厂环境中发现有致癌物二甲基亚硝胺，近年国内外都已先后禁止使用；另外某些染料厂、化工厂、机械厂也会产生一些亚硝胺。

农药或其前身物如果是酰胺类、胺类、氨基甲酸酯类、肼类、脲类、氨基化合物等，有可能被环境中的氮氧化物、亚硝酸盐、硝基化合物或者微生物转化成亚硝胺，如西维因、美福锌、阿特拉津、噻草隆、涕灭威、安妥、多菌灵、乐果等农药。

同样具有二级胺或二级胺结构的药品，可能在合成、贮存或使用中形成亚硝胺，如氨基吡啉(Atipyrin)是常用的解热镇痛剂，它与亚硝酸盐作用，生成产量很高的NDMA，将氨基吡啉和亚硝酸盐的水溶液作为大鼠的饮水，有 96%的动物诱发血管内皮肉瘤，其中 60%转移到肺；土霉素(oxytetracyline)的片剂中也曾检出 2.1～7.0μg/kg 的 NDMA；曾在美国和英国被用于治疗溃疡的药物 Cimetidine(CM)和 Ranitidine，虽然对十二指肠溃疡的治愈非常有效，但在使用多年后，发现它与胃癌的发病有关；麻黄素也是一种常用的药物，它与亚硝酸盐反应能生成麻黄素亚硝胺，后者能诱发小白鼠的肝癌，发病率达 92%，并有的向肺部转移。二乙醇胺、三乙醇胺、十二烷基硫酸盐等广泛用作化妆品的乳化剂，美国对常用的 29 种化妆品进行检测，有 27 个检出二乙醇亚硝胺等亚硝胺。

在人的血、尿甚至唾液中，均曾检出多种 *N*-亚硝基化合物，模拟实验也证实，仲胺和亚硝酸盐在胃液或唾液条件下可以生成 *N*-亚硝基化合物，在此微生物也起着一定的作用。

4.4. 卤代烃

卤代烃是含卤素的一大类化合物，它广泛用于化工原料、中间体、阻燃剂、有机溶剂、食品添加剂、农药及药品等。目前已有双氯甲醚[bis(chloromethyl)ether]、氯萘吖嗪[*N*,*N*-bis(2-chlorothyl)-2-naphthylamine]、氯乙烯(vinyl chloride)、2,3,7,8-四氯二苯对二噁英(2,3,7,8-tetrachlorodibenzoparadioxin，TCDD)和多氯联苯类(polychlorinated bipheuyls，PCBs)等 5 种被证实对人有强致癌性。

4.4.1. 氯乙烯

氯乙烯(VC)主要用于生产聚乙烯(PVC)，用途非常广泛，经深入的研究，确定 VC 对动物致癌发病率很高，且诱发多种肿瘤，流行病学的调查显示从事 VC 和 PVC 生产的工人患多种病症，特别是发现在一般人群中很少见到的肝血管瘤，因而证明了其致癌性。目前许多国家已禁止使用 PVC 作食品包装袋，禁止使用 VC 作麻醉剂。

4.4.2. 二噁英类

多氯二苯并二噁英(polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins，PCDDs)有 75 个同系物，它是合成五氯酚的副产物，与其共存还有多氯二苯并呋喃(polychlorinated dibenzofurans，PCDFs)，它有 135 个同系物。在造纸废液中也不同程度地含有此类化合物。其中在 2,3,7,8 位被氯取代的 2,3,7,8-TCDD 有 17 个同系物，对人极毒。动物实验和流行病学调查都证明它的致癌性。在越战期间美军大量施用属于 TCDD 类物质的橙黄剂，对线粒体加氧酶、δ-乙酰丙酸合成酶、烷基芳烃羟化酶等有极强的诱变作用，或许这正是它具致癌性的原因。

4.4.3. 多氯联苯

多氯联苯(PCBs)是含有几十种甚至上百种同系物及异构体的油状混合物，工业用途广泛，主要用于电容器、变压器，它含氯量较高，易在动物和人体内积累，但很难代谢，在环境中也极难降解，因此进入环境的 PCBs 会经食物链进入人体，动物实验证明了它的致癌性，并有较强的促癌作用，但对人类的致癌性还有待深入研究。

4.4.4. 有机氯农药

农药中含卤素的种类很多，用量也较大，如六六六(HCH)和滴滴涕(DDT)等在几十年的使用中对防治病虫害起了较大的作用，但其后的研究证实六六六、滴滴涕、开蓬等对动物致癌，70 年代日本禁用高丙体六六六及七氯，美国先后禁止使用开蓬、六氯代苯、六六六、毒杀芬、七氯等。中国也逐步禁止使用六六六和滴滴涕，还有一些农药，如 1,2-二溴-3-氯丙烷(DBCP)、艾氏剂、狄氏剂等对某种动物有致癌性。但农药对人类影响的资料还很欠缺，有待进一步的研究。

4.4.5. 其他卤代烃

氯甲醚类化合物属于烷化剂，是合成、生产阴离子树脂等的原料，它在潮湿的空气中较稳定，因此主要作用于呼吸道，动物实验和流行病学的调查发现以肺癌为主。

氯甲苯也属烷基试剂，具有直接的致癌性，在诱变性试验中显阳性，有的动物实验诱发了肿瘤，生产工人中的癌症发病率明显超过普通群众。

4,4′-二胺-3,3′-二氯联苯是合成染料的中间体，动物实验显示很强的致癌性。邻、对二氯苯也是应用较广的化工原料，也显示其致癌的可能性。

阻燃剂三-(2,3 二溴丙基)磷酸酯 (Tris-BP) 开始广泛用于起泡剂、塑料和小孩睡衣等的生产中，因发现它的强致癌性而被禁用，而以氯代四-(羟甲基)膦代替，但发现后者也是致癌物。其他阻燃剂多溴联苯 (PBBs) 和溴乙烯也是可疑致癌物。

水体中往往含有多种有机物，在氯化消毒过程中产生卤代烃，特别是污水氯化消毒后产生较大量的卤代烃，研究表明多个城市的自来水在氯化消毒后，检出其致突变性。

4.5. 芳香胺化合物

此类化合物主要用于染料和医药工业，其中有很多具有致癌性的化合物。

最早发现芳香胺化合物致癌的是外科医生 Rehn，他于1895年在瑞士西北部的巴塞尔，从用苯胺生产染料品红的工人中查出4名膀胱癌患者，以后多年的进一步研究发现，引起用苯胺及取代苯胺为原料制品红和金胺等染料的工人患膀胱癌的原因主要是2-萘胺，还有1-萘胺、联苯胺，而苯胺要很大量才诱发大鼠脾癌。

芳香胺致癌需经代谢活化，首要步骤是形成 *N*-羟基衍生物，通过伯、仲胺基官能团的氧化，或硝基、亚硝基和 *N*-氧化物的还原而起 *N*-羟基化作用，然后在部分羟基上发生酯化作用，产生酯类化合物的终致癌形式。因此芳香胺不在进入机体处诱发肿瘤，而往往在较远的组织中，同时因不同种动物酶系的差异，其致癌性和致癌部位不同。

如2-乙酰氨基芴（2-FAA）经氧化，形成致癌性更强的 *N*-羟基-2-FAA，其酯化的2-乙酸-2-FAA 酯具有非常强的致癌性，或形成硫酸酯、磷酸酯、氨基甲酸酯等也均有致癌性。

2-萘胺（2-NA）羟化后生成 *N*-羟基-2-萘胺，并以葡萄糖醛酸苷转移至膀胱，在尿液 pH 条件下释放 *N*-羟基化合物，是很强的膀胱致癌剂，可诱发仓鼠、狗、大鼠和猴子的膀胱癌，也可能是制造金胺和品红工人患膀胱癌的主要因素。2-NA 的衍生物2-萘胺芥曾用于治疗白血病、恶性淋巴肉瘤及红细胞增多症，但在接受治疗的病人中发现了较高比例的膀胱癌患者。

联苯胺（4,4′-二氨基联苯）对人和试验动物都致癌，它的一些衍生物，如3,3′-二氯代联苯胺、邻二甲基二氨基联苯等是染料中间体和塑料、合成橡胶的成分，也不同程度地诱发试验动物肿瘤。

4-氨基联苯（4-BPA）对人和试验动物致癌，其衍生物4′-氟-4-氨基联苯、2′,3-二甲基-4-氨基联苯、4-硝基联苯也是致癌物。

苯胺确能诱发动物肿瘤，但对人的致癌性还有待证实，有报道在使用过量含苯胺的止痛药物，如非那西汀、安替吡啉和咖啡碱的病人中，发现多名肾癌、膀胱癌患者。

4.6. 霉菌毒素

英国学者在1960年通过对“火鸡X病”的研究，首先报道了引起肝病变的黄曲霉毒素（aflatoxin），它是黄曲霉产生的多种毒素。在非洲撒哈拉沙漠、亚洲南部、中国、印度等肝癌高发区，黄曲霉毒素的摄入量与发病率相关。主要包括黄曲霉毒素B1和B2（AFB1、AFB2）及黄曲霉毒素G1和G2（AFG1，AFG2），还有AFM1、AFB2a、AFL、AFP1等代谢产物。其中以AFB1的毒性最强，它能诱发彩虹鳟鱼、鸭、小鼠、大鼠及叙利亚仓鼠等多种动物的肿瘤。AFB1经代谢产生的活性亲电性环氧化物能与细胞大分子DNA、RNA及蛋白质发生共价反应，体外和体内实验均证明了加合物的存在，是解释其毒性、致癌性和基因毒性的依据。黄曲霉毒素存在于霉变的粮食、饲料中，如花生、玉米、稻米、大豆等，主要产自黄曲霉和寄生曲霉。

其他霉菌毒素，如杂色曲霉毒素（sterigmatocysin）、黄米毒素（黄天精 luteoskyrin）、环氯素（cyclochlorotin）、岛青霉毒素（islanditoxin）及镰刀菌素中的一些种类（T-2毒素、二醋酸基藨草镰刀菌醇）也发现具有较强致癌作用。霉菌毒素的急性毒性作用也是很明显的，如二战前后日本的黄变米中毒事件，即是由黄米毒素、黄绿青霉素、桔青霉素及岛青霉毒素污染稻米所致。

曾调查肯尼亚不同地区，黄曲霉毒素的摄入量为4.88～14.81mg/kg 体重，该地区肝癌发病率达3.11～12.12人/(10万人·年)。70年代中国某地抽查的玉米样品中含黄曲霉毒素平均高达192μg/kg。黄曲霉毒素的致癌性很强，用AFB1诱发大鼠的肺癌仅需10μg/天，最短时间才24周。

4.7. 致癌金属化合物

在某些金属的冶炼和采矿工人中发现肿瘤的高发病率，特别是呼吸系统癌，引起人们的重视。经动物实验证实能诱发动物肿瘤的金属有：银、铍、镉、钴、铬、铁、镍、铅、硒、硅、锌、铝、铜。其中对铬、镍、砷、镉矿冶炼的流行病学调查，已有较充分的证据证明与呼吸系统癌有关，而对铍致癌的证据还不充足。

早在1933年，英国南威尔士克利德赫镍冶炼厂的工人中，患呼吸道癌很多，追踪调查发现1925年以前参加精炼工作的工人，其肺癌死亡率为全国居民同期肺癌死亡数的5～10倍，死于鼻咽癌的约为全国居民的100～900倍，其他国家和地区的调查也有类似发现。动物致癌实验证实镍精炼时产生的亚硫化镍（Ni_3S_2）、氧化镍尘粒和羰基镍的致癌性。

砷的化合物均有毒性。来源于砷和含砷金属的开采、冶炼、含砷颜料、药品等化合物以及煤的燃烧。慢性砷中毒会引起消化系统和神经系统症状，以及皮肤病变，表现为皮肤色素沉着和皮肤高度角化，有的可引起皮肤癌。在美国和日本均发生过矿山周围居民的中毒事件，英国1900年曾因啤酒中添加含砷的糖，造成6000人中毒和71人死亡，1955年日本森永公司在生产奶粉时使用了含

砷中和剂，致使 12000 多人中毒，130 人死亡。

由于镉污染造成的日本著名的公害——痛痛病已引起世人的关注，而镉的“三致（致畸、致癌、致突变）”作用也得到动物实验和流行病学调查的证实。镉污染主要来自有色金属冶炼、电镀、硫铁矿石制硫酸、磷矿石制磷肥及塑料制品的焚化等。

铬铁冶炼、耐火材料、电镀、制革和化工等生产的三废是铬的污染源，早在 1931 年德国就发现了铬酸盐工厂职工多患肺癌，后在其他国家的流行病学调查和动物实验中得到证实。

金属化合物的致癌机理目前还不很清楚。

基本参考文献

1. Pott, P., “Chirurgical Works”, vol. 5, p. 63, London, 1755.
2. Chayles E. Searle, “Chemical Carcinogens”, American Chemical Society, Printed in The USA, 1984.
3. 王连生、孔令仁、韩朔睽等，《致癌有机物》，中国环境科学出版社，北京，1993 年。
4. 毛文永，《环境污染与致癌》，科学出版社，北京，1981 年。
5. 许后效，《环境中的 *N*-亚硝基化合物》，科学出版社，北京，1988 年。

zhongchengyao

中成药　Chinese Patent Medicine

见中药。

zhongkong xianweimo

中空纤维膜 Hollow-Fiber Membranes

杨溥臣 天津纺织工学院

1. **概述** …… 937
2. **性质** …… 938
2.1. 基本结构 …… 938
2.2. 力学性质 …… 939
3. **中空纤维膜的制造** …… 940
3.1. 喷丝板 …… 940
3.2. 熔融体纺丝 …… 941
3.3. 干法纺丝 …… 941
3.4. 干喷-湿纺纺丝 …… 942
4. **膜材料** …… 942
4.1. 纤维素及其衍生物 …… 942
4.2. 聚酰胺 …… 943
4.3. 聚砜 …… 943
4.4. 聚丙烯腈 …… 944
4.5. 聚烯烃 …… 944
4.6. 聚偏氟乙烯 …… 944
4.7. 聚甲基丙烯酸甲酯 …… 944
4.8. 乙烯醋酸乙烯共聚物 …… 944
4.9. 聚4-甲基-1-戊烯 …… 944
4.10. 聚苯醚 …… 945
4.11. 聚酰亚胺 …… 945
5. **纤维处理** …… 945
5.1. 纤维在纺丝过程中的处理 …… 945
5.2. 中空纤维纺后的处理 …… 945
5.3. 中空纤维的改性处理 …… 945
6. **中空纤维膜组件** …… 945
6.1. 中空纤维膜组件的基本结构 …… 945
6.2. 中空纤维膜元件制备 …… 946
7. **中空纤维膜类型及应用** …… 946
7.1. 中空纤维反渗透膜 …… 946
7.2. 中空纤维超滤膜 …… 948
7.3. 中空纤维微孔过滤膜组件 …… 949
7.4. 医用中空纤维分离膜 …… 950
7.5. 中空纤维气体分离膜 …… 950
7.6. 中空纤维膜反应器 …… 951
参考文献 …… 951

1. 概 述

中空纤维膜是分离膜领域中的一个重要分支。分离膜的缘起以及小规模的应用几乎可以追溯到一个半世纪以前，但均为天然的半透膜的应用。分离膜进入到实用领域，一般认为是在1960年，当用于海水脱盐的反渗透膜研究成功以后，才进入人工制备半透性分离膜的新阶段。

中空纤维作为分离膜的概念，可以认为中空纤维壁具有选择透过性，即可以使气体、液体混合物中某些组分透过中空纤维壁，从内腔向外或从外向内腔透过，而同时对另一些组分具有截留作用，虽然各种中空纤维膜的透过机理不同，但选择透过性是必要的条件(见膜技术)。随着膜技术的发展，中空纤维膜不仅作为分离膜发挥对气体、液体混合物的分离作用，而且在催化反应、生物反应领域中作为催化反应器、酶膜生物反应器、膜发酵器、膜组织培养器、膜蒸发器等，使传统工艺发生重大的变革，中空纤维膜在膜传感器、控制释放、膜电极等方面也已处在实验或研究阶段。

中空纤维的最早应用是作为纺织纤维，早在1960年美国Du Pont公司即已开发聚酯中空纤维，并用于气体分离的研究，从天然气中分离稀有气体氦。于1967年开发成功中空纤维膜气体分离器[1]，其专利申请范围包括聚烯烃、聚酯、硅胶、聚醚、聚酰胺以及含腈聚合物，纤维直径范围外径为20～250μm，内径为2～50μm。并于同年提供商品“Permasep”气体分离器，用于从混合气体中分离氢。

美国Dow Chem.公司于1963年以三醋酸纤维素为原料，以湿法纺丝工艺制备反渗透中空纤维膜[2]。在此基础上开发了三醋酸纤维素熔融纺丝制备的反渗透中空纤维膜[3]。1971年Cordis-Dow公司开发成功再生纤维素

材质的小型管壳式中空纤维人工肾。

中空纤维膜最为成功的工业产品为美国 Du Pont 公司于 1971 年开发成功 "Permasep" B-9 渗透器[4]。在此之前，Du Pont 公司曾以尼龙 66 为原料制备反渗透中空纤维膜，并制成 B-5 渗透器用于苦咸水脱盐[5]。鉴于 B-5 渗透器透水性能低，耐氯性能差的情况，Du Pont 公司又以芳香族聚酰胺为原料开发成功"Permasep"B-9 渗透器用于苦咸水淡化。相继 "Permasep" B-10 渗透器问世用于海水淡化，其产品在海水淡化、苦咸水脱盐领域占有重要的地位。中空纤维膜的发展由此而进入新的阶段，70 年代美国 Amicon 公司、日本旭化成公司又相继推出超滤型中空纤维膜，此外美国 Dow Chem. 公司的三醋酸纤维素反渗透器、日本东洋纺公司的中空纤维膜反渗透器以及众多的中空纤维膜超滤器、人工肾透析器、气体分离器等相继问世。其中 Monsanto Research 公司开发的中空纤维气体分离装置，应用于从合成氨尾气中回收氢，对中空纤维膜在气体分离领域中的发展具有一定的作用。

中空纤维膜在中国的发展始于 70 年代，1974 年开始在大连、天津、上海等地开展了中空纤维膜的研究，并在 70 年代末研究成功以芳香聚酰胺酰肼为原料的反渗透中空纤维膜及小型组件[6]，80 年代初中空纤维的研究转入超滤膜领域，并取得了较大的发展[7]，中空纤维膜反渗透组件亦进入工业化阶段。90 年代中国的中空纤维超滤组件、反渗透组件已初步形成规模生产，并在众多的工业领域中获得成功的应用。

至今在世界上中空纤维膜已成为分离膜生产中最主要的几个品种之一，其应用功能已遍及膜分离技术的各个领域，并在继续向新的领域发展。

中空纤维膜的迅速发展与其独特的优越性是分不开的。中空纤维膜与平板膜、管式膜等其他形式分离膜相比较，由于其纤细的直径，膜应用时无须支承体，中空纤维膜在单位体积的组件内能提供更多的膜面积。当中空纤维膜直径为 100μm 时，在 0.3m³ 的膜组件体积内，可以很容易的容纳 5000m² 膜面积，而相同体积的卷式膜组件内仅能容纳 20m² 膜面积，平板膜则仅为 5m²。由于中空纤维膜具有自支撑能力，组件组装较为容易。在应用于超滤、透析等领域中无须多孔支承体以及膜之间的间隔材料，使组件结构简单，有利于特殊的应用。因此在超滤及血液透析、分离等领域中占有绝对的优势，在反渗透领域中也有一定的地位。

单位体积内的膜面积较大，可以提供的水通量大，从而提高了膜组件的效率，降低了消耗，包括组件材料与运转费用。中空纤维组件可以直接采用圆形筒体作为压力容器，可以获得良好的耐压性能，这一点对于反渗透中空纤维膜组件尤为重要，因为反渗透大都在较高的压力下运行。

中空纤维膜组件也有几个不利方面，首先中空纤维膜是由亲水性聚合物制成，耐压强度较低，因此为了提高其耐压性能，中空纤维的外径与内径比例必须相对的大，壁厚的增加，使透过性能降低，从而降低了效率。这一不利的因素，反映在海水高压反渗透脱盐时尤为突出，海水采用反渗透脱盐，压力约在 5.0～10.0MPa 之间。这一因素导致人们研制复合反渗透膜，采用耐压性能良好的材料制成中空纤维多孔支承体，而在其表面涂覆分离性能良好的超薄膜，从而获得良好的耐压性能与分离性能的中空纤维膜，当然这一技术在其他形式分离膜中也得到充分的应用。

由于中空纤维膜纤细的结构，在膜的内外表面容易积聚污垢，流体的流动速度无法得到充分的提高，虽然这一不利因素可采用预处理加以改善，但使其应用受到一定限制。

中空纤维膜由于其内径较小，维持较好的流速时，流体阻力较大，因而中空纤维的长度受到一定的限制。实验表明，当中空纤维组件的长度增加一倍时，虽然膜面积增加了近一倍，而其水通量仅增加 1/4。因而中空纤维膜组件通常设计成较短的形式，而卷式膜组件可长达 6m。

2. 性 质

2.1. 基本结构

中空纤维膜的结构影响膜的性能，膜的结构是指膜的形态结构、结晶态结构与分子态结构，其中形态结构最直接影响膜的性能。

中空纤维膜的基本形态结构大致上可分为两种类型，其一为各向同性的致密的结构。在此种结构的中空纤维膜壁中物质的传递是通过扩散方式进行的。另一种为各向异性的结构，在中空纤维壁的内层具有多孔性，而在纤维的内表面或外表面具有紧密的有选择透过性的表皮层，物质通过表皮层的传递同样是以扩散方式进行的，而在纤维壁的内层多孔介质内的传递则以粘滞流动的渗透方式进行。此外表皮层也可能是多孔的允许粘滞流动的渗透薄层。前者常称为均质膜，后者则为不对称膜。

膜的渗透速率取决于膜的结构，并且与膜的厚度成反比，而膜的选择透过性与膜的厚度无关，各向同性致密的结构虽然有良好的选择透过性，但扩散阻力较大，因而透过速率普遍较低，各向异性的不对称膜，超薄的致密层与多孔的支承层，降低了扩散渗透的阻力，既有表皮层的良好选择透过性，又有较高的透过速率，这种膜结构优越性早在 60 年代就为 Loeb 和 Sourirajan 所揭示[8]，并为众多商品膜所采用。

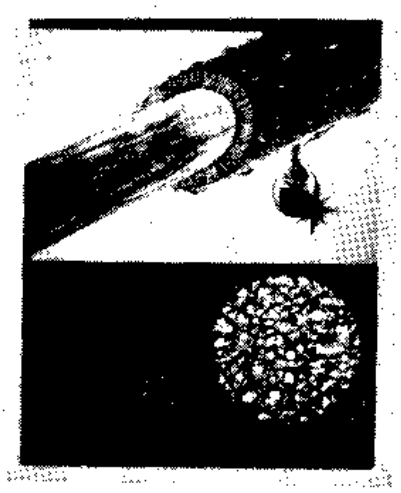
中空纤维膜的各种不同形态结构的形成取决于制膜

工艺。由不对称膜的形态结构启示，形成了复合膜的制膜工艺。

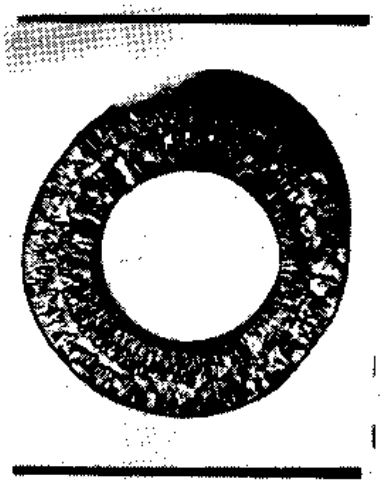
复合结构的中空纤维膜则为在多孔结构的中空纤维膜表面涂覆一层超薄的致密层。复合膜兼具良好的选择透过性与良好的透过速率。由于涂覆工艺的复杂化，复合结构的中空纤维膜并未得到较大的发展。

特别是各向同性膜或超薄致密层其分离效率及透过速率与其结晶态结构及分子态结构有密切的关系，已有研究人员采用常规纤维的研究方法对中空纤维膜的结晶态及分子态结构进行研究。

典型的中空纤维膜形态结构如图 1 所示。



a. "MOLSEP" 中空纤维膜



b. 旭化成中空纤维膜

图 1　典型中空纤维膜形态结构

图 1a 为超滤型中空纤维膜断面形态，纤维壁的主体部分呈多孔状，均匀细密的孔状结构形成支承体，内侧表面呈致密状，表面孔径约为 3～20nm（30～200Å），为选择透过层。该型结构主要作为内压型中空纤维膜，外侧呈开放性大孔结构。

图 1b 为内外侧均为致密状的选择透过表皮层，其内部则分别由两层放射状细孔所构成，据称可作为内压或外压中空纤维膜用。

以上两种结构在理论上符合结构的优化要求，故为制膜工艺所选用，但其多孔结构仅在超过滤及微孔过滤中使用。而对于耐高压反渗透中空纤维膜，其压密性能较差而不予采用。

图 2 则为致密的反渗透中空纤维膜结构。膜呈致密海绵状结构、无明显孔洞。

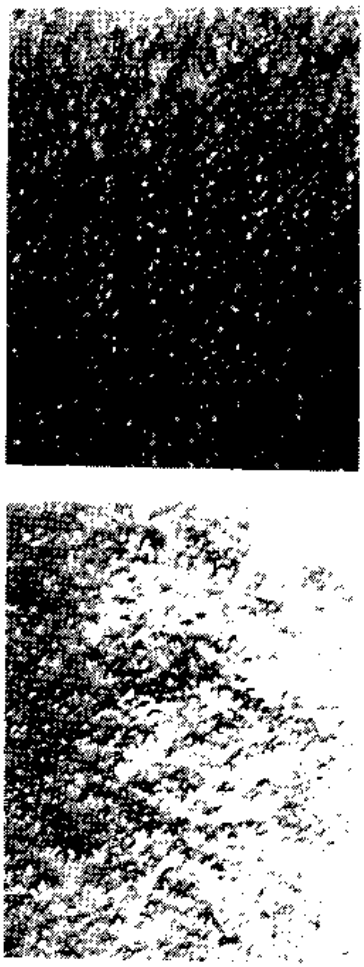


图 2　反渗透中空纤维膜形态结构

2.2.　力学性质

由于中空纤维膜属于自支撑结构，要比平板膜易于受机械损伤，因此中空纤维膜的力学强度更应受到重视。在压力的作用下，中空纤维膜可能有 3 种破坏方式：弹性破坏、瞬时塑性破坏和逐步屈服[9]。破坏的临界点取决于所选择的中空纤维内、外直径和膜材料的力学特性。

外压型中空纤维膜因受外压而发生弹性破坏的情况，对于各向同性的薄壁中空纤维膜而言，其因最终破坏而引起的形变发生在纤维材料的弹性应变-应力范围内。在这种情况下，膜材料的弹性模量 E 是有关的力学性能参数。破坏压力可以式（1）近似关系表达。

$$p_c=[2E/(1-\nu)^2][(R_O-R_I)/(R_O+R_I)]^3 \quad (1)$$

式中 p_c ——破坏压力；

E ——杨氏模量；

ν ——泊松比；

R_O ——中空纤维膜外径；

R_I ——中空纤维膜内径。

对于各向同性的薄壁中空纤维膜在受水力压力的情况下，仅仅当纤维的内径与壁厚在同一数量级范围内才予采用，例如聚砜中空纤维膜的内径为95μm，外径为105μm时，其计算的破坏压力 p_c 约为600kPa，而当内径为85μm时，p_c>8MPa，因此中空纤维膜的尺寸完全可以选择在一定范围内，使其破坏压力远大于一般应用时的压力。由此看来对于外压型中空纤维膜，除非是材料的弹性模量过低，一般的破坏情况未必是弹性破坏。

对于各向异性不对称中空纤维膜的研究可以提供一个更为实际的机理，即塑性破坏的机理，当中空纤维膜材料的屈服应力为 δ_y 时，其截面为正圆形，中空纤维膜的塑性破坏压力 p_c 可以简化为式（2）。

$$p_c=\delta_y(R_O-R_I)/R_O \quad (2)$$

式中 δ_y ——屈服应力；

其他同式（1）。

各向异性的不对称中空纤维膜在长期运行中可能由于压密作用引起膜的逐步屈服，此种逐步屈服的压密压力以 p_y 表示，可以式（3）表达。

$$p_y=\delta_y\ln(R_O/R_I) \quad (3)$$

式中 p_y ——压密压力。

对于内压型中空纤维膜，在设计中空纤维膜元件时必须考虑到中空纤维的周向应力及纤维毛细管内的流体阻力（压力降），其周向应力 S_c 可用式（4）表示。

$$S_c=\frac{p_bR_I}{(R_O-R_I)} \quad (4)$$

式中 p_b ——中空纤维膜内腔压力。

中空纤维膜内腔内流体流动压力降 Δp_b 及其流速则由泊肃叶方程表达（Poiseuille's Law）。

$$\Delta p_b=K\frac{\eta LJ}{\pi(2R_I)^4} \quad (5)$$

式中 p_b ——压力降；

K ——无因次常数；

η ——流体粘度；

L ——纤维长度；

J ——流速。

3. 中空纤维膜的制造

作为分离膜的中空纤维制备工艺原理与平板膜相类似，必须保证中空纤维具有一定的力学强度与传递性能。但两者不同之处是中空纤维膜在成型过程中无铸膜平面，在自支撑过程中成型，因此必须在较短的时间内完全成型。

虽然各种纺织用化学纤维的制造方法可以应用于中空纤维膜的制造，但中空纤维膜的制造不仅要满足力学性能的要求，而且要具有半透膜的传递性能，后者要求更为突出。符合于制膜工艺要求的中空纤维纺丝方法大致有3种方式。

（1）熔体纺丝方法 高分子材料加热熔融成高分子熔体，通过喷丝口挤出进入冷却空间引起相变化，形成初生态中空纤维膜。该法常用于制备各向同性的均质中空纤维膜。

（2）溶液干法纺丝 高分子材料以溶剂溶解成高分子溶液，通过喷丝口挤出进入加热通道，使溶剂蒸发而形成的初生态中空纤维膜。

（3）溶液干喷湿法纺丝 聚合物溶液通过喷丝口挤出后进入一小段蒸发空间，然后再进入凝固浴发生相变化，形成初生态中空纤维膜，该法与不对称平板膜的制膜程序是一致的，可以制取各向异性的不对称中空纤维膜。

制备工艺的选择取决于膜材料的性质，以及中空纤维形态学及力学性能的要求，此外对经济的考虑也是一个重要因素。

3.1. 喷丝板

上述三种中空纤维膜的制造方法，其共同点都是高分子溶液或熔融体通过喷丝板挤出而形成中空管状纤维膜。用于纺制中空纤维膜的喷丝板截面有四种形式，见图3。

（1）异形中空喷丝板 喷丝板挤出截面呈间断圆环形，间断可呈两个对接的C形，或3个、4个对接的C形，一般以3个C形的挤出截面能形成规整的圆形中空纤维（如图3a所示）。此形喷丝板多用于熔融体纺丝成型中。中国天津纺织工学院曾以该型喷丝板成功地用于高分子溶液纺丝，制备外压形聚砜中空纤维超滤膜[10]。异形中空喷丝板在成型过程中无需注入气体或芯液，气体可自圆环间断处进入中空纤维内腔而使纤维保持中空状态。在应用此型喷丝板纺丝时，工艺条件要求严格，纺丝液或熔融体在挤出口处，由于流变性挤出细流适当膨胀，而使圆环间断处吻合形成连续圆环，不适当的粘度、温度及环境条件均易破坏成型，形成三角形或未封闭的圆环。但由于其成型工艺简单、可形成高效率生产的多孔纺丝工艺，因而较多采用此型喷丝板。

（2）插入圆柱形喷丝头 在圆形挤出孔中心插入圆柱体（如图3b所示），依靠纺丝溶液或熔融体中释放的气体进入纤维中空腔内维持中空状态。此型喷丝头在实际

生产中少见应用。

(3) 中心插入管式喷丝头　在圆形挤出孔中心插入中心管（如图 3c 所示），这是最常见的一种喷丝头结构。在中心管内可以通入惰性气体或各种芯液，不仅赖以保持纤维的中空状，也可改变芯液的组成，控制中空纤维膜的形态结构及性能。

(4) 复合形喷丝头　用于纺制复合型或多层壁中空纤维膜(如图 3d 所示)。曾用该型喷丝头制取透析用中空纤维膜[11]。

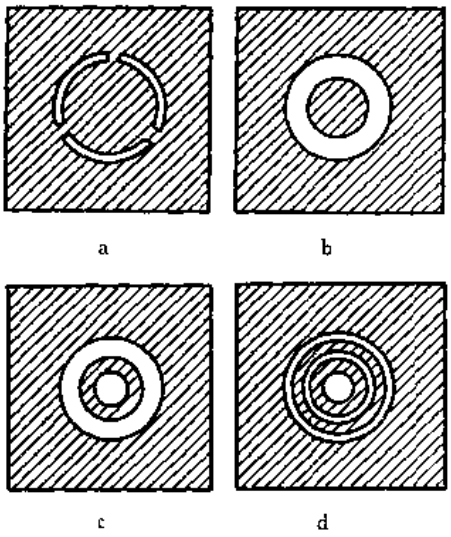


图 3　中空纤维喷丝头（板）

在实际纺制中空纤维膜的生产过程中，喷丝头是由多个组成，以提高生产能力。特别在制备直径较小的中空纤维膜时，孔数高达 500 个，但在制备直径为 1mm 左右的中空纤维膜时，孔数仅为 1～6 个。多孔喷丝头(板)需要精密的加工技术，以保持每一个孔均能获得均匀一致的中空纤维膜，要求每一个喷丝孔具有相同的几何尺寸及高分子溶液或熔融体的流动通道，使挤出时具有极为一致的挤出压力。

在一般纺丝过程中，喷丝孔的直径与纤维的直径并不是一致的，喷丝孔的尺寸大于所需要中空纤维直径。在挤出口处形成的初生态纤维直径可以为所需中空纤维膜直径的 10 倍以上[12]。通过初生态纤维离开喷丝板时在重力作用下自然牵伸，或通过卷取机的牵引速度而牵伸达到最终需要的直径。但无论是自然牵伸或机械牵伸均将影响到高分子中空纤维膜的形态结构或结晶态结构，从而影响中空纤维膜的性能。因而喷丝孔的直径、间隙的宽度、喷丝孔的深度以及通过喷丝孔的高分子溶液或熔融体的速度均需根据实际情况而予以考虑。

3.2.　熔融体纺丝

熔融体纺丝是优先选择的纺丝方法，纺丝方法简单，无需溶剂及其回收系统，对环境污染小，纺丝速度高，纺制纤维重现性高。但熔融体纺丝法常常受到聚合物熔融体热稳定性的限制，在高温下易于发生热降解、交联及其他变性。为克服这些困难，聚合物采用易挥发性或易萃取的增塑剂进行增塑以降低其熔点。例如未增塑的三醋酸纤维素的熔点约为 300℃[13]。当加入 43%的环丁砜时可以在 235℃时进行熔融纺丝。其他如 2-吡咯烷酮、二甲基亚砜、甘油、二甘醇、己内酰胺等三醋酸纤维素增塑聚合物，其熔点可降低到 150～230℃之间。

改进的熔融体纺丝技术，可采用聚合物-稀释剂系统，该系统在高温时相容性良好，而在低温时不相容，当熔融体温度降低时发生相分离而转变为固体。

熔融体纺丝流程如图 4 所示。

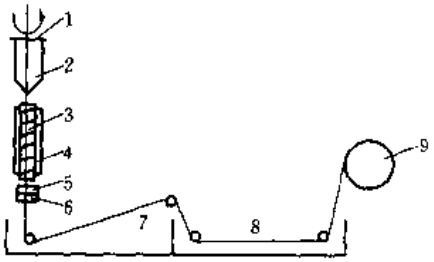


图 4　熔融体纺丝流程

1—聚合物；2—料斗；3—螺杆；4—加热套；5—过滤器；6—喷丝头；7—凝固浴；8—水洗浴；9—卷绕机

3.3.　干法纺丝

干法纺丝制备中空纤维膜的关键是必须选择易挥发的溶剂。采用干法纺丝制备超滤型中空纤维膜的技术曾被用于醋酸纤维素膜的制备[14]。该不对称二醋酸纤维素中空纤维膜的内表层由湿法相转换过程形成，而其余部分则由干法相转换过程形成。

将纺丝溶液通过喷丝孔挤出，进入气相由干法相转换形成表皮层及纤维的结构，与此同时在纤维的中空腔内注入芯液，由湿法相转换过程使内壁形成凝胶层。从而形成不对称的干湿法相转换的不对称中空纤维膜。其制造流程可见参考文献 [15]。

纺丝溶液组成包括聚合物，如醋酸纤维素 (Eastman E-394-60，Eastman E-394-30，Eastman E-394-35，或 Hercules M-203，取代度在 2.3～2.7 之间，其分子量大于 40000) 和醋酸纤维素混合酯等。第二组成为溶剂，较优良的溶剂为甲酸甲酯和环氧丙烷，溶剂沸点不高于环境温度 10℃。第三组成为非溶剂，或称溶胀剂，在该专利中为叔丁醇、异丙醇以及乙醇，其沸点高于溶剂的沸点在 30℃以内。第四个组成则为增塑剂，一般为甘油。芯液则为乙醇和异丙醇。纺丝溶液由中空喷丝孔环形孔隙中挤出，而芯液则自中心管内挤出。初生态中空纤维因溶剂的快速蒸发而使外表面立即凝固，由于芯液非溶剂的作用在内表面形成皮层，最终使中空纤维膜得以形成。

典型的工艺为20份Eastman E-394-60，60份甲酸甲酯，64份异丙醇，以乙醇为芯液，形成的中空纤维膜及其内表层以氢氧化钠进行水解，然后以水漂洗，所得的中空纤维其超滤速率为3.3μm/(h·mmHg)(1mmHg=133.322Pa)以及Vitamin B_{12}透析速率为26.5μm/min[16]。

由例可见干法纺丝存在一定缺点，即溶剂的挥发对环境的污染，低沸点溶剂必须进行回收，由此导致工艺过程的复杂。在医用透析器中空纤维膜的制备中有所应用。

3.4. 干喷-湿纺纺丝

熔融体纺丝和干法纺丝方法可以制备各向同性致密膜，而干喷-湿纺纺丝法（简称干湿法）可以制备各种形态结构的中空纤维膜。

干湿法纺丝基本工艺流程如图5所示。

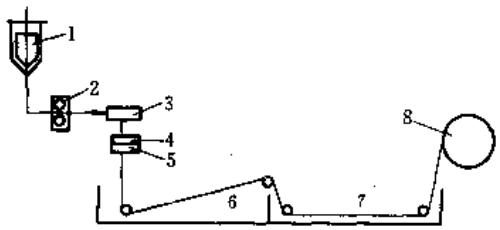


图5 干湿法纺丝工艺流程

1—纺丝液；2—计量泵；3—过滤器；4—芯液；5—喷丝头；6—凝固浴；7—水洗浴；8—卷绕机

上述基本工艺流程可作多种变化而获得所需要的各种不同结构及性能的中空纤维膜。该工艺流程的特点是高分子溶液作为纺丝液通过喷丝孔挤出后，进入空气室，在该区域内初生态纤维表面溶剂蒸发，并被牵伸至一定直径，然后进入凝固浴凝固成型，该法较直接在凝固浴内挤出初生态纤维易于达到要求。

纺丝液的组成主要包括3个部分：①高分子聚合物即制备中空纤维的原料。②要根据不同高分子聚合物选择不同的溶剂；由于高分子聚合物在不同溶剂中聚集态不同导致形成的中空纤维膜在结构及性能上存在差异。③非溶剂主要是改变高分子溶液的特性使凝聚成所需要的结构；例如聚砜超滤型中空纤维膜，其溶剂有二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺、甲基吡咯烷酮等可供选择，而非溶剂组成则更为繁多，如聚乙二醇、聚乙烯吡咯烷酮、乙二醇甲醚，异丙醇以及无机盐类和表面活性剂等。非溶剂的加入改变纯高分子溶液的特性，改变了膜的结构并赋予一定渗透能力，因而非溶剂常被认为具有致孔作用而称作致孔剂。为使高分子溶液的粘度达到一定的可纺程度，有些非溶剂的加入可以增加其粘度。特别在使用异型喷丝板纺丝时，成型要求纺丝液有一定的粘度，如聚砜的二甲基乙酰胺溶液，加入聚乙烯吡咯烷酮可起到增稠作用[17]。

当芯液在喷丝孔出口处与初生态纤维的内表面接触时，引起溶剂向芯液内以及芯液向初生态中空纤维膜内的双向扩散迁移，并引起迅速的相分离，以致初生态纤维壁内常以大孔结构被固化成型。为获得致密均匀的结构，在反渗透中空纤维膜的成型中常在中心管内通入惰性气体使内表面形成皮层。

当初生态纤维进入凝固浴槽时，形成凝固浴与溶剂的双向扩散迁移，引起相分离促使初生态纤维凝固，此时在纤维表层下若干深度内也可形成大孔结构。调整凝固浴的组成，可以适当控制双向扩散的速率，获得不同形态结构的中空纤维膜。最常见的凝固浴为纯水或水溶液。凝固浴的回收常是生产过程中的被忽略而又困难的问题。改变凝固浴的温度可在有限范围内改变中空纤维膜的性能。

充分的水洗是使纤维结构充分固定的必要工艺过程。

在干湿法纺制中空纤维膜的工艺过程中采用的中空喷丝头结构是多种多样的，根据上述的要求，基本上可采用在圆孔中插入针管的形式，有利于通入芯液或惰性气体以维持其中空状态。在干湿法纺丝中也可采用三C型异型喷丝板，由于自三C型喷丝孔内挤出的初生态纤维，在空气中形成封闭的中空纤维膜后，其表面在空气室内有一定的溶剂蒸发而形成皮层，当进入凝固浴时表皮层的影响使双向扩散缓慢进行，有利于形成较为均匀一致的海绵状结构，该型中空纤维膜常用于外压型。

湿法纺丝方法用于制取气体分离膜，喷丝孔沉浸于凝固浴，挤出初生态纤维，经牵伸凝固而获不对称中空纤维膜，其外径可控制在0.2～3mm左右[18]。

4. 膜材料

用于制备中空纤维膜的材料具有如下特点。

(1) 材料具备成纤性能，通过喷丝孔挤出能形成连续的自支撑的中空纤维。

(2) 形成的中空纤维膜有一定的选择透过性能。

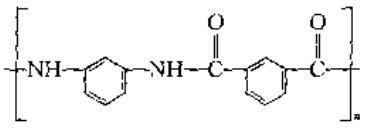
(3) 化学、物理的稳定性，例如抗氧化，耐水解、耐热，pH值适用范围，力学强度等。

(4) 从经济性方面考虑，材料制备及中空纤维膜制备的工业应用可能性等。

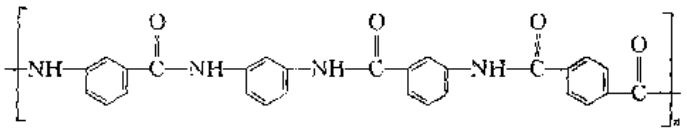
虽然可作为分离膜的有机高分子材料及无机材料众多，但用于工业化的中空纤维膜制备有一定的局限性。已见于工业化的中空纤维膜材料列举如下。

4.1. 纤维素及其衍生物

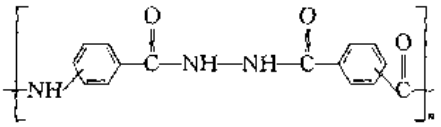
早期的反渗透膜是以醋酸纤维素材料（见*纤维素衍生物*）为主的，中空纤维型血液透析器也是以纤维素及纤维素酯为主要原材料，至今纤维素材料在中空纤维分离



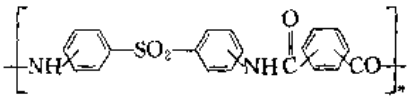
(1)



(2)



(3)



(4)

膜领域中仍占有重要地位。

以铜氨法制备的再生纤维素及以醋酸纤维素制备的中空纤维膜式透析器在血液透析中由于其透析性能、血液相容性好以及对人体无不良的影响等多方面因素，仍被认为是优良的中空纤维膜材料之一。

醋酸纤维素用以制备反渗透中空纤维膜在商品生产中占有重要地位。其脱盐性能包括苦咸水及海水淡化领域均有相应的产品。为改进醋酸纤维素易于水解，适用 pH 值范围较小，以及抵抗微生物侵蚀性较差等不足，在醋酸纤维素的改性方面进行了大量工作，包括醋酸纤维素膜的化学处理、化学或辐照接枝改性[19,20]以及制备醋酸纤维素的衍生物等。如中国科学院广州化学所制备的氰乙基醋酸纤维素中空纤维膜，在强度、耐菌性和化学稳定性方面均优于醋酸纤维素膜。

醋酸纤维素膜的性能与其乙酰基含量有密切的关系，作为膜材料的醋酸纤维素中乙酰基含量越高，则脱盐性能越好。由于乙酰基为疏水基团，羟基为亲水基团，羟基的减少使膜的透水量下降。

4.2. 聚酰胺

脂肪族聚酰胺（见聚酰胺；聚酰胺纤维）由于高强度及抗压性曾被人们用于制备中空纤维膜，Du Pont 公司采用尼龙 66 为原料以熔融体纺丝法制备各向同性均质的中空纤维反渗透膜，用于苦咸水制取饮用水[21]。早期的用于苦咸水反渗透脱盐的 B-5 渗透器即采用经甲酸处理的尼龙 66 中空纤维膜，其透水速率可得到一定的提高[22]。B-5 渗透器由于属于各向同性膜，低的透水速率及其对氯化钠的脱除率偏低，使实用性的 B-5 渗透器体积较大，运转费用高等因素，促使 Du Pont 公司选择开发了芳香族聚酰胺类不对称膜。

虽然商品化的芳香族聚酰胺中空纤维膜材料尚无确切的报道，但对于该类聚合物已有较多的研究[23]，包括一系列含氮的芳香族直链聚合物。其中芳香族聚酰胺和聚酰胺酰肼膜材料显示了良好的透水性能，较好的力学强度和化学稳定性，对溶解的盐类具有较高的截留性能，已被用作苦咸水与海水淡化的反渗透中空纤维膜材料。

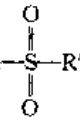
典型的芳香族聚酰胺和聚酰胺酰肼膜材料有几种结构（1）、（2）、（3），并且通过苯环的间位与对位、离子基团的种类和数量的改变，可得到不同类型的膜材料。

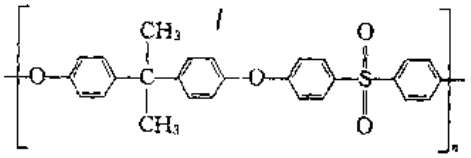
中国科学院大连化学物理研究所研究成功的芳香聚酰胺-酰肼膜材料，用干湿法纺丝方法制备的反渗透中空纤维膜，具有良好的透水和脱盐性能。该材料是以间苯二胺、对氨基苯甲酰肼、间苯二甲酰氯、对苯二甲酰氯低温共缩聚而成[24,25]。

另一类带有砜基的芳香族聚酰胺膜材料(4)，曾经作为超滤型及反渗透管式或平板膜使用，在纺制成中空纤维膜方面未得到广泛的应用。

芳香族聚酰胺和聚酰胺酰肼中空纤维膜的制备一般以二甲基乙酰胺为溶剂，加入无机盐添加剂，通过干湿法纺丝方法，纺丝溶液经中空喷丝头挤出，在空气室中的较高温度下蒸发，形成致密皮层，在凝固浴内进一步固化成中空纤维膜。其中纺丝液中聚合物的含量、添加剂种类和数量、热空气中蒸发的时间和温度是控制膜性能的主要关键参数。

4.3. 聚砜

聚砜类聚合物一般结构为  ，其中应用最广泛的为聚砜树脂（5）：



(5)

聚砜树脂常用作高性能工程塑料，有以下优点。

（1）透明、非结晶性、可加工性较好，成型收缩率低；

（2）在较宽温度范围内（−100～150℃）质地强韧，具有良好的力学物性；

（3）具有良好的尺寸稳定性和抗蠕变性，耐水性优良，耐沸水及蒸汽；

(4) 耐化学药品性好、难燃、无毒等；

(5) 有优良的电特性。

虽然上述优点是作为工程塑料的特性，但也可反映作为膜材料具有优良的化学、物理性能。

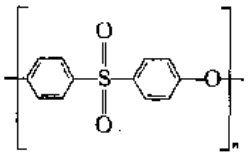
聚砜作为超滤型中空纤维膜材料已被确认为优良材料之一，商品中空纤维超滤器中覆盖较宽范围切割分子量（指膜孔径对某一分子量的大分子物能截留达85%或90%或95%以上时，该大分子物的分子量为该孔径膜的切割分子量，它是对孔径尺寸的一种间接表达法。）的中空纤维膜均由聚砜所制备。

聚砜中空纤维膜作为复合中空纤维膜的基膜，在反渗透和气体分离领域中有广泛的应用[17,26,27]。

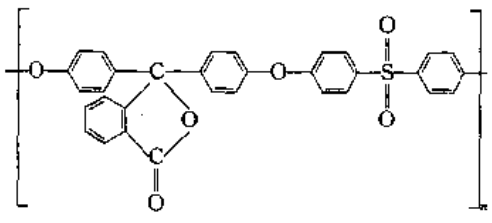
聚砜的纺丝溶液组成包括聚砜树脂、溶剂及添加剂。溶剂都采用极性溶剂，如二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺、*N*-甲基吡咯烷酮、二甲基亚砜等。添加剂有无机盐类及高分子电解质以及某些有机物及高分子聚合物。例如甲醇、异丙醇、乙二醇甲醚、乙二醇乙醚、邻苯二甲酸二丁酯、甲基纤维素、聚乙烯吡咯烷酮、聚乙二醇、聚丙二醇、聚乙烯醇等。

纺丝溶液采用干湿法纺丝方法在室温及低相对湿度条件下纺丝成型。改变凝固浴中凝胶介质组成可以改善或改变膜的性能及外观。常用的凝胶介质有无机电解质、表面活性剂的水溶液，如氯化钠、十二烷基磺酸钠、异丙醇、二甲基甲酰胺等。

用于制备中空纤维膜的聚砜系膜材料尚有聚醚砜(PES)(6)及带有侧基的聚芳砜(7)等；均有良好的热稳定性，后者带有酚侧基，改善了聚合物的亲水性，其成型方法与聚砜相同。



(6)



(7)

聚砜为疏水性聚合物，引入亲水性离子性基团，可使膜的透水性改善。如引入磺酸基得磺化聚砜，可用于制备中空纤维膜。

4.4. 聚丙烯腈

用于制备中空纤维膜的均采用共聚丙烯腈（见丙烯腈系纤维），例如丙烯腈-甲基丙烯酸甲酯的共聚物，以二甲基甲酰胺为溶剂，通过干湿法纺丝可制备超滤型中空纤维膜。

4.5. 聚烯烃

用于制备中空纤维膜的聚烯烃类聚合物（见聚烯烃）主要有聚乙烯、聚丙烯以及其改性聚合物等。聚烯烃中空纤维是通过熔融体纺丝方法，将熔融体经环形喷丝头挤出，在空气中冷却成型。形成的中空纤维无渗透性能。在一定温度下热处理，再经拉伸、热定型，可制得微孔性的中空纤维膜。此种拉伸致孔的聚烯烃中空纤维膜对原材料的聚合度有一定的要求。

4.6. 聚偏氟乙烯

聚偏氟乙烯常用作工程塑料，具有强韧的力学性能，介电常数高、耐放射线性稳定，易于熔融成型。作为中空纤维膜材料是利用其耐腐蚀性、耐热性等优点，可制成特殊用途的微孔性中空纤维膜，近年来用于膜蒸馏工艺，聚偏氟乙烯疏水性中空纤维微孔膜即为优选材料之一。

4.7. 聚甲基丙烯酸甲酯

聚甲基丙烯酸甲酯（PMMA）中空纤维膜用于制备血液透析器，在血液透析、血液过滤及超滤等方面均有应用。日本东丽公司及美国 Amicon 公司均曾开发此种材质的中空纤维膜，膜材料透析性能良好、力学强度高。中空纤维成型方法是以聚甲基丙烯酸甲酯的溶液干喷-湿纺的纺丝方法完成的。中空纤维内径 200～260μm，膜厚度 25～30μm，切割分子量 10000～30000，膜断面呈均质状。

4.8. 乙烯醋酸乙烯共聚物

乙烯醋酸乙烯共聚物(EVA)为典型无规共聚物，用于制备中空纤维膜的乙烯醋酸乙烯共聚物采用高压共聚的方法制备。分子中的醋酸乙烯亲水性部分与疏水性部分的比例，可在大幅度范围内变更。用于制备中空纤维的 EVA 中亲水基部分约占 30%左右。亲水性部分提供溶质的透过性，而疏水性部分则提供必要的强度。用于人工脏器血液透析，对中分子物质具有良好的透过性。中空纤维膜呈多孔均质结构，一般中空纤维内径约为 200μm，膜厚度 30μm 左右，透过速率 4.8mL/（h·mmHg·m^2）(1mmHg=133.322Pa)。

乙烯-醋酸乙烯中空纤维纺丝方法采用溶液干喷-湿纺纺丝方法。

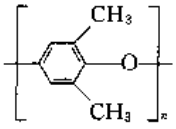
4.9. 聚 4-甲基-1-戊烯

聚 4-甲基-1-戊烯(PMP)是以丙烯的二聚体为原料，通过定向聚合得到的等规立体结构的聚合物。可以熔融

法或溶液法制备中空纤维分离膜，在氧氮分离、氮的回收，C_2、C_3 等烷烃的分离中成功的使用。

4.10. 聚苯醚

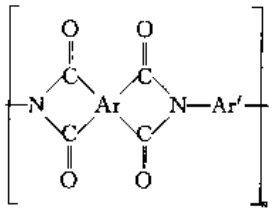
聚苯醚（PPO）（8）以 *N*-甲基吡咯烷酮为溶剂，用干喷-湿纺纺丝方法纺制成中空纤维，通过改性或等离子聚合改性及复合涂层方法，可获得高透气性、高选择透过性、耐热性的气体分离膜、反渗透膜及超滤膜。在 H_2/CH_4、H_2/CO、CO_2/CH_4 及 O_2/N_2 等混合气体的分离中有良好的分离性能。



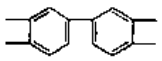
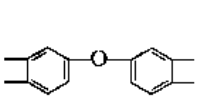
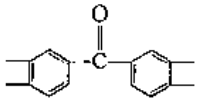
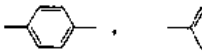
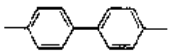
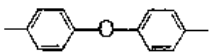
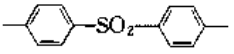
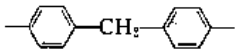
（8）

4.11. 聚酰亚胺

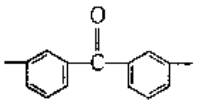
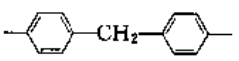
聚酰亚胺（PI）结构式见（9）。



（9）

其中 Ar 主要有  ，  ，  ，  等；Ar′主要有  ，  ，  ，  ，  等。

聚酰亚胺中空纤维分离膜用于气体分离，如氢氮的分离与精制，从压缩空气中分离水蒸气。

日本三菱化成工业公司研究开发的聚酰亚胺中空纤维分离膜，其分子结构中 Ar 及 Ar′分别具有下列形式：  ，  。对 N_2、CH_4 及水蒸气具有较高的透过速率。

5. 纤维处理

5.1. 纤维在纺丝过程中的处理

中空纤维膜自喷丝口挤出后即需进行一定的处理，在熔融体纺丝及某些干湿纺过程中需进行冷却及清洗以除去纤维中的溶剂、添加剂等。可用表面活性剂或增塑剂处理，以增加中空纤维的柔韧性及消除表面的静电。丝在纺丝过程中同时进行热处理，以改进纤维的形态结构，提高反渗透膜的脱盐性能。更多的中空纤维膜是在纺丝成型后进行后处理以改善其性能。

5.2. 中空纤维纺后的处理

中空纤维膜的纺后处理包括两个方面，一是进行化学或物理的处理，使中空纤维膜的化学或形态结构发生变化，以改进其传递性能或力学性能。二是作为中空纤维膜的基膜纺后处理进行涂覆活性层，赋予中空纤维膜新的传递性能，成为复合中空纤维膜。

物理方法的处理或使纤维增加其塑性，或使纤维保持其湿润性及“活性”，或使纤维增加亲水性能。对于反渗透膜，当热处理后能增加其脱盐性能。增塑剂通常采用甘油、聚乙二醇及 Triton-100 等，其他表面活性剂如十二烷基磺酸钠、Op-10 等也可采用。

化学方法的处理或改善中空纤维膜的抗污染性，或改进其脱盐性能，或使经使用受污染性能衰减的膜恢复其性能。

聚苯并咪唑中空纤维膜在纺丝凝固后，曝露若干时间后，以 175℃的乙二醇溶液处理 10min，可获得良好的反渗透性能[28]。聚酰胺中空纤维以丹宁酸及柠檬酸处理，能提高其脱盐性能，污染后脱盐性能衰减的聚酰胺中空纤维膜组件，以丹宁酸及柠檬酸处理，可使其脱盐性能基本上得到恢复[29]。

中空纤维基膜涂覆复合层在反渗透及气体分离膜的制备中曾被试验及应用。

聚砜中空纤维基膜，浸渍于糠醇及硫酸溶液中，然后在热空气流中缩聚，形成超薄皮层即为致密脱盐层，曾对 NS-200 复合膜的优良性能进行过报道[30]，对海水的脱盐率可达到 99%。该膜易于水解尚未大规模生产。

复合中空纤维膜在气体分离中有较多使用。

5.3. 中空纤维的改性处理

典型的中空纤维膜的改性处理为醋酸纤维素中空纤维膜的脱乙酰基改性，成为再生纤维素中空纤维膜，用于制备血液透析器。用于血液透析及过滤用中空纤维膜，常通过表面处理改善其血液相容性。

中空纤维膜的化学接枝改性，为改进二醋酸纤维素的耐压密性、脱盐性能，以苯乙烯进行接枝改性，采用化学或辐照接枝的方法，取得一定的效果[31]。

6. 中空纤维膜组件

6.1. 中空纤维膜组件的基本结构

中空纤维膜最终以组件的形式进行实际应用，组件的基本结构如图 6 所示。

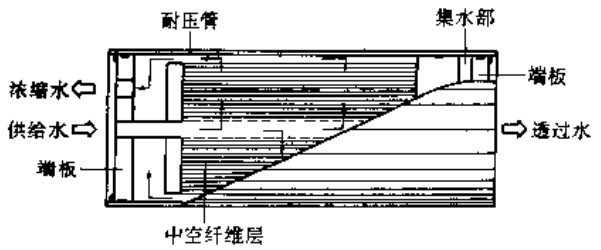


图6 中空纤维膜组件

(1) 耐压外壳 管状耐压容器由工程塑料或不锈钢组成，纤维元件充填其中；

(2) 中空纤维膜元件 中空纤维膜被集束成纤维束，或呈平行排列，或呈斜向交错排列，或呈U形平行排列，其两端或一端以粘合剂粘接成管板状。根据不同需要采用不同粘合剂，如环氧树脂、聚氨酯等。粘接成管板状后切开纤维横端面，露出纤维内腔，可使液体流入或自纤维内腔内流出。纤维束的排列方法以有利于纤维束外侧流体的均匀流动为目的。

(3) 进出口及分配管 在组件的一端配置进口，为使原液进入后能均匀分布，纤维束元件中常配置中心管，对于大型组件尤为需要。原液自中心分配管进入，在中空纤维膜外侧流动构成外压型组件，透过液自另一端流出。原液自进口处直接进入中空纤维内腔构成内压型组件，而透过液则在纤维束之间流动。

纤维的直径、组件的长度以及组装排列方式，决定了组件的流体力学性能，如流体阻力的大小、浓缩边界层与极化现象等，均将直接影响中空纤维膜分离性能及效率。在设计组件时应予考虑。

6.2. 中空纤维膜元件制备

中空纤维膜元件可以单独制备后装入外壳组成膜组件使用，也可直接与外壳组装成一体。前者适用于大型组件，后者则适用于较小型组件及中空纤维型人工脏器。

中空纤维膜元件的制备主要是纤维束的集装方式及纤维束端部的封结。

集装方式对于小型元件基本上以单纤维平行排列为主，为使纤维分布均匀，间或有以单纤维编织成帘状然后卷成纤维束。此种类型纤维密集程度高，但中空纤维外侧流体呈无规则自由流动状态，对于大型组件易使流体形成短路分布不均。为此外压型大型组件中空纤维元件，如反渗透中空纤维膜元件，则按一定方式排列，一种是平行卷绕于无纺布表面，无纺布连同丝束一起卷绕于中心分配管中，形成均匀的无纺布与纤维束层，当流体垂直于中空纤维束流动时能得到均匀的分布。在卷绕时两端以粘合剂进行预粘接形成中空纤维膜元件的锥形。另一种则是纤维以倾斜于轴线某一角度卷绕而成，纤维呈菱形格交错排列，此种排列方式无须无纺布作支衬，排列均匀，流体阻力小，但其密度小于前者，且纤维单程长度增大，中空纤维内腔内流体阻力增大，影响有效推动力。上述两种方法均在大型反渗透中空纤维元件的组装方法中采用。

元件集装后装入外壳，在离心浇铸机上，直接以粘合剂（环氧树脂）注入两端，在离心力作用下，环氧树脂固化成密实的“管板”，切割一端或两端，使纤维露出中空内腔即完成中空纤维膜元件的组装工艺。

对于小型中空纤维人工脏器如人工肾则以纤维束装入外壳后，直接在离心机上注入粘合剂，固化后切割即直接构成成品。

典型组装机械见参考文献[32]。

7. 中空纤维膜类型及应用

中空纤维膜的种类和功能繁多，在讨论不同问题时常采用不同的分类方法。例如在讨论膜的结构时，常按均质膜、非对称膜、复合膜分类讨论。但更多的是按膜的功能及用途综合分类。一般可将膜分成下列几种类型：

① 中空纤维反渗透膜；
② 中空纤维超过滤膜；
③ 中空纤维微孔过滤膜；
④ 中空纤维透析膜；
⑤ 中空纤维气体分离膜。

反渗透、超过滤、微孔过滤均是在静压差的推动力作用下进行液相分离过程，三者组成了可分离从离子到固态微粒的不同等级的分离过程。但其分离机理仍有显著的差别。透析膜则是在溶液中溶质浓度差的推动力作用下进行溶质的分离过程。气体分离膜用于混合气体的分离，不同的气体分离膜其透过机理也不相同。

7.1. 中空纤维反渗透膜

中空纤维反渗透膜用作苦咸水及海水淡化之用，当苦咸水或海水以高于渗透压的压力作用于中空纤维反渗透膜的外侧时，由于膜的选择透过性，溶剂水将自中空纤维外侧透过膜，而自中空纤维内腔内流出达到淡化的目的。反渗透膜的选择透过性与溶液的组分（水分子和溶质离子）在膜中溶解、吸附和扩散有关，其分离性能除与膜孔的大小结构有关外，还与膜及溶液体系的化学、物化性质有关（见膜技术），这是与超滤及微孔过滤的重大差别。

用于制备中空纤维反渗透膜的主要原料目前已商品化生产的有芳香族聚酰胺（酰肼）类，纤维素的醋酸酯类，复合型中空纤维反渗透膜仅见于报道，未见商品生产。

中空纤维反渗透膜的脱盐性能已达到对海水一次脱盐率99%以上，因此在性能上的进一步提高几乎已达极

限、在技术上新的突破将是困难的。

中空纤维反渗透膜组件的开发成功，在技术上有两方面的突破，一是纺制耐高压的纤细的中空纤维膜，而纤维壁兼具良好的选择透过性，二是成束的湿态中空纤维膜的完全粘接密封。

中空纤维反渗透膜组件有以下特点。

(1) 中空纤维膜无支撑体，必须耐受比渗透压高得多的压力，因而中空纤维直径纤细，一般外径在50～200μm之间。

(2) 透过水侧压力损失大，由于纤维直径小，流体阻力大，使透过水量受到一定限制。纤维直径、压力、透水速率、流体阻力之间在设计中已进行了优选，很少有改进余地。

(3) 膜外侧表面污垢去除困难，通常仅能采用化学清洗方法去除，因此对水中杂质及硬度的预处理要求较高。

(4) 中空纤维膜元件损坏后是无法修复的。

典型的中空纤维反渗透组件如图7所示。

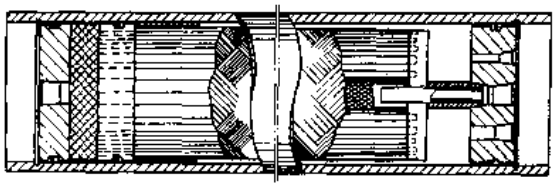


图7　Du Pont公司“Permasep”渗透器

图7为美国Du Pont公司“Permasep”B-9、B-10渗透器结构示意图。膜材料为芳香族聚酰胺。B-9渗透器用于普通程度含盐量的咸水淡化，B-10渗透器则为海水及高咸度水淡化之用。纤维直径为80～110μm，内径约为40μm，规格见表1。

表1　“Permasep”B-9、B-10渗透器规格型号

型号	B-9			B-10		
	0410	0840	0040	6440T	6840T	6840TR
直径，mm	102	203	254	102	203	203
长度，mm	640	1220	1350	1260	1500	990
产水量，m^3/d	9.08	60.57	94.64	5.3	18.93	18.93
脱盐率，%	90	90	90	98.5	98.5	98.5
压力，MPa	2.8	2.8	2.8	约5.5	约5.5	约5.5
回收率，%	75	75	75	30	30	30
pH值	4～11			4～9		

B-9渗透器的组装是采用中空纤维膜缠绕在无纺布表面，无纺布与纤维膜一起卷绕在中心进水管周围，形成一层无纺布、一层中空纤维膜的布局。然后装入浇注外壳中，两端以模具固定，并注入环氧树脂。在离心力作用下，使环氧树脂充分渗透到中空纤维膜之间，形成中空纤维膜管板状结构。环氧树脂固化后，一端切开露出中空纤维膜内腔，成为淡水出口的开口端。将制成的中空纤维膜元件装入环氧玻璃钢外壳，以O型密封圈密封，端板则以环形卡固定。纤维元件外侧有浓水导流格网。如图7中原水自中心管进入，以辐射状透过纤维层，自纤维中空开口端中流出淡水，浓水则沿导流网与原水反向流动，自浓水管流出。

为了避免浓缩水在纤维间隙内流动时产生水滞流边界层，引起浓水中含盐量的过度浓缩，即产生所谓浓度极化现象，使脱盐率下降，因而必须保持浓缩水一定流速。B-9渗透器最大回收率为75%，而B-10渗透器的最大回收率仅为35%，过高回收率降低了浓缩水的流速，并可使含盐达到析出沉淀或结晶的可能。

日本东洋纺公司以醋酸纤维素为原料，开发的中空纤维反渗透组件有低压型、高通量型及高脱盐率型等几种型号，其结构基本上与B-9渗透器相同，见表2。

表2　日本东洋纺公司“Hollosep”渗透器规格型号

型号	低压型	高通量型		高脱盐率型		
	HA5110	HA5330	HA8130	HR5255	HR5355	HR8355
直径，mm	140	150	2950	144	210	305
长度，mm	420	1240	1320	397	1216	1330
产水量，m^3/d	2.5	24	60	1.2	5.0	12
脱盐率，%	92～94	92～94	92～94	99.2～99.4		
压力，MPa	约1.0	约3.0	约3.0	约55.0		
回收率，%	30	75	75	30		
pH值	3～8					

与芳香族聚酰胺类型渗透器相比，其pH值使用范围较小，而耐游离氯性能高于前者，约为0.2～1.0 mg/L。

中国海洋局杭州水处理技术研究开发中心的三醋酸纤维素中空纤维反渗透组件属低压型。HRC型中空纤维反渗透组件，直径244mm，长度1300mm，产水量大于$30m^3/d$，脱盐率高于90%，压力为1.5MPa。

图8所示为一级两段反渗透淡化工艺流程。

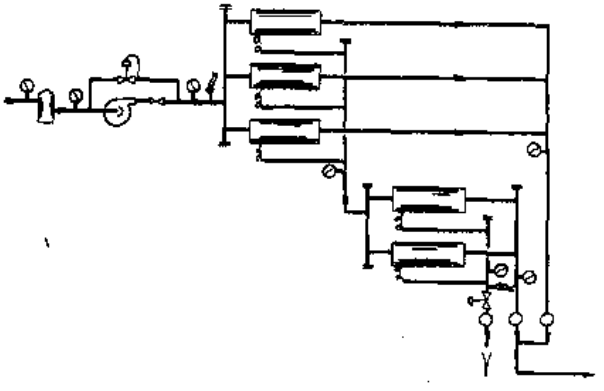


图8　一级两段反渗透淡化工艺流程

在该流程中，第一段渗透器排出的浓缩水仍有较高的压力，利用该压力进入第二段进一步浓缩，所产淡水集中流出。为使浓缩水具有大致相同的流速，第二段渗透器数目少于第一段。第二段渗透器因原水浓度已增大，故需有较高的脱盐性能，以使两段淡水浓度相似。此种流程，浓缩水串联以提高其效率，回收率可达到较高值。

为使淡水达到更高脱盐率，可进行两级反渗透淡化，其流程如图9所示。

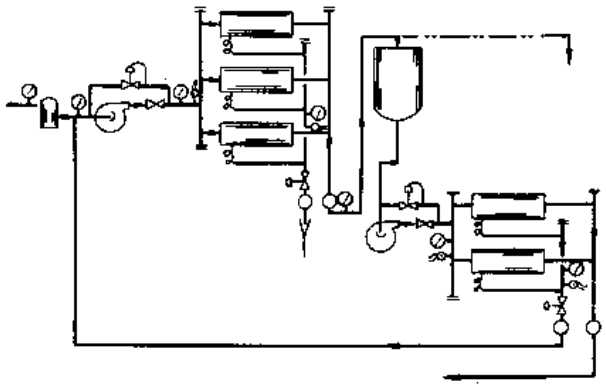


图9 两级反渗透淡化工艺流程

在该流程中，第一级渗透器的淡水进入中间贮槽，通过加压泵进入第二级渗透器进一步脱盐，可达到高的脱盐率。例如利用苦咸水脱盐的渗透器，可对海水淡化达到饮用水的含盐量。其中第二级的浓缩水可回收到第一级原水中合并使用以降低原水浓度。利用高通量的中空纤维膜，以两级工艺流程操作，达到高脱盐率的结果，其能耗及设备一次性投资大体上与一级高脱盐工艺流程相同。

7.2. 中空纤维超滤膜

中空纤维超滤膜的发展极为迅速，在商品生产、应用技术等方面均较成熟。该种膜在超滤领域中的应用，比平膜、管状膜及卷式膜更为普遍。其原因是多方面的，中空纤维超滤膜单位容积中膜面积大、无支承体，对被处理溶液影响小，生产工艺相应较平膜、管膜简单，易于控制质量。中空纤维超滤膜易于反冲洗，膜强度高等，使中空纤维超滤膜成为超滤领域中最主要的成员。

膜的透水性能与膜的结构及厚度有关，但膜厚度较小将影响强度，因而中空纤维超滤膜常以强度良好的高分子材料制成。为适应各种不同用途，采用不同的膜材料，例如耐热材料、耐溶剂材料以及荷电膜材料。

中空纤维超滤膜的直径多数在0.3～2mm之间，通常原液在中空纤维内腔中流动，而在外侧获得超滤液，如美国Amicon公司及日本多数产品均为此种内压型中空纤维超滤膜。中国天津纺织工学院曾以异型三C型喷丝板纺制成功外压型中空纤维超滤膜，此种纤维外径约400μm，纤维断面有海绵状均一的结构，截留性能偏于切割低分子量，作为外压膜能承受较高的压力。作为浓缩分离时具有耐污染的特征，用于人血白蛋白的浓缩及其他生物、血液制品的浓缩中可达到较高的浓度，外压型中空纤维超滤膜已在实际应用中得到广泛的承认。

中空纤维超滤膜组件品种繁多，但其结构均较类似。如图10所示。

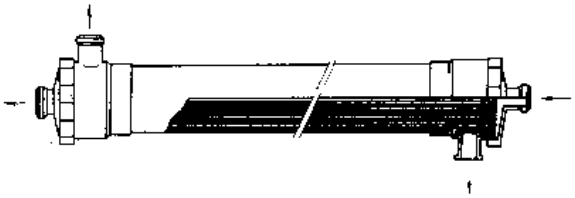


图10 中空纤维超滤膜组件

美国、日本、中国等均有较多的超滤型中空纤维组件生产，组件结构均较类似，但膜结构、膜材料则较为众多。美国Amicon、Romicon公司生产的中空纤维超滤膜组件为一种类型（见图1a.），中空纤维膜断面结构呈大孔状，内侧有致密层，能有效截留不同分子量物质。外侧则有开放性大孔，对内侧的致密层起支承作用。中空纤维内径有0.5、1.5mm数种，而其切割分子量则在500～500000的广泛范围内分布。

中空纤维膜根据不同用途采用不同材料制备。在食品、医药、生物制品等领域使用需要膜具有耐药品性、耐热性等，以便采用90℃以上热水灭菌消毒，PM型膜材质为聚砜类，对酸碱及强氧化剂，如次氯酸钠、双氧水等均有较好的抵抗能力。对于一般水处理、废水处理及电泳漆的废水处理则采用XM型、GM型及CM型膜，前两者为聚丙烯腈及共聚丙烯腈膜、后者则为荷电膜。此外聚甲基丙烯酸甲酯亦被采用。

Amicon公司中空纤维超滤膜以聚砜为材料制备的切割分子量不同，有P3、P10、P30、P100及MP01等几种，切割分子量分别为3000、10000、30000、100000以及0.1μm，膜面积则有H1、H5、H10、H15、H26、H30、H53等7种，分别具有0.09、0.46、0.93、1.40、2.42、2.79、4.92m²（相当于1、5、10、15、26、30、53ft²）。各种膜对不同分子量物质的截留率见表3。

关于膜的选择取决于被处理溶液中溶质的种类、分子量、浓度、处理目的以及分离精度等。表3中对各种不同分子量物质的截留性能，由于被测试物质的分子形状、荷电性能等因素，截留性能并不一致。此外运转条件对截留性能也有相当大的影响，例如回收率、压力、温度、流动速度等均将影响截留率及超滤速率。

对于膜面积的选择则取决于处理液量、处理时间、超滤速率、处理溶液的稳定性、活性物质失活的可能性。

表 3　美国 Amicon 公司几种超滤器对不同分子量物质的截留性能

溶质	分子量	截留率,%				
		P3	P10	P30	P100	MP01
棉籽糖	504	0				
杆菌肽	1400	50	35			
菊粉	6000	>98				
PVP K-15	10000	85	70	45		
细胞色素 C	12400	>98	85	45		
卵清蛋白	24500	>98	95	75	20	
PVP K-30	40000	>98	>98	75	15	
牛血清白蛋白	67000	>98	>98	95	30	0
PVP K-60	160000	>98	>98	>98	60	0
PVP K-90	360000	>98	>98	>98	90	35

中空纤维超滤膜的清洗问题，通常决定膜的使用寿命及效率。针对不同处理溶液，应采用相应的清洗液。清洗方式则可采用等压清洗或反冲洗，等压清洗可采用原液作为清洗液，而反冲洗则必须以超滤或经纯化处理的溶液，否则将使透过侧膜表面造成污染。

日本旭化成公司的中空纤维超滤膜组件有其独特性。旭化成中空纤维膜内外表面均有致密层(活化层)，截面有两层比较规则的针状孔(见图 1b)。内外表面致密活性层使膜有较高的强度，其使用压力可达 0.6MPa，而压差可达 0.3MPa，内外表面致密层可以更有效地进行反冲洗，清除表面的沉积物。此种对称型结构的中空纤维超滤膜理论上可作外压型使用，但更多的还是应用于内压型。

旭化成中空纤维超滤膜组件应用的领域有 F 型组件，用于半导体工业制备超纯水用，膜材质为聚砜，切割分子量 6000。K 型组件用于电泳漆溶液的处理，切割分子量 13000，膜材质为聚丙烯腈系。S 型组件用于医药领域，有优良的耐热性、耐药品性。如无菌水的制造，生物、血液制品的精制、浓缩等。切割分子量为 6000，对细菌、热源有良好的截留性能，使用温度为 80℃，最大可达 95℃。V 型组件则可在医药领域中采用蒸汽灭菌。切割分子量为 6000，P 型组件孔径达 0.1μm，膜材质为聚烯烃类。P 型组件已属微孔过滤范畴。

日东电工公司的中空纤维膜为第三种典型结构，膜断面整体呈近乎规则的长孔，内表面有致密的活化层，外表面呈均一的微孔结构，无开放性大孔。此种膜耐压性能良好，膜材质以聚砜树脂为主，切割分子量为 2000。截留率大于 90%。

日东电工中空纤维超滤膜组件分普通型及耐热型，应用于超纯水、无菌水的制备，饮料、酒类、果汁的澄清，发酵液菌体的分离以及废水处理。

另一种形态结构的中空纤维超滤膜组件为中国天津纺织工学院开发的外压型中空纤维超滤膜组件。该型组件采用聚砜为膜材料，干湿法纺丝成型，用六孔三 C 型异形喷丝板纺丝，纤维外径约为 400μm。纤维断面呈海绵状结构，无大孔可见，此种中空纤维膜截留分子量为 6000、20000，特点为截留性能优良、耐压强度高，适用于外压型，单位膜面积透水量低于内压型中空纤维超滤膜。膜填充密度大，可弥补单位面积透水量小的弱点。用于浓缩分离有良好的使用效果。

日本大赛珞化学工业公司的 PES 耐热型中空纤维超滤膜有耐热性优良、抗污染性较聚砜膜为优等特点。在骤冷骤热的变化中，性能不发生变化。在制药、食品工业中可用热灭菌的方式进行膜的净化。产品应用于电子工业超纯水的制备，无菌水的制备，食品加工，酵素精制、浓缩以及酒类的过滤。

7.3.　中空纤维微孔过滤膜组件

在大处理量的过程中，中空纤维微孔过滤膜组件有一定的优越性。日本旭化成公司开发的 0.1～0.2μm 孔径中空纤维微孔过滤膜组件有一定的特点。膜的内表面均呈网状的微孔结构。纤维内径 0.7mm，膜材质为聚烯烃系树脂。用于药液的除菌、溶液中微粒的去除。

中空纤维微孔过滤膜常用于全过滤状态，膜面积易污染。如由含菌量为 10 个/mL 的原水进行过滤，随过滤时间增加滤过液量减少，80min 后约为初期透水量的四分之一。为此常采用逆洗装置，以使膜性能恢复。

日本三菱人造丝公司开发的 KPF 和 EHF 型中空纤维微孔过滤膜，是以聚丙烯和聚乙烯采用熔融体纺丝方法拉伸致孔形成的微孔滤膜，膜表面微孔呈拉伸的网状结构。如图 11 所示。



图 11　中空纤维微孔过滤膜内表面结构

该膜有良好的抗化学性能，力学强度高、性能重现性高。由于其透水量高及截留细菌可靠，被广泛采用于净水技术，在污水处理中亦为良好的过滤材料。表 4 为膜的主要特性。

表4 日本三菱人造丝公司KPF、EHF中空纤维微孔滤膜性能

名称	型号	内径 mm	壁厚 mm	孔隙率 %	透气量 L/(m²·h·0.5atm)	泡点① kgf/cm²
KPF	190M	200	22	45	7×10^4	12.5
	270B	215	32	45	6×10^4	12.5
	360A	300	28	45	5×10^4	12.5
EHF	270W	280	55	72	30×10^4	1.6
	270T	270	55	70	27×10^4	2.2
	270H	270	55	65	18×10^4	3.9
	410C	270	70	63	11×10^4	4.5
	390C	280	55	63	14×10^4	4.8
	390A	260	55	60	8×10^4	8.0

注：1atm=101.325kPa；1kgf/cm²=98.0665kPa。

① 泡点系指在该压力下开始透过气泡。

7.4. 医用中空纤维分离膜

中空纤维分离膜用于医学用途的有血液透析、血液过滤、血浆分离、人工肺及腹水超滤浓缩等方面。典型结构如图12所示。

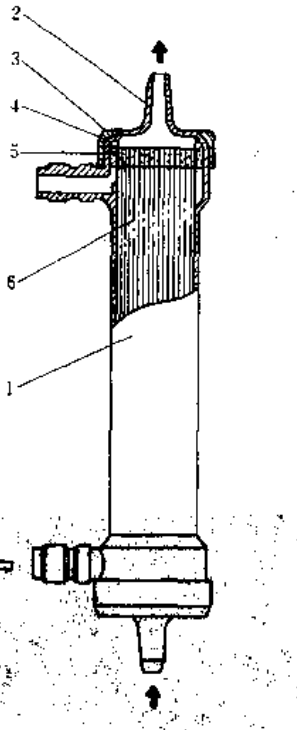


图12 中空纤维透析器
1—外壳；2—进出口；3—端盖；4—密封圈；5—纤维粘接处；6—中空纤维

中空纤维型血液透析器是应用最早的医用产品，用于肾衰竭患者，从血液中清除代谢废物，如尿素、肌肝酸及尿酸等。在血液透析器中动脉血从中空纤维膜内腔中通过，透析液在中空纤维外侧流动，在浓度梯度的推动力作用下，血液中的上述组分扩散通过膜进入透析液中，同时透析液中的组分扩散进入血液，使血液达到离子平衡。血液透析器已很普遍采用在医疗中，并在一些国家成为主要的分离膜产品之一。美国Amicon、Bentley、Cordis-Dow、Monsanto等公司、德国ENKA等公司、日本旭化成、AKZO、川澄化学工业、泉工医科工业、东洋纺等公司有大规模的商品生产。

血液过滤(hemofiltration)是模仿正常的肾小球清除血浆中溶质的方式，使血液通过一特殊过滤器，以对流的作用清除溶质，血液过滤能清除过多的体液及中分子物质。血液过滤与血液透析在血液净化中有一定的优点，设备简单，可清除大量液体而不发生失衡综合症及低血压，并能有效清除中分子物量毒素，能治疗肾衰以外的疾病。

血液过滤器以平板型及中空纤维型为主，是中空纤维分离膜应用的主要领域之一。血液过滤膜以聚丙烯腈及聚砜膜为主，切割分子量约为10000左右，其孔径远较中空纤维透析膜孔径3nm（30Å）为大。中空纤维型血液过滤器有美国Amicon公司的“Diafilter”，材质为聚砜；日本旭化成、东丽公司等均有聚丙烯腈等材质的商品生产。

血浆分离器则主要用于血浆与血细胞的分离，血浆分离器以中空纤维型为主，其产品更为广泛。美国Amicon公司、德国Sartorius公司、日本帝人公司、泉工医科公司、三菱人造丝公司等均有商品中空纤维血浆分离器生产。

此外中空纤维分离膜尚用于肝腹水的超滤浓缩回输，作为肝硬化腹水病人的有效辅助治疗。

7.5. 中空纤维气体分离膜

气体分离用中空纤维膜最早投入工业应用的是美国Du Pont公司的“Permasep”聚酯中空纤维分离器。应用于氢气的分离、合成氨生产的尾气处理、天然气中除二氧化碳等。1979年美国Monsanto公司发表了聚砜中空纤维复合膜的“Prism”气体分离器以后，由于其分离效率高、操作简单、能耗低、装置小型、维护保养方便等优点，很快取代了聚酯均质膜的气体分离器，并在短时间内得到了广泛的应用。“PRISM”气体分离器对各种气体的相对透过速度如下列次序：

H_2O、H_2、He、CO_2、O_2、Ar、CO、CH_4、N_2

H_2与N_2、CH_4的分离，H_2O与CH_4的分离以及CH_4与He的分离是比较容易的，因为相对透过速度的差别比较大。而O_2与N_2的分离则相对难些。如在石油工业中加氢裂化的尾气中回收氢，合成氨厂的尾气中回收氢，压缩空气生产高纯氮等均已大规模应用。

“Prism”气体分离器直径有50、100、200mm，长度3000mm等规格，工业装置已达到$1\times10^5m^3/h$。

美国Dow化学公司生产的空气分离器如“GE-

NERON"为聚乙烯中空纤维膜，用于从压缩空气中生产富氮及富氧。"GENERON"空气分离器结构类似于"Permasep" B-9 渗透器。

日本三菱人造丝公司开发的聚丙烯、聚乙烯中空纤维分离器，也可用于分离氮气。日本东洋纺公司开发三醋酸纤维素气体分离用中空纤维分离器，用于分离天然气中的氦气、混合气体中的氢气及从空气中富集氧。

中国大连化学物理研究所开发的聚砜中空纤维复合膜，用于气体分离，主要在合成氨尾气中回收氢，其他用途正在开发中。

近十余年中，中空纤维气体分离膜的发展迅速。无机中空纤维分离膜以硅酸玻璃为原料，经熔融纺丝法制取多孔中空纤维膜，可获得耐温的气体分离膜。此外聚酰亚胺中空纤维膜以及不同材料涂层的聚砜中空纤维复合膜，在气体分离领域中的应用已日渐成熟。

7.6. 中空纤维膜反应器

分离膜用于化学反应及生物反应是膜技术的一个重要分支。

在膜催化反应器中，利用膜的选择透过性，可连续排除反应产品，而保留原反应物或中间产物，使化学平衡发生移动，提高反应转化率。由于分离和反应同时进行，简化了分离回收的操作过程，由于转化率高，膜反应器可在较低温度下进行，有利于保持催化剂的活性、抑制副反应的进行。因此膜催化反应器已在许多气相催化反应过程中进行研究。例如脱氢、加氢反应，乙醇、醋酸的酯化反应，H_2S 的分解反应，水煤气的转化反应等，均在一定程度上提高了转化率。

用于催化反应器中的分离膜，在高温高压下具有良好的选择透过性、化学稳定性和力学强度，目前大多采用多孔玻璃膜、金属膜和陶瓷膜。

中空纤维膜反应器主要用于生物反应。在膜生物反应器中以酶、微生物或动植物细胞为催化剂，进行化学反应或生物转化，膜生物反应器通常在常温常压下进行，利用具有适当化学性质和物理结构的高分子膜，固定或回收生物催化剂，不断分离反应产物，使反应连续进行。

膜生物反应器按不同的催化反应，有酶膜反应器、膜发酵器和细胞培养器等几种。反应器的形式则有循环膜生物反应器与中空纤维生物反应器的区别。

在循环式生物反应中，反应器与分离膜组件组成循环回路，选择能截留酶或微生物而能透过反应产物的超滤膜作为膜分离器。原料在酶或微生物催化作用下，生成小分子反应产物，当循环通过膜分离器时，酶或微生物被截留返回反应器，而反应产物透过膜获得产品。可以达到高的转化率，酶或微生物则可获得重复利用。当原料采用淀粉、蛋白质、纤维素等大分子物质时，酶或微生物与原料可同时被分离膜截留。由于不断分离反应产物，可以提高催化反应速率。

中空纤维膜反应器，反应与分离均在膜器中完成。以中空纤维酶膜反应器为例，酶以 3 种状态在反应器中进行催化反应。基质（反应物）扩散型酶膜反应器，酶以自由状态存在于有一定切割分子量的超滤膜一侧，基质渗透扩散透过超滤膜并与酶接触发生催化反应。反应产物扩散透过膜被回收。由于基质透过膜的速率受分子扩散速率控制，因此具有一定的极限。

过滤型酶膜反应器中酶与基质在膜的同一侧发生反应，反应产物则在一定压力下透过膜被回收，而酶因不能透过膜被回收，基质连续进入反应器连续发生反应。基质进入速率需保持一定比例以及膜易被酶所堵塞是该型反应器存在的问题。

固定型酶膜反应器中酶用物理或化学方法固定在非对称中空纤维膜的多孔支撑层中，当基质在中空纤维内腔中通过时，扩散进入多通支撑层，在酶的催化作用下发生反应，利用膜对基质和反应产物的选择透过性而进行分离。在该型反应器中，反应与分离同时进行，反应效率得以提高。

膜反应器已用于纤维素、淀粉、蛋白、尿素、麦芽糖的水解反应，从葡萄糖制取乙醇、丁烯二酸生产天门冬酸以及酶法生产 L-氨基酸均已取得生产实效。

用中空纤维分离膜进行动植物细胞或组织的培养，对于研究工作、临床诊断以及生物活性物质的培养都极为重要。动植物细胞和组织的培养需要有稳定的生长环境、充足的营养供给和输入空气以及代谢物的排除。采用中空纤维分离膜的管壳式结构，细胞接种于中空纤维壁上的微孔表面，充气的培养液以一定速度通过中空纤维内腔流动，气体及营养物质透过膜，代谢物则随之排出。为了改善培养液与代谢物在中空纤维长度上梯度的分配，培养液可由中心分配管进入，均匀地径向流过纤维层，为细胞培养提供养料。而气体则自中空纤维内腔中供给并透过膜，供给在壳侧中空纤维壁上生长的细胞。代谢后的产物扩散进入中空纤维内腔，随气流排出。培养液沿纤维长度均匀补给，可循环使用，提高利用率。

用于细胞或组织培养的中空纤维膜常采用透气性纤维，如聚砜、醋酸纤维素等多孔结构中空纤维膜。

参考文献

[1] US 3339341 (1967), Maxwell, J. M., Moore, W. E., Rego, R. D.

[2] Mahon, H. I., "Proc. Desalination, Res. National Academy of Sciences", p. 345, National Research Council Publication, 1963.

[3] US 3423491 (1966), (Dow Chemical Company).

[4] Anon, *Chem. Eng.*, (*New York*), (Nov. 29), 54 (1971).

[5] US 3554379(1971),Pyc. D. G..
[6] 高以烜、叶凌碧编著,《膜分离技术基础》,267页,科学出版社,北京,1989年。
[7] 高以烜、叶凌碧编著,《膜分离技术基础》,269页,1989年。
[8] Loeb, S., Sourirajan, S., *Adv. Chem. Ser.*, **38**, 117 (1962).
[9] Sourirajan, S. (ed.), "Reverse Osmosis and Synthetic Membranes", pp. 311～313, National Research Council of Canada, Ottawa, Ontario, Can., 1977.
[10] 天津纺织工学院中空纤维科研组,水处理技术,(增刊),40(1981)。
[11] US 4164437(1979),Henne,W.,Dunweg,G. et al..
[12] US 4401567(1983).
[13] Mahon, H. I., Lipps, B. J., "Hollow Fiber Membranes", "Encyclopedia of Polymer Science and Technology", p. 258, Wiley, New York, 1971.
[14] US 4035459(1977),Kesting,R. E..
[15] US 3659983(1971).
[16] US 4035459(1977),Kesting,R. E..
[17] Cabasso, I., Robert, K. Q., Smith, J. K., Klein, E., *J. Appl. Polym. Sci.*, **21**, 1883(1977).
[18] US 4127625(1978),Arisaka,K.,Walanabe,K. et al..
[19] Yan Wen-E, *Journal of Polymer Science*, **26**, 2683～2694 (1988).
[20] 岑美柱等,膜科学与技术,**14**(2),33(1994)。
[21] Anon., *Chem. Eng. (New York)*, (Nov. 29), 54(1971).
[22] Beasley, J. K., *Desalination*, **22**, 181(1977).
[23] US 3567632(1970),Richter,J. W.,Hoehn,H. W..
[24] 郑领英等,膜分离科学与技术,(1),48～59(1981)。
[25] 江成璋、徐仁贤等,海水淡化,(1),59～64(1980)。
[26] Cabasso, I., Klein, E., Smith, J. K., *J. Appl. Polym. Sci.*, **20**, 2377(1976).
[27] Cabbsso, I., Klein, E., Smith, J. K., *J. Appl. Polym. Sci.*, **21**, 165(1977).
[28] US 3737042(1973),Boom,A. A..
[29] US 3660281(1972),Tober,F. W..
[30] Allegrezza, A. F. et al. *Desalinition*, **20**, (1-3), 87～94 (1977).
[31] Yang Pu Chen, Yan Wen-E, *Desalination*, **62**, 99～106 (1987).
[32] US 3690465(1972),McGinnis P. R.,O'Brien,G. J. (E. I. du Pont de Nemours & Co., Inc.).

zhongyao

中 药 Chinese Medicines

祁公任 中国药科大学中药学院
何宏贤 中国药科大学中药学院
陈 涛 中国药科大学中药学院

1. 概述 …… 955
1.1. 道地药材 …… 955
1.2. 中药采集 …… 955
1.3. 中药炮制 …… 955
1.4. 中药性味 …… 955
1.5. 中药配伍 …… 956
1.6. 用药禁忌 …… 956
1.7. 中药剂型 …… 956
1.8. 中药药理 …… 957
1.9. 中药分类 …… 957
2. 常用中药 …… 958
2.1. 含糖类成分的中药 …… 958
2.1.1. 茯苓 …… 958
2.1.2. 猪苓 …… 958
2.1.3. 黄芪 …… 958
2.1.4. 枸杞子 …… 958
2.1.5. 党参 …… 958
2.1.6. 黄精 …… 959
2.1.7. 白及 …… 959
2.2. 含甙类成分的中药 …… 959
2.2.1. 含氰甙、硫甙、酚甙和醇甙类的中药 …… 959
2.2.1.1. 白芍 …… 959
2.2.1.2. 牡丹皮 …… 959
2.2.1.3. 大青叶 …… 959
2.2.1.4. 板蓝根 …… 959
2.2.1.5. 苦杏仁 …… 959
2.2.1.6. 天麻 …… 959
2.2.2. 含蒽甙及醌类的中药 …… 959
2.2.2.1. 大黄 …… 959
2.2.2.2. 何首乌 …… 959
2.2.2.3. 紫草 …… 960
2.2.2.4. 丹参 …… 960
2.2.2.5. 虎杖 …… 960
2.2.2.6. 番泻叶 …… 960
2.2.2.7. 决明子 …… 960
2.2.2.8. 红大戟 …… 960
2.2.2.9. 巴戟天 …… 960
2.2.2.10. 芦荟 …… 960
2.2.3. 含黄酮类及其甙类的中药 …… 960
2.2.3.1. 石韦 …… 960
2.2.3.2. 淫羊藿 …… 961
2.2.3.3. 黄芩 …… 961
2.2.3.4. 红花 …… 961
2.2.3.5. 槐花 …… 961
2.2.3.6. 葛根 …… 961
2.2.3.7. 满黄 …… 961
2.2.4. 含皂甙类的中药 …… 961
2.2.4.1. 甘草 …… 961
2.2.4.2. 人参 …… 961
2.2.4.3. 三七 …… 962
2.2.4.4. 柴胡 …… 962
2.2.4.5. 桔梗 …… 962
2.2.4.6. 麦门冬 …… 962
2.2.4.7. 牛膝 …… 962
2.2.4.8. 远志 …… 962
2.2.4.9. 甘遂 …… 962
2.2.4.10. 酸枣仁 …… 962
2.2.4.11. 天门冬 …… 962
2.2.4.12. 知母 …… 962
2.2.4.13. 大枣 …… 962
2.2.4.14. 山药 …… 963
2.2.5. 含强心甙类的中药 …… 963
2.2.5.1. 香加皮 …… 963
2.2.6. 含香豆素及其甙类的中药 …… 963
2.2.6.1. 秦皮 …… 963
2.2.6.2. 茵陈 …… 963
2.2.6.3. 斑蝥 …… 963
2.2.6.4. 补骨脂 …… 963

2.2.6.5. 苦楝皮 …… 963
2.2.6.6. 白芷 …… 963
2.2.6.7. 独活 …… 963
2.2.6.8. 蛇床子 …… 963
2.2.6.9. 北沙参 …… 964
2.2.6.10. 羌活 …… 964
2.2.6.11. 防风 …… 964
2.2.6.12. 青蒿 …… 964
2.2.6.13. 艾叶 …… 964
2.2.6.14. 菊花 …… 964
2.2.7. 含环烯醚萜苷类的中药 …… 964
2.2.7.1. 龙胆 …… 964
2.2.7.2. 地黄 …… 964
2.2.7.3. 栀子 …… 964
2.2.7.4. 玄参 …… 964
2.3. 含木脂素类成分的中药 …… 965
2.3.1. 厚朴 …… 965
2.3.2. 五味子 …… 965
2.3.3. 杜仲 …… 965
2.3.4. 连翘 …… 965
2.4. 含挥发油类成分的中药 …… 965
2.4.1. 细辛 …… 965
2.4.2. 肉桂 …… 965
2.4.3. 枳实 …… 965
2.4.4. 沉香 …… 966
2.4.5. 当归 …… 966
2.4.6. 小茴香 …… 966
2.4.7. 川芎 …… 966
2.4.8. 薄荷 …… 966
2.4.9. 白术 …… 966
2.4.10. 木香 …… 966
2.4.11. 砂仁 …… 966
2.4.12. 莪术 …… 966
2.4.13. 陈皮 …… 967
2.4.14. 丁香 …… 967
2.4.15. 广藿香 …… 967
2.4.16. 紫苏叶 …… 967
2.4.17. 荆芥 …… 967
2.4.18. 苍术 …… 967
2.4.19. 香附 …… 967
2.4.20. 石菖蒲 …… 967
2.4.21. 豆蔻 …… 968
2.5. 含生物碱类成分的中药 …… 968
2.5.1. 麻黄 …… 968
2.5.2. 川乌、附子 …… 968
2.5.3. 黄连 …… 968
2.5.4. 防己 …… 968
2.5.5. 延胡索 …… 968
2.5.6. 黄柏 …… 968
2.5.7. 马钱子 …… 968
2.5.8. 钩藤 …… 969
2.5.9. 浙贝母 …… 969
2.5.10. 川贝母 …… 969
2.5.11. 乌药 …… 969
2.5.12. 苦参 …… 969
2.5.13. 山豆根 …… 969
2.5.14. 吴茱萸 …… 969
2.5.15. 百部 …… 969
2.5.16. 益母草 …… 970
2.5.17. 半边莲 …… 970
2.5.18. 槟榔 …… 970
2.6. 含鞣质及多元酚类成分的中药 …… 970
2.6.1. 绵马贯众 …… 970
2.6.2. 地榆 …… 970
2.6.3. 山茱萸 …… 970
2.6.4. 仙鹤草 …… 970
2.6.5. 诃子 …… 970
2.6.6. 五倍子 …… 971
2.7. 含甾体类成分的中药 …… 971
2.7.1. 蟾酥 …… 971
2.7.2. 熊胆 …… 971
2.7.3. 麝香 …… 971
2.7.4. 牛黄 …… 971
2.8. 含氨基酸、多肽、蛋白质和酶类成分的中药 …… 971
2.8.1. 冬虫夏草 …… 971
2.8.2. 灵芝 …… 971
2.8.3. 天花粉 …… 971
2.8.4. 半夏 …… 971
2.8.5. 鹿茸 …… 972
2.9. 含有机酸类成分的中药 …… 972
2.9.1. 关木通 …… 972
2.9.2. 金银花 …… 972
2.9.3. 木瓜 …… 972
2.10. 含无机化合物类成分的中药 …… 972
2.10.1. 朱砂 …… 972
2.10.2. 石膏 …… 972
2.10.3. 硫黄 …… 972
2.11. 含脂类成分的中药 …… 972
2.11.1. 薏苡仁 …… 972
2.11.2. 巴豆 …… 972
2.12. 其他中药 …… 973
2.12.1. 威灵仙 …… 973
2.12.2. 乳香 …… 973

2-12-3. 款冬花 …… 973
基本参考文献 …… 973

几千年来，中国在同疾病作斗争的过程中开辟了广阔的药材资源。这些药材资源种类繁多、产量丰富，包括植物、动物、矿物等天然产物，其中以植物药占大多数，所以古代记载药物知识的著作又称“本草”。由于这些药物的应用是以中医学理论为基础，有着独特的理论体系和应用形式，也反映了中国自然资源及历史、文化等方面的若干特点，所以又称为“中药”。

1. 概 述

1.1. 道地药材

中药的产地与药材的质量有密切的关系，故为历代医药家所重视。中国幅员广大，自然地理状况十分复杂，水土、气候、日照、生物分布等生态环境各地不同，因而同一种药物，由于产地不同，质量就有差异，故历史上形成了“道地药材”的概念。

所谓道地药材，即某一地区所产的某种药材，质量高、疗效好，因而素有盛名。如四川的黄连、贝母，甘肃的当归，宁夏的枸杞子，内蒙古的甘草，吉林的人参，山西的黄芪、党参，河南的山药、牛膝，云南的三七等，都是著名的道地药材。

各种道地药材产量毕竟有限，因此，研究道地药材的栽培技术和生态系统，创造特定的生产条件，进行药材的异地引种和动物驯养，从而扩大优质药材生产，以满足部分短缺药材的需求。

1.2. 中药采集

中药大多为植物药，植物药的根、茎、叶、花、果实、种子等各个药用部分，在生长发育的各个时期，有效成分的含量不同，药性的强弱即有差异。因此，中药采收应在有效成分含量最多的时候进行。通常以入药部分的成熟程度作为依据。如全草入药，大多在植株充分成长、茎叶茂盛或开花时期采集；根及根茎类药，一般宜在早春植物抽苗以前，或秋末地上部分开始枯萎时采收，此时植物正处于休眠状态，养分多贮存于根或根茎部，有效成分含量较高，质量较好；树皮和根皮类药，前者以春夏之交采集为宜，此时植物生长旺盛，浆液充足，养分较多，后者则以秋后采集为宜；花类药，通常在含苞待放或初放时采摘，以免香气走失，花瓣脱落；果实类药，除乌梅、青皮、枳实等少数药物采集未成熟果实外，通常在成熟时采收；种子类药，宜在完全成熟时采收，有些裂果应在果实尚未开裂时采集，但青皮、枳实等少数药物应在果实未成熟时采收。

1.3. 中药炮制

根据医疗、调剂、制剂的要求，对中药进行的各种加工处理技术，称中药炮制。它是中国一项传统制药技术。通过炮制，可以达到以下目的。

（1）消除或降低药物的毒性或副作用 如巴豆有毒，有毒部分为巴豆油，泻下作用峻烈，制成巴豆霜入药，含油量可以大幅度减少，减低毒性；乌头有毒，主要毒性成分为双酯型乌头碱，经过炮制，乌头碱被水解成毒性较低的乌头次碱和乌头原碱。

（2）改变药性 使之适合病情需要。如何首乌，含卵磷脂等补益成分，但生品尚含结合性蒽醌衍生物，能促进肠蠕动，有致泻作用，故生首乌可治便秘；经炮制后，结合性蒽醌衍生物含量明显减少，还原糖含量随之增加，加之所含卵磷脂的补益作用，故制首乌无通便作用，滋补力则更加明显。

（3）提高疗效 如延胡索醋制可加强止痛作用。因延胡索含多种生物碱，其中延胡索甲素、乙素和丑素均有明显的止痛作用，尤以延胡索乙素作用最强，但游离生物碱难溶于水，经醋制后，延胡索中的生物碱与醋酸结合成易溶于水的醋酸盐，煎煮时易于溶出。

炮制的方法很多，除一般的修制，如纯净处理、粉碎处理、切制处理外，主要有水制、火制、水火共制、发酵、制霜等方法。所谓水制，即用水或其他液体辅料处理药材，具体方法有：淋、洗、泡、漂、浸、润、水飞等；火制，具体有：炒、炙、煅、煨等法；水火共制，具体有：煮、蒸、淬、潮等法。

1.4. 中药性味

性，即指寒、热、温、凉4种药性，古时称“四气”。药物寒、热、温、凉是从药物作用于机体所发生的反应概括出来的。大凡能够减轻或消除热证的药物，一般属于寒性或凉性，如黄芩、板蓝根对于发热、口渴、咽痛等热证有清热解毒作用，表示这两种药物属于寒性。反之，凡是能够减轻或消除寒证的药物，一般属于温性或热性，如附子、干姜对于腹中冷痛、脉沉无力等寒证有温中散寒作用，表示这两种药物属于热性。温次于热，凉次于寒，仅是程度上的差异。

味，指辛、甘、酸、苦、咸五种味。味的概念不仅表示味觉感知的真实滋味，同时也反映药物的实际性能。不同的味，有不同的作用；味相同的药物，其作用也有相近或共同之处。辛味，有发散、行气、行血作用，可以治疗外感表证、气血阻滞等病证。甘味，有补益、和中、缓急

等作用，一般用于治疗虚证、拘急疼痛，还可调和药性。酸味，有收敛、固涩作用，可以治疗虚汗、泄泻等证。苦味，有沸降、通滞和燥湿作用，用于治疗热结便秘、喘咳、湿证等。咸味，有软坚散结、泻下作用，多用于治疗瘰疬、痰核、痞块及热结便秘等。

除上述五味外，还有淡味和涩味。淡味，因与甘味相近，通常甘淡并称；涩味，与酸味作用相似。每一种药物都具有性和味，因此只有将两者综合起来，才能完整的反映药物性味。

1.5. 中药配伍

药物配伍，是根据病情和药性，选择两种以上药物配合应用的一种用药方法，是中医临床用药的主要形式。药物通过配伍，相互间会发生某些作用：或相互协同；或相互抑制；或产生毒性反应和强烈的副作用，属配伍禁忌。因此，在使用两味以上药物时，就必须有所选择。药物配伍关系，前人总结为7个方面，称为药物的“七情”，即单行、相须、相使、相畏、相恶、相反、相杀7个方面。

单行，即用单味药治病，适用于病情单纯者，如单用一味黄芩治疗轻度的肺热咳血。

相须，即将药性相类似的药物配合同用，可以增强原有疗效，如金银花与连翘同用，可加强清热解毒作用。

相使，即以一种药物为主药，配伍其他药来提高主药的疗效，如补气药黄芪，配伍利水药防己，用于脾虚水肿。

相畏，即一种药物的毒性或副作用，能被另一种药物所减轻或消除，如半夏、天南星畏生姜等。

相杀，即一种药物能减轻或消除另一种药物的毒性或副作用，如生姜能制半夏、天南星毒，可见相畏、相杀是同一配伍关系的两种不同提法。

相恶，即两种药物合用，一种药物与另一药物相作用而致原有功效降低，甚至丧失药效，如人参与莱菔子同用，莱菔子能削弱人参的补气作用，故称人参恶莱菔子。

相反，即两种药物合用，能产生毒性反应或副作用，如甘草与甘遂相反。

1.6. 用药禁忌

主要包括配伍禁忌、妊娠用药禁忌、服药时的饮食禁忌等内容。

(1) 配伍禁忌　在配伍过程中为了避免影响疗效、防止毒副作用产生，有些药物应避免合用。金元时期概括为“十八反”和“十九畏”。十八反：甘草反海藻、甘遂、大戟、芫花；乌头反半夏、瓜蒌、贝母、白蔹、白及；藜芦反人参、沙参、丹参、苦参、玄参、细辛、芍药。十九畏：硫黄畏朴硝，水银畏砒霜，狼毒畏密陀僧，巴豆畏牵牛，丁香畏郁金，川乌、草乌畏犀角，牙硝畏三棱，官桂畏石脂，人参畏五灵脂。“十八反”、“十九畏”是传统的配伍禁忌，但在医疗实践中不是绝对禁用的，动物实验的报道也不一致，有待进一步研究。目前在未研究清楚之前，宜采用慎重态度，应避免使用。

(2) 妊娠用药禁忌　妇女怀孕期间，某些药物应用不当，可以导致流产。大凡剧毒药、峻泻药、祛瘀药及芳香走窜药，一般应忌用或慎用。如巴豆、斑蝥、牵牛子、大戟、麝香、三棱、莪术、水蛭等药物是禁用的；桃仁、红花、大黄、附子、肉桂等药物可以根据孕妇的病情慎重地酌情使用，但没有特殊必要时，也应尽量避免使用。

(3) 服药期饮食禁忌　通常称之“忌口”。一般服药期间应忌食生冷、油腻、辛辣等不易消化及有刺激性食物。寒性病证不宜食生冷食物；热性病应忌食辛辣和油腻食物；疮疡及皮肤病应忌食虾、蟹等腥臭食物等。古代文献中有甘草、黄连、桔梗、乌梅忌猪肉；薄荷忌鳖肉；土茯苓、威灵仙忌茶；地黄忌葱、蒜；茯苓忌醋；鳖甲忌苋菜等的记载。

1.7. 中药剂型

中药剂型的种类很多，早在《内经》中就有汤、丸、散、膏、药酒等剂型的记载。《伤寒论》和《金匮要略》书中记述的剂型有：汤、丸、散、栓、浸膏及脏器制剂等10余种。《本草纲目》收载的药物剂型近40种。中药剂型各具特色，与中医临床紧密结合，并指导临床合理用药。

(1) 汤剂　又称煎剂。系将药物加水煎煮后去渣取汁制成的液体剂型。汤剂是中国应用最早和最广泛的中药剂型，能随症加减用药以适应中医辨证论治的需要，具有吸收快、迅速发挥药效的特点，适用于一般疾病及急性疾病。目前临床上仍是应用最广泛的一种剂型。除内服外，也可作洗浴、熏蒸等外用。

(2) 散剂　系将药物或其浸出物碾研，均匀混合而成的干燥粉末状制剂。有内服与外用两种。外用散剂一般作为外敷、撒布疮面用，也有作点眼、吹喉等外用。

(3) 丸剂　系将药物研成细末，以蜜、水、米糊、面糊、酒、醋、药汁等作赋型剂制成圆形固体剂型。丸剂服后在胃肠道缓慢崩解，吸收起效较慢，但作用持久，而且体积小，服用、携带、贮存都较方便，是中药成药主要剂型之一。适用于慢性疾病，但也有用于急救的，如安宫牛黄丸等。根据赋型剂不同，丸剂可分为水丸、蜜丸、浓缩丸、糊丸、蜡丸等几种。

(4) 膏剂　有内服和外用两种。内服膏剂有流浸膏、浸膏、煎膏剂；外用膏剂有膏药，膏药又分软膏和硬膏药两种。流浸膏，系指用适当溶媒将药材中的有效成分浸出后，低温蒸发除去部分溶媒，并调整浓度至规定标准而制成的液体制剂。浸膏，系指用适当溶媒浸出药材有效成分后，低温将溶媒全部蒸去，浓缩成稠膏状或粉末，并调整

浓度至每1mg浸膏约相当2～5g药材的固体或半固体制剂。煎膏剂，系指药物加水煎煮去渣取汁，浓缩后加糖或蜂蜜等制成的稠厚半流体状制剂。软膏剂，系指用适宜的基质与药物均匀混合制成的容易涂布于皮肤、粘膜或创面的半固体外用制剂。硬膏药，有黑膏药、白膏药等，以黑膏药为最常用，系将药物用适宜的植物油煎熬后去药渣加入铅丹或铅粉炼制而成的外用硬膏剂。

(5) 丹剂　系指用含汞、硫黄等矿物经烧炼制成的不同结晶形状的无机化合物，一般多外用。由于临床用药习惯，有些剂型，如丸剂，亦称之为丹，如大活络丹、至宝丹等。

(6) 片剂　系指经加工或提炼的药物与赋形剂混合压制成片状的制剂。片剂具有用量准确、质量稳定、体积小、成本低等优点，目前临床上应用较为广泛。

(7) 冲剂　系指药材的浓缩浸膏与适量辅料(糊精、淀粉、糖粉等)混合后制成干燥颗粒状的内服制剂，也是目前临床上应用较广泛的一种剂型。

(8) 酒剂　古称"酒醴"，后世称为"药酒"。一般以白酒或黄酒为溶媒，浸制药物，或加温同煮，去渣取液供内服或外用。

(9) 针剂　即注射剂。系将中药经过提取、精制、配制等步骤而制成的灭菌溶液，供皮下、肌肉、静脉注射等使用的一种制剂。具有剂量准确、作用迅速等优点。

1.8. 中药药理

中药对人体作用的反映称之为中药的功效，古代早有论述，如黄芪补气、阿胶补血、大黄泻下等，但这只是从中医理论出发对中药作用的宝贵总结。中药药理的研究，则是建立在现代科学技术基础上的对中药作用和作用机理的再认识，几十年来，随着中药药理研究的不断深入，通过对大量同类功效中药的药理作用进行分析、比较和归纳，中药的功效和药理作用之间确实存在着明显的相关性。例如：具有祛风解表功效的中药如麻黄、桂枝、柴胡、薄荷等，大多含有多量挥发油，有抗病毒、扩张外周血管、兴奋汗腺分泌，并有一定的解热、镇痛和抗炎作用；具有活血化瘀功效的中药如丹参、川芎、红花、延胡索等，大多具有降低血粘度、抗凝、溶栓、疏通微循环、增加器官血流量等作用。但研究中也发现，有些传统记载的药物功效与药理作用不相一致，如黄连，现代药理研究发现，黄连具有广泛的抗病原微生物作用，这与传统的功效记载相符合，但药理研究发现它尚有抗心律失常、扩张冠状动脉的作用，这方面在古代医籍中并无明确记载；而古代医籍中记载的黄连能治"吐衄溲血、痔漏崩带"等，则并未得到现代研究的证实。产生这种不相一致性的原因是多方面的，其中最重要的原因是：历代文献中所载的中药功效是通过传统的给药途径，观察人体对全药的反映所得到的结果，这同现代药理研究的给药多途径，实验方法体内、体外多种性，以及实验材料可以是全药，也可以是多种不同提取物，这种差异导致了传统功效与现代药理在某些方面的不相一致性。例如，芸香料植物枳实、青皮等含有新福林，在注射给药的情况下，可以出现肾上腺素受体激动作用，产生明显的升压效应，而传统的口服给药，该成分易被碱性肠消化液破坏而不起作用。再如麻黄，全药具有升高血压作用，其原因是麻黄中含有大量麻黄碱，但麻黄中另一成分麻黄次碱(ephedine)具有降低血压作用。所以，中药中某种成分的作用并不能同该中药的作用划等号，药物的功效是否是某一成分的作用反映，还应从两者作用的一致性以及该成分的含量高低、生物活性强弱等方面分析才能作出结论。

中药药理作用与西药比较，有以下四个方面特点。

(1) 作用的多效性　由于中药成分复杂，一味中药作用呈多效性，如人参中已发现有皂甙、多糖、有机酸等多个有药理活性的部位，而其中皂甙又有R_{a1}、R_{a2}、R_{b1}、R_{b2}、R_{b3}、R_c、R_d、R_e、R_f、R_{g1}、R_{g2}、R_{h1}等10余种，它们的作用不同，与化学药物相比，中药的作用范围要广泛得多。

(2) 有些中药在某些方面具有双向调节作用。例如：人参对低血压或休克患者可使血压回升，而对于高血压患者，则常表现降压作用。其原因是人参中存在作用相反的两种成分，以R_{b1}为代表的人参二醇型皂甙和以R_{g1}为代表的人参三醇型皂甙，对中枢的作用是相反的，R_g有兴奋作用，R_{b1}则为抑制作用；人参二醇型皂甙有扩张血管的作用，可以使高血压者血压下降，人参三醇型皂甙有增强心肌收缩力的作用，当血压过低或休克时，可以使血压回升。

(3) 量效关系复杂　由于中药的多成分性，特别是可能有对立作用成分的存在，中药的量效关系比化学药物更为复杂。如人参(水提物)对离体心脏的作用，小剂量兴奋，大剂量抑制。

(4) 中药药理作用相对不稳定性　由于中药品种、产地、采收季节、炮制方法、工艺等因素，其有效成分可能有较大差异，所以不同批号的药物其药理作用表现有较大的差异性。

1.9. 中药分类

中药种类繁多，为了便于应用和研究，药物收载必须作适当的分类和编列。在历史上，中国最早的本草著作《神农本草经》，按照药物毒性强弱和用药目的的不同，分成上、中、下3品。上品药能延年益寿，无毒，多服久服不伤人；中品药能防疾补虚，有毒无毒根据用量用法而定；下品药能治病愈疾，大多有毒，不可久服。明代李时珍在《本草纲目》中，将药物按自然分类法分为水、火、土、石、草、谷、菜、果、木、器、虫、鳞、介、禽、兽、人等16部，部下按生态及性质分为60类。例如草部分为

山草、芳草、隰草、毒草、蔓草、水草、石草、苔、杂草等，这种分类方法有助于药材原植(动)物的辨认与采收。

现代中药分类，常根据实际需要和习惯，有以下几种分类编列法。

(1) 按字母编列　依中药的中文名笔划顺序，以字典形式编列。例如《中华人民共和国药典(一部)》、《中药大辞典》、《中药志》等。主要便于查阅。

(2) 按药用部分分类　首先将中药分为植物药、动物药和矿物药。植物药再依药用部分的异同分为根类、根茎类、皮类、木类、叶类、花类、果实类、种子类、全草类等。这种分类便于比较各类中药的外部形态和内部构造，以利于学习中药的性状鉴定和显微鉴定。如目前药材公司、医院药房大多采用这种分类。

(3) 按功能分类　根据中药的主要功能和药理作用，分为清热药、活血化瘀药、补益药、驱虫药等。这种分类有利于学习和研究中药的药效，便于与临床相结合。如《中药学》教材大多采用这种分类。

(4) 按自然分类法分类　根据中药的原植(动)物在分类学上的位置和亲缘关系，依门、纲、目、科属分类排列。这种分类法，有利于比较同科属中药在形态、性状、组织构造、化学成分和功效方面的异同点，便于揭示其规律性。也有利于从同科属植物中寻找类似成分、功效的植(动)物，扩大药物资源。如《新华本草纲要》按这种分类方法。

(5) 按化学成分分类　根据中药所含有效成分或主要成分的类别，分为含生物碱类中药、含甙类中药、含挥发油类中药等。这种分类法有利于学习和研究中药的有效成分和理化分析、同类有效成分与功效间的关系，以及含同类成分中药的科属来源之间的关系。

本条目则按化学成分进行分类。分为：含糖类成分中药、含甙类成分中药、含木脂类成分中药、含挥发油类成分中药、含生物碱类成分中药、含鞣质及多元酚类成分中药、含甾体类成分中药、含氨基酸、多肽、蛋白质和酶类成分中药、含有机酸类成分中药、含无机化合物类成分中药及其他中药，共12类。

2. 常用中药

2.1 含糖类成分的中药

2.1.1. 茯　苓

茯苓为多孔菌科真菌茯苓 [*Poria cocos* (Schw.) Wolf] 的干燥菌核。生用。主要含茯苓聚糖 (pachyman)，并含茯苓酸 (pachymic acid) 及组氨酸、腺嘌呤、胆碱、麦角甾醇等。性平，味甘、淡。能利水渗湿，健脾宁心。用于水肿尿少、便溏泄泻、心神不安、惊悸失眠。用量9～15g。其茯苓多糖制剂用于治疗肿瘤。

2.1.2. 猪　苓

猪苓为多孔菌科真菌猪苓 [*Polyporus umbellatus* (Pers.) Fries] 的干燥菌核。生用。含有猪苓多糖，另含α-羟基二十四碳酸、麦角甾醇等。性平，味甘、淡。能利水渗湿。用于小便不利、水肿、泄泻、尿路感染及白带。用量6～12g。猪苓多糖注射液用于治疗慢性病毒性肝炎。

2.1.3. 黄　芪

黄芪为豆科植物蒙古黄芪 [*Astragalus membranaceus* (Fisch.) Bge. var. *mongholicus* (Bge.) Hsiao] 或膜荚黄芪 [*A. membranaceus* (Fisch.) Bge.] 的干燥根。生用。蒙古黄芪含水溶性多糖黄芪葡聚糖，黄酮类成分芒柄花黄素(formononetin)、3-羟基芒柄花黄素(calycosin)及其葡萄糖甙、2′,3′-二羟基-7,4′-二甲氧基异黄酮、7,2′-二羟基-3′,4′-二甲氧基异黄烷及其葡萄糖甙、7,3′-二羟基-4′,5′-二甲氧基异黄烷、3-羟基-9,10-二甲氧基紫檀烷及其葡萄糖甙等；尚含黄芪皂甙Ⅰ～Ⅷ(astragaloside Ⅰ～Ⅷ)、大豆皂甙Ⅰ(soyasaponin Ⅰ)、γ-氨基丁酸及多种氨基酸以及微量元素硒等；膜荚黄芪含有类似主要成分，此外，尚含2′,4′-二羟基-5,6-二甲氧基异黄烷等。性温，味甘。能补气固表，托毒生肌，利尿。用于气虚乏力、久泻脱肛、自汗、水肿、子宫脱垂、慢性肾炎蛋白尿、糖尿病、疮口久不愈合。用量9～30g。

2.1.4. 枸杞子

枸杞子为茄科植物宁夏枸杞 (*Lycium barbarum* L.) 的干燥成熟果实。生用。含枸杞多糖；尚含甜菜碱 (betaine)、玉蜀黍黄素 (zeaxanthin)、酸浆红素 (physalein)、胡萝卜素、核黄素、烟酸、维生素B_1及C，氨基酸以及微量元素钙、磷、铁、锌、锂等成分。性平，味甘。能滋补肝肾、益精明目，用于肾虚精血不足所致的头晕目眩、耳鸣、神经衰弱、遗精、腰膝酸痛等症，对慢性肝病和糖尿病亦有一定疗效。用量6～12g。

2.1.5. 党　参

党参为桔梗科植物党参 [*Codonopsis pilosula* (Franch.) Nannf.]、素花党参 [*C. pilosula* Nannf. var. *modesta* (Nannf.) L. T. Shen] 或川党参 (*C. tangshen* Oliv.) 的干燥根。生用。党参含菊糖、果糖及4种含果糖的杂多糖C_P-1，C_P-2，C_P-3，C_P-4，。另含苍术内酯Ⅲ (atractylenolide Ⅲ)、苍术内酯Ⅱ (atractylenolide Ⅱ)、邻苯二甲酸双(2-乙基)己酯 [bis (2-ethyl-hexyl)-phthalate]、丁香醛 (syringaldehyde)、紫丁香甙 (syringin)、香草酸 (vanillic acid)、5-羟基-2-羟甲基吡啶 (5-hydroxy-2-hydroxymethylpyridine)、烟酸 (nicotinic

acid)、正丁基邻苯二甲酸酯、5-羟甲基糠醛、挥发油、无机元素等。性平，味甘。能补中益气，健脾益肺。用于脾肺气虚、气短心悸、食少便溏、虚喘咳嗽、内热消渴。用量9～30g。

2.1.6. 黄精

黄精为百合科植物滇黄精(*Polygonatum kingianum* Coll. et Hemsl.)、黄精(*P. sibiricum* Red.)或多花黄精(*P. cyrtonema* Hua)的干燥根茎。生用，或制用。含黄精多糖甲、乙、丙和黄精低聚糖甲、乙、丙，并含赖氨酸等10余种氨基酸，以及薯蓣皂甙元等甾体皂甙和酮类成分。性平，味甘。能补脾，润肺，生津。用于脾胃虚弱、肺虚咳嗽、消渴。用量9～15g。

2.1.7. 白及

白及为兰科植物白及[*Bletilla striata* (Thunb.) Reichb. f.]的干燥假鳞茎。生用。含白及胶质，为一种白及葡萄糖甘露聚糖(bletilla glucomannan)，尚含挥发油及有抗菌活性成分。性微寒，味苦、甘、涩。能收敛止血，消肿生肌。用于肺虚咳血、吐血、咯血、外伤出血、痈肿、溃疡、皮肤皲裂。用量6～15g。

2.2. 含甙类成分的中药

2.2.1. 含氰甙、硫甙、酚甙和醇甙类的中药

2.2.1.1. 白芍 为毛茛科植物芍药(*Paeonia lactiflora* Pall.)的干燥根。生用，或炒用。主要含芍药甙(paeoniflorin)及少量羟基芍药甙(oxypaeoniflorin)，另含苯甲酰芍药甙(benzoyl-paeoniflorin)、苯甲酰羟基芍药甙(benzoyl-oxypaeoniflorin)、白芍药甙(albiflorin)、丹皮酚原甙(paeonolide)、丹皮酚甙(paeonoside)；尚含苯甲酸(benzoic acid)、没食子鞣质(gallotannin)等。性微寒，味苦、酸。能平肝止痛，养血调经，敛阴止汗。用于头痛眩晕、胁痛、腹痛、四肢挛痛、血虚萎黄、月经不调、自汗、盗汗。用量6～15g。

2.2.1.2. 牡丹皮 为毛茛科植物牡丹(*Paeonia suffruticosa* Andr.)的干燥根皮。生用，或炒用。鲜根皮含丹皮酚原甙(paeonolide)，在干燥及贮藏过程中易酶解成丹皮酚甙(paeonoside)及1mol L-阿拉伯糖，另含芍药甙(paeoniflorin)、羟基芍药甙、苯甲酰芍药苷(benzoyl-paeoniflorin)、苯甲酰羟基芍药甙(benzoyl-oxypaeoniflorin)、挥发油以及苯甲酸、植物甾醇等。性微寒，味苦、辛。能清热凉血，活血化瘀。用于温毒发斑、吐血衄血、夜热早凉、无汗骨蒸、经闭痛经、痈肿疮毒、跌扑伤痛。用量6～12g。

2.2.1.3. 大青叶 为十字花科植物菘蓝(*Isatis indigotica* Fort.)的干燥叶。生用。含靛玉红(indirubin)、靛蓝(indigo)、色胺酮(tryptanthrin)、β-谷甾醇等。性寒，味苦。能清热解毒，凉血消斑。用于高热神昏、发斑发疹、扁桃体炎、急慢性肝炎、乙型脑炎、丹毒、喉痹等。用量9～15g。

2.2.1.4. 板蓝根 为十字花科植物菘蓝(*Isatis indigotica* Fort.)的干燥根。生用。含靛蓝、靛玉红；另含β-谷甾醇、腺甙、(2-羟基-3-丁烯基)硫氰酸酯[(2-hydroxy-3-buteny)thiocyanate]及表古碱(epigoitrin)等。性寒，味苦。能清热解毒，凉血利咽。用于温病、发斑、喉痹、丹毒、痈肿，可防治流行性乙型脑炎、急慢性肝炎、流行性腮腺炎、骨髓炎。用量9～15g。

2.2.1.5. 苦杏仁 为蔷薇科植物山杏(*Prunus armeniaca* L. var. *ansu* Maxim.)、西伯利亚杏(*P. sibirica* L.)、东北杏[*P. mandshurica* (Maxim.) Koehne]或杏(*P. armeniaca* L.)的干燥成熟种子。生用。含苦杏仁甙、苦杏仁酶(emulsin)、苦杏仁甙酶(amygdalase)、樱叶酶(prunase)、醇腈酶(oxynitrilase)、脂肪油以及可溶性蛋白质。性微温，味苦，有小毒。能降气止咳平喘，润肠通便。用于咳嗽气喘、胸满痰多、肠燥便秘。用量4.5～9g。

2.2.1.6. 天麻 为兰科植物天麻(*Gastrodia elata* Bl.)的干燥块茎。擦去外皮，蒸透切片用。含天麻甙(gastrodin)、天麻甙元、三[4-(β-D-葡萄吡喃糖基)氧苄基]柠檬酸酯{tris-[4-(β-D-glucopyranosyloxy) benzyl] citrate}(即parishin)、天麻醚甙[gastrodioside, bis (4-hydroxy-benzyl) ether mono-β-D-glucopyranoside]；另含香草醇、β-谷甾醇、对羟基苯甲醛等。性平，味甘。能平肝息风止痉。用于头痛眩晕、肢体麻木、小儿惊风、癫痫抽搐、破伤风、神经衰弱。用量3～9g。

2.2.2. 含蒽甙及醌类的中药

2.2.2.1. 大黄 为蓼科掌叶大黄(*Rheum palmatum* L.)、唐古特大黄(*Rh. tanguticum* Maxim. ex Balf.)或药用大黄(*Rh. officinale* Baill.)的干燥根及根茎。生用、或酒炒、或制熟用。含游离蒽醌及蒽甙、鞣质等。游离蒽醌衍生物包括大黄酸(rhein)、大黄素(emodin)、大黄酚(chrysophanol)、芦荟大黄素(aloeemodin)及大黄素甲醚(physcion)；蒽甙有大黄酸-8-单葡萄糖甙及大黄素、芦荟大黄素、大黄酚、大黄素甲醚等单糖甙，大黄酸、芦荟大黄素、大黄酚等双糖甙，番泻甙(sennoside) A、B、C、D、E、F等双蒽酮甙。其中大黄酸甙类是主要的泻下成分。性寒，味苦。能泻热通肠，凉血解毒，逐瘀通经。用于实热便秘、积滞腹痛、湿热黄疸、瘀血经闭、急性阑尾炎、痈肿疔疮、烫伤。用量3～30g。

2.2.2.2. 何首乌 为蓼科植物何首乌(*Polygonum multiflorum* Thunb.)的干燥块根。生用，或制用。含

卵磷脂、蒽醌衍生物、芪类化合物2，3，5，4′-四羟基对苯乙烯-2-*O*-β-D-葡萄糖甙等。蒽醌衍生物中主要为大黄酚、大黄素，其次为大黄酸、大黄素甲醚。性微温，味苦、甘、涩。生用能解毒，消痈，润肠通便；用于肠燥便秘、疮痈、高血脂症、淋巴结核。制用能补肝肾，益精血，乌须发，壮筋骨；用于眩晕耳鸣、须发早白、腰膝酸软、肢体麻木、神经衰弱、高脂血症。用量6～12g。

2.2.2.3. 紫草 为紫草科植物新疆紫草[*Arnebia euchroma* (Royle) Johnst.]或紫草(*Lithospermum erythrorhizon* Sieb. et Zucc.)的干燥根。前者习称"软紫草"，后者习称"硬紫草"。生用。软紫草含紫草素(shikonin)、乙酰紫草素(acetylshikonin)、β-羟基异戊酰紫草素(β hydroxyisovalerylshikonin)、β，β′-二甲基丙烯酰紫草素(β，β′-dimethylacrylylshikonin)、异丁酰紫草素(isobutyrylshikonin)、α-甲基正丁酰紫草素(α-methyl-*n*-butyrylshikonin)、异戊酰紫草素(isovalerylshikonin)、去氧紫草素(deoxyshikonin)以及去氢阿卡宁(dehydroalkannin)、β，β-二甲基丙烯酰阿卡宁(β，β-dimethylacrylyl alkanin)、β-乙酰氧基异戊酰阿卡宁(β-acetoxy isovalerylalkanin)等。硬紫草主含乙酰紫草素，除未检出去氢阿卡宁外，其余成分同软紫草。此外，尚含紫草米丁A、B(lithospermidin A，B)、紫草呋喃A～E(shikonofuran A～E)。性寒，味甘、咸。能解毒透疹，清热凉血。用于麻疹不透、热病斑疹、急慢性肝炎、水火烫伤、疮疡、湿疹。此外，对绒毛膜上皮癌及恶性葡萄胎有一定疗效。用量4.5～9g。

2.2.2.4. 丹参 为唇形科植物丹参(*Salvia miltiorrhiza* Bge.)的干燥根及根茎。生用，或酒炒用。含结晶性呋喃并菲醌类色素，主要为丹参酮Ⅰ、ⅡA、ⅡB(tanshinone Ⅰ，ⅡA，ⅡB)、隐丹参酮(cryptotanshinone)、二氢异丹参酮Ⅰ(dihydroisotanshinone Ⅰ)以及多种含量较少的醌类色素。尚含原儿茶醛(protocatechuic aldehyde)、D(-)β-(3，4-二羟基苯基)乳酸(即丹参素，丹参酸甲)等。性微寒、味苦。能活血调经，祛瘀止痛，养心安神。用于月经不调、经闭痛经、产后瘀滞腹痛、神经衰弱、冠心病心绞痛、肝脾肿大、痈肿丹毒。用量9～15g。

2.2.2.5. 虎杖 为蓼科植物虎杖(*Polygonum cuspidatum* Sieb. et Zucc.)的干燥根茎及根。生用。含蒽醌类衍生物，游离蒽醌有大黄素、大黄素甲醚、大黄酚；结合蒽醌有大黄素-8-葡萄糖甙、大黄素甲醚-8-葡萄糖甙(physcion-8-β-D-glucoside)。二苯乙烯类化合物有芪三酚(resveratrol)、芪三酚甙(虎杖甙)(polydatin)。尚含2-甲氧基-6-乙酰甲基胡桃醌(2-methoxy-6-acetylmethyl-juglone)、多种多聚糖及缩合鞣质等。性微凉，味苦。能活血定痛，清热利湿，止咳化痰。用于肝炎、关节疼痛、黄疸、支气管炎、闭经、高血脂症。外用治烧烫伤。用量9～15g。

2.2.2.6. 番泻叶 为豆科植物狭叶番泻树(*Cassia angustifolia* Vahl)及尖叶番泻树(*C. acutifolia* Delile)的干燥叶。生用。主要含二聚蒽酮甙类番泻甙A、B、C、D(sennoside A，B，C，D)、芦荟大黄素双蒽酮甙(aloeemodin dianthrone glucoside)、大黄酸葡萄糖甙(rhein monoglucoside)、芦荟大黄素葡萄糖甙和少量大黄酸、芦荟大黄素、大黄酚。另含黄酮类化合物。性寒，味甘、苦。能泻热导滞，通便。用于习惯性便秘。用量3～9g。

2.2.2.7. 决明子 为豆科植物决明(*Cassia obtusifolia* L.)或小决明(*C. tora* L.)的干燥成熟种子。生用，或炒用。主要含蒽醌衍生物大黄素、大黄酚、大黄素甲醚、钝新素(obtusin)、钝叶素(obtusifolin)及其甙类。小决明种子尚含红镰霉素(rubrofusarin)及其甙类，决明子内酯(toralactone)。性微寒，味甘、苦、咸。能清肝益肾，清热明目，通便。用于急性结膜炎、视网膜炎、慢性便秘、高血压症，并有降低血脂作用。用量9～15g。

2.2.2.8. 红大戟 为茜草科植物红大戟(*Knoxia valerianoides* Thorel et Pitard)的干燥根。醋制用。主要含游离蒽醌类化合物和结合蒽醌类衍生物。性寒，味苦、有小毒。能泻水逐饮，消肿散结。用于水肿腹胀、胸腹积水、痰饮喘满、痈疖肿毒。用量1.5～3g。

2.2.2.9. 巴戟天 为茜草科植物巴戟天(*Morinda officinalis* How)的干燥根。盐水炒用。含甲基异茜草素、甲基异茜草素-1-甲醚等蒽醌类衍生物、多糖、植物甾醇等。性微温，味甘、辛。能补肾壮阳，强筋骨，散风寒。用于腰膝酸软、阳痿、早泄、不孕、风湿疼痛。用量3～9g。

2.2.2.10. 芦荟 为百合科植物库拉索芦荟(*Aloe vera* L.)、好望角芦荟(*A. ferox* Mill.)等同属植物叶的液汁浓缩干燥物。含羟基蒽醌甙类衍生物芦荟甙(aloin，barbaloin)，异芦荟甙(isobarbaloin)、β-芦荟甙、芦荟大黄素(aloe-emodin)、芦荟甙A、B(aloinoside A，B)、后莫那特芦荟甙(homonataloin)等。性寒，味苦，能清肝热，通便。用于便秘、小儿疳积、惊风，外治湿癣。用量1.5～4.5g，外用适量。

2.2.3. 含黄酮类及其甙类的中药

2.2.3.1. 石韦 为水龙骨科植物庐山石韦[*Pyrrosia sheareri* (Bak.) Ching]、石韦[*P. lingua* (Thunb.) Farwell]或有柄石韦[*P. petiolosa* (Christ) Ching]的干燥叶。生用。3种石韦均含杧果甙(mangiferin)和异杧果甙(isomangiferin)；庐山石韦并含延胡索酸(fumaric acid)、咖啡酸、里白烯(diploptene)、β-谷甾醇、果糖、有机酸及酚性化合物；石韦并含皂甙、蒽醌类化合物、鞣质、β-谷甾醇等；有柄石

韦尚含槲皮素(quercetin)、异槲皮素、山柰酚(kaempferol)等黄酮类成分，并含有氯原酸、β-谷甾醇等。性微寒，味苦、甘，能利尿通淋，清热止血。用于热淋、石淋、小便不通、尿路感染、吐血、尿血、急性肾炎浮肿、肺热咳嗽。用量6～12g。

2.2.3.2. 淫羊藿 为小檗科植物淫羊藿(*Epimedium brevicornum* Maxim.)、箭叶淫羊藿[*E. sagittatum* (Sieb. et Zucc.) Maxim.]、柔毛淫羊藿(*E. pubescens* Maxim.)、巫山淫羊藿(*E. wushanense* T. S. Ying)或朝鲜淫羊藿(*E. koreanum* Nakai)的干燥地上部分。生用，或酥炒用。含50余种黄酮类成分，主要为淫羊藿甙(icariin)，尚有淫羊藿新甙(epimedoside) A、B、C、D、E，脱水淫羊藿甙元-3-*O*-α-鼠李糖甙(anhydroicaritin-3-*O*-α-rhamnoside)，淫羊藿甙元3-*O*-α-鼠李糖甙(icaritin-3-*O*-α-rhamnoside)，淫羊藿次甙(icarisoside)，槲皮素(quercetin)，金丝桃甙(hyperin)等。箭叶淫羊藿还含箭叶淫羊藿甙(sagittatoside) A、C；巫山淫羊藿尚含巫山淫羊藿甙(wushanicariin)；朝鲜淫羊藿还含朝鲜淫羊藿甙(epimedokoranoside)，并含蒽醌类化合物大黄素-6-甲醚(physcion)、多糖、花青素、挥发油、植物甾醇、鞣质、蜡醇、脂肪酸以及锰、铁、铜、锌、锶等微量元素。性温，味辛、甘。能补肾阳，强筋骨，祛风湿。用于阳痿遗精、筋骨痿软、风寒湿痹、麻木拘挛。也用于更年期综合症、青春期功能性子宫出血、不育症等。用量3～9g。

2.2.3.3. 黄芩 为唇形科植物黄芩(*Scutellaria baicalensis* Georgi)的干燥根，生用，或酒炒用。含多种黄酮类化合物，主要为黄芩甙(baicalin)，黄芩素(baicalein)，汉黄芩甙(wogonoside)，汉黄芩素(wogonin)及黄芩黄酮Ⅰ、Ⅱ(skullcapflavone Ⅰ, Ⅱ)，黄芩新素(neobaicalein)等。性寒，味苦。能清热燥湿，泻火解毒，止血，安胎。用于肺热咳嗽、高热烦渴、血热吐血、衄血、泻痢、黄疸、胎动不安、痈肿疮毒、高血压头痛。用量3～9g。

2.2.3.4. 红花 为菊科植物红花(*Carthamus tinctorius* L.)的干燥花。生用。含红花甙类、红花多糖和有机酸。红花甙类中主要有红花甙(carthamin)、新红花甙(neocarthamin)、红花醌甙(carthamone)等；红花多糖基本组成为葡萄糖、木糖、阿拉伯糖和半乳糖以及β-键连接的多糖体；有机酸主要有棕榈酸、肉桂酸、月桂酸等成分。性温，味辛。能活血通经，散瘀止痛。用于月经不调、痛经、经闭、跌打损伤。对冠心病、血管栓塞性疾病、传染性肝炎有一定疗效。用量3～9g。孕妇慎用。

2.2.3.5. 槐花 为豆科植物槐(*Sophora japonica* L.)的干燥花及花蕾。生用，或炒用。主含芸香甙(芦丁，rutin，quercetin-3-*O*-rutinoside)，尚含皂甙、甾醇类等成分。性微寒，味苦。能凉血止血，清肝泻火。用于便血、痔疮出血、血痢、尿血、吐血、崩漏、肝热目赤、头痛眩晕。用量4.5～9g。

2.2.3.6. 葛根 为豆科植物野葛[*Pueraria lobata* (Willd.) Ohwi]或甘葛藤(*P. thomsonii* Benth.)的干燥根。生用，或煨用。主要活性成分为异黄酮类化合物葛根素(puerarin)、大豆黄素(daidzein)、大豆甙(daidzin)。性凉，味甘、辛。能解肌退热，生津，透疹。用于外感头痛发热、高血压颈项强痛、口渴、麻疹不透。对冠心病心绞痛有较好疗效。用量9～15g。

2.2.3.7. 蒲黄 为香蒲科植物水烛香蒲(*Typha angustifolia* L.)、东方香蒲(*T. orientalis* Presl)或同属植物的干燥花粉。生用，或炒用。含黄酮类化合物、挥发油、鞣质、硬脂酸等。性平，味甘。能止血，活血化瘀，通淋。用于吐血、衄血、咯血、血滞经闭、功能性子宫出血、脘腹痛、小便不利、血淋、跌打损伤、外伤出血。用量4.5～9g。

2.2.4. 含皂甙类的中药

2.2.4.1. 甘草 为豆科植物甘草(*Glycyrrhiza uralensis* Fisch.)、胀果甘草(*G. inflata* Batalin.)或光果甘草(*G. glabra* L.)的干燥根及根茎。生用，或蜜炙用。主含甘草甜素(glycyrrhizin)、甘草酸(glycyrrhizic acid)的钾、钙盐，及游离的甘草次酸，甘草次酸甲酯(methy glycyrrhetate)、甘草内酯(glabrolide)等三萜皂甙类成分；另含甘草甙(liquiritin)、甘草甙元(liquiritigenin)、新甘草甙(neoliquiritin)等黄酮类化合物。光果甘草根另含抗菌有效成分3-羟基甘草黄酮醇(3-hydroxyglabrol)、4′-甲氧基甘草异黄烷(4′-methoxyglabridin)等。性平，味甘。能补脾益气，清热解毒，止咳祛痰，调和诸药。用于脾胃虚弱、倦怠乏力、心悸气短、咳嗽痰多、脘腹挛急疼痛、痈疽疮毒、缓解药物毒性。用量1.5～9g。

2.2.4.2. 人参 为五加科植物人参(*Panax ginseng* C. A. Mey.)的干燥根。生用，或蒸熟烘干用。前者如生晒参，后者如红参。主要含人参皂甙(ginsenoside)，多数为达玛烷型皂甙，如人参皂甙R_{a1}、R_{a2}、R_{b1}、R_{b2}、R_{b3}、R_c、R_d、R_e、R_f、R_{g1}、R_{g2}、R_{h1}及20-葡萄糖人参皂甙R_f(20-glucoginsenoside R_f)等；少数为齐墩果酸型(C型)皂甙，如人参皂甙R_o。生晒参尚含挥发性成分人参炔醇(panaxynol)、人参氧炔醇(panaxydol)，此外还含挥发油、糖类、低分子肽类、多种氨基酸、有机酸与脂肪酸、维生素B及C、菸酸、胆碱、果胶、微量元素等。红参另含特有的成分20(*S*)-人参甙R_{g3}、20(*R*)-人参甙R_{g2}、20(*R*)-人参甙R_{h1}、人参甙R_{h2}及挥发性成分人参炔三醇(panaxytriol)。性微温，味甘、微苦。能大补元气、复脉固脱、补脾益气、生津、安神、益智。用于体虚欲脱、肢冷脉微、肺虚喘咳、惊悸失眠、神经衰弱、精神倦怠及各种气血津液不足症。用量3～9g。

2.2.4.3. 三七 为五加科植物三七 [*Panax notoginseng* (Burk.) F. H. Chen] 的干燥根。生用。主要含人参皂甙 R_{b1}、R_{g1}、R_{g2}，并含少量 R_a、R_{b2}、R_d、R_e、R_c。另含三七皂甙 R_1、R_2 (notoginsenoside R_1, R_2) 及几种结构未明的皂甙——三七皂甙 (sanchinoside) D_1、D_2、D_3、E_2，以及三七黄酮B、槲皮素、β-谷甾醇-D-葡萄糖甙、β-谷甾醇、挥发油等。性温，味甘、微苦。能散瘀止血，消肿定痛。用于咯血、吐血、衄血、便血、崩漏、胸腹瘀血刺痛、跌扑肿痛、外伤出血及痈肿，用量3～9g，研末吞服每次0.5～3g。外用适量。

2.2.4.4. 柴胡 为伞形科植物柴胡 (*Bupleurum chinense* DC.) 或狭叶柴胡 (*Bupleurum scorzonerifolium* Willd.) 的干燥根。按性状不同，分别习称"北柴胡"及"南柴胡"。生用，或炒用。柴胡含α-菠菜甾醇，尚含多种柴胡皂甙 (saikosides)，含量较多的有柴胡皂甙 I_a、I_b、Ⅱ、Ⅰ。相当于柴胡皂甙a、b (saikosaponin a, b)，I_b 相当于柴胡皂甙d (saikosaponin d)，Ⅱ相当于柴胡皂甙c (saikosaponin c)，另含挥发油等；狭叶柴胡含皂甙、挥发油、柴胡醇 (bupleurumol)、春福寿草醇 (adonitol) 及α-菠菜甾醇 (*α-spinasterol*) 等。性微寒，味苦。能疏散退热，升阳，舒肝。用于感冒发热、寒热往来、疟疾、肝郁气滞、胸胁胀痛、脱肛、子宫脱垂、月经不调等。用量3～9g。

2.2.4.5. 桔梗 为桔梗科植物桔梗 [*Platycodon grandiflorum* (Jacq.) A. DC.] 的干燥根。生用。含多种皂甙，水解后分得皂甙元：桔梗皂甙元 (platycodigenin) 为主要的皂甙元，以及少量的新远志酸 (polygalacic acid)、桔梗酸A、B、C (platycogenic acid A, B, C)。此外，从皂甙中尚分得前皂甙元 (prosapogenin)，为次级甙，是桔梗皂甙元-3-*O*-β-葡萄糖甙。从总皂甙中分得桔梗皂甙C (platycodoside C)。另含α-菠菜甾醇、α-菠菜甾醇-β-*D*-葡萄糖甙、桦木醇 (betulin)、桔梗聚果糖 (platycodinin) 及14种氨基酸等。性平，味苦、辛。能宣肺利咽，祛痰排脓。用于咳嗽痰多、胸闷不畅、咽喉肿痛、支气管炎、肺脓疡、胸膜炎。用量3～9g。

2.2.4.6. 麦门冬 为百合科植物麦门冬 [*Ophiopogon japonicus* (L. f.) Ker-Gawl.] 的干燥块根。生用。含多种甾体皂甙：麦冬皂甙 (ophiopogonin) A、B、B′、C、D、C′、D′；尚含多种黄酮类化合物：麦冬黄酮A、B (ophiopogonone A, B)，甲基麦冬黄酮A、B (methylophiopogonone A, B)，二氢麦冬黄酮A (ophiopogonanone A)，甲基二氢麦冬黄酮A、B (methylophiopogonanone A, B)。性微寒，味甘、微苦。能养阴生津，润肺清火。用于肺燥干咳、津伤口渴、心烦失眠、内热消渴。用量6～12g。

2.2.4.7. 牛膝 为苋科植物牛膝 (*Achyranthes bidentata* Bl.) 的干燥根。生用。含皂甙，并含蜕皮甾酮 (ecdysterone)、牛膝甾酮 (inokosterone)。性平，味苦。能活血散瘀，补肝肾，强筋骨。用于腰膝骨痛、四肢拘挛、瘀血腹痛、经闭、跌打损伤。用量4.5～9g。

2.2.4.8. 远志 为远志科植物远志 (*Polygala tenuifolia* Willd.) 或卵叶远志 (*P. sibirica* L.) 的干燥根。生用，或蜜炙用。含远志皂甙A～G (onjisaponin A～G)，尚含呫酮 (xanthones) 和桂皮酸的衍生物3,4,5-三甲氧基桂皮酸、6-羟基-1,2,3,7-四甲氧基呫酮等。性温，味苦、辛。能益智安神，祛痰消肿。用于心悸、健忘、失眠多梦、痰多咳嗽、疮疡肿毒。用量3～9g。

2.2.4.9. 甘遂 为大戟科植物甘遂 (*Euphorbia kansui* T. N. Liou ex T. P. Wang) 的干燥块根。醋制用。含α-、γ-大戟醇 (α-, γ-euphorbol) 和甘遂醇 (tirucallol)，并含13-氧化巨大戟萜醇 (13-oxyingenol)，20-去氧巨大戟萜醇，甘遂萜酯A、B (kansuinine A, B) 等。性寒，味苦，有毒。能泻火逐痰。用于重症水肿、胸水、腹水、二便不利。用量0.6～1.5g。

2.2.4.10. 酸枣仁 为鼠李科植物酸枣 [*Ziziphus jujuba* Mill. var. *spinosa* (Bge.) Hu ex H. F. Chow] 的干燥成熟种子。生用，或炒用。含酸枣仁皂甙A、B (jujuboside A, B)，并含黄酮类、白桦木酸 (betulinic acid)、桦木醇 (betulin) 及多量脂肪油、甾醇、挥发油等。性平，味甘、酸。能养心安神，敛汗。用于神经衰弱、失眠、多梦、盗汗。用量9～15g。

2.2.4.11. 天门冬 为百合科植物天门冬 [*Asparagus cochinchinensis* (Lour.) Merr.] 的干燥块根。生用。含多种螺旋甾甙类化合物天冬甙-Ⅳ～Ⅶ (asp Ⅳ～Ⅶ)，含天冬酰胺 (asparagine)、瓜氨酸 (citrulline)、丝氨酸 (serine) 等近20种氨基酸，以及低聚糖Ⅰ～Ⅶ；并含5-甲氧基甲基糠醛 (5-methoxymethylfurfurol)、葡萄糖、果糖、β-谷甾醇、粘液质等。性寒，味甘、苦。能滋阴生津，润肺清心。用于虚劳发热、咳嗽、咯血、消渴、津枯便秘。用量6～12g。

2.2.4.12 知母 为百合科植物知母 (*Anemarrhena asphodeloides* Bge.) 的干燥根茎。生用，或炒用。含知母皂甙 (timosaponin) A-Ⅰ、A-Ⅱ、A-Ⅲ、A-Ⅳ、B-Ⅰ、B-Ⅱ，并含芒果甙 (mangiferin)、异芒果甙。性寒，味苦、甘。能滋阴降火，清热除烦，生津润燥。用于烦热口渴、肺热燥咳、骨蒸潮热、便秘。用量6～12g。

2.2.4.13. 大枣 为鼠李科植物枣 (*Ziziphus jujuba* Mill.) 的干燥成熟果实。生用。含大枣皂甙Ⅰ、Ⅱ、Ⅲ (ziziphus saponin Ⅰ, Ⅱ, Ⅲ)、酸枣仁皂甙B (jujuboside B)、光千金藤碱 (stepharine)，以及果糖、葡萄糖、蔗糖、氨基酸及较高量的环磷腺苷 (cAMP)、环磷鸟苷 (cGMP)。性温，味甘。能益中益气，养血安神。用于脾胃虚弱、体虚乏力。用量6～15g。

2.2.4.14. 山药 为薯蓣科植物薯蓣(*Dioscorea opposita* Thunb.)的干燥根茎。生用,或炒用。粘液质中含甘露聚糖(mannan)、3,4-二羟基苯乙胺、植酸(phytic acid)、尿囊素(allantion)。尚含胆碱、多巴胺(dopamine)、山药碱(batatasine)、以及10余种氨基酸、糖蛋白、多酚氧化酶。性平,味甘。能健脾止泻,补肺益肾。用于脾虚久泻、慢性肠炎、肺虚喘咳、慢性肾炎、糖尿病、遗精、遗尿、白带。用量15~30g。

2.2.5. 含强心甙类的中药

2.2.5.1. 香加皮 为萝藦科植物杠柳(*Periploca sepium* Bge.)的干燥根皮。生用。含香加皮甙A、B、C、D、E、F、G、H、K,其中甙G为强心甙,名杠柳甙(periplocin)。另含2种新的孕甾烯类化合物——xysmalogenin Ⅰ和Ⅱ,具有抗肿瘤活性。此外,尚含4-甲氧基-水杨醛、β-谷甾醇及其葡萄糖甙、α,β-香树脂醇及其乙酸酯等。性温,味辛、苦,有毒。能祛风湿,壮筋骨,强腰膝,消水肿。用于风湿筋骨疼痛、腰膝酸软、心悸气短、下肢浮肿。用量3~6g。不可久服。

2.2.6. 含香豆素及其甙类的中药

2.2.6.1. 秦皮 为木犀科植物苦枥白蜡树(*Fraxinus rhynchophylla* Hance)、白蜡树(*F. chinensis* Roxb.)、尖叶白蜡树(*F. chinensis* Roxb. var. *acuminata* Lingelsh.)或宿柱白蜡树(*F. stylosa* Lingelsh.)的干燥枝皮或干皮。生用。含秦皮甲素(七叶树甙,esculin)及其甙元秦皮乙素(七叶树内酯esculetin),为主要活性成分。除外,尖叶白蜡树、宿柱白蜡树含白蜡树甙(秦皮甙,fraxin);宿柱白蜡尚含宿柱白蜡甙(stylosin)、紫丁香甙(syringin);白蜡树含白蜡树内酯(秦皮素,fraxetin)。性寒,味苦、涩。能清热燥湿,收涩,明目,平喘止咳。用于痢疾、泄泻、白带、目赤肿痛、目生翳膜、慢性气管炎、关节酸痛。用量6~12g。

2.2.6.2. 茵陈 为菊科植物滨蒿(*Artemisia scoparia* Waldst. et Kit.)或茵陈蒿(*A. capillaris* Thunb.)的干燥地上部分。生用。滨蒿含6,7-二甲基-七叶树内酯(6,7-dimethyl-esculetin)、对羟基-苯乙酮、氯原酸、咖啡酸等利胆成分及挥发油;茵陈含利胆成分七叶树内酯二甲醚、茵陈香豆酸类、茵陈色原酮(capillarisin)、甲基茵陈色原酮、氯原酸等,另含挥发油及茵陈二炔酮(capillin)等。性微寒,味苦、辛。能清热利湿,退黄疸。用于黄疸型肝炎、胆道感染、胆石症、胆道蛔虫症及湿疮搔痒。对高脂血症、浅层真菌病也有一定疗效。用量6~15g。

2.2.6.3. 斑蝥 为芫青科昆虫南方大斑蝥(*Mylabris phalerata* Pallas)或黄黑小斑蝥(*M. cichorii* Linnaeus)的干燥体。生用,或米炒用。含斑蝥素(斑蝥酸酐cantharidin)、羟基斑蝥素,另含Fe、Al、Mn、Zn、P等微量元素。性热,味辛,有大毒。能破血消症,攻毒蚀疮,发泡冷炙。用于症瘕痞肿、顽癣、瘰疬、赘疣、痈疽恶疮。用量0.03~0.06g。

2.2.6.4. 补骨脂 为豆科植物补骨脂(*Psoralea corylifolia* L.)的成熟果实。盐水炙用。主要含香豆素类化合物补骨脂内酯(psoralen)、异补骨脂内酯(isopsoralen)及其甙类;含黄酮类成分补骨脂甲素(corylifolin)、补骨脂乙素(corylifolinin)、补骨脂色满查耳酮(bavachromanol)、氧化补骨脂次素(psoralidin-2',3'-oxide,Ⅰ)、花椒毒素(xanthotoxin)、巴库查耳酮(bakuchalcone,Ⅱ)、异新巴法查耳酮(isoneobavachalcone,Ⅲ);尚含挥发油、单酯酚类化合物、磷脂及甾类物质。性温,味辛、苦。能补肾壮阳,固精温脾,纳气,止泻。用于阳痿、遗精、肾虚久泻、尿频、腰膝冷痛等;有光敏作用,用补骨脂乙醇浸液治疗白癜风、牛皮癣、斑秃等有效。用量6~9g。

2.2.6.5. 苦楝皮 为楝科植物川楝(*Melia toosendan* Sieb. et Zucc.)或苦楝(*Melia azedarach* L.)的干燥树皮及根皮。生用。含川楝素(toosendanin)、苦楝醇内酯(kulolactone)、苦楝酸甲酯(methyl kulonate)。性寒,味苦,有毒。能驱虫,疗癣。用于蛔虫病,用量4.5~9g;外用治疮癣瘙痒。

2.2.6.6. 白芷 为伞形科植物兴安白芷[*Angelica dahurica* (Fisch. ex Hoffm.) Benth. et Hook. f.]或杭白芷[*A. dahurica* (Fisch. ex Hoffm.) Benth. et Hook. f. var. *formasana* (Boiss.) Shan et Yuan]的干燥根。生用。白芷含白当归素(比克白芷内酯,byakangelicin)、白当归素醇(byak-angelicol)、欧芹属素(imperatorin)、异欧芹属素(isoimperatorin)、氧化前胡素(oxypeucedanin)等约13种香豆素类化合物;杭白芷含异欧芹属素、欧芹属素、佛手柑内酯等约6种香豆素类化合物。尚含挥发油。性温,味辛。能祛风湿,排脓止痛。用于感冒头痛、鼻炎、牙痛、白带、痈肿疮疡。用量3~9g。

2.2.6.7. 独活 为伞形科植物重齿毛当归(*Angelica pubescens* Maxim. f. biserrata Shan et Yuan)的干燥根。生用。含佛手柑内酯(bergapten)、二氢山芹醇当归酸酯(columbianadin)、二氢山芹醇(columbianetin)、二氢山芹醇乙酸酯、伞形花内酯(umbelliferone)、当归醇A~H(angelol A~H)、欧芹酚甲醚(osthol)、花椒毒素、异欧芹属素、氧化前胡素及东莨菪内酯等多种香豆素类化合物。尚含挥发油,油中含百里香酚(thymol)等30余种成分。性微温,味辛、苦。能祛风除湿,通痹止痛。用于头痛、腰膝风湿痹痛。用量3~9g。

2.2.6.8. 蛇床子 为伞形科植物蛇床[*Cnidium monnieri* (L.) Cuss.]的干燥成熟果实。生用。含挥发油,

油中主要为蒎烯、樟烯及异戊酸龙脑酯(bornylisovalerate)等，并含香豆素成分，主要有欧芹酚甲醚、二氢山芹醇、佛水柑内酯、蛇床素(cnidiadin)、食用白芷素(edultin)、欧芹属素、花椒毒素、异茴芹内酯(isopimpinellin)等。性温，味辛、苦，有小毒。能补肾，壮阳，燥湿，杀虫。用于肾虚阳痿、风湿腰痛，外用治阴道滴虫病。内服用量3～9g，外用适量。

2.2.6.9. 北沙参 为伞形科植物珊瑚菜(*Glehnia littoralis* Fr. Schmidt ex Miq.)的干燥根。生用。含欧芹属素、补骨脂内酯、佛手柑内酯、圆当归内酯-7-*O*-*β*-龙胆二糖甙(osthenol-7-*O*-*β*-gentiobioside)、花椒毒酚(xanthotoxol)及花椒毒素等多种香豆素类化合物。另含多糖成分。性微寒，味甘、微苦。能养阴生津，润肺止咳。用于阴虚肺热干咳、高热口干舌燥。用量4.5～9g。

2.2.6.10. 羌活 为伞形科植物羌活(*Notopterygium incisum* Ting ex H. T. Chang)或宽叶羌活(*N. forbesii* Boiss.)的干燥根茎和根。生用。含挥发油，油中有*α*-蒎烯、*β*-蒎烯、柠檬烯、萜品烯醇-4、乙酸龙脑酯等。羌活含欧芹属素、卡拉阿魏素(karatavicin)等；宽叶羌活含欧芹属素、异欧芹属素、二氢山芹醇、羌活醇(notopterol)等香豆素和有机酸类化合物。性温，味辛、苦。能散寒，祛风，除湿，止痛。用于风寒感冒、头痛身疼、风湿痹痛。用量3～9g。

2.2.6.11. 防风 为伞形科植物防风[*Saposhnikovia divaricata*(Turcz.)Schischk.]的干燥根。生用。含挥发油、升麻素(cimifugin)、升麻素甙(cimicifugoside)、玄芳酚甙(soc-*O*-glucosyl-kamudol)、5-氧甲基维斯阿米醇甙(4′-*O*-*β*-D-glucosyl-5-*O*-methylvissaminol)等色原酮成分，人参醇(falcarinol)等3种聚乙炔化合物及甘露醇。性温，味辛、甘。能解表，祛风，止痒，止痉。用于风寒感冒头痛、类风湿性关节炎、偏头痛、皮肤瘙痒、破伤风。用量4.5～9g。

2.2.6.12 青蒿 为菊科植物黄花蒿(*Artemisia annua* L.)的干燥地上部分。含抗疟活性成分青蒿素(arteannuine)。另含青蒿甲素、乙素、丙素，以及青蒿酸、青蒿酸甲酯、青蒿醇、挥发油等。性寒，味苦、辛。能清暑，泻热，截疟。用于低热、中暑、疟疾。用量4.5～9g。

2.2.6.13. 艾叶 为菊科植物艾(*Artemisia argyi* Lévl. et Vant.)的干燥叶。含挥发油，油中含20多种成分，以1,8-桉油精较多，另有柠檬烯、*α*-水芹烯(*α*-phellandrene)、*β*-丁香烯(*β*-caryophyllene)、樟脑、龙脑、1-*α*-松油醇(1-*α*-terpineol)等。尚含缩合型鞣质及其抗补体活性的多糖成分。性温，味辛、苦。能止血，散寒，止痛，平喘。用于支气管哮喘、子宫出血、痛经、不孕症、吐血、过敏性紫癜等症。用量3～9g。外用适量供炙治或熏洗治皮肤搔痒。

2.2.6.14. 菊花 为菊科植物菊[*Dendranthema morifolium*(Ramat.)Tzvel.]的干燥头状花序。生用。含挥发油，油中主含菊油环酮(chrysanthenone)、龙脑、龙脑乙酸酯，并含腺嘌呤、胆碱、水苏碱(stachydrine)、刺槐甙(acaciin)、木犀草素-7-葡萄糖甙、大波斯菊甙(cosmosiin)、香叶木素-7-葡萄糖甙(diosmetin-7-glucoside)，另含菊甙(chrysanthemin)A、B及菊花萜二醇(chrysandiol)。性微寒，味甘、苦。能发散风热，平肝明目。用于感冒发热、头痛、目赤、眼目昏花、上呼吸道感染、高血压症、冠心病等。用量4.5～9g。

2.2.7. 含环烯醚萜甙类的中药

2.2.7.1. 龙胆 为龙胆科植物龙胆(*Gentiana scabra* Bge.)、条叶龙胆(*G. manshurica* Kitag.)、三花龙胆(*G. triflora* Pall.)或坚龙胆(*G. rigescens* Franch.)的干燥根及根茎。前三者习称"龙胆"，后者称"坚龙胆"。含龙胆苦甙(gentiopicrin)、獐牙菜苦甙(swertiamarin)、獐牙菜甙(sweroside)、龙胆呫酮(gentisin)、龙胆三糖(gentianose)；尚分离得龙胆碱(gentianine)。性寒，味苦。能清热燥湿，泻肝胆火。用于湿热黄疸、阴肿阴痒、带下、湿疹搔痒、口苦、胁痛、目赤、耳聋、惊风抽搐。用量3～6g。

2.2.7.2. 地黄 为玄参科植物地黄(*Rehmannia glutinosa* Libosch.)的干燥块根。生用，或熟用。含环烯醚萜甙类成分梓醇(catalpol)、二氢梓醇(dihydrocatalpol)、桃叶珊瑚甙(aucubin)、益母草甙(leonuride)、地黄甙A、B、C、D(rehmanniosice A,B,C,D)、黄陵香甙(melittoside)等主要活性成分。尚含甘露醇、*β*-谷甾醇、豆甾醇、胡萝卜甙、1-乙基-*β*-D-半乳糖甙、地黄素(rehmannin)、氨基酸等。生地黄性寒，味甘。能清热凉血，养阴，生津。用于热病烦渴、阴虚内热、吐血、衄血、蒋麻疹、风湿性关节炎、传染性肝炎、糖尿病。用量9～15g。熟地黄性微温，味甘。能滋阴补血，益精填髓。用于肝肾阴虚、腰膝酸软、盗汗遗精、眩晕、耳鸣。用量9～15g。

2.2.7.3. 栀子 为茜草科植物栀子(*Gardenia jasminoides* Ellis)的干燥成熟果实。生用，或炒焦用。含多种环烯醚萜甙类成分，主要为去羟栀子(geniposide)，并含栀子甙(gardenoside)、山栀甙(shanzhiside)、京尼平-1-*β*-龙胆双糖甙(genipin-1-*β*-gentiobioside)、鸡矢藤甙甲酯(scandoside methyl ester)、栀子新甙(gardoside，8,10-去氢番木鳖碱)、去乙酰车叶草甙酸甲酯(methyl deacetylasperulosidate)、京尼平甙酸(geniposidic acid)、栀子黄素(gardenin)、番红花甙(crocin)、番红花酸(crocetin)、熊果酸等。性寒，味苦。能泻火除烦，清热利湿，凉血散瘀。用于热病心烦、急性黄疸型肝炎、膀胱炎及皮肤、粘膜等的感染、目赤肿痛、上消化道出血及局部出血。用量6～9g。外用适量治扭挫伤痛。

2.2.7.4. 玄参 为玄参科植物玄参(*Scrophularia ningpoensis* Hemsl.)的干燥根。含环烯醚萜甙类成分哈

帕甙(harpagide)、反肉桂酰哈帕甙(transcinnamoyl-harpagide,harpagoside)、8-(*O*-甲基对香豆酰)哈帕甙[8-(*O*-methyl-*p*-coumaroyl)harpagide],另含L-天冬酰胺、葡萄糖、果糖、氨基酸、植物甾醇等。性寒,味甘、苦、咸。能清热泻火,滋阴生津。用于低热、津液少、便秘及咽喉痛。用量9～15g。

2.3. 含木脂素类成分的中药

2.3.1. 厚 朴

厚朴为木兰科植物厚朴 *Magnolia officinalis* Rehd. et Wils. 或凹叶厚朴[*M. biloba* (Rehd. et Wils.)Cheng]的干燥干皮、根皮及枝皮。生用,或姜汁制用。含挥发油,油中含β-桉叶醇(β-eudesmol);另含厚朴酚、和朴酚、四氢厚朴酚、异厚朴酚。厚朴尚含木兰箭毒碱(magnocurarine)等生物碱。性温,味苦、辛。能燥湿消痰,下气除满。用于湿滞伤中、消化不良、呕吐泻痢、痰饮喘咳。用量3～9g。

2.3.2. 五味子

五味子为木兰科植物五味子[*Schisandra chinensis* (Turcz.)Baill.]或华中五味子(*S. sphenanthera* Rehd. et Wils.)的干燥成熟果实。前者习称"北五味子",后者习称"南五味子"。生用,或蜜炙用。五味子含木脂素类,主要为五味子素(schizandrin),γ-五味子素(γ-schizandrin),去氧五味子素(deoxyshizandrin),五味子甲素(wuweizisu A),五味子醇(schizandrol),五味子丙素(schizandrin C,wuweizisu C),五味子酯甲、乙(schizantherin A,B),戈米辛(gomisin)D、E、F、G、H等,尚含挥发油、脂肪油、有机酸等;华中五味子含去氧五味子素,五味子酯甲、乙、丙、丁、戊,酯甲即戈米辛C,酯乙即戈米辛B,还含挥发油等。性温,味酸、甘。能收敛固涩,益气生津,补肾宁心。用于久咳虚喘、遗精、自汗、盗汗、久泻、神经衰弱、肝炎。用量1.5～6g。

2.3.3. 杜 仲

为杜仲科植物杜仲(*Eucommia ulmoides* Oliv.)的干燥树皮。生用,或盐水炒用。含木脂素和木脂素甙(ligninoglycosides),与甙元联结的糖均为吡喃葡萄糖,其中松脂素双糖甙(pinoresinol diglycoside)为杜仲降压的有效成分,另含二苯四氢呋喃类木脂素,尚含环烯醚萜类、17种游离氨基酸及锗、硒等15种微量元素。性温,味甘。能补肝肾,强筋骨,安胎。用于腰膝酸痛、遗精、胎动不安、高血压等。用量6～9g。

2.3.4. 连 翘

为木犀科植物连翘[*Forsythia suspensa* (Thunb.) Vahl]的干燥果实。生用。含桦木酸、熊果酸、齐墩果酸、连翘甙(phillyrin)、牛蒡子甙(arctiin)、罗汉松脂甙(matairesinoside)、松脂素(pinoresinol),以及具明显抗菌活性的连翘醇甙C、D(forsythoside C,D)等。性微寒,味苦。能清热解毒,消肿散结。用于外感风热、咽喉肿痛、痈肿疮疡、瘰疬。用量6～15g。

2.4. 含挥发油类成分的中药

2.4.1. 细 辛

为马兜铃科植物北细辛[*Asarum heterotropoides* Fr. Schmidt var. *mandshuricum* (Maxim.)Kitag.]、汉城细辛(*A. sieboldii* Miq. var. *seoulense* Nakai)或华细辛(*A. sieboldii* Miq.)的干燥全草。生用。含挥发油,油中有甲基丁香酚(methyleugenol)、黄樟醚(safrole)、细辛醚(asaricin)、槐香素(elemicine)等。北细辛还含有*dl*-去甲基衡州乌药碱(*dl*-demethyl-coclaurine,higenamine);华细辛还含有正十五烷(*n*-pentadecane)、谷甾醇等。性温,味辛。能祛风散寒,通窍止痛,温肺祛痰。用于风寒感冒、鼻塞头痛、风湿痹痛、痰饮喘咳。用量1～3g。外用治牙痛,煎水含漱。

2.4.2. 肉 桂

为樟科植物肉桂(*Cinnamomum cassia* Presl)的干燥树皮。生用。含挥发油,油中主要成分为桂皮醛(cinnamaldehyde)、醋酸桂皮酯(cinnamyl acetate)、丁香酚、桂皮酸、苯丙酸乙酯;另含二萜类化合物桂二萜醇(cinnzeylanol)、乙酰桂二萜醇(cinnzeylanine)、肉桂萜醇(cinncassiol A,B,C_1,C_2,C_3,D_1,D_2,D_3,D_4,E)及其葡萄糖甙。此外,还含有[3-(2-羟苯基)丙酸[3-(2-hydroxyphenyl)propanoic acid]及其葡萄糖甙、肉桂甙(cassioside)、桂皮甙(cinnamoside)等。性大热,味辛、甘。能温肾助阳,散寒止痛,活血通络。用于阳痿、宫冷、心腹冷痛、虚寒吐泻、经闭、痛经。用量1～4.5g。

2.4.3. 枳 实

为芸香科植物酸橙(*Citrus aurantium* L.)及其栽培变种或甜橙(*C. sinensis* (Osbeck)的干燥幼果。生用,或炒用。含挥发油,油中主要成分为α-柠檬烯,并有枸橼醛、芳樟醇和邻氨基苯甲酸甲酯等。另含黄酮类成分,主要有酸橙素(auranetin)、苦橙甙(aurantiamarin)、橙皮甙、新橙皮甙(neohesperidin)、川陈皮素(nobiletin)、柚皮甙(naringin)、苦橙丁(aurantin)。另含对羟福林(synephrine)、苦橙酸(aurantiamaric acid)、柠檬苦素(limonin)、*N*-甲基酪胺(*N*-methyltyramine)和维生素A、B、C,枸橼酸等。性微寒,味苦、辛、酸。能化痰散痞。用于胸腹痞满胀痛、食积不化、痰滞气阻、胃下垂、脱肛、子

宫脱垂。用量3～9g。

2.4.4. 沉 香

为瑞香科植物白木香[*Aquilaria sinensis*(Lour.)Gilg]的含树脂的木材。生用。含挥发油，油中含有白木香醇(baimuxianol)、异白木香醇(isobaimuxianol)、去氢白木香醇(dehydrobaimuxianol)、白木香酸(baimuxianic acid)、白木香醛(baimuxianal)、沉香螺旋醇(agarospirol)、呋喃白木香醇(sinenofuranol)、呋喃白木香醛(sinenofuranal)等倍半萜类化合物及苄基丙酮(benzylacetone)、对甲氧基苄基内酮(*p*-methoxybenzylacetone)、茴香酸(anisicacid)等。此外，还含有6个2-(2-苯乙基)色酮类化合物及二氢卡拉酮(dihydrokaranone)等。性微温，味辛、苦。能行气止痛，温中止呕，纳气平喘。用于胸腹胀闷疼痛、呕吐呃逆、气逆喘急。用量1.5～4.5g。

2.4.5. 当 归

为伞形科植物当归[*Angelica sinensis*(Oliv.)Diels]的根。生用。主要含挥发油和水溶性成分。挥发油中主要成分为正丁烯酞内酯(*n*-butylidene phthalide)、藁本内酯(ligustilide)，均为抗胆碱的有效成分。水溶性成分主要有阿魏酸、丁二酸、烟酸、尿嘧啶(uracil)、腺嘌呤等，其中阿魏酸有抑制血小板聚集作用。性温，味甘、辛。能补血活血，调经止痛，润肠通便。用于血虚眩晕、月经不调，经闭痛经、虚寒腹痛、肠燥便秘、痈疽疮疡、跌打损伤、风湿痹痛。用量4.5～9g。

2.4.6. 小茴香

为伞形科植物茴香(*Foeniculum vulgare* Mill.)的干燥成熟果实。生用。含挥发油，油中主含茴香醚(anethol)、D-茴香酮(D-fenchone)、甲基胡椒酚(methylchavicol，estragole)等，此外，含脂肪油，以及植物甾醇酰基*β*-果糖呋喃苷(phytosteryl *β*-fructofuranoside)、7-羟基香豆素等。性温，味辛。能祛寒止痛，理气和胃。用于寒疝腹痛、睾丸偏坠、睾丸鞘膜积液、食少吐泻、痛经。用量3～6g。

2.4.7. 川 芎

为伞形科植物川芎(*Ligusticum chuanxiong* Hort.)的干燥根茎。生用。含挥发油、内酯类、生物碱类和酚类化合物。内酯成分主要为4-羟基-3-丁基酞内酯(4-hydroxy-3-butylphthalide)、丁烯酞内酯、川芎酞内酯(senkyunolide)、藁本内酯(ligustilide)和新蛇床内酯(neocnidilide)。生物碱类有川芎嗪(四甲基吡嗪，tetramethylpyrazine)、佩洛里因(perlolyrine)及川芎Ⅱ号碱。酚类化合物有川芎酚(chuauxiongol)、阿魏酸(ferulic acid)，以及瑟丹酸(sedanonic acid)等。性温，味辛。能活血行气，祛风止痛。用量3～9g。

2.4.8. 薄 荷

为唇形科植物薄荷(*Mentha haplocalyx* Briq.)的干燥地上部分。生用。含挥发油，油中主含L-薄荷醇(L-menthol)、L-薄荷酮(L-menthone)及薄荷酯类，尚含乙基-*n*-戊酮、异薄荷酮、胡薄荷酮(pulegone)、柠檬烯(limonene)等。性凉，味辛。能宣散风热，清头目，透疹。用于风热感冒、头痛、目赤、喉痛、风疹、麻疹。用量3～6g。

2.4.9. 白 术

为菊科植物白术(*Atractylodes macrocephala* Koidz.)的干燥根茎。生用，或炒用。含挥发油，油中主成分为苍术酮(atractylon)，并含白术内酯A(butenolide A)、白术内酯B(butenolide B)、3-*β*-乙酰氧基苍术酮(acetoxyatractylon)、3-*β*-羟基苍术酮(hydroxyatractylon)、苍烷二烯酮[selina-4(14)，7(11)-dien-8-one]、倍半萜。还含白术三醇(tetradeca-2，8，10-trien-1，6-diene-1，12，14-triol)各种酰化产物。性温，味苦、甘。能健脾益气，燥湿利水，止汗，安胎。用于脾虚食少、腹胀泄泻、痰饮眩悸、水肿、自汗、胎动不安以及倦怠乏力、白细胞减少等。用量6～9g。

2.4.10. 木 香

为菊科植物木香(*Aucklandia lappa* Decne.)的干燥根。生用。含挥发油，油中主要成分为木香内酯(costus lactone)、二氢木香内酯(dihydrocostus lactone)、风毛菊内酯(saussurea lactone)、木香烯内酯(costunolide)、二氢木香烯内酯(dihydrocostunolide)、二氢脱氢木香内酯(dihydrodehydrocostus lactone)、木香醇(costol)、异土木香内酯(isoalanto lactone)等。性温，味辛、苦。能行气止痛，温中和胃。用于消化不良、胸腹胀痛、呕吐、腹泻、痢疾、溃疡等。对支气管哮喘也有一定疗效。用量1.5～6g。异土木香内酯有较好的驱蛔虫作用。

2.4.11. 砂 仁

为姜科植物阳春砂(*Amomum villosum* Lour.)、绿壳砂(*A. villosum* Lour. var. *xanthioides* T. L. Wu et Senjen)或海南砂(*A. longiligulare* T. L. Wu)的干燥成熟果实。取种子生用。种子含挥发油，油中有乙酸龙脑酯、樟脑、莰烯、柠檬烯、*β*-蒎烯、*α*-蒎烯、愈创木酸等。海南砂仁挥发油含量较低，但其成分较复杂。性温，味辛。能化湿开胃，温脾止泻，理气安胎。用于脾胃虚寒、食积不消、呕吐泄泻、妊娠恶阻、胎动不安。用量3～6g。

2.4.12. 莪 术

为姜科植物桂莪术(*Curcuma kwangsiensis* S. G. Lee

et C. F. Liang)、温郁金(*C. wenyujin* Y. H. Chen et C. F. Liang)或蓬莪术(*C. phaeocaulis* Val.)的干燥根茎。均含挥发油,油中有20余种成分。桂莪术挥发油中有樟脑、桉油精、姜烯、莪术醇(curcumol)、芳姜黄烯(artumurene)、芳姜酮(arzingiberone)、莪术双酮(curdione)、龙脑、樟烯、α-蒎烯、乌药薁(linderazulene)、吉马酮(germacrone)、异莪术烯醇(isocurcumenol)及桂莪术内酯(gweicurculatone);温郁金挥发油中有莪术醇、莪术双酮、异呋吉马烯(isofortungermacrene)、吉马酮、吉马烯(germacrene)、樟脑、龙脑、异龙脑、樟烯、α-和β-蒎烯、四甲基吡嗪(tetramethylpyrazine)、α-、β-、δ-榄烯(elemene)等;蓬莪术挥发油中有莪术酮(curzerenone)、莪术醇、莪术烯醇(curcumenol)、原莪术烯醇、莪术二醇(curcumadiol)、β-蒎烯、姜烯、樟脑、桉油精、芳姜酮、芳姜黄烯等,另含莪术多糖。性温,味苦、辛。能行气破瘀,消积止痛。用于症瘕痞块、瘀血经闭、食积腹痛、跌打损伤。用量4.5～9g。1%莪术油局部瘤体注射,治疗早期宫颈癌。

2.4.13. 陈　皮

为芸香科植物橘(*Citrus reticulata* Blanco)及其栽培变种的干燥成熟外层果皮。生用。含挥发油,油中含柠檬烯,并有α-、β-蒎烯、α-松油烯等,另含橙皮甙、川陈皮素(nobiletin)、肌醇。性温,味苦、辛。能理气健脾,燥湿化痰。用于胸脘胀满、食少吐泻、咳嗽痰多。用量3～9g。

2.4.14. 丁　香

为桃金娘科植物丁香(*Syzygium aromaticum* (L.) Merr. et Perry)的干燥花蕾。生用。含挥发油,油中主要成分为丁香酚(eugenol)、β-丁香烯(β-caryophyllene)、乙酰丁香酚(acetyleugenol),并含鞣质、三萜酸及其酯类、β-谷甾醇葡萄糖甙等。性温,味辛。能暖胃,降逆,补肾壮阳,止痛。用于呃逆吐泻、胃腹疼痛、肾虚阳痿。用量1～3g。

2.4.15. 广藿香

为唇形科植物广藿香[*Pogostemon cablin* (Blanco) Benth.]的地上部分。鲜用,或干用。主含挥发油,油中主成分为广藿香醇(patchoulic alcohol),并含广藿香酮(pogostone)、丁香油酚、桂皮醛、刺蒺草醇(pogostol)、丁香烯等;此外,尚含多种黄酮类化合物,主要有芹黄素(apigenin)、芹黄甙(apigenin 7-*O*-β-glucoside)。性辛,微温。能芳香化浊,开胃止呕,发表解暑。用于湿浊中阻、脘痞呕吐、暑湿倦怠、胸闷不舒、寒湿闭暑、腹痛吐泻、鼻渊头痛。用量3～9g。

2.4.16. 紫苏叶

为唇形科植物紫苏[*Perilla frutescens* (L.) Britt.]的干燥叶。生用。含挥发油,油中主成分为紫苏醛(L-perillaldehyde)、紫苏醇(perillaalcohol)、二氢紫苏醇等。性温,味辛。能解表散寒,行气和胃。用于风寒感冒、咳嗽、气喘、胸腹胀满、呕吐、鱼蟹中毒。用量4.5～9g。

2.4.17. 荆　芥

为唇形科植物荆芥(*Schizonepeta tenuifolia* Briq.)的干燥地上部分。生用,或炒炭用。含挥发油,油中主成分为D-薄荷酮(D-menthone)、D-柠檬烯等,花序尚含荆芥甙A、B(schizonepetoside A、B);此外,还含洋芫荽黄素(diosmetin)、桔皮素(hesperetin)、洋地黄黄酮(luteolin)以及苯丙烯酸类化合物。性微温,味辛。能解表散风,透疹。用于感冒、头痛、麻疹不透、疮疡初起,炒炭治便血、崩漏。用量4.5～9g。

2.4.18. 苍　术

为菊科植物茅苍术[*Atractylodes lancea* (Thunb.) DC.]或北苍术[*A. chinensis* (DC.) Koidz.]的干燥根茎。生用,或炒用。茅苍术含挥发油,油中主成分为苍术素(atractylodin)、茅术醇(hinesol)、β-桉醇(β-eudesmol)、榄香油醇,并含苍术酮(atractylon)、3-β-羟基苍术酮(3-β-hydroxyatractylon)、3-β-乙酰氧基苍术酮(3-β-acetoxyatractylon)、苍术素醇(atractylodinol)等。北苍术含油量少,油中组分似茅苍术。性温,味辛、苦。能燥湿健脾,祛风散寒,明目。用于脘腹胀满、泄泻、水肿、风寒湿痹、风寒感冒等。用量3～9g。

2.4.19. 香　附

为莎草科植物莎草(*Cyperus rotundus* L.)的干燥根茎。生用,或醋炒用。含挥发油,油中含香附醇(cyperol)、香附烯(cyperene)、β-芹子烯(β-selinene)、α-,β-香附酮(α-,β-cyperone)、广藿香酮(patchoulenone)、柠檬烯、桉叶油精、蒎烯等,尚含齐墩果酸及齐墩果酸甙。性平,味辛、微苦甘。能理气解郁,调经止痛。用于胸、胁、脘、腹疼痛,月经不调。用量6～9g。

2.4.20. 石菖蒲

为天南星科植物石菖蒲(*Acorus tatarinowii* schott.)的干燥根茎。生用。含挥发油,油中主成分为α-、β-、γ-细辛脑(α-、β-、γ-asarone),以β-细辛脑含量最多,尚含胡椒酚甲醚(methylchavicol),并有细辛醛(asarylaldehyde)、细辛醚(asaricin)、二聚细辛醚(bisasarin)、百里香酚、反甲基丁香酚(*trans*-methyleugenol)、顺甲基异丁香酚等10余种成分。性温,味苦、辛。能开

窍化痰、宽胸健胃。用于高热引起的神志不清、癫狂、痴呆等。用量3～9g。

2.4.21. 豆蔻

为姜科植物白豆蔻（*Amomum kravanh* Pierre ex Gagnep.）或爪哇白豆蔻（*A. compactum* Soland ex Maton）的干燥成熟果实。种子含挥发油，油中主成分为桉油精、β-蒎烯、α-松油醇、α-龙脑等。性温，味辛。能化湿和胃，行气宽中。用于食欲不振、胸闷恶心、胃腹胀痛，为芳香健胃药。用量1.5～4.5g。

2.5. 含生物碱类成分的中药

2.5.1. 麻黄

为麻黄科植物草麻黄（*Ephedra sinica* Stapf）、中麻黄（*E. intermedia* schrenk et C. A. Mey.）或木贼麻黄（*E. equisetina* Bge.）的干燥草质茎。含多种有机胺类生物碱。主要活性成分为L-麻黄碱（L-ephedrine）。具有平喘作用；其次为D-伪麻黄碱（D-pseudoephedrine），具有消炎作用；此外，还有微量的L-N-甲基麻黄碱（L-*N*-methylephedrine）、D-*N*-甲基伪麻黄碱（D-*N*-methylpseudoephedrine）、D-去甲基伪麻黄碱（D-norpseudoephedrine）、麻黄次碱（ephedine）等。性温，味辛、微苦。能发汗解表，宣肺平喘，利尿消肿。用于风寒感冒、胸闷喘咳、支气管哮喘、支气管炎、肾炎水肿。用量1.5～9g。

2.5.2. 川乌、附子

川乌为毛茛科植物卡氏乌头（*Aconitum carmichaeli* Debx.）的干燥主根（母根）或较小的侧根（子根）。附子为卡氏乌头侧根（子根）的加工品。炮制后用。含双酯型二萜类生物碱，如乌头碱、中乌头碱、下乌头碱、杰斯乌头碱（jasaconitine）、异翠雀碱（isodelphinine）等；含单酯型二萜类生物碱，如苯甲酰乌头胺（benzoylaconine）、苯甲酰中乌头胺（benzoylmesaconine）和苯甲酰下乌头胺（benzoylhypaconine）。尚含强心成分去甲乌药碱（higenamine，DL-demecthylcoclaurine）。川乌性热，味辛、苦，有大毒。能祛风除湿，温经镇痛。用于风寒湿痹、关节疼痛。内服需炮制。用量1.5～3g。附子性大热，味辛、甘，有毒。能温里祛寒，回阳救逆，温中止泻。用于亡阳虚脱、肢冷脉微、阳痿、心腹疼痛。用量3～15g。

2.5.3. 黄连

为毛茛科植物黄连（*Coptis chinensis* French.）、三角叶黄连（*C. deltoidea* C. Y. Cheng et Hsiao）或云连（*C. teeta* Wall.）的干燥根茎。生用，或炒用。含多种异喹啉类生物碱，以小檗碱（berberine）含量最高，尚含黄连碱（coptisine）、甲基黄连碱（worenine）、巴马亭（palmatine）、药根碱（jatrorrhizine）、表小檗碱（epiberberine）以及木兰花碱（magnoflorine）等。酸性成分有阿魏酸、氯原酸等。性寒，味苦。能清热燥湿，泻火解毒。用于细菌性及阿米巴性痢疾、急性胃肠炎，以及烦热神昏、心烦失眠、目赤肿毒、口舌生疮、吐血衄血、痈肿疔疮、烧伤烫伤。用量3～9g。外用适量。

2.5.4. 防己

为防己科植物石蟾蜍（*Stephania tetrandra* S. Moore）的干燥根。生用。含多种异喹啉类生物碱，主要有粉防己碱（汉防己甲素，*d*-tetradrine）、防己诺林碱（汉防己乙素，fangchinoline）、轮环藤酚碱，此外尚含小檗胺。性寒，味苦。能利水消肿，祛风止痛。用于水肿脚气、小便不利、风湿痹痛、湿疹疮毒、高血压症。用量4.5～9g。

2.5.5. 延胡索

为罂粟科植物延胡索（*Corydalis yanhusuo* W. T. Wang）的干燥块茎。生用，或醋炒用。含多种生物碱，已知有延胡索甲素（D-corydaline）、延胡索乙素（DL-四氢巴马亭，*dl*-tetrahydropalmatine）、延胡索丙素（普托品，protopine）、延胡索丁素（L-tetrahydrocolumbamine）、D-紫堇鳞茎碱（D-corybulbine）、β-高白屈菜碱（β-homochelidonine）。另含黄连碱（coptisine）、去氢紫堇碱（dehydrocorydaline）等。性温，味辛苦。能活血，利气、止痛。用于胸胁、脘腹冷痛、经闭痛经、产后瘀阻、跌扑肿痛。用量3～9g。

2.5.6. 黄柏

为芸香科植物黄檗（*Phellodendron amurense* Rupr.）和黄皮树（*P. chinense* Schneid.）的干燥树皮。生用。黄檗主要含小檗碱，尚含巴马亭（palmatine）、药根碱（jatrorrhizine）、黄柏碱（phellodendrine），以及蝙蝠葛任碱、白栝碱、木兰碱以及苦味素、柠檬苦素、黄柏酮等。黄皮树小檗碱含量较高。性寒，味苦。能清热燥湿，泻火解毒。用于菌痢，肠炎以及黄疸、尿路感染、带下等。用量3～12g。外用适量，治疮疡、口疮、湿疹、黄水疮。

2.5.7. 马钱子

为马钱科植物马钱（*Strychnos nux-vomica* L.）或云南马钱（S. wallichiana steud. et DC.）的干燥成熟种子。炮制后用。含吲哚类生物碱，其中番木鳖碱（士的宁，strychnine）为主要活性成分，尚含马钱子碱（brucine）。此外，含多种微量生物碱，如α-及β-可鲁勃林（α-，β-colubrine），异番木鳖碱、伪番木鳖碱、伪马钱子碱、番木鳖次碱（vomicine）、马钱子新碱（novacine）、依卡精

(icajine)、3-甲氧基依卡精以及番木鳖甙 (loganin) 等。性寒，味苦，有大毒。能通络止痛，散结消肿。用于风寒湿痹、麻木瘫痪、跌打损伤、小儿麻痹后遗症、类风湿性关节痛、精神分裂症。用量0.3～0.6g。

2.5.8. 钩 藤

为茜草科植物钩藤 [*Uncaria rhynchophylla* (Miq.) Jacks.]、大叶钩藤 (*U. macrophylla* Wall.)、毛钩藤 (*U. hirsuta* Havil.)、华钩藤 [*U. sinensis* (Oliv.) Havil.] 或白钩藤 (*U. sessilifructus* Roxb.) 的干燥带钩茎枝。生用。含吲哚类生物碱，主要有钩藤碱 (rhynchophylline)、异钩藤碱 (isorhynchophylline)，尚含去氢钩藤碱 (corynoxeine)、异去氢钩藤碱 (isocorynoxeine)、毛钩藤碱 (hirsutine)、去氢毛钩藤碱 (hirsuteine)、卡达宾碱 (cadambine)、3α-二氢卡达宾碱 (3α-dihydrocadambine)、3β-异二氢卡达宾碱 (3β-isodihydrocadambine) 等，后二者有强而持久的降压作用。性凉，味甘、苦。能清热平肝，息风定惊，降压。用于头痛眩晕、惊痫抽搐、妊娠子痫、高血压病。用量3～12g。

2.5.9. 浙贝母

为百合科植物浙贝母 (*Fritillaria thunbergii* Miq.) 的干燥鳞茎。生用。含甾体生物碱如浙贝母碱(贝母素甲，verticine，peimine)、去氢浙贝母碱 (贝母素乙，verticinone，peiminine)、以及微量的浙贝母辛碱 (peimisine)、贝母芬碱 (peimiphine)、贝母定碱 (peimidine)、贝母替定碱 (peimitidine)，尚含一些甾甙类及甾醇类成分。味苦，性寒。能清热润肺，化痰止咳，开郁散结。用于风热咳嗽、胸闷痰粘，肺痈，淋巴结核。用量4.5～9g。

2.5.10. 川贝母

为百合科植物卷叶贝母 (*Fritillaria cirrhosa* D. Don)、暗紫贝母 (*F. unibracteata* Hsiao et K. C. Hsia)、甘肃贝母 (*F. przewalskii* Maxim. ex Batal.) 或梭砂贝母 (*F. delavayi* Franch.) 的干燥鳞茎。生用。暗紫贝母含西贝碱 (imperialine)、梭砂贝母碱乙 (delavinone) 及去氢川贝碱 (chuanbeinone)，尚含松贝甲素 (songbeinine)、松贝乙素 (songbeinone)、松贝辛 (songbeisine) 等8个生物碱；梭砂贝母含西贝碱、梭砂贝母碱甲 (delavine)、梭砂贝母碱乙 (delavinone) 及去氢川贝碱；甘肃贝母含西贝碱、梭砂贝母碱乙及去氢川贝碱。性微寒，味苦、甘。清热润肺，化痰止咳。用于肺热燥咳、干咳少痰、咯痰带血。用量3～9g。大多研末冲服。

2.5.11. 乌 药

为樟科植物乌药 [*Lindera aggregata* (Sims) Kosterm] 的干燥块根。生用。含龙脑及多种倍半萜类成分，如香樟烯 (lindestrene)、乌药醇 (linderenol)、乌药酮 (linderenone)、异乌药内酯 (isolinderalactone)、乌药烷 (linderane)、乌药烯 (linderene)、乌药内酯 (linderactone) 等。性温，味辛。能顺气开郁，散寒止痛。用于胸腹胀痛、宿食不消、反胃呕吐。用量3～9g。

2.5.12. 苦 参

为豆科植物苦参 (*Sophora flavescens* Ait.) 的干燥根。生用。含多种生物碱，主要有D苦参碱 (D-matrine)、D-氧化苦参碱 (D-oxymatrine)，以及D-苦参醇碱 (D-sophoranole)、L-臭豆碱 (L-anagyrine)、L-甲基金雀花碱 (L-methylcytisine)、L-野靛叶碱 (L-baptifoline) 等，另含黄酮类成分苦参素 (kurarinone)、次苦参素 (kuraridin)、异苦参素 (isokurarinone)、去甲苦参素 (norkurarinone)、苦参醇 (kurarinol) 等。性寒，味苦。能清热利尿，燥湿杀虫。用于血痢、黄疸、赤白带下、疥癣恶疮、皮肤搔痒等。用量4.5～9g。外治滴虫性阴道炎。

2.5.13. 山豆根

为豆科植物越南槐 (*Sophora tonkinensis* Gapnep. et T. Chen) 的干燥根及根茎。生用。主含苦参碱 (matrine)、氧化苦参碱 (oxymatrine)，尚含山豆根酮 (sophoradin)、山豆根素 (sophoranone)、环山豆根素 (sophoradochromene)、紫檀素 (pterocavpine) 等。味苦，性寒。能清热解毒，消肿止痛。用于喉咽牙龈肿痛、肺热咳嗽、黄疸肝炎、热结便秘等。用量3～9g。

2.5.14. 吴茱萸

为芸香科植物吴茱萸 [*Evodia rutaecarpa* (Juss.) Benth.] 及其变种的干燥近成熟果实。生用，或用甘草汤制过用。主含吴茱萸碱 (evodiamine)、吴茱萸次碱 (rutaecarpine)、羟基吴萸碱 (hydroxyevodiamine) 等，另含挥发油，油中主含吴茱萸烯 (evodene)，还含柠檬内酯、对羟福林、*N*，*N*-二甲基-5-甲氧基色胺 (*N*，*N*-dimethyl-5-methoxytryptamine) 等。性热，味辛、苦。能散寒止痛，降逆止呕。用于厥阴头痛、寒疝腹痛、脘腹胀痛、恶心呕吐、外治口疮，高血压症。用量1.5～4.5g。

2.5.15. 百 部

为百部科植物直立百部 [*Stemona sessifolia* (Miq.) Franch. et Sav.]、蔓生百部 [*S. japonica* (Blume) Miq.] 或对叶百部 (*S. tuberosa* Lour.) 的干燥块根。生用或蜜炙用。直立百部含直立百部碱 (sessilistemonine)、霍多林碱 (hordorine)、对叶百部碱 (tuberostemonine) 及原百部碱 (protostemonine)、以及原百部次碱 (protostemotinine) 等；蔓生百部含百部碱 (stemonine)、次百部碱 (stemonidine)、异次百部碱 (isostemonidine)、原

百部碱、蔓生百部碱（stemonamine）及异蔓生百部碱（isostemonamine）等；对叶百部含对叶百部碱、异对叶百部碱（isotuberostemonine）、次对叶百部碱（hypotuberostemonine）、氧化对叶百部碱（oxotuberostemonine）、斯替明碱（stemine）及斯替宁碱（stenine），尚含对叶百部酮碱（tuberostemonone）、对叶百部醇碱（tuberostemonol）、百部酰胺（stemoamide）和二去氢对叶百部碱（didehydrotuberostemonine）等。性微温，味甘、苦。能润肺止咳、杀虫。用于肺痨咳嗽、百日咳、慢性支气管炎。用量3～9g。外用灭虱，治蛲虫病。

2.5.16. 益母草

为唇形科植物益母草（*Leonurus heterophyllus* Sweet）的干燥地上部分。生用。含益母草碱（leonurine）、水苏碱（stachydrine）、益母草定（leonuridine）以及芸香甙、延胡索酸、月桂酸等。性微寒，味辛、苦。能调经活血，祛瘀生新，利水消肿。用于月经不调、经痛、产后瘀血腹痛、经闭、急性肾炎水肿。用量9～30g。

2.5.17. 半边莲

为桔梗科植物半边莲（*Lobelia chinensis* Lour.）的全草。生用。主含山梗菜碱（lobeline）、山梗菜酮碱（lobelanine）、异山梗菜酮碱（isolobelanine）、山梗菜醇碱（lobelanidine），以及皂甙、黄酮类。性平，味甘。能清热解毒，利水消肿。用于血吸虫病肝硬化腹水、肾炎水肿、毒蛇咬伤以及手足癣、湿疹等。用量9～15g。

2.5.18. 槟榔

为棕榈科植物槟榔（*Areca catechu* L.）的干燥成熟种子。生用。含槟榔碱（arecolime）、槟榔次碱（arecaine）、去甲槟榔碱（guvacoline）、去甲槟榔次碱（guvacine）、槟榔副碱（arecolidine）、高槟榔碱（homoarecoline）等，另含鞣质、脂肪油、儿茶精（catechin）和色素等。性温，味辛、苦、涩。能杀虫、破积、下气、利水。用于治疗绦虫、蛔虫、姜片虫病、食滞、脘腹胀痛、腹水、疟疾、脚气等。用量3～9g，驱绦虫、姜片虫的量可达到30～60g。

2.6. 含鞣质及多元酚类成分的中药

2.6.1. 绵马贯众

为鳞毛蕨科植物粗茎鳞毛蕨（*Dryopteris crassirhizoma* Nakai）的带叶柄基部的干燥根茎。生用，或炒炭用。含间苯三酚衍生物绵马精（filmarone），性不稳定，能缓慢分解产生绵马酸类（filicic acids），包括绵马酸BBB，PBB，PBP，ABB，ABP；黄绵马酸类（flavaspidic acids），包括黄绵马酸BB，PB，AB；白绵马素类（albaspidins），包括白绵马素AA，BB，PP；去甲绵马素类（desapidins），包括去甲绵马素AB，BB，PB等。性微寒，味苦、涩，有小毒。能清热解毒，止血，驱虫。用于虫积（绦虫或十二指肠虫病）、子宫功能性出血、流感、慢性气管炎、流行性脑脊髓膜炎、麻疹、热毒疮疡等。用量4.5～9g，止血炒炭用。

2.6.2. 地榆

为蔷薇科植物地榆（*Sanguisorba officinalis* L.）或长叶地榆［*S. officinalis* L. var. *longifolia* (Bert.) yü et Li］的干燥根。生用，或炒炭用。主含地榆素H_1～H_6（sangulin H_1～H_6）、β-葡萄糖没食子鞣甙（β-glucogallin）、没食子酸（gallic acid）、地榆酸双内酯（sanguisorbic acid dilactone）、鞣花酸（ellagic acid）；另含三萜类酸性皂甙等。性微寒，味苦、酸、涩。能凉血止血，收敛止泻。用于便血、痔血、血痢、崩漏等出血症，以及水火烫伤、疮痛。用量9～15g。外用适量。

2.6.3. 山茱萸

为山茱萸科植物山茱萸（*Cornus officinalis* Sieb. et Zucc.）的干燥成熟果肉。生用。含莫诺甙（morroniside）、7-*O*-甲基莫诺甙（7-*O*-methylmorroniside）、番木鳖甙（loganin）、獐牙菜甙（sweroside）、熊果酸、没食子酸、苹果酸以及皂甙等。性微温，味酸涩。能补肝肾，涩精，敛汗。用于腰膝酸痛、眩晕耳鸣、阳痿遗精、小便频数、月经过多、大汗虚脱、糖尿病。用量6～12g。

2.6.4. 仙鹤草

为蔷薇科植物龙芽草（*Agrimonia pilosa* Ledeb.）、黄龙尾［*A. pilosa* Ledeb. var. *nepalensis* (D. Don) Nakai］的干燥地上部分。生用。含仙鹤草酚A、B、C、D、E、F、G（agriniol A，B，C，D，E，F，G）、鹤草酚（agrimophol）、原儿茶酸、高原儿茶酸、香豆酸、香草酸、阿魏酸，并含香豆素、木犀草素-7-*O*-β-D-葡萄糖甙，以及三萜类和鞣质等。性平，味苦、涩。能收敛止血，消炎止痢。用于咳血、吐血、尿血、便血、功能性子宫出血、胃肠炎、痢疾。用量6～12g。

2.6.5. 诃子

为使君子科植物诃子（*Terminalia chebula* Retz.）或绒毛诃子（*T. chebula* Retz. var. *tomentella* Kurt.）的干燥成熟果实。生用，或煨用。含诃子酸（chebulinic acid）、诃黎勒酸（chebulagic acid）、1，3，6-三没食子酰葡萄糖（1，3，6-trigalloyl-β-glucose）、1，2，3，4，6-五没食子酰葡萄糖、原诃子酸（terchebin）、鞣花酸、没食子酸，并含莽草酸（shikimic acid）。性平，味苦、涩。能涩肠，敛肺，强心。用于久痢、久泻、脱肛、便血、久咳，并可用于心脏病。用量

3～9g。

2.6.6. 五倍子

为昆虫五倍子蚜[*Melaphis chinensis*(Bell) Baker]、倍蛋蚜(*M. peitan* Tsai et Tang)或蛋铁倍蚜(*Kaburagia ovogallis* Tsai et Tang)、寄生于漆树科植物盐肤木(*Rhus chinensis* Mill.)、青麸杨(*R. potaninii* Maxim.)或红麸杨[*R. punjabensis* Stew. var. sinica (Diels)Rehd. et Wils.]等叶上所形成的干燥虫瘿。生用。含五倍子鞣质(Gallotannin)、没食子酸、脂肪、树脂、蜡质等。性平，味酸、涩。能敛肺，止血化痰，止渴收汗。用于肺虚久咳、肺热痰嗽、久泻久痢、盗汗、消渴、便血痔血、外伤出血、痈肿疮毒、皮肤湿烂。用量3～6g。外用适量。

2.7. 含甾体类成分的中药

2.7.1. 蟾酥

为蟾蜍科动物中华大蟾蜍(*Bufo bufo gargarizans* Cantor)或黑眶蟾蜍(*Bufo melanostictus* Schneider)的干燥分泌物。含强心甾体化合物，如华蟾毒配基、脂蟾毒配基、蟾毒灵、羟基华蟾毒基、蟾毒配基(bufotalin)，另含吲哚类生物碱，主要有蟾酥碱(bufotenine)、蟾酥甲碱(bufotenidine)、去氢蟾酥碱(dehydrobufotenine)等。性温，味甘、辛，有毒。能解毒、止痛、开窍醒神。用于痈疽疔毒、咽喉肿痛、中暑吐泻、腹痛神昏、手术麻醉。用量0.015～0.03g，多入丸散用；外用适量。

2.7.2. 熊胆

为熊科动物黑熊(*Selenarctos thibetanus* G. Cuvier)或棕熊(*Ursus arctos* Linnaeus)干燥胆。含胆汁酸20%～80%，主要为熊去氧胆酸(ursodesoxy cholic acid)，并有鹅去氧胆酸(chenodesoxycholic acid)、胆酸及去氧胆酸等。这些胆酸通常与牛磺酸(taurine)、甘氨酸(glycine)结合，如牛磺熊去氧胆酸(tauroursodesoxycholic acid)及牛磺鹅去氧胆酸(taurochenodesoxycholic acid)，前者系解痉有效成分。性寒，味苦。能清热，平肝，明目。用于热病惊痫、小儿惊风、肝热目赤、黄疸、胆囊炎、咽喉疼痛、恶疮痈肿。用量0.15～0.3g，多入丸散；外用适量。

2.7.3. 麝香

为鹿科动物林麝(*Moschus berezovskii* Flerov)、马麝(*M. sifanicus* Przewalski)或原麝(*M. moschiferus* Linnaeus)成熟雄体香囊中的干燥分泌物。含麝香酮(muscone)，麝吡啶，11种雄甾烷(androstane)衍生物类如雄性酮(androsterone)、表雄酮(epiandrosterone)等。性温，味辛。能开窍醒神，活血通经，消肿止痛。用于热病神昏、中风痰厥、心腹暴痛、痈肿瘰疬、咽喉肿痛、跌扑损伤。用量0.03～0.1g。多入丸、散用。

2.7.4. 牛黄

为牛科动物牛(*Bos taurus domesticus* Gmelin)干燥的胆结石。含胆酸、去氧胆酸、鹅去氧胆酸及其盐类、胆红素(bilirubin)及其钙盐，并含胆甾醇、麦角甾醇、卵磷脂、脂肪酸、维生素D、水溶性肽类成分SMC，以及铜、铁、镁、锌等。性凉，味甘。能清心，开窍，镇惊，豁痰，息风，解毒。用于热病神昏、中风痰迷、癫痫发狂、惊风抽搐、咽喉肿痛、痈肿疔疮。用量0.15～0.35g。多入丸、散用。

2.8. 含氨基酸、多肽、蛋白质和酶类成分的中药

2.8.1. 冬虫夏草

为麦角菌科冬虫夏草菌[*Cordyceps sinensis*(Berk.) Sacc.]寄生在蝙蝠蛾科昆虫越冬幼虫体上的子座与虫体的复合体。含粗蛋白，天冬氨酸等10多种氨基酸，硬脂酸、棕榈酸、油酸、β-亚油酸，甘露糖、蕈糖、虫草多糖，D-甘露醇等；另含锌、铜、锰、镁等10多种微量元素。性平，味甘。能补肺益肾、止血化痰。用于久咳虚喘、劳嗽咯血、阳痿遗精、腰膝酸痛。用量3～9g。

2.8.2. 灵芝

为多孔菌科植物灵芝[*Ganoderma Lucidum*(Leyss. ex Fr.) Karst.]的子实体。生用。含麦角甾醇(ergosterol)、真菌溶菌酶(fungal lysozyme)、酸性蛋白酶(acid proteade)、硬脂酸、苯甲酸、γ三甲氨基丁酸(γ-butylobetaine)、甜菜碱、多肽、多种氨基酸及糖类等。性温，味淡。能滋补强壮。用于神经衰弱、头晕失眠、消化不良、慢性支气管炎、冠心病心绞痛、高血脂症、高血压症、肝炎。用量1.5～3g。

2.8.3. 天花粉

为葫芦科植物栝楼(*Trichosanthes kirilowii* Maxim.)或双边栝楼(*T. rosthornii* Herms)的干燥根。生用。含天花粉蛋白(trichosanthin)、瓜氨酸(citrulline)、γ-氨基丁酸等10多种氨基酸，并含皂甙、糖类等。天花粉蛋白纯品为中期引产及抗早孕有效成分。性微寒，味甘、微苦。能清热生津，消肿排脓。用于热病烦渴、肺热燥咳、内热消渴、疮疡肿毒。用量10～15g。

2.8.4. 半夏

为天南星科植物半夏[*Pinellia ternata* (Thunb.) Breit.]的干燥块茎。明矾水炮制后用。含β-与γ-氨基丁酸(β-, γ-aminobutyric acid)、天门冬氨酸、谷氨酸、精氨

酸等多种氨基酸，1 麻黄碱，β 谷甾醇及其葡萄糖甙(β-sitosterol-3-*O*-β-D-glucoside)、尿黑酸(homogentisic acid)及其葡萄糖甙，胆碱，三萜类化合物，微量挥发油，3,4-二羟基苯甲酸，以及草酸钾等。性温，味辛，有毒。能祛痰镇咳，止呕，消肿。用于咳嗽痰多、慢性支气管炎、神经性呕吐、妊娠呕吐或其他各种原因的恶心呕吐、眩晕等。用量3～9g。

2.8.5. 鹿 茸

为鹿科动物梅花鹿(*Cervus nippon* Temminck)或马鹿(*C. elaphus* Linnaeus)的雄鹿尚未骨化密生茸毛的幼角。含脑素(ceramide)，雌酮(oestrone)，PGE_2等多种前列腺素，多种氨基酸，以及骨质、骨胶、脂类、蛋白质等；并分离得游离胆甾醇、神经酰胺磷脂类、糖脂类、酸性粘多糖以及多肽类化合物等。性温，味甘、咸，能壮肾阳、益精血、强筋骨、调冲任、托疮毒。用于阳痿滑精、宫冷不孕、神疲、羸瘦、眩晕、耳鸣耳聋、腰脊冷痛、筋骨痿软、崩漏带下、阴疽不敛。用量1～2g，研末冲服。

2.9. 含有机酸类成分的中药

2.9.1. 关木通

为马兜铃科植物东北马兜铃(*Aristolochia manshuriensis* Kom.)的干燥藤茎。生用。含马兜铃酸Ⅰ、Ⅳ、B、D，青木香酸(debilic acid)，马兜铃甙(aristoloside)等。性寒，味苦。能清心火，利尿，通经下乳。用于口舌生疮、心烦尿赤、水肿、膀胱炎、小便不利、经闭、乳少等。用量3～6g。

2.9.2. 金银花

为忍冬科植物忍冬(*Lonicera japonica* Thunb.)、菰腺忍冬(*L. hypoglauca* Miq.)、华南忍冬(*L. confusa* DC.)或毛花柱忍冬(*L. dasystyla* Rehd.)的干燥花蕾。生用，或蒸馏制露用。含氯原酸、异氯原酸及黄酮类化合物木犀草素；尚含挥发油，油中主含双花醇和芳樟醇(linalool)。性寒，味甘。能清热解毒，凉散风热。用于痈肿疮疖、风热感冒、咽喉肿痛、腮腺炎、丹毒、菌痢、肠炎、乳腺炎。用量6～15g。

2.9.3. 木 瓜

为蔷薇科植物贴梗海棠[*Chaenomeles speciosa* (Sweet)Nakai]的干燥成熟果实。生用。含苹果酸、酒石酸、枸橼酸、维生素C、皂甙及黄酮类，鲜果含过氧化氢酶(catalase)等多种酶。性温，味酸。能平肝舒筋，祛湿和胃。用于风湿性关节酸痛、呕吐、腹泻、消化不良。用量6～9g。

2.10. 含无机化合物类成分的中药

2.10.1. 朱 砂

为硫化物类矿物辰砂族辰砂。主含硫化汞HgS，尚含少量锌、锑、镁、铁、磷、硅等元素；常含微量砷及硒等元素。性微寒，味甘。能清心镇惊，安神解毒。用于心悸易惊、失眠多梦、癫痫发狂、小儿惊风、视物昏花、口疮、喉痹、疮疡肿毒。用量0.3～1.5g，多入丸散服。外用适量。

2.10.2. 石 膏

为硫酸盐类矿物硬石膏族石膏。生用，或煅用。主含含水硫酸钙($CaSO_4 \cdot 2H_2O$)，并含少量铝、硅、镁、铁及微量锶、钡等元素。性大寒，味甘、辛。生用清热泻火，除烦止渴；用于外感热病、高热烦渴、肺热喘咳、胃火亢盛、头痛、牙痛。用量15～60g，先煎。煅石膏收敛、生肌、敛疮、止血；外治溃疡不敛、湿疹搔痒、水火烫伤、外伤出血。

2.10.3. 硫 黄

为自然元素类矿物自然硫或从含硫矿物经加工提炼而成。主含单质硫S_8，尚有少量钙、铁、铅、镁和微量硒、碲等元素。性温，味酸，有毒。外用解毒杀虫疗疮，内服补火助阳通便。外治用于疥癣、秃疮、阴疽恶疮，内服用于阳痿足冷、虚喘冷哮、虚寒便秘。内服用量1.5～3g，炮制后入丸散服。

2.11. 含脂类成分的中药

2.11.1. 薏苡仁

为禾本科植物薏苡[*Coix lachryma-jobi* L. var. *mayuen* (Roman.)Stapf]的种仁。生用，或炒用。含薏苡仁酯(coixenolide)、碳水化合物、脂肪、蛋白质及氨基酸、顺-8-十八烯酸(*cis*-8-octadecenoic acid)、棕榈酸、油酸、亚油酸、亚麻酸、硬脂酸、菜油甾醇、豆甾醇等。性凉，味甘、淡。能健脾渗湿、除痹止泻、清热排脓。用于水肿、小便不利、脾虚泄泻、湿痹拘挛、肺痈、肠痈、扁平疣、胃癌、子宫颈癌、绒毛膜上皮癌。用量9～30g。

2.11.2. 巴 豆

为大戟科植物巴豆(*Croton tiglium* L.)的干燥成熟果实。制霜，或炒焦黑用。含巴豆油、蛋白质、巴豆甙(crotonoside)、氨基酸及酶等。巴豆油中有油酸、亚油酸、肉豆蔻酸、花生酸、棕榈酸、巴豆油酸(crotonic acid)及顺芷酸(tiglic acid)等的甘油酯，并含具刺激性和致癌成分。蛋白质中含巴豆毒蛋白(crotin)，为巴豆白朊及巴豆球朊的混合物。性热，味辛，有大毒。能蚀疮；外治恶疮疥癣、疣。内服能峻下积滞，逐水消肿；用于寒积停滞、胸腹胀

痛、水肿。用量 0.1～0.3g。

2.12. 其他中药

2.12.1. 威灵仙

为毛茛科植物威灵仙(*Clematis chinensis* Osbeck)、棉团铁线莲(*C. hexapetala* Pall.)或东北铁线莲(*C. manshurica* Rupr.)的干燥根及根茎。生用。威灵仙含原白头翁素(protoanemonin)、白头翁素(anemonin)及铁线莲皂甙及多种齐墩果酸甙类化合物;棉团铁线莲含生物碱、黄色油状物、白头翁素、谷甾醇、肉豆蔻酸及 α-,β-亚油酸等;东北铁线莲含铁线莲皂甙 A、A'、B、C 等。性温,味辛、咸。能祛风除湿,通络止痛。用于风寒痹痛、四肢麻木、跌打损伤、急性肝炎等。用量 6～9g。

2.12.2. 乳 香

为橄榄科植物卡氏乳香树(*Boswellia carterii* Birdw.)及同属数种植物树干皮部渗出的油胶树脂。炒用。含树脂、树胶、挥发油等,树脂中含 α-,β-乳香酸(α-,β-boswellic acid)及 α-香树脂酮(α-amyrone)等。树胶主含多聚糖。挥发油中主含乙酸正辛酯(octyl acetate)等。性温,味辛、苦。能活血行气,止痛。用于跌打损伤、心腹诸痛、痈疽肿毒。用量 2～6g,多入膏药用。

2.12.3. 款冬花

为菊科植物款冬(*Tussilago farfara* L.)的干燥花蕾。蜜炙用。含款冬二醇(faradiol)及其异构体山金车二醇(arnidiol)、植物甾醇、芸香甙、金丝桃甙、蒲公英黄质、款冬花素(farfaratine)、款公碱(tussilagine)、款冬素等,尚含鞣质及粘液质。性温,味辛、微苦。能润肺下气、化痰止咳。用于咳嗽、痰多哮喘。用量 4.5～9g。

基本参考文献

1. 林启寿,《中草药成分化学》,科学出版社,北京,1977 年。
2. 国家医药管理局中草药情报中心站,《植物药有效成分手册》,人民卫生出版社,北京,1986 年。
3. 吴征镒,《新华本草纲要·第一册》,上海科学技术出版社,上海,1988 年。
4. 吴征镒,《新华本草纲要·第二册》,上海科学技术出版社,上海,1991 年。
5. 吴征镒,《新华本草纲要·第三册》,上海科学技术出版社,上海,1990 年。
6. 徐国钧等主编,《中国药材学》,中国医药科技出版社,北京,1996 年。
7. 凌一揆主编,《中药学》,上海科学技术出版社,上海,1992 年。
8. 江苏新医学院,《中药大辞典·上、下册》,上海科学技术出版社,上海,1986 年。
9. 《中华人民共和国药典·一九九五年版·一部》,广东科技出版社·化学工业出版社,广州·北京,1995 年。
10. 姚新生,《天然药物化学》,人民卫生出版社,北京,1994 年。

zhongyaocai
中药材 Chinese Material Medica 见中药。

zhongzhiji
终止剂 Terminators 见聚合用助剂。

zhongguolinsuangai
重过磷酸钙 Calcium Tripie Superphosphate 见磷酸、磷酸盐和磷肥。

zhongliangfenxi
重量分析 Gravimetric analysis 见分析方法。

zhusha
朱 砂 Vermilion 见颜料 2. 无机颜料。

zhuma
苎 麻 ranie 见麻。

zhuanli

专 利 Patent

沈尧曾 国家专利局

1. 基本概念 …… 976
1.1. 知识产权 …… 976
1.2. 专利和专利制度 …… 976
1.2.1. 专利制度的产生和发展 …… 976
1.2.2. 申请和获得专利权的条件 …… 977
1.2.3. 专利保护的对象 …… 978
1.2.4. 授予专利权的条件 …… 979
2. 专利的申请和审批 …… 980
2.1. 专利的申请 …… 980
2.1.1. 申请前考虑的问题 …… 980
2.1.2. 专利申请文件的种类和撰写要求 …… 980
2.2. 专利的审批 …… 981
2.2.1. 专利申请的初步审查 …… 984
2.2.2. 发明专利申请的公开 …… 984
2.2.3. 发明专利申请的实质审查 …… 984
2.2.4. 专利申请的批准 …… 984
2.2.5. 专利申请的复审程序 …… 984
2.2.6. 专利的撤销程序 …… 985
2.2.7. 专利的无效宣告程序 …… 985
3. 专利代理 …… 985
3.1. 专利代理的法律概念 …… 985
3.2. 专利代理人 …… 985
3.2.1. 专利代理人的资格 …… 986
3.2.2. 专利代理人的业务 …… 986
3.3. 专利代理机构和组织 …… 986
3.3.1. 各种类型的专利代理机构 …… 986
3.3.2. 国际和国内的专利代理人组织 …… 986
4. 专利权的转让和专利许可贸易 …… 986
4.1. 专利权的转让 …… 986
4.2. 专利许可贸易 …… 987
4.2.1. 专利许可的种类 …… 987
4.2.2. 专利许可的特殊形式 …… 987
4.2.3. 专利许可合同 …… 987
5. 专利纠纷和专利诉讼 …… 988
5.1. 专利行政纠纷和诉讼 …… 988
5.1.1. 专利行政案件的种类 …… 988
5.1.2. 专利行政案件的审理 …… 988
5.2. 有关侵犯专利权的纠纷和诉讼 …… 989
5.2.1. 专利侵权行为的判定 …… 989
5.2.2. 专利侵权诉讼 …… 989
5.2.3. 对侵权行为的处理 …… 989
5.3. 其他专利纠纷和诉讼 …… 990
5.3.1. 专利申请权和专利权归属纠纷及诉讼 …… 990
5.3.2. 专利合同纠纷和诉讼 …… 990
5.3.3. 假冒专利的纠纷和诉讼 …… 991
6. 专利文献及其检索 …… 991
6.1. 专利文献的特点和作用 …… 991
6.1.1. 专利文献的特点 …… 991
6.1.2. 专利文献的作用 …… 992
6.2. 专利文献的种类和内容 …… 992
6.2.1. 一次专利文献 …… 992
6.2.2. 二次专利文献 …… 993
6.2.3. 专利分类资料 …… 993
6.3. 专利文献的检索 …… 993
6.3.1. 国际专利分类法 …… 993
6.3.2. 英国德温特公司专利出版物 …… 994
6.3.3. 化学文摘 …… 994
6.3.4. 中国专利文摘 …… 995
6.3.5. 电子计算机检索 …… 995
7. 国际公约和国际组织 …… 996
7.1. 保护工业产权巴黎公约 …… 996
7.2. 世界知识产权组织 …… 996
7.3. 专利合作条约 …… 997
7.4. 斯特拉斯堡协定 …… 997
7.5. 工业品外观设计国际保存海牙协定 …… 997
7.6. 微生物保存布达佩斯条约 …… 998
7.7. 外观设计国际分类洛加诺协定 …… 998
7.8. 欧洲专利公约 …… 998
基本参考文献 …… 998

1. 基本概念

1.1. 知识产权

1967年7月14日在斯德哥尔摩签订的《建立世界知识产权组织公约》中规定，“知识产权”包括有关下列各项的权利。

(1) 文学、艺术和科学作品；

(2) 表演艺术家的表演以及唱片和广播节目；

(3) 人类一切活动领域的发明；

(4) 科学发现；

(5) 工业品外观设计；

(6) 商标、服务标记以及商业名称和标志；

(7) 制止不正当竞争。

以及在工业、科学、文学或艺术领域内由于智力活动而产生的一切权利。所以，知识产权是一种无形的财产权，它保护涉及人类一切智力创造的成果。

概括说来，知识产权包括两大部分：一是著作权或称版权；二是工业产权。上面(1)所述的对象属于知识产权中的版权部分。(2)所述的对象通常称为“邻接权”，即版权邻接的权利。(3)、(5)和(6)所述的对象构成知识产权中的工业产权部分。(7)所述的对象也可以认为属于工业产权部分，因为《保护工业产权巴黎公约》已经把“制止不正当竞争”包括在“工业产权保护”对象以内。

“工业产权”这个词最早出现在法国1791年的专利法中。这个概念通过1883年签订《保护工业产权巴黎公约》而得到了国际上的公认。

“产权”是指所有人可以随意使用其财产以及禁止或许可他人使用其财产的权利，而对工业产权的“工业”两字则要作广义的理解，它包括工业、商业、农业、采掘业和一切制成品或天然产品，例如酒类、谷物、烟叶、水果、牲畜、矿产品、矿泉水、啤酒、花卉和面粉等。

工业产权的对象是产业部门中的人的脑力劳动成果，最主要的就是专利(包括发明专利、实用新型专利和外观设计专利)和商标。商标的作用是作为识别标志，将某一企业生产或销售的商品与其他企业的商品区别开，以此赢得顾客，并为公众进行交易提供方便，也促使企业提高产品质量、维护商业信誉。商标必须在政府机关注册后，才能取得有效的保护。商标一经获得保护，除其所有人外，其他任何人或企业未经所有人许可，不得使用该项商标。我国保护的商标，除了产品商标外，还有服务商标，即服务标记(见商标)。

1.2. 专利和专利制度

专利是专利权的简称，也就是指一项发明创造(含发明、实用新型和外观设计)，向专利局提出专利申请，并经审查合格后，授予的那种专有的权利。按照专利法的规定，未经专利权人许可，任何单位和个人不得实施其专利，即不得为生产经营目的制造、使用、销售其专利产品，或者使用其专利方法以及使用、销售依照该专利方法直接获得的产品。当然，这种权利应具有一定的地域性和时间性。

专利还指受专利法保护的发明、实用新型和外观设计；有时也还指记载专利发明创造的专利说明书。

专利制度是国际上通行的一种利用法律和经济的手段推动技术进步的管理制度。这个制度的基本内容是依据专利法，对申请专利的发明创造，经过审查和批准，授予专利权，同时把申请专利的发明创造公诸于世，以利技术情报交流和技术有偿转让。

这就是说，国家为了鼓励发明创造，促进科学技术和经济的发展，通过专门的法律，即专利法，确认某项技术成果为发明创造，保护发明人、设计人或其合法受让人对该发明创造享有专有权。这样，不仅对于取得专利权的单位和个人的发明创造活动起了促进作用，而且由于发明创造必须向公众公开而发挥了情报的功能，对竞争对手就会形成一定的压力，推动竞争对手在这个发明创造的基础上进一步搞科研，创造出新的、更好的产品或方法来取得竞争的胜利。这样，通过竞争互相促进，也就推动技术不断向前发展。

一项发明创造出现后，会产生各种各样的复杂关系，其中最主要的就是发明创造能不能取得专利，取得专利以后应当归谁所有和如何利用的问题。另外，对于该项发明创造够不够授予专利的条件，能不能给予法律保护以及保护范围该如何合理确定的问题，也会产生一系列的法律问题，需要得到妥善的解决。因此，要建立一套完整的专利制度，即以专利法为依据，在全国上下建立一整套包括专利法律(立法、执法、司法)、专利审查、专利管理、专利文献服务、专利代理、专利实施以及专利教育、研究、学术交流等各方面工作内容的新的管理体系。

1.2.1. 专利制度的产生和发展

专利制度是随着商品经济的发展而产生、发展起来的。它的萌芽阶段可以追溯到中世纪(公元476～1640年)。当时，西方国家正处在封建社会的末期。随着资本主义生产逐渐兴起，各种新手艺、新产品不断出现，商业活动也开始活跃。一些西方国家的王室赐予少数商人和手工业主独家生产和销售某种商品的特权。这种特权也能颁发给外国人，只要他们能在本国领土内发展新手艺、新产品。例如，在13、14世纪时，英国的经济远比西欧大陆的一些国家落后，英国国王为了谋求英国经济的发展和增加王室的财源，曾以法令的形式授予外国人这种特权。最早的是英国亨利三世于公元1236年给波尔多的一个市民制作色布的15年的特权(但这还不能算是专

利)。在授予特权时，还颁发带有国王御玺和具有一定格式的特殊权利证书，任何人都可以打开来看。这种证书在英国称为Letters Patent，这就是现在世界通用的Patent一词的来源。这个词在中国译为“专利”。

专利制度是逐渐从实践中发展起来的，而不是先有一个法律，然后再建立起制度来的。据悉，发明专利保护最早是在公元15世纪意大利的某些国家开始实行的。具体地讲，意大利城市国家——佛罗伦萨共和国于公元1421年第一次给了发明专利，即对建筑师Brunelleshi发明的装有吊机的驳船授予了3年的垄断权。于公元1474年，威尼斯共和国最早制订了关于专利的法令。这种做法逐渐传播到了欧洲的其他国家。

严格说来，专利制度应该从公元1624年英国制订的第一部专利法时算起。这个专利法被称为《垄断法》，它是英国资产阶级革命的重要成果之一，是世界上第一个具有国际意义的专利法。它成为英国现代专利法的基础，而且它的影响远远超越英国本土，成为其他国家的范本。

随着商品经济的发展，专利制度逐渐引起各国重视。美国国会于公元1790年通过了第一个美国专利法，法国也于1791年制订了专利法。这两个国家专利法的颁布可视为现代专利制度的开端。此后，不少西方国家陆续颁布了专利法，而且由于技术发明和工业革命的推动，世界上建立专利制度的国家越来越多。

中国在清朝光绪年间类似专利的形式已开始出现，最早具有“专利法”性质的法律是在1912年12月工商部公布的《奖励工艺品暂行章程》，对于发明或改良过的新产品授予5年内的专利权，或者给予名誉上的褒奖。中华人民共和国建立之前第一次正式公布的“专利法”是在1944年，授予的专利包括发明、新型和新式样三种。1950年8月中华人民共和国政务院颁布了《保障发明权与专利权暂行条例》，中央工商行政管理局曾批准过6件发明权和4件专利权，但在1956年全国实行公私合营以后，这个条例就停止执行了。直到1979年，国家科委才开始筹建中国的专利制度。1980年1月国务院批准国家科委关于建立专利制度的报告，成立了中华人民共和国专利局。1982年9月国务院常务会议再次作出了在中国实行专利制度的决定。1984年3月12日第六届全国人大常务会第四次会议审议通过了《中华人民共和国专利法》，并由国家主席予以公布，定于1985年4月1日起施行。实践证明，中国专利法是一部好的现代化的专利法，它简明完整，既吸取了各国专利法的优点，又体现了中国特色，受到了普遍好评。为了迎接参加关税贸易总协定，使中国的专利制度与国际接轨，第7届全国人民代表大会常务委员会第27次会议于1992年9月4日通过了关于修改《中华人民共和国专利法》的决定。修改后的专利法于1993年1月1日起开始施行。

1.2.2. 申请和获得专利权的条件

什么人可以申请和获得专利权，就是指专利法保护什么人的问题。这里的“人”的概念包括自然人和法人。

a. 自然人，是人在法律上的称谓。中国专利法称为“个人”。

b. 法人，指具有民事权利能力和民事行为能力，依法独立享有民事权利和承担民事义务的组织，可以是发明人、设计人所在单位或其他企业、公司等。中国专利法称为“单位”。

(1) 发明人或设计人 专利法所称的发明人或者设计人是指对发明创造的实质性特点作出了创造性贡献的人。发明人只能是自然人，而不应当是某单位、某团体或某小组。

从事发明创造活动的人并不都是发明人或设计人。在完成发明创造过程中，只负责组织工作的人、给予利用物质条件方便的人或者从事其他辅助工作的人，都不能认为是发明人或设计人。在完成发明创造过程中，仅仅进行指导和提出启发性意见并不构成发明创造具体内容的，或者仅提出设想和出出主意但并未参与具体设计的人，也不能算是发明人或设计人。

两个人或几个人，在不通信息的情况下各自独立完成了同一项发明创造，即对某个发明创造的实质性特征作出了创造性贡献的，都是发明人或设计人，对这些人可以称为双重发明人、双重设计人或相同发明人、相同设计人。

两个人或几个人共同努力，在完成共同的任务中分别为某个发明创造的实质性特征作出了自己的贡献的人，都是发明人或设计人。对这些人可以称为共同发明人或共同设计人。

根据专利法的规定，发明人与设计人应享受一定的权益，对于他人侵犯发明人或设计人的合法权益的行为，发明人或者设计人有权提出诉讼，要求停止侵犯其权益和赔偿其损失。按照中国专利法，发明人或设计人的权利主要包括如下几项。

a. 发明人或设计人的荣誉权，这包括署名权和获得精神奖励的权利等。署名权就是指，“发明人或者设计人有在专利文件中写明自己是发明人或者设计人的权利”。在专利权授予后，发明人或设计人享有的获得精神奖励的权利，包括可以得到专利证书副本、奖章和表扬等各种形式的精神奖励。

b. 如果是非职务发明创造，即指既不是执行本单位的任务，也不是主要利用本单位的物质条件所完成的发明创造，发明人或设计人有申请专利的权利。发明专利申请公布后，有得到临时保护的权利；取得专利后，应享受专利权人的一切权利。“对发明人或设计人的非职务发明

创造专利申请，任何单位或个人不得压制”；“侵夺发明人或设计人的非职务发明创造专利申请权和其他权益的，由所在单位或上级主管机关给予行政处分”。

c. 如果是职务发明创造，即专利权属于单位所有的发明创造，根据中国专利法实施细则的规定，在专利权被授予后，发明人或设计人有得到一次性奖金的权利；在该专利实施后，有得到一定的报酬的权利。

(2) 先申请人或先发明人 专利权是一种具有排他性的专有权。如果对同一个发明创造有两个或两个以上的单位或个人分别提出申请，那么专利局只能批准其中的一个申请，而且只授予一个专利权。至于应该批准其中的哪一个申请呢？一种办法是不问发明的先后，只根据申请的先后来决定，即对申请人中的第一个申请人授予专利权，而驳回其他的申请。这叫先申请原则，上述的“第一个申请人”就是“先申请人”。另一种办法是，不问申请的先后，只根据发明的先后来决定，即对发明人中的第一个发明人授予专利权，而驳回其他的申请。这叫先发明原则，上述的“第一个发明人”就是“先发明人”。

先申请原则鼓励发明人尽早提出专利申请，保护为公共利益而尽早公开自己的发明的人，从建立专利制度的目的来说较为合适，所以世界绝大多数国家都采用这个原则，即权利归“先申请人”。先发明原则则保护“先发明人”，从奖励发明的观点来看有一定的好处，但它不能鼓励尽早公布发明内容，有助长保守秘密的倾向，而且实行这个原则要证明谁先作出发明，需要很复杂的手续，而且费时、费钱。这个原则在过去只有在美国、加拿大和菲律宾三个国家实行，现在只剩下美国这唯一的国家还在实行先发明原则。在专利法国际协调一致的新形势下，美国由于受到各国的批评，也正在考虑是否应改为实行先申请制，保护先申请人。

(3) 外国人 根据《保护工业产权巴黎公约》中规定的“国民待遇”原则，外国人的申请在中国也得到充分的专利保护。

对外国人的专利保护可以分为两种情况。

a. 在中国境内的外国独资企业和中外合资企业中完成的发明创造 按照中国专利法第六条的规定，其工作人员完成的职务发明创造，申请专利的权利属于该企业；非职务发明创造，申请专利的权利属于发明人或设计人。申请被批准后，专利权归申请的企业或个人所有。这是因为专利权是一种财产权，外国人在中国长期居住、生活和工作，外国企业在中国长期营业，应该享受这种财产权的权利。

b. 在中国没有经常居所或工商业所的外国人、外国企业或外国其他组织 凡是巴黎公约成员国的国民来中国申请专利，可以享有中国国民所享有的各种相关的待遇，这不仅包括成文的法律待遇，也包括在司法以及行政实践中的各种待遇。但是，他们在中国申请和办理其他专利事务时，必须委托由国务院授权中国专利局指定的涉外专利代理机构办理。至于非巴黎公约成员国的国民来中国申请专利，如果其所属国同中国签约了协议或确认了互惠原则的，也可以得到专利保护。

1.2.3. 专利保护的对象

专利保护的对象是指专利法保护什么，按照法律的语言就是专利保护的客体。中国专利法明确规定保护发明创造专利权，而发明创造则是发明、实用新型及外观设计的统称。

(1) 发明 国际上对发明还没有一个统一的明确定义。绝大多数国家都是反面规定了属于发明的内容；少数国家有定义的，说法也不一，仅对本国有约束力。如日本专利法的发明定义是“利用自然规律作出具有高水平的技术思想的创作”。前苏联在其《发现发明及合理化建议条例》中规定：发明是“在国民经济、社会主义建设或国际的各个领域新的具有实质性特点并具有积极效果的解决课题的技术方案”。此外，世界知识产权组织在1979年公布的《发展中国家发明专利示范法》中，对发明下的定义是“发明人的一种思想，可在实践中解决技术领域的特定问题”。

显然各国对发明的解释不同，但有一个基本思想是共同的，即承认发明是一种新的、有创造性的思想或方案。它属于技术范畴，因而可以称为是一种技术方案。这种技术方案利用了自然规律，解决了具体的课题，满足了人类的某种需要。在中国专利法中虽然没有对发明下定义，但是在《专利法实施细则》中则指出：“专利法所称的发明是指对产品、方法或者其改进所提出的新的技术方案”，这个提法和前述的基本思想是一致的。

这里需要说明一点，前述的技术方案并不是一种构思或设想，它不仅提出了需要解决的课题，而且提出了解决课题的完整的、具体的、而且能够实现的方案。例如，多年前首先问世的家用电冰箱在当时是一项技术发明，因为它在当时是具有首创性的，它利用了大自然的物理现象，如液体气化要吸收大量的热；气体经过压缩能变成液体以及热量能够传导等来制冷，使冰箱内保持低温，可以使贮藏在冰箱内的食品长期保鲜、不腐，夏天还可以自制冷饮满足家庭生活的需要，有实用价值，这些都符合发明的要求。

(2) 实用新型 中国专利法所称的实用新型是指对产品的形状、构造或其结合提出的适于实用的新的技术方案。实用新型也可以称为“小发明”，主要是创造性水平较低的、有实用价值的小设备、装置或工具。群众性的发明创造很多是属于实用新型的。例如，为了扩大冰箱的使用范围，改善冰箱的使用效果，在国外首先发明了一种除味器，它是一种利用活性炭吸收贮藏在冰箱中的各种食品散发出来的气味，防止各种食品气味互串的用具，装

置不大，结构也不复杂，但构思新颖，有实用价值。这种小发明就是属于实用新型。

（3）外观设计 中国专利法所称的外观设计是指对产品的形状、图案、色彩或其结合所作出的富有美感并适于工业上应用的新设计。外观设计也叫新式样或工业品外观设计，它与社会生产和人民生活息息相关。随着人们生活水平的逐步提高，在选择家具、衣物及各种生活用品时，都喜欢用式样新颖、色彩协调、图案美观的物品，特别是在国际市场上，商品的外观非常重要。如对冰箱的设计着重要从产品结构性能的角度来考虑产品的美，使它的外形美观大方，式样新颖，色彩与室内摆设协调。所以一个新的富于美感的电冰箱外观设计，也能够得到专利保护。

上述的发明、实用新型和外观设计既有区别，也有联系。发明与实用新型都着眼于它们的技术功能，要求提供新的技术效果，但是在发明的大小和难易程度上是有区别的。另外，在保护范围方面也有区别，发明专利可以是方法专利，也可以是产品专利，但是，得到实用新型专利的只有产品，并且必须是具有一定形状、构造的产品。

发明专利与外观设计专利可以是相同的产品。但是，它们的着眼点不同，前者强调的是产品的技术性能和工业实用性，后者强调的则是产品富于美感的外观。

1.2.4. 授予专利权的条件

（1）新颖性 新颖性是发明的专利性的首要条件。一项发明，要想得到专利保护，首先必须能为社会增添技术财富，也就是它的技术内容应该是新的。

中国专利法第22条规定，“新颖性，是指申请日以前没有同样的发明或者实用新型在国内外出版物上公开发表过、在国内公开使用过或者以其他方式为公众所知，也没有同样的发明或者实用新型由他人向专利局提出过申请并且记载在申请日以后公布的专利申请文件中”。这条规定主要说明了以下两个问题。

a. 新颖性的判断是建立在与现有技术比较的客观基础上，而决不是由审查员或其他人的主观意见和看法所决定的。如果一项发明不属于现有技术，即可视为具有新颖性。反之，若一项发明在现有技术中能找到同样的技术内容，就不具备新颖性。

这里需要说明，专利法第22条所称的“同样的发明”，不仅是指在技术特征上完全相同的发明，而且也包括在某些技术领域上略有差异的发明，如果这种差异仅仅是该专业领域里的一般的功能上相同的变换，并不导致效果的差别。例如，机器的结构相同，功能相同，仅仅是改变了传动方式，将齿轮传动改为皮带传动，固定的元件用螺钉来代替铆钉；焊接技术用电焊代替气焊等等。所以，这里的“同样”两字包括有“等同”的含义。

b. 一项有关申请虽然在同一发明的申请日以后才公开，在公开前不算是现有技术，但也能使在后申请的同一发明丧失新颖性。

应该强调说明，在将发明中所有的技术特征同现有技术中所有的技术特征一一加以比较对照时，必须坚持个别比较，而不可将几篇文献结合起来作为判断的依据。只有当发现发明的全部技术特征都在现有技术的一篇文献中公开时，才能判定该发明缺乏新颖性。

发明的新颖性是以申请日为标准的，凡是在申请日以前已经公开的发明都丧失新颖性。这是一个基本原则。但是，按照中国专利法第23条的规定，有几种例外情况在判断新颖性时应加以注意：一种是在中国政府主办或者承认的国际展览会上首次展出的发明，如果有关的单位或者个人在展出之日起6个月内提出专利申请，就不认为丧失新颖性；另一种是在规定的学术会议或者技术会议上首次发表的发明，如果有关的单位或者个人在发表之日起6个月即提出专利申请，就不认为丧失新颖性。此外，他人未经申请人同意而泄露了发明内容的，如果申请人在该他人泄露之日起6个月以内提出专利申请的，也不认为丧失新颖性。

（2）创造性 创造性的概念在不同的国家各有区别。中国专利法第22条规定：“创造性，是指同申请日以前已有的技术相比，该发明有突出的实质性特点和显著的进步，该实用新型有实质性特点和进步”。

一项发明创造有实质性特点，是指该发明创造具有一个或多个技术特征，这些技术特征与现有技术有本质的区别。这就是说：第一，该项发明创造必须首先具有新颖性。因为，与现有技术相同或相似的技术方案不可能具有实质性特点。第二，与现有技术进行比较，主要是看差异的性质和程度，而不是发明创造的种类和大小。不论是一项巨大的发明或是一项小发明，都必须具有不能由现有技术推演出来的独特的技术构思，为解决有关问题提出了与众不同的有建设性的技术方案，从而为社会增添了技术财富。当然，对发明和实用新型的实质性特点的要求略有区别，对发明的要求更多一些。第三，技术特征的本质区别，可以表现在于该发明创造提出了前所未有的产品或方法，从而开辟了一个新的技术领域，也可以表现在该发明创造提出了对已有的产品或方法进行改进的技术方案。第四，在判断是否具有实质性特点时，要把该发明创造提出的技术方案作为一个整体来考虑。如果是一项“组合发明”，即使其中有的技术思想或甚至这几种技术思想全部是已知的，只要这个技术方案作为整体来看是有新的技术特征，也可以认为该发明创造具有实质性特点。

一项发明创造有进步，是指该发明创造与现有技术相比，具有新的技术优点。这里所说的技术优点应该有广泛的含义，不能只以有无经济效益作为判断的标准，如果

有一项发明创造，开辟了新的途径，或者能取得明显的社会效益，但它提出的方案并没有带来多少经济效益，也同样应该认为具有技术优点。

综上所述，每个有创造性的技术方案，不仅必须具有新的技术特征，而且必须具有一定的质量标志或水平。各项发明创造都应该是来源于现有技术并高于现有技术，为社会增添技术财富。

判断创造性，采取与判断新颖性不同的方法，即在将发明中所有的技术特征同现有技术特征一一加以比较对应时，并不限于个别比较，也可以将几篇文章或专利结合起来作为判断的依据。还需要注意：在判断创造性时，应考虑的现有技术只包括发明所属的技术领域、相邻的技术领域和更高的概括性的领域，而不包括与该发明的专业领域离得比较远的专业知识。因为，当今的技术发展日新月异，一个技术人员不可能通晓各专业的知识，对远离本专业的知识一般都不可能知道得很清楚，所以不能要求过高。

(3) 实用性　发明创造取得专利权的第三个条件是实用性。中国专利法第22条规定："实用性是指该发明或者实用新型能够制造或者使用，并且能够产生积极效果"。这就是说，要求发明应具备可实施性和再现性，而且还应具备有益性。

一项发明不应该只是一个抽象的构思，也不应该只是一种原理、理论。它应该已经完成了试验阶段，可以实施并具有再现性，即能重复生产或重复使用。

在专利法中所称的发明能够制造或者使用是指一项发明，其产品能在产业上制造或使用，一项方法发明，其方法能够在产业上使用。

凡是不能在产业上生产或在产业部门使用的内容如纯科学理论、数学演变方法、违背自然法则的空想、经商方法、劳动组织、生产组织、教学体制与方法，会计报表、统计方法、测量方法以及编制手册、字典、百科全书等解决方案等都不符合实用性的要求。

实用性要求一项发明能够在产业上制造或使用，要注意：这里有个"或"字，即具备两个条件中的一个就够了。此外，专利法中说的"能够制造或者使用"的发明并不等于发明已在产业上制造或使用，或即将在产业上制造或使用，而是根据发明的特点，预计该发明能够在产业上制造或使用就算是具备可实用性。事实上，往往有不少发明要经过若干年后才得到工业应用。

另外，在专利法中所指出的发明应"能够产生积极效果"，就是指发明具备有益性，即该发明在实际应用中能对社会产生良好的效果，满足社会的需要，对促进科技和经济发展具有积极作用。凡是没有意义的专利申请，或者那些违反人民的身心健康，违反正常生活秩序的发明，或者对环境能造成严重污染，对社会有害的发明，都不能批准为专利。

2. 专利的申请和审批

专利权并不是自动取得的，发明人或设计人要想得到专利，就必须按照专利法的规定，办理专利的申请手续和进行专利审批的程序。与《发明奖励条例》的规定不同，专利申请的受理和专利的审批都要按照集中统一的原则进行。中国专利法第3条明确规定："中华人民共和国专利局受理和审查专利申请，对符合本法规定的发明创造授予专利权"。

2.1. 专利的申请

申请专利是一件很严肃的事情。专利申请能否顺利得到批准，关系到申请人的法律地位和经济利益。所以，在申请之前要作好充分的准备，专利申请的文件要严格按照专利法的规定来撰写。

2.1.1. 申请前考虑的问题

当完成了一项发明创造后，首先要考虑的问题是要不要申请专利。为此，要对以下几个方面认真加以考虑。

(1) 该技术获得专利的把握程度　这不能靠主观臆想，而必须通过专利性检索，对该技术是否具备新颖性、创造性和实用性有一个初步判断，如确有把握再考虑申请。

(2) 该技术的实施前景　申请和获得专利需要支付各种费用，因此要考虑自身的经济条件，更重要的应考虑该技术是否存在潜在市场，即初步估计该技术的市场需求量和投入市场后的经济效益。

(3) 提出申请的时机　在一般的情况下，应尽可能早地撰写专利申请，尽快地提出申请。但是，申请人千万不要为赶时间而仓促提出申请。只有在充分掌握与该技术有关的技术情报，并对该发明认真研究以及对请求保护的范围比较明确的情况下，再着手撰写专利申请文件并向专利局提出专利申请。

(4) 申请国的选择　如果申请人认为具备申请条件，首先要在本国提出专利申请。如果该技术有可能打入国际市场，则还要考虑申请国别的问题。向国外申请专利是一项复杂的工作，涉及的因素很多，经济花费也很大，因此要慎重考虑。申请国别首先要选择那些有可能具有很大销售市场和有强硬竞争对手的国家。在这方面最好是与委托的涉外专利代理机构充分研究商量，选择出一个既经济又可靠的方案。

2.1.2. 专利申请文件的种类和撰写要求

专利申请文件是申请人向专利局递交的法律文件。申请专利的，应当向专利局提交申请文件一式两份。申请人委托专利代理机构向专利局申请和办理其他专利事务的，应当同时提交委托书，写明委托权限。

(1) 请求书 专利申请必须书面提出，请求书则是申请人向专利局表示请求授予专利的愿望的正式书面文件。请求书必须使用专利局制定的统一表格，不能手写而必须打字，以保证字迹清楚。

除了要注意正确填写发明名称以及发明人和申请人有关情况外，对于委托专利代理、准备向国外申请、要求优先权、在申请的同时请求实质审查请求、申请人要求提前公开申请内容以及申请专利的发明涉及微生物保藏问题都要在请求书中注明清楚，并根据有关规定，提供必要的材料或说明。

(2) 说明书 说明书的撰写要努力达到“清楚、完整、实施、支持”八个字的要求。

说明书一般应当按照下列方式和顺序撰写：

a. 发明名称，该名称应当与请求书中的名称一致；

b. 发明所属技术领域；

c. 就申请人所知，写明对发明的理解、检索、审查有用的背景技术，并且引证反映这些背景技术的文件；

d. 发明目的；

e. 写明要求保护的发明的技术方案，使所属技术领域的技术人员能够理解，并且能够达到发明的目的；

f. 发明与背景技术相比所具有的有益的效果；

g. 有附图的，应当有图面说明；

h. 详细描述申请人认为实现发明的最好方式，在适当的情况下，应当举例说明；有附图的，应当对照附图。

附图是说明书的一部分。对发明而言，有时候附图也许不是必需的，但对于实用新型申请来说，附图总是一个必要的组成部分。

(3) 权利要求书 权利要求是专利申请的核心部分，因为，专利权的保护范围以被批准的权利要求的内容为准，在权利要求书中可以有一项或多项权利要求，但必须满足发明的“单一性”，即“一发明一申请”的原则要求。当一件发明专利申请保护的多项权利要求涉及到两项以上的发明内容时，只有当这些权利要求的内容密切相关，并且属于一个总的发明构思，才具有发明的单一性。

权利要求书包括独立权利要求和从属权利要求。从整体上反映发明的主要技术内容，并且记载发明的全部必要技术特征的权利要求，称为独立权利要求。引用一项或者几项权利要求的权利要求称为从属权利要求。从属权利要求只能引用在前的权利要求，权利要求的数量视发明的复杂程度而定。

独立权利要求一般包括前序部分和特征部分，前序部分说明发明所属技术领域以及现有技术中与发明主题密切相关的技术特征。特征部分使用“本发明的特征是……”或者类似的简明语言，说明发明区别于现有技术的技术特征，与前序部分说明的技术特征一起，构成要求专利保护的技术特征。

从属权利要求一般应包括引用部分和限定部分，例如可以写成“如权利要求1所述的方法”或“按权利要求1的炉子”作为引用部分的内容，而限定部分则写明发明附加的技术特征。从属权利要求应当用要求保护的附加技术特征，对引用的权利要求作进一步的限定。

下面举一个撰写权利要求的实例。

这项发明专利申请的主题是通过金属热还原将稀土氧化物提炼成金属的方法。申请人提出了一种新颖、高效且较经济的稀土金属提取方法，其权利要求书内容如下。

a. 一种将稀土氧化物还原成稀土金属的方法，其特征在于形成一种至少由70%（重量）氯化钙、余量为氯化钠组成的熔融盐浴，再将大约50%（体积）稀土氧化物加到该熔盐浴中，添加一定量的金属钠便产生以盐浴中稀土金属计超过化学计量的金属钙，并维持该盐浴于熔融状态，再搅拌使金属钙与稀土氧化物接触，将稀土氧化物还原成金属，中止搅拌使含有还原的稀土金属形成分离层。

b. 根据权利要求1所述的方法，其中稀土氧化物是一种或一种以上稀土氧化物，这类氧化物为氧化镧、氧化铈、氧化镨和氧化钕。

c. 根据权利要求2所述的方法，其中稀土氧化物是氧化钕。

d. 根据权利要求1至3中任何一个所述的方法，其特征在于还原时加入非稀土金属与稀土形成共晶合金以降低熔化温度。

e. 根据权利要求4所述的方法，其中非稀土金属是一种或一种以上选自铁和锌的金属。

(4) 摘要 摘要是指说明书的摘要。它主要是在专利文献的检索上可以起到引导作用，它不影响到专利申请的保护范围，不具有法律效力。

摘要应当写明发明所属的技术领域、需要解决的技术问题、主要技术特征和用途。摘要可以包含最能说明发明的化学式。有附图的专利申请，应当由申请人指定并提供一幅最能说明该发明技术特征的附图。附图的大小及清晰度应当保证在该图缩小到4cm×6cm时，仍能清楚地分辨出图中各个细节。摘要文字部分不得超过200个字。摘要中不得使用商业性宣传用语。

2.2. 专利的审批

为了保证批准专利的质量和水平，使专利工作有较好的信誉，专利局应该具有严谨的审查制度。发明专利申请审批的主要环节是：初步审查；公布专利申请；实质审查；专利批准并公告。在批准前，对专利局驳回决定不服，还有一个复审程序；在批准后对不符合专利法规定的，可以提出撤销请求，从而增加一个专利撤销程序；在批准公告6个月后，如果有人对专利权提出无效宣告请求，也还要增加一个专利无效宣告程序（参见图1）。实用新型和外观设计专利申请的审批比较发明专利申请要简单得

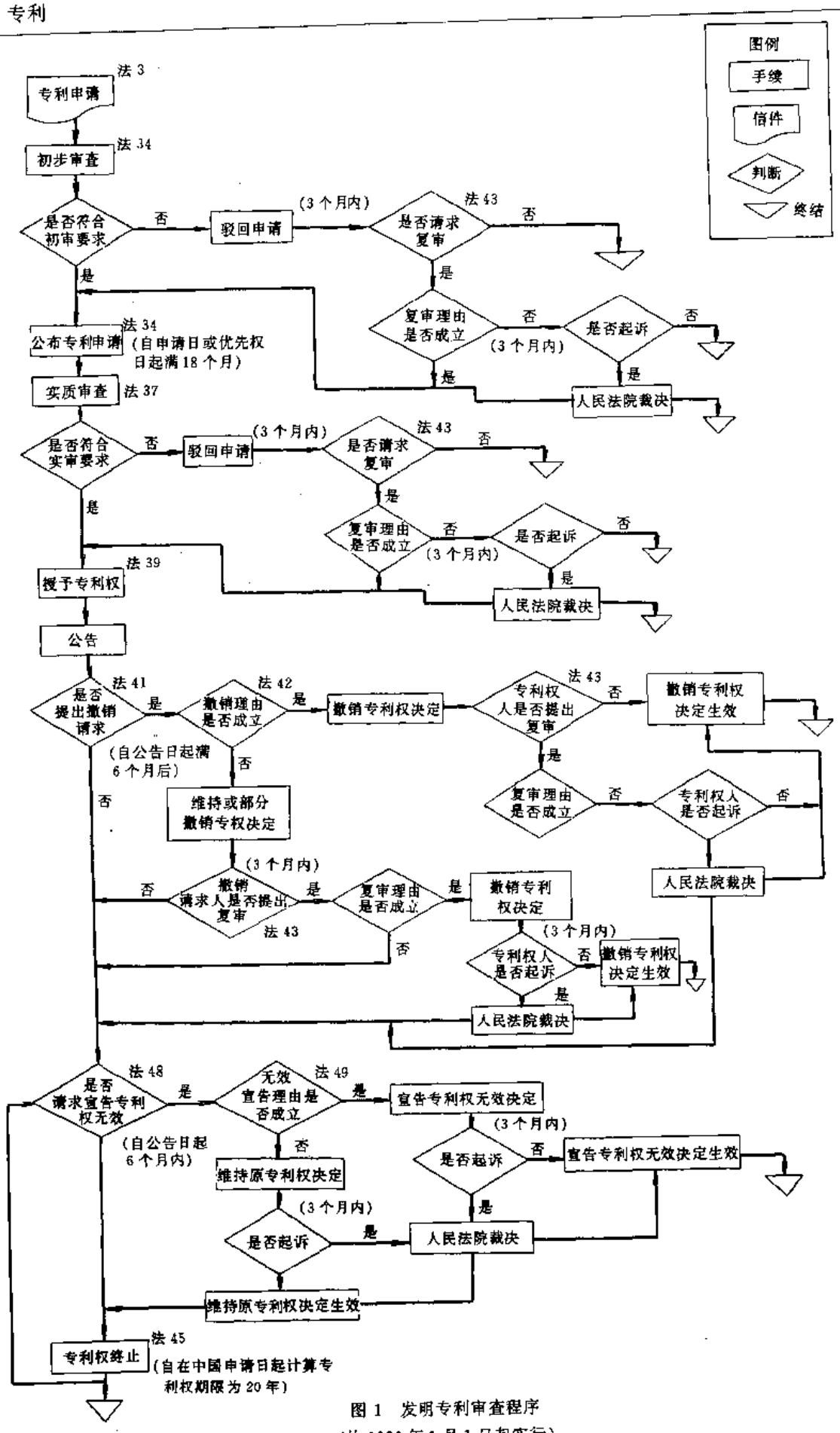


图 1 发明专利审查程序
(从 1993 年 1 月 1 日起实行)

多，这主要是由于对实用新型和外观设计专利申请不进　　行实质审查（参见图 2）。

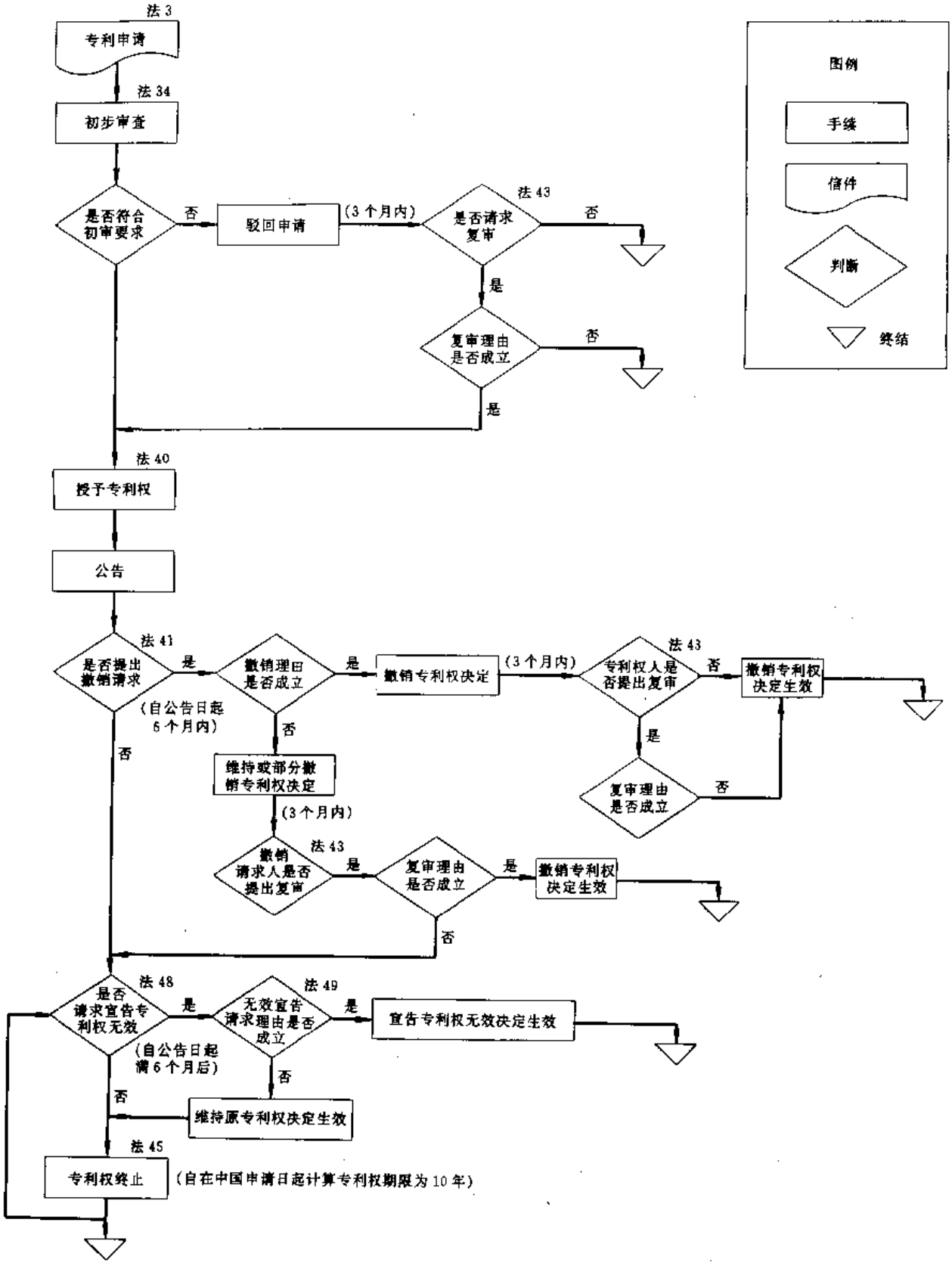


图 2　实用新型外观设计专利审查程序

2.2.1. 专利申请的初步审查

专利申请的初步审查包括以下内容。

(1) 明显不符合专利法有关规定的审查 所谓"明显不符合专利法有关规定",就是指发明创造属于专利法规定不授予专利的技术领域或存在其他明显的实质性缺陷。由于发明、实用新型和外观设计专利的保护对象都不相同,因此这部分的审查内容也很不相同。

(2) 初步的保密审查 这是指专利局对于单位和个人申请专利的发明创造是否涉及国家安全和重大利益的问题进行初步审查。凡是属于国防系统的单位和个人申请专利的发明创造,如涉及国家安全需要保密的,应向国防科工委设立的国防专利机构进行申请,其他单位和个人申请专利的发明创造涉及国家安全和重大利益的,经专利局初步审查认为有必要进一步保密审查的,由专利局负责送交国务院有关部门进行审查。

(3) 形式审查 其内容包括请求书的格式是否符合规定,填写是否符合要求;说明书及其附图或权利要求书的书写格式是否符合要求;专利申请是否缺少摘要;委托代理人申请的,是否已提交委托书;要求优先权的,是否已提交声明,等等。

在初步审查阶段,除了进行上述的几个方面审查外,还要对专利申请进行专利分类,即发明和实用新型专利申请要按照国际专利分类法(或称IPC分类法)给予相应的分类标记;外观设计专利申请要参照"建立外观设计国际分类洛迦诺协定"的国际分类来填写产品所属的类别。

2.2.2. 发明专利申请的公开

按照专利法的规定,专利局收到发明专利申请后,经初步审查认为符合要求的,自申请日或优先权日起十八个月内予以公布。专利局可以根据申请人的请求早日公布其申请。所谓公布专利申请就是将专利申请的技术内容以公开说明书的形式向全世界公开通报。但是,对于"涉及国家安全或重大利益需要保密"的专利申请,都将按保密专利处理,不予公开。

2.2.3. 发明专利申请的实质审查

按照专利法的规定,允许提出实质审查请求的期限为自申请日起三年。过期不提出请求的,视为撤回申请。发明专利的申请人请求实质审查时,应当提交在申请日前与其发明有关的参考资料,凡已在外国提出过申请的,申请人请求实质审查时,应当提交该国为审查其申请进行检索的资料或者审查结果的资料;无正当理由不提交的,该申请即被视为撤回。专利局应根据申请人提出的请求,对其申请进行实质审查。专利局认为必要的时候,也可以自行对发明专利申请进行实质审查。

实质审查主要是以全面的检索为基础,确定专利申请是否具有新颖性、创造性和实用性。此外,还要检查专利申请是否符合单一性的要求以及发明说明书、权利要求书的内容是否符合"充分公开"的要求;申请人的补充、修改内容是否超出了原发明说明书和权利要求书的记载等等问题。在此基础上提出第一次审查意见,以书面的形式通知申请人,这就是实质审查阶段的第一次审查意见通知书。如果经实质审查认为发明专利申请在某些方面不符合专利法的规定,专利局应当通知申请人,要求其在指定的期限内陈述意见,或者对其申请进行修改;无正当理由逾期不答复的,申请即被视为撤回。如果专利申请经申请人陈述意见或修改后,仍不符合专利法规定的,审查员可以作出予以驳回的审查决定。发明专利申请经实质审查没有发现驳回理由的,专利局应当批准该专利,予以公告,并通知申请人。

2.2.4. 专利申请的批准

发明、实用新型或外观设计专利申请人根据专利局作出的授予专利权的通知和办理登记手续的通知,按时缴纳专利登记费和其他有关费用后,该专利申请进入授权公告准备,并自授权公告准备之日起三个月内公告,以授予专利权通知发文日起三个月期满日为颁发专利证书之日,专利权自颁发专利证书之日起生效。

2.2.5. 专利申请的复审程序

并不是每项专利申请在审批过程中都必须有这一道程序,只有当申请人或其代理人对专利局在初审和实质审查过程中作出的驳回决定不服时,才需要增加这个法律程序。复审的目的是为了尽量避免出现专利申请按照专利法应该得到批准而没有批准的情况,从而保护了申请人的正当权益。请求复审能使专利申请保持在作出驳回决定以前的法律状态,只有当复审作出决定后,驳回决定才有可能发生效力。

复审程序包括前置审查和复审委员会的审理两个阶段。

(1) 前置审查 进行复审的第一步,是把复审请求送到原负责对该专利申请的实质审查处,由原先审查过该申请的审查员再进行一次审查,这叫做前置审查。这样做法的好处:一是,能进行法律补救的作用,二是,当申请人在专利申请被驳回后,按审查员原先提出的意见进行了修改。这样就不要再经过复审委员会的重新审理,原负责对该专利申请审查的实质审查处即可收回原来的驳回决定,对该专利申请作出审定,予以公告。

(2) 复审委员会的审理 经前置审查,原审查员仍坚持维持原驳回决定的,就要把复审请求转到复审委员会由该委员会进行复审。复审委员会组成合议组对复审案进行审理,主要以书面形式进行。在必要时,经同意也

可以口头审理的方法进行。

经过充分交换意见和讨论后，复审委员会根据专利法的规定作出复审决定，在决定中说明理由，并通知复审请求人。凡属于发明专利申请，如复审请求人对复审决定仍不服的，可以向人民法院提出上诉。

2.2.6. 专利的撤销程序

该程序置于专利权授予之后，其目的是为公众提供一个机会来评价专利局所授予的专利权是否符合专利法的规定，协助专利局纠正其错误的授权，以保护公众的利益。

撤销程序对实用新型和外观设计两种专利尤其重要，因为这两种专利申请只经过初步审查，未进行实质审查就授予其专利权的缘故。

任何单位或者个人都可以成为撤销专利权的请求人，包括专利权人。撤销请求可以由单个人提出，也可以由若干人联合提出。

对撤销请求进行审查的是专利局的初步审查部门或实质审查部门。撤销请求的期限为自专利局公告授予专利权之日起六个月。提出撤销的理由仅限于授予的专利权不符合专利法有关专利性条件的理由。

专利法规定，被撤销的专利权视为自始即不存在。但撤销专利权的决定，对在撤销专利权之前人民法院作出并已执行的专利侵权的判决、裁定，专利管理机关作出并已执行的专利侵权处理决定，以及已经履行的专利实施许可合同和专利权转让合同，不具有追溯力，但是因专利权人的恶意给他人造成的损失，应当给予赔偿。

撤销请求审查决定有以下三种类型：全部或者部分撤销专利权，或者维持专利权。在审查部门作出审查决定后，应当通知专利权人和撤销请求人。专利权人对专利局撤销专利权的决定不服的，或者撤销请求人对专利局维持专利权的决定不服的，可以自收到通知之日起三个月内，向专利复审委员会请求复审。

2.2.7. 专利的无效宣告程序

任何单位或者个人认为专利局的授权决定不符合专利法有关规定的，都可以向专利复审委员会提出宣告专利权无效的请求。无效宣告请求的时间为自专利局公告授予专利权之日起满六个月后。对已提出的撤销专利权请求尚未作出决定前又请求无效宣告的，暂不予受理，直至撤销程序结束再视情况而定。专利权终止后，也还可以提出无效宣告请求。

请求无效宣告的理由必须符合有关规定。对专利局已批准的发明专利可以提出无效宣告请求的情形主要是：第一，已批准的发明专利不具备专利性；第二，发明专利未能将发明内容充分公开；第三，修改后的说明书和权利要求书，超出了原发明说明书的记载范围。

对已受理的宣告专利权无效请求，由专利复审委员会组成审理小组（合议组），负责对其进行审查，作出决定，并通知请求人和专利权人。宣告专利权无效的决定，由专利局登记和公告。审理的方式除书面审理以外，在一般情况下都进行口头审理。

对无效宣告请求作出的决定，应包括无效宣告请求的审查结果、无效宣告请求的经过和内容、作出决定的事实、理由和法律依据、对费用的裁决意见以及对本决定不服的上诉途径。凡是对专利复审委员会宣告专利权无效或维持专利权的决定不服的，如果涉及的是发明专利，可以在收到通知之日起三个月内向人民法院起诉。但是，专利复审委员会作出的关于实用新型和外观设计专利的无效宣告请求的决定为终局决定，不能再向人民法院起诉。

3. 专利代理

专利代理是整个专利工作体系中不可缺少的组成部分，是专利申请人与专利局之间的“桥梁”。专利代理工作的好坏，直接影响到专利法的实施。

3.1. 专利代理的法律概念

专利代理是专利代理人接受专利申请人或者其他当事人的委托，在授权的范围内所进行的法律行为。对专利代理可以从两个方面来理解。一方面，专利代理是专利代理人代替申请人或者其他当事人进行的法律行为。在授权范围内，专利代理人的行为与委托人的行为有同等的法律效力；委托人当然也必须承担由于专利代理人的专利代理活动而产生的一切法律后果。另一方面，专利代理人的行为不得超越授权范围。对于专利代理人违背法律规定或者超越授权范围的行为，委托人不承担其法律后果。专利代理是一种法律关系。这种法律关系的体现是委托书或授权书。专利代理进行的活动，都是涉及专利的权利和义务的法律行为。

专利代理工作按其授权范围，可以是代替申请人申请专利，进行专利许可贸易或解决专利纠纷。在不同的授权范围内，专利事务的当事人是不同的，而且利益相同和相反的当事人都可以各自委托专利代理人。

根据专利申请人或者其他当事人与所要求保护国家的关系，专利代理可分为“国内代理”和“涉外代理”。国内代理是本国国民委托本国专利代理人向本国专利局办理国内专利申请的代理事务；涉外代理是申请人、其他当事人或要求保护的国家属于涉外的情况，如外国人、外国企业及外国其他组织向中国申请专利，或中国的个人或单位向外国申请专利的代理，都是涉外代理。

3.2. 专利代理人

专利代理人是指获得《专利代理人资格证书》，持有《专利代理人工作证》的人员。专利代理人必须在专利代

理机构内执行职务，未经专利代理机构委派，自行接受委托的，不被视为专利代理人。

3.2.1. 专利代理人的资格

专利代理的前提是，专利代理人必须有资格办理专利申请和其他专利事务。要获得专利代理人资格，必须经本人申请，专利代理人考核委员会考核合格，并获得专利局颁发的资格证书。申请专利代理人资格的人必须具备的条件是：

(1) 十八周岁以上，具有完全的民事行为能力；

(2) 高等院校理工科专业毕业（或者具有同等学历），并掌握一门外语；

(3) 熟悉专利法和有关的法律知识；

(4) 从事过两年以上的科学技术工作者或者法律工作者。

3.2.2. 专利代理人的业务

专利代理人的主要业务是为专利申请人撰写申请文件，办理申请手续及处理其他有关专科业务。其具体的工作业务要根据各种当事人的委托和授权的内容来确定。

专利代理人的业务范围是：

(1) 提供专利事务方面的咨询；

(2) 代写专利申请文件，办理专利申请；请求实质审查或者复审的有关事务；

(3) 提出专利权撤销，请求宣告专利权无效的有关事务；

(4) 办理专利申请权、专利权的转让以及专利许可的有关事务；

(5) 接受聘请，担任专利顾问；

(6) 办理其他有关事务。

3.3. 专利代理机构和组织

3.3.1. 各种类型的专利代理机构

专利代理机构是指接受委托人的委托，在委托权限范围内，办理专利申请或者办理其他专利事务的服务机构。

专利代理机构按照《专利代理条例》规定，应包括：

(1) 办理涉外专利事务的专利代理机构；

(2) 办理国内专利事务的专利代理机构；

(3) 办理国内专利事务的律师事务所。

随着中国改革开放的发展，在实际上已经突破了上述的三种模式。例如，柳沈知识产权律师事务所，既是个律师事务所，又是个涉外专利代理机构。

申请成立办理国内专利事务的专利代理机构，或者律师事务所申请开办专利代理业务的，应当经过其主管机关同意后，报请省、自治区、直辖市专利管理机关审查；没有主管机关的，可以直接报请省、自治区、直辖市专利管理机关审查。审查同意的，由审查机关报中国专利局审批。

申请成立办理涉外专利事务的专利代理机构，应直接报请中国专利局审查。根据中国专利法实施细则第14条的规定，涉外专利代理机构由国务院授权专利局指定。因此，中国专利局审查同意，即可获得批准。经中国专利局批准的涉外专利代理机构，也可以办理国内专利事务。

3.3.2. 国际和国内的专利代理人组织

不少国家都成立了专利代理人协会之类的组织，如法国为“全国专利顾问协会”，英国为“专利代理人协会”，德国为“专利律师协会”，日本为“弁理士会”。此外，还有一些世界性的或地区性的专利代理人团体，如工业产权律师国际联合会（FICPI）、国际保护工业产权协会（AIPPI）、“欧洲工业产权开业者联盟”等。

为了使专利代理队伍能迅速健康成长，维护专利代理人的合法权益，交流代理工作的情况和经验，促进代理工作的发展，增进国内外代理人的联系，中国已成立了“中华全国专利代理人协会”，并发挥了良好的作用。

4. 专利权的转让和专利许可贸易

专利权人可以自己实施其专利，也可以允许他人实施其专利。自己实施是指专利权人自己行使其发明创造的专利权。允许他人实施则意味着专利权人的部分或全部权利的转让，可以有多种形式，但基本上是专利权的转让和技术转让这两种情况。这两种转让的性质是不同的。前者是专利的所有权或持有权的转让。如果专利权人将其全部权利转让给他人，那么他就不再享有专利权，而受让人就变成专利权人了。但是，如果专利权人把专利技术转让给他人，则只是转让专利技术的使用权而不是所有权或持有权，专利权人仍享有专利权。所以，把专利技术转让称为“买专利”或“卖专利”，容易混淆专利权的转让和专利技术转让的概念。

4.1. 专利权的转让

专利权的转让在形式上可以是买卖、交换、赠予或继承等。专利权可以全部转让，也可以部分转让。部分转让后，专利权成为共有权，专利权人和受让人成为共有专利权人。

专利权转让合同，是指专利权人作为转让方将其发明创造专利的所有权或持有权移交受让方，受让方支付约定价款所订立的合同。

专利权转让合同，一般应当具备的条款有：项目名称；专利申请日、申请号、专利号和专利权有效期限；专利实施和实施许可情况；技术情报和资料的清单；价款及其支付方式；违约金或者损失赔偿额的计算方法；争议的

解决办法。

按照中国专利法第10条的规定，全民所有制单位转让专利权的，必须经上级主管机关批准。中国单位或者个人向外国人转让专利权的，必须经国务院有关主管部门批准。转让专利权，当事人必须订立书面合同，经中国专利局登记和公告后生效。未生效的专利权转让合同，不受法律保护。

4.2. 专利许可贸易

专利技术转让就是专利权人许可他人在一定条件下实施其专利，即许可他人取得专利技术的使用权。专利权人给予实施许可的方式是签订专利许可合同，所以我们一般都将这种技术转让的买卖行为称为专利许可贸易。

4.2.1. 专利许可的种类

专利许可，按照许可范围不同，可以分为独占实施许可、排他实施许可、普通实施许可等形式。

(1) 独占实施许可 独占实施许可的特征是，专利权仍然归转让方所有或者持有，但在一定范围内的专利实施权由受让方单独行使，即受让方在合同所限定的地域内，对转让方的专利享有独占权，转让方自己也无权实施。当事人可以就整个专利实施权订立独占实施许可合同，也可以在一定的时期、一定地域内，以一定方式的专利实施权订立独占实施许可合同。

(2) 排他实施许可 排他实施许可的特征是，专利权仍然归转让方所有或者持有，但专利实施权为转让方和受让方共有，排除第三方取得该专利的实施权。

在实践中常见到的一种情况是，专利权人在与他人签订排他实施许可合同后，又以该专利技术入股与第三方搞联营，这种联营属实施行为，只要符合条件，仍属于专利权人自己实施，不能认为专利权人的联营实施是一种转让行为。

(3) 普通实施许可 普通实施许可的特征是，受让方仅有在合同所限定的地域内使用该专利的权利。至于专利权人自己是否在该地域内实施该专利，或者专利权人是否还许可第三方在该地域内实施该专利，受让方均无权过问。

在普通实施许可合同中，经转让方的特别允许，受让方在指定的地域内有权将专利技术的使用权再转让给第三方，即受让方与第三方签订分许可合同，这也属于普通实施许可。但是，受让方在签订分许可合同时，应当事先征得专利权人的同意，不能和专利权人与其他人所签订的专利许可合同发生矛盾。

4.2.2. 专利许可的特殊形式

按中国专利法的规定，专利许可还有两种特殊形式：一个是专利实施的强制许可，另一个是“国家计划许可”。

(1) 专利实施许可 专利权人虽有自己在中国制造其专利产品、使用其专利方法的义务，如果发明或实用新型专利权人自专利权被授予之日起满三年，无正当理由没有履行上述义务的，中国专利局根据具备实施条件的单位的申请，可以给予实施该专利的强制许可。

另一种情况是根据发明创造之间的相互依存关系而采取的强制许可。如果一项取得专利权的发明或者实用新型在技术上先进，其实施又有赖于前一发明或者实用新型的实施，中国专利局根据后一专利权人的申请，可以给予实施前一发明或者实用新型的强制许可。在这种情况下，中国专利局也可以根据前一专利权人的申请，给予实施后一发明或者实用新型的强制许可。

提出专利实施的强制许可申请必须具备的条件是：“具备实施条件的单位以合理的条件请求发明或者实用新型专利权人许可实施其专利，而未能在合理长的时间内获得这种许可”或者是“在国家出现紧急状态或者非常情况时，或者为了公共利益的目的，专利局可以实施发明专利外实用新型专利的强制许可。

在中国专利法中还规定了强制许可的性质，即强制许可不是独占的，取得实施强制许可的单位或者个人不享有独占的实施权，而且无权允许他人实施。强制许可不是无偿使用，取得实施强制许可的单位或者个人应当给专利权人合理的使用费。

(2) 专利实施的国家计划许可 中国专利法第14条规定：“国务院有关主管部门和省、自治区、直辖市人民政府根据国家计划，有权决定本系统内或者所管辖的全民所有制单位持有的重要发明创造专利允许指定的单位实施，由实施单位按照国家规定向持有专利权的单位支付使用费”，“中国集体所有制单位和个人的专利，对国家利益或者公共利益具有重大意义，需要推广应用的，由国务院有关主管部门报国务院批准后，参照上款规定办理”。这个国家计划许可，不同于有些国家的“国家专利”，它是根据国家计划推广应用，在一定的范围内，许可使用国内全民所有制和集体所有制单位的某些专利技术，但要支付使用费。

4.2.3. 专利许可合同

专利许可合同不同于一般的买卖、供应、借贷或租赁合同，它除了具有与一般贸易合同中相同的条款，如不可抗力条款、违约条款、法律适用条款等，也还包括一些其他合同中所没有的条款，有些条款还有其特殊性，其中主要的有如下几项。

(1) 合同的技术范围 专利技术的范围是根据权利要求的内容来确定的。在合同中除了要列出专利号、批准的时间和国家、保护的地区和有效期外，还要说清楚技术范围，即专利技术的权利要求内容，详细说明技术发明的使用领域和主要特征。

(2) 技术价格与支付 这是专利许可贸易中需要认真对待的条款。价格主要取决于该项专利技术的经济效益和使用范围。在确定技术价格时要考虑产品的数量、质量、成本、销售额，还应考虑市场竞争的各种因素。技术价格，即技术转让的使用费，应该包括转让方为了转让技术所花费的直接费用；用来补偿转让方对专利技术的研究、开发的全部花费的间接费用；还要考虑到由于转让专利技术使转让方蒙受利益损失的补偿。如果签订的是独占许可，则还要考虑到转让方由于自己不能再实施可能带来的利润损失，在价格中给予补偿。

技术价格的支付，有两种基本方式：一种是"一次总算"，即双方一次性地商定一个金额作为技术价格，即技术转让的使用费一次或几次支付清。另一种是"分期提成"，即双方商定提成比例和提成期限，在这个期限内，受让方按由该专利技术所生产的产品数量、销售额或利润的一定比例数字来计算。在有的情况下，也采取一次总算与提成费相结合的方式，即转让方要求受让方在签约后的特定期限内或在收到技术资料的若干天后，先交一笔入门费，以后再按规定分期支付提成费。

(3) 其他特殊条款 如担保条款；改进技术的归属；有关侵权纠纷的处理；对专利技术的保密；合同有效期与专利有效期不相吻合时的处理；合同的变更和解除条件等。

5. 专利纠纷和专利诉讼

5.1. 专利行政纠纷和诉讼

专利行政案件是指当事人不服专利主管机关所作出的决定，而起诉到人民法院的案件。在中国，主管专利的国家机关是中国专利局。

专利行政诉讼既是民事诉讼，又是行政诉讼。

5.1.1. 专利行政案件的种类

由于作出行政决定的机关不同、决定的内容不同，专利行政案件可以分为两类。

(1) 以中国专利局作为被告的专利行政案件 根据中国专利局《行政复议规程》规定，当事人对专利局的具体行政行为不服或产生争议，可以向中国专利局申请行政复议，申请人对复议决定不服的，可以以中国专利局作为被告，向人民法院提起行政诉讼。

可以申请行政复议并提起行政诉讼的具体行政行为主要有：专利申请人对专利局不予受理其申请不服的纠纷；专利申请人对专利局确定的申请日有争议的纠纷；专利申请人对专利局不予确认其优先权不服的纠纷；专利申请人对专利局将其专利申请按保密专利申请或不按保密专利申请处理决定不服的纠纷；专利申请人、专利权人对其专利申请被视为撤回，对其专利权被视为放弃或被终止不服的纠纷；专利权人对专利局作出的强制许可的决定或者关于实施强制许可的使用费裁决不服的纠纷；专利代理机构对专利局作出的撤销其机构的处罚不服的纠纷；专利代理人对专利局作出的吊销其《专利代理人资格证书》的处罚不服的纠纷；专利申请人、专利权人及其他利害关系人认为专利局作出的其他具体行政行为侵犯其合法权益的纠纷。

(2) 以专利复审委员会作为被告的专利行政案件 中国专利局设立复审委员会，当事人对复审委员会所作决定不服的，可以提起行政诉讼。这主要包括：对形式审查阶段驳回发明专利申请的复审决定不服而发生的纠纷；对实质审查阶段驳回发明专利申请的复审决定不服而发生的纠纷；发明专利权人或者撤销发明专利权请求人对专利复审委员会就撤销或者维持专利权所作出的复审决定不服而发生的纠纷；专利权人、无效宣告请求人对宣告发明专利权无效、部分无效、或者维持发明专利权有效的复审决定不服而发生的纠纷。

5.1.2. 专利行政案件的审理

首先，审判内容要以行政决定范围为限。因为，专利行政案件的起因是原告人对专利局或者专利复审委员会所作出的具体行政行为不服，而专利局或者复审委员会所作出的具体行政行为是根据当事人的申请和依法定程序作出的。人民法院在审查专利局或者复审委员会作出的决定正确与否时，应审查该决定的作出有无事实作为根据；运用法律、法规是否正确；有无违反法定程序；有无超越职务。对行政处理决定未涉及的问题，即使原告人请求人民法院一并审理，人民法院也不能一揽子作出判决。

其次，由于专利行政案件常常涉及到对发明创造本身的评价问题，而申请发明专利的发明创造又多为各个领域的尖端技术，因此在审理过程中要处理好对发明创造的鉴定问题。在鉴定工作中应注意选择好鉴定人员。根据需要鉴定的内容，要选定与所需业务技术水平相适应的技术专家或该技术领域具有较高水平的专家。根据鉴定的内容的不同，可以采取检索查新、审查证据、实地演示、专家评议、分析质询等多种方式进行，以求结论公正准确。

此外，人民法院审理行政案件，原则上不代替行政机关作出决定，只是在审查清楚具体行政行为是否合法的基础上，作出维持或者撤销的判决，而不适用调解。

根据最高人民法院有关规定，凡以中国专利局和专利复审委员会为被告的专利行政案件，均由北京市中级人民法院作为第一审法院，北京市高级人民法院作为第二审法院。原因是北京为中国专利局和专利复审委员会所在地，专利行政案件统一由北京市中级人民法院管辖，便于案件的审理。

5.2. 有关侵犯专利权的纠纷和诉讼

在专利权效力所及的范围内是不容他人随意行事的，即专利权人有权禁止任何单位或者个人在未经他本人同意的情况下，以营利为目的而实施其专利的行为。如果有人侵犯了他的专利权，就应该作为侵权纠纷，通过专利侵权诉讼加以解决。

5.2.1. 专利侵权行为的判定

专利侵权行为受犯的对象必须是受专利法保护的专利权，它包括产品专利和方法专利。对已经过了保护期、已被撤销、宣告无效或由专利权人放弃的专利的实施行为，不构成侵权。

对产品专利而言，对专利权的法定侵害行为是指制造、使用、销售或进口该专利产品；对于方法专利而言，这种侵害行为是指使用该专利方法，以及使用、销售或进口依该专利方法直接获得的产品。对于外观设计专利而言，这种侵害行为是指制造、销售或进口使用或者体现了该外观设计的产品。

判断侵权行为是否成立，除了要分析其形式案件之外，还要分析其实质条件，即要判断行为人的实施行为是否落入专利权的保护范围。

根据中国专利法及其实施细则的规定，申请人提交的权利要求书应当说明发明或者实用新型的技术特征，清楚和简要地表达请求保护的范围。在独立权利要求中的前序部分和特征部分的技术特征加在一起，构成要求保护的必要技术特征。在进行侵权判定时，应当把前序部分和特征部分作为一个整体来考虑。

在具体判断时，为了便于进行定量和定性分析，可以把被控告侵权物的技术特征与专利技术的内容（主要是独立权利要求）分解成若干个必要技术特征，逐一进行分析比较，以得出是否侵权的结论。

判断的基本准则有以下几条。

（1）必要技术特征完全相同，则侵权成立　所谓必要技术特征完全相同，是指侵权物的技术特征与专利的技术特征相比，其权利要求书要求保护的全部必要技术特征均为被侵权物的技术特征所覆盖。

（2）增加一项以上必要技术特征，侵权仍应成立　在实践中，和专利技术相对比，增加了技术特征的侵权物也许也获得了专利权。这时，应注意查明侵权物是否属于附属专利。当然，不论是否属于附属专利，都构成对基本专利的侵权。

（3）部分必要技术特征不相同，但不相同部分属于等同手段代替，则侵权仍应成立　所谓等同原则，就是以实质上相同的方式或手段，替换属于专利保护的部分或者全部必要技术特征，产生实质上相同的效果。这时，应当认为未脱离专利权的保护范围，仍应认定为侵权。

（4）缺少独立权利要求中非必要技术特征，则侵权亦应成立　所谓非必要技术特征，是指对技术方案的形成没有实质意义，即在反映发明创造主要技术内容的独立权利要求中纯属可有可无的那些技术特征。

（5）缺少一个或者一个以上必要技术特征，可认为不构成侵权　权利要求的整体内容不可分割，也就是说，独立权利要求中各个技术特征全部被利用的行为才构成侵权。

（6）有一个或者一个以上必要技术特征不相等，则可认为不构成侵权　这里讲的技术特征不相等，必须是有本质的区别，有实质性的改进，而不属于等同物代替。

5.2.2. 专利侵权诉讼

为了保障专利权人的合法权益，应当对专利侵权行为进行处理。中国专利法对专利侵权诉讼有如下的规定。

（1）有权起诉人是专利权人或者利害关系人。根据一些国家的规定和中国的司法实践，利害关系人可以是独占实施许可合同的受让方、排他实施许可合同的受让方，或是有特别约定的普通实施许可合同的受让方。

（2）调处或审判侵权行为的是专利管理机关或人民法院。

专利管理机关　是指经国务院批准在省、自治区、直辖市、开放城市和经济特区及国务院各部委、直属机构所设置的专利管理机关。凡属于某地区或部门内的侵权行为，可由该地区或部门的专利管理机关进行处理。专利管理机关在处理侵权案件时，有权责令侵权人停止侵权行为，并赔偿损失；当事人不服的，可以在收到通知之日起三个月内向人民法院起诉；期满不起诉又不履行的，专利管理机关可以请求人民法院强制执行。

人民法院　一般是指侵权行为发生的各省、各自治区、直辖市人民政府所在地的中级人民法院和各经济特区的中级人民法院。人民法院的审判并不是以专利管理机关的调处为必要条件，专利权人可以直接向人民法院起诉，特别是外国人一般较少要求专利管理机关进行调处。对中级人民法院的一审判决不服的，还可以向高级人民法院起诉，高级人民法院的二审判决为终局决定。

（3）在专利侵权诉讼中涉及一项新产品的制造方法时，制造同样产品的单位和个人应当提供其产品制造方法的证明。

（4）侵犯专利权的诉讼时效为二年，自专利权人或者利害关系人得知或者应当得知侵权行为之日起计算。

5.2.3. 对侵权行为的处理

当发现专利侵权行为后，应当及早采取以下措施对专利侵权行为进行必要的处理。

（1）制止侵权行为　专利权人有权提出制止侵权行为的请求，其前提是已经发生了他人未经专利权人许可

擅自实施其专利的行为，而且还存在着继续侵权或再次侵权的危险性。在这种情况下，专利权人可以请求制止侵权行为。

专利权人要求人民法院采取责令侵权人立即停止侵权行为时，应当申请人民法院作出财产保全的裁定，同时应当提供担保。特别是对停止制造专利产品或停止使用专利方法的侵权行为更为必要。

根据民事诉讼法的规定，财产保全可以采取查封、扣押、冻结或法律规定的其他方法。

为了恢复专利权人被侵犯的权利，人民法院可以根据专利权人的请求，没收、销毁侵权产品或责令侵权人将侵权物品交由专利权人处理。

(2) 对侵权行为要求赔偿　不论非法的侵权行为是蓄意造成的还是由于疏忽而造成的，侵权者都必须赔偿损失。蓄意的侵权和出于疏忽而造成的侵权都算是有过错的行为，但问题的严重性和处理结果是不同的。

计算损失赔偿额的方法可以是：以专利权人因侵权行为受到的实际经济损失额，作为损失赔偿额；以侵权人因侵权行为获得的全部利润作为损失赔偿额；以不低于专利实施许可合理使用费数额，推定为专利权人的损失赔偿额。

(3) 消除影响　所谓影响主要是指侵权情节严重，侵权产品损害了专利产品在消费者中的信誉。

消除影响主要是侵权人通过新闻媒介，如在报纸、杂志上发表声明，或在广播、电视中发表讲话、声明，承认侵权，并作出不再侵权的保证。

(4) 赔礼道歉　赔礼道歉作为一种民事责任形式，是中国特有的。赔礼道歉可以当庭面对面进行。对造成较大影响的，可以通过报刊、广播等新闻媒介进行。

5.3. 其他专利纠纷和诉讼

5.3.1. 专利申请权和专利权归属纠纷及诉讼

专利申请权是指一项发明创造产生之后，享有该发明创造的单位或者个人向国家专利局提出专利申请，请求依法保护其独占该发明创造的权利。

专利申请权纠纷是指一项发明创造在申请专利之前或申请专利之后，授予专利之前，当事人之间就应当享有申请专利的权利而发生的纠纷。

涉及专利申请权的纠纷主要有以下几种。

(1) 关于职务发明创造还是非职务发明创造的纠纷；

(2) 关于谁是发明人或设计人的纠纷；

(3) 关于协作（合作）完成或者接受委托完成发明创造，谁有权申请专利的纠纷；

(4) 发明人或设计人与其所属单位对职务发明创造是否提出专利申请的争议；

(5) 发明人或者设计人与其所属单位对职务发明创造因奖金、报酬而发生的争议。

专利权属纠纷案件是指一次发明创造被正式授予专利权之后，当事人就谁应当是该发明创造的真正权利人而发生的争议起诉到人民法院的案件。

专利权属纠纷主要涉及以下几种纠纷。

(1) 职务发明创造，被个人作为非职务发明申请并获得了专利权而引起的纠纷；

(2) 非职务发明创造，被单位作为职务发明申请专利并获得了专利权而引起的纠纷；

(3) 一方完成或几方共同完成的发明创造，被完成发明创造以外的人申请专利并获得了专利权而引起的纠纷；

(4) 委托完成的发明创造，在无合同约定的情况下，该发明创造被委托方申请专利并获得了专利权而引起的纠纷；

(5) 合作开发所完成的发明创造，在无合同约定又无各方中一方声明放弃其占有的专利申请权的情况下，该发明创造被占有人中一方或几方申请专利并获得了专利权而引起的纠纷。

专利申请权纠纷当事人应当先向其上级主管部门或者专利管理机关请求调处，对调处结果不服的，可以向人民法院起诉；对于专利权属纠纷，当事人可以向专利管理机关请求调处，也可以直接向人民法院起诉。

5.3.2. 专利合同纠纷和诉讼

专利合同是指专利权、专利申请权、专利实施权作为合同标的的技术转让合同。

专利权转让合同，是指专利权人作为转让方将其发明创造专利的所有权或持有权移交受让方，受让方支付约定价款所订立的合同。

专利权转让合同的转让方不履行合同，迟延办理专利权的移交手续的，应当支付违约金或者赔偿损失；转让方逾期两个月不办理专利权移交手续的，受让方有权解除合同，转让方应当赔偿由此给受让方所造成的损失。受让方不履行合同的，也依此办理。

专利申请权转让合同是指转让方将其就特定的发明创造申请专利的权利移交受让方，受让方支付约定价款所订立的合同。

转让方或受让方违反专利申请权转让合同的责任与违反专利权转让合同的责任类似，即不履行合同要支付违约金或赔偿损失；逾期两个月不履行合同，另一方有权解除合同，并要求赔偿损失。

专利实施许可合同是指专利权人或者其授权的人作为转让方许可受让方在一定的范围内实施专利，受让方支付约定使用费所订立的合同。

专利实施许可合同的当事人不履行合同或不完全履

行合同的，应当承担违约责任；

转让方未按合同约定转让专利技术的，除返还部分或者全部使用费外，应当支付违约金或者赔偿损失；独占实施许可或排他实施许可合同的转让方实施专利超越合同约定的范围的，或者违反合同约定擅自许可第三方实施该项专利技术的，应当停止违反合同的行为，支付违约金或者赔偿损失；违反合同约定的保密义务，泄露技术秘密，使受让方遭受损失的，应当支付违约金或者赔偿损失。

受让方未按合同约定的金额和方式支付使用费的，应当补交使用费并按照约定支付违约金，不补交使用费或者支付违约金的，必须停止实施专利技术，交还技术资料，支付违约金或者赔偿损失；实施专利技术超越合同约定的范围，或者未经转让方许可擅自与他人订立再转让许可合同的，应当停止违反合同的行为，支付违约金或者赔偿损失；违反合同约定的保密义务，泄露技术秘密，给转让方造成损失的，应当支付违约金或者赔偿损失。

5.3.3. 假冒专利的纠纷和诉讼

假冒他人专利是指在与他人专利产品类似的产品或产品的包装上，加上专利权人的专利标记或专利号，使人相信该产品是专利权人的专利产品的行为。

假冒他人专利不仅会使专利权人的声誉和经济利益遭受损害，同时会给国家的专利管理带来混乱，干扰破坏专利法律制度的发展。按照中国专利法第63条规定：假冒他人专利的，依照本法第60条的规定处理；情节严重的，对直接责任人员比照刑法第127条的规定追究刑事责任。这就是，假冒他人专利情节严重的将构成犯罪，即对构成假冒他人专利罪的直接责任人员，处三年以下有期徒刑、拘役或罚金。当然，依法追究了直接责任人员的刑事责任，仍不能免除假冒他人专利的单位或者个人的民事责任。

冒充专利是指将非专利产品冒充专利产品的行为。有人将冒充专利也叫做假冒专利。

冒充专利纯属侵犯公众利益，实质上属于对公众的欺骗行为，其主要表现形式如下。

（1）行为人谎称其销售的产品是某甲的专利产品，而某甲根本就没有该行为人所称的专利；

（2）行为人用一个技术方案，冒充是自己拥有的专利，而进行实施或许可他人实施；

（3）行为人冒充是专利权人进行招摇撞骗，从“许可”、“转让”费中牟利，而其根本就无此技术。

这些行为应按诈骗罪处理。对这种诈骗行为，公众均有权向有关司法机关反映，由司法机关追究行为人的刑事责任。

中国专利法第63条第2款规定，将非专利产品冒充专利产品的或者将非专利方法冒充专利方法的，由专利管理机关责令停止冒充行为，公开更正，并处以罚款。

除了公众揭发外，专利管理机关也可以依法主动出击，打击冒充专利的行为。如冒充专利情节严重，应追究行为人的刑事责任。

6. 专利文献及其检索

6.1. 专利文献的特点和作用

专利文献是专利制度的产物，专利制度的最大的优点之一就在于它的“公开性”。按照专利法的规定，为了取得专利，发明创造必须向公众公开，即任何单位或者个人必须在申请专利时，将其发明创造的主要内容写成详细的说明交给专利局，由专利局在一定的时间内予以公布。这样，就产生了专利文献。

世界知识产权组织1988年编写的《知识产权教程》阐述了现代专利文献的概念：“专利文献是包含已经申请或被确认为发现、发明、实用新型和工业品外观设计的研究、设计、开发和试验成果的有关资料，以及保护发明人、专利所有人及工业品外观设计和实用新型注册证书持有人权利的有关资料的已出版或未出版的文件（或其摘要）的总称。”由此，可以概括地说，专利文献是各国专利局及国际性专利组织在审批专利过程中产生的官方文件及其出版物的总称。

6.1.1. 专利文献的特点

与其他类型的文献相比较，专利文献至少有如下的特点。

（1）新颖性 按照专利法的规定，申请专利的发明的内容必须是在国内外没有公开发表过和在本国没有使用过的，所以，专利文献一般都应具有新颖性。

（2）完整性 专利文献所涉及的技术领域非常广泛，凡属于技术范畴的内容绝大多数都包括在专利文献之内。据统计，一般最新的科学技术90%～95%都记载在专利文献内。所以，专利文献是一套完整的有重大价值的宝贵文献。

（3）系统性 各国的专利文献都按一定的原则来进行分类编号，一般可以区分为按专利申请或专利号的顺序排列的“流水号”专利文献和按一定的分类方法进行排列的分类专利文献。按照各种累积索引或分类表索引用手工或用计算机可以比较方便地查找有关的专利文献。

（4）时间性 专利文献的出版都有具体的时间规定，即在采取早期公开、延迟审查制度的国家，必须在专利申请后18个月内将发明公开；在采取登记制的国家，则公布得更为及时，如比利时的专利申请只需2个月的时间就能公布；在采取即时审查制的国家，如美国等，也必须在专利申请得到审查批准后立即公布。所以，专利文献反映新技术快，一般要比其他的文献公布提高5年，如

电视技术见于专利文献是1923年，到1928年才见于技术刊物；飞机喷气技术1936年见于专利文献，到1946年才见于刊物。

(5) 实用性 按照专利法的规定，为了取得专利，一项发明不仅应具有新颖性、创造性，而且应具有实用性；发明书必须清楚、具体和完整地阐述发明，使同行业的专业人员看了后能实施该项发明。专利说明书往往长达数百页，有几十张附图。例如，英国有一项专利，说明书759页，附图表1560页，共达2319页。

6.1.2. 专利文献的作用

专利文献的利用对科研、生产、设计、管理、外贸等各方面都能起到巨大的作用，具体表现在如下几方面。

(1) 科研人员利用专利文献来查新，并从中得到启发 一项科研成果首先必须具有新颖性，而要确定新颖性的有无必须进行文献、特别是专利文献的普查。科研人员在拟定课题和确定技术路线之前都应该进行查新。这样既可避免重复搞科研，又能通过查阅专利文献得到启发和帮助。据世界知识产权组织的材料介绍，在研究工作中经常查阅专利文献，可以缩短约60%的研究时间，节省研究费用约40%；美国由于较好地传播了专利信息，掌握了现有技术，因而节约科研经费40亿美元；德国也有人通过调查认为，如果充分利用专利文献和其他专利技术情报，可节省科研经费150亿德国马克，占全部科研经费的30%。

(2) 审查人员利用专利文献来检索，并作为审查的主要依据 专利文献是专利局的审查人员为确定一项专利申请是否具有专利性而进行检索和判断的主要技术材料。专利文献的纸件（流水号文档和分类文档）；缩微件（缩微胶卷和平片）；电子件（磁带、磁盘）；光盘（CD-ROM），能满足专利局审查人员的工作需要。

(3) 管理人员利用专利文献来掌握动向，并据此确定对策 对一些工厂、企业和公司的管理人员来说，很重要的任务就是靠专利文献来及时掌握技术信息，了解竞争对手的业务工作动向。他们应当通过经常阅读专利文献，随时注意和监视同行对手的研究活动和新的研究成果，从中掌握动向，并采取相应的对策，以保持在竞争中的优势。

对一些产业部门的管理人员来说，很重要的一点是要对有关领域的技术进行评价和预测。例如，根据美国的专利文献进行统计分析，发现石油烃的加氢催化裂解技术在20世纪60年代发展很快，到1966年，有关这一技术的专利件数达到了最高值，但是到70年代开始逐步减少，说明了该项技术自60年代获得迅速发展以来已逐渐成熟和完善。另一方面，自60年代以来，石油烃的热裂解技术没有多大进展，有关这方面的发明专利除了在70年代初期有少量增长以外基本上处于缓慢发展状态，而在70年代后期则逐渐减少。根据以上情况作出的分析结论是：加氢催化裂解应该是石油烃裂解技术的发展方向。

对于国家各主管部门的管理人员来说，也很有必要经常通过对专利文献的统计和分析，找到国内技术领域的薄弱环节。例如，德国专利局曾对1980年上半年发表的该国与日本的技术领域的专利文件进行统计分析，发现在用计算机控制的调节控制系统，日本专利文件与德国的相比是121∶6；在小计算器和微型计算机领域的比例是132∶9；在彩电方面的比例是38∶9；在照相机精密调节方面是127∶9；在微波炉技术领域是33∶1。由此对比找到了德国在这些技术领域的薄弱环节。

(4) 法律人员利用专利文献来了解专利保护状况，并据此处理专利纠纷 专利纠纷较多的是专利侵权案件，司法部门处理侵权案件的依据是根据专利说明书中的权利要求的内容来确定专利保护的范围，然后以此与被控告侵权的技术内容进行比较，判定是否属于侵权行为。

通过查阅专利文献，从法律角度搞清一项专利在哪些国家和地区有效，这对产品的出口和销售有重大的经济意义。掌握这一情况，对外销售的产品就不会构成或少构成侵犯他人的专利权的行为。如果万一被控告侵权，也应冷静地全面研究有关专利文献，并采取相应的措施来摆脱被动的局面。

6.2. 专利文献的种类和内容

现代专利文献，根据其不同功能，分为三种类型：一次专利文献；二次专利文献；专利分类资料。

一次专利文献，即详细描述发明创造具体内容及其专利保护范围的各种类型的专利说明书。

二次专利文献为刊载专利文摘或专利题录、专利索引的各种官方出版物，如专利公报、年度索引等。

专利分类资料是按发明创造的技术主题管理和检索专利说明书的工具书，包括专利分类表、分类定义、分类表索引等。

6.2.1. 一次专利文献

据世界知识产权组织（WIPO）统计，目前有90多个国家、地区及组织用大约30种文字出版专利文献。每年出版的专利文献大约有100多万件。其中，以日本、前苏联、德国、美国、法国、英国、加拿大、澳大利亚、专利合作条约组织及欧洲专利局的出版量最大，约占世界每年专利文献出版量的80%左右，这些统计数字主要是就专利说明书，即一次专利文献而言。

在各国公开出版发行的专利说明书中，有一部分是经过专利性审查的专利说明书，如美国专利说明书、日本特许公报、中国发明专利说明书；大部分公开出版发行的

专利说明书是未经专利性审查的申请说明书，如德国公开说明书、日本公开特许公报、中国发明专利申请公开说明书等。

从广义上讲，一次专利文献也包括那些不公开出版发行的专利说明书。有些国家的专利说明书不公开发行，只提供公众阅览和复印。如南非在专利申请公告后，公众可阅览和要求复印；卢森堡在授予专利后，公众即可查阅或要求复印。类似的国家还有：阿根廷、希腊、智利、伊朗、墨西哥、新西兰、秘鲁、菲律宾、葡萄牙、斯里兰卡、突尼斯、土耳其、委内瑞拉等。

6.2.2. 二次专利文献

二次专利文献是由出版一次专利文献的同一机构——专利局出版的。某些二次专利文献同一次专利文献一样，也是一种法律文件。最重要的是，二次专利文献不仅是对一次专利文献内容的概括，同时也是对一次专利文献内容的补充，例如对一项已公布的专利申请的法律状况及权利变更进一步公告。

常用的二次专利文献有：专利公报、官方专利文摘周报、官方专利索引以及官方有关法律保护状态变更的出版物。至于德温特目录图报和文摘图报则不属于二次专利文献。这些出版物意在传播最新科技信息，很有实用价值，但是不包括专利事务公告的内容。

专利题录是包含专利文献著录项目的目录，它通常刊载在各国出版的题录型专利公报及某些公告专利事务的官方出版物上；专利文摘是一次专利文献内容的摘要，它刊载在文摘型专利公报或文摘出版物等二次专利文献上；专利索引是以一次专利文献的某一文献著录项目为依据，检索其他著录项目的目录，它或者单独出版，或为二次文献中的一种独立的出版物，或者刊载在专利公报的后面作为该种二次专利文献的索引。专利索引分为：分类索引、顺序号索引和名字索引等三种类型。

6.2.3. 专利分类资料

专利分类资料主要有以下几类：专利分类表、分类定义、分类表索引。

专利分类表是专利分类方法的具体表现形式，它是把整个应用技术领域分成若干类，按一定的原则，用特定的符号系统，表示相应的技术主题的类目排列表，常用的专利分类表有国际专利分类表、美国专利分类表、英国专利分类表等。

分类定义是为特定专利分类法制定的明确各类技术主题范围、表明与其他系统的分类释义工具，它对正确理解专利分类类目的范围具有重要作用。

分类表索引又称关键词索引，是指示与某技术主题相对应的专利分类号的主题词排列表。根据不同专利分类法建立的分类表索引，是使用相应专利分类表时确定所检索的技术主题的专利分类号的工具。

6.3. 专利文献的检索

检索专利文献的传统方法是用手工检索，随着科技的迅速发展，现已转为更多地采用机械检索，即计算机检索。

手工检索主要可按照专利分类或专利权人两个途径进行。

从分类途径检索专利，一般需要使用专利分类表，包括某国（如美、英）的专利分类表和国际通用的国际专利分类表。分类号索引是按主题词（或关键词）的词头字母顺序排列的索引，其用途是大致定出一、二级类号，起入门和引导作用。如专利局的专利年度索引中的分类索引部分和专利公报中的分类索引部分，由此可以从分类号查专利号，然后提取专利说明书。

从专利权人检索专利，只要确切掌握专利权人的名称（人名、公司、厂家名），即可利用英国德温特出版的《公司代码表》或专利年度索引和专利公报中的专利权人索引部分来检索。

专利信息的来源很多，还可以利用一些其他途径来发现专利的线索。例如，美国的《化学文摘》等杂志上，经常报道一些专利内容。

6.3.1. 国际专利分类法

国际专利分类法是当今世界上最重要、最起主导作用的，也是一套完整、科学、适用的专利分类法，目前世界绝大多数国家都采用了国际专利分类法。中国自1985年4月1日实施专利法以来，就一直对中国的各种专利文献采用国际专利分类法管理。

国际专利分类法的首要目的是为了方便技术主题的检索，所以设计成将相同的技术主题都划归在同一个分类位置上，同时也能从这一位置再把它找出来。国际专利分类法的着眼点是力图保证任何与发明有关的技术主题尽可能地作为一个整体来分类，而不是将它的各个组成部分分别进行分类。

为此，国际专利分类法不是遵循各国曾采用的两种倾向性的分类原则：一种是倾向于功能性的分类原则，另一种是倾向于应用性的分类原则；而是采用了功能和应用相结合，又以面向功能性为主，应用性为辅的分类原则。

国际专利分类表用英、法两种文字完全对应的文本出版，每五年修订一次。该分类表的第一版于1968年正式公布出版，并生效实施。

国际专利分类法，简称IPC。它以等级的形式，将技术内容按照部、分部、大类、小类、主组、小组逐级分类，形成完整的分类体系。

国际专利分类有八个部，每个部包括了一定的技术

范围，即A部——生活需要（农、轻、医）；B部——作业，运输；C部——化学，冶金；D部——纺织，造纸；E部——固定建筑物（建筑、采矿）；F部——机械工程，照明，加热，武器，爆破；G部——物理；H部——电技术。

国际专利分类的类目组成与表示方法为：

A 01 C 1 / 02

部 大类 小类 主组 小组

下面以分类号B64C25/30为例，说明一个具有六个圆点的小组的等级分类结构：

部 B 作业，运输；

大类 B64 飞行器，航空，宇宙航行；

小类 B64C 飞机，直升飞机；

主组 B64C 25/00 起落装置；

一点小组 25/02 ·起落架；

二点小组 25/08 ··非固定的，如可抛弃；

三点小组 25/10 ···可收放的；可折叠的或类似；

四点小组 25/18 ····操作机构；

五点小组 25/26 ·····操纵或锁定系统；

六点小组 25/30 ·····应急动作的。

所以，分类号B64C25/30的内容是指飞机或直升飞机上的起落装置，用的是一种固定式可收放的折叠式起落架的操作机构应急动作的操纵或锁定系统。

6.3.2. 英国德温特公司专利出版物

英国德温特公司(Derwent Publication Ltd.)是一家私营出版机构。该公司出版有目录、文摘、累积索引等各种类型的专利检索刊物，还提供文摘卡片、缩微平片、胶片和计算机用磁带等各种服务项目。其最大的特点是用英文报道，通过英文一种文种可以检索多国专利情报。

该公司出版的第一个专利信息刊物创刊于1951年，是《英国专利文摘》，以后发展到多国专利文摘，报道的国家和地区增加到28个，业务领域扩大到整个工业技术领域，形成完整报道世界性专利文献的检索刊物《世界专利索引》(World Patents Index，简称WPI)，以题录形式分4个分册，即Ch——化工；P——一般；Q——机械；R——电气)，按周报道，称为《目录周报》(World Patents Index Gazette，简称WPIG)。以后，在以化工技术领域为重点的《中心专利索引》(Central Patents Index，简称CPI)之外，在化工技术领域以外，出版了与CPI配套的文摘刊物——《世界专利文摘杂志》(World Patents Abstracts Journal，简称WPAJ)，也是每周一期。此外，还创办了《电气专利文摘》(Electrical Patents Index，简称EPI)，是报道各国电气专利文献的文摘专刊。这样，CPI，WPAJ和EPI就统称为"世界专利索引文摘周报"，简称WPI《文摘周报》。

《文摘周报》既可以单独使用，也可与《目录周报》结合使用。在单独使用时，要首先根据检索课题内容找出德温特分类号，然后按此分类号在相应分册的《文摘周报》中逐期检索有关专利文献的有关著录项目或文摘；在结合使用时，首先根据课题确定IPC或德温特分类号；其次用已确定的IPC号逐期查找《目录周报》相应分册的IPC分类索引，可得到与检索课题有关的专利文献的题目、专利号、入藏登记号等，如查到的是主要国家（比利时、美国、日本等）的专利题目，可用专利号在同期《文摘周报》相应分册找到专利文摘，如查到的不是主要国家的专利题目，就用该专利的入藏登记号，在同期的《目录周报》的入藏登记号索引中找到其同族专利，再在同族专利中找主要国家的专利，并记下报道该专利的年、周号到《文摘周报》相应分册的对应年、图册上按德温特分类号找该相同专利的文摘。最后，按所要的专利的专利号提取原文。

6.3.3. 化学文摘

检索化学化工文献的主要工具是美国《化学文摘》(Chemical Abstracts，简称CA)，它是由美国化学会化学文摘社(Chemical Abstracts Service，简称CAS)编辑出版的。

CA创刊于1907年，经不断更新，已日益完善。60年代末又兼并了具140年历史的德国《化学文摘》，所以目前CA在世界上占独特地位。

CA分类以化学主题内容为依据，共有80大类，分为五个分册；在逢单号的期刊中出生物化学分册(1～20大类)及有机化学分册(21～34大类)；逢双号的期刊中出大分子化学分册(35～46大类)、应用化学与化学工程分册(47～64大类)、物理化学与分析化学分册(65～80大类)。

CA的每期期刊内容有文摘和索引两部分，文摘在前面，占较大篇幅。

文摘按80个大类顺序排列。每类再按期刊论文及技术报告、新书介绍、专利、参见目录4部分编排；各部分之间用4条短线分开。

为了便于迅速检索，CAS自创刊起每十年编一次累积索引，到1956年共出版了五次；第六次开始每五年出版一次，因此可一次性检索5年或10年的文摘。

专利文献著录格式如下：

① 102：6325f② 2,2,4,5,5-pentamethyl-3-formyl-Δ^3-pyrroline. ⑥ 12 Jul,1983⑧4pp. ⑰Costanzi,S.,…… ⑱ (Anic s. p. A.) ⑲US 4,393,218 ⑳ (Cl. 548-530; CO 7 D207/24),㉑IT㉒Appl 79/23,080㉓29 May 1979; ㉔Cont. in-Part of U. S. Ser. No. 149511, abondoned.

说明：①卷号、文摘号、计算机编排核对字母②…专利题目（原始题目已经CA加工）⑥…专利批准日期；⑧专利页数(包括未注明页码的题目、插图及说明在内的全部页数，以提供计费信息)；⑰…发明人姓名（姓在名

前）或发明单位名称；⑱…括号内为法定专利权人名称；⑲…头两个字母为国际标准化组织（ISO）规定的专利国名称代号，其后的数字为专利号；⑳…专利分类号。（美国专利在本国分类号后，还有国际专利分类号）；㉑…优先权国家代号，本例为意大利（IT）。㉒…专利申请号，位于“Appl.”之后；㉓…申请日期（有优先权国家时，该国的申请日期列入）㉔…参照专利号或申请号，是和国内其他有相关关系的专利，此种关系可为补充、分割、接续、重印等各种情况。

各期刊、卷刊及累积索引中均有专利号索引（Numerical Patent Index），按国名的罗马字母顺序排列，同一国名下再按专利号码从小到大顺序排列；各期刊、卷刊及累积索引中均有专利对照索引（Patent Concordance Index），因一项专利可在数国申请，过去作为甲国的专利在CA中已报道过，则CAS收到乙国的重复专利就不予摘录，只在相应专利中提及；专利索引（Patent Index）为V.94起合并后的新索引，它的编排程序和专利号索引及专利对照索引相同，在内容方面不仅保存专利对照索引中的相应专利（同一专利），还引导读者参考内容相似的相关专利。

CA中的索引还有关键词索引、作者索引、主题索引、普通主题索引、化学物质索引、分子式索引、环系索引、杂原子关联索引、登记号索引等。

6.3.4. 中国专利文献

中国专利局于1985年9月10日发布了中国首批专利公报，并出版了专利申请的各种说明书。这样，在世界专利文献库里第一次有了中华人民共和国的专利文献。

（1）中国专利局主要出版三种专利说明书。

a. 发明专利申请公开说明书　中国实行早期公开制度，即自申请日或优先权日起满十八个月公开发明内容。此时所出版的说明书就是发明专利申请公开说明书。此类说明书扉页上标出的文献号后面，均有“A”字样，如85100345A、1037641A。每件说明书均包括：扉页、权利要求书、说明书正文、附图等。

b. 发明专利申请审定说明书或发明专利说明书　专利局审查员根据申请人的请求，对发明专利申请进行实质审查，合格后予以公告并出版说明书。按照1985年4月1日开始实施的老专利法规定，实质审查后，如果合格则对专利申请进行审定，出版专利申请审定说明书。按照1993年1月1日开始施行的新专利法，由专利审批前的异议程序改为专利审批后的专利撤销程序，如果实质合格，则出版的就是发明专利说明书。

审定说明书扉页上标出的文献号后面均有“B”字样，专利说明书扉页上标出的文献号后面均有“C”字样。

c. 实用新型专利申请书或实用新型专利说明书　中国对实用新型专利申请不采取实质审查制度，在初步审查合格后即予以公告并出版说明书。在1993年1月1日以前公告并出版的说明书，其名称为：实用新型专利申请书，其扉页上文献号后面标有“U”字样；1993年1月1日以后出版的说明书，则改为实用新型专利说明书，在其专利号后面标有“Y”字样。编号前的CN系国际通用代码的中国代号。

（2）中国专利局出版的专利公报有发明专利公报、实用新型专利公报和外观设计专利公报3种形式。

a. 发明专利公报　公报的内容包括：发明专利申请的公开公告；发明专利申请的审定公告；授予发明专利权的公告；发明专利事务的公告，包括实质审查请求、驳回申请决定、申请的撤回、被视为撤回、变更、专利权的继承或转让、强制许可决定、专利权的无效宣告、专利权的终止、通知事项以及其他有关事项；申请公开索引，包括国际专利分类索引、公开号索引、申请人索引；审定公告索引，包括国际专利分类索引、审定号索引、申请人索引；此外还有授权公告索引。

b. 实用新型专利公报和外观设计专利公报　其内容与发明专利公报的内容基本相同，只是没有审定公告，请求实审等内容的栏目，外观设计公报的专利事务中没有强制许可的栏目。

除了说明书和专利公报外，中国专利局还出版年度索引。这是检索中国专利最有效的工具书，自1985年开始，每年出版两册：分类年度索引和申请人年度索引。

（3）检索中国专利文献的方法

a. 从分类角度检索

（a）首先通过国际专利分类表，根据所查主题确定分类号；

（b）根据所确定的IPC分类号，使用分类年度索引或专利公报中的分类索引表，找出相应的专利号；

（c）依照查出的专利号，提出说明书。

b. 从申请人角度检索

（a）当知道申请人或专利权人的名称时，可利用申请人年度索引或专利公报中的申请人索引表和专利权人索引表找出专利号。

（b）根据专利号，提出说明书。

6.3.5. 电子计算机检索

随着专利文献逐年增多，靠传统的手工检索方式已经不能满足人们迅速、准确获得有关专利文献信息的需要。电子计算机的发明开创了信息检索的新纪元，为专利文献检索从手工作业过渡到自动化机器检索提供了条件。

电子计算机检索的服务方式有两种。

（1）定题检索（SDI）　相当于查现刊专利信息资料。它是用户事先预定的检索内容，主动连续地从新到的文献库中检出有关信息提供给用户。在研究进程中为

了跟踪同类专题的动态和进展，常进行定题检索。

(2) 追溯检索 (RS) 相当于用计算机为用户普查过去专利信息资料。往往在开展新的科研课题时，需要系统、全面了解有关课题的进展情况，则需查找过去若干年中前人有关此课题的专利信息资料。追溯检索是一次性提供资料，与定题检索可连续性获取专利信息资料不同。

电子计算机进行专利信息检索的处理方式可以分两种情况。

一种是脱机检索 (off-line search)，一般用户不直接使用计算机提问，而是将问题提交检索系统人员，由他们将用户的各个类似的检索提问积累成批进行检索，即检索系统人员将各用户的提问，分别事先存入计算机，每当收到最新磁带后，即上机成批进行检索，然后分别向各用户提供检索结果，故也称批式处理。

另一种是联机检索 (on-line search)，用户可以直接使用终端，也可以委托检索系统代为上机使用终端，该终端通过通信线路与计算机主机相联系，通过人机对话形式 (问答形式)，可随时调整检索策略，直到获得理想的检索结果。与脱机检索相比，联机检索要求的条件较高，如计算机的容量要大、速度要快、需要大容量的磁盘作数据库。同时，计算机系统软件也更复杂。

国际联机检索，就是利用电子计算机和人造卫星，远距离进行人机对话，随机判断，查找美国或其他国家存储在计算机系统中的文献资料。国际联机检索最大的优越性是各国科技人员和检索服务人员坐在终端旁、甚至坐在自己有终端的办公室内，即可联机浏览或脱机打印从系统中检索出来的文献和数据，自行决定取舍。国际联机检索，首先是美国在国内建立联机系统网络，然后逐渐形成国际联机检索系统。目前，国际上投入应用而且有较大影响的国际联机检索系统有多个，如 DIALOG 系统，ORBIT 系统等，STN，CAS 系统则属于有价值的专利信息资源网。

为了解决纸件专利文献存储空间问题，近年来迅速发展了用光盘存取专利信息，并以计算机与光盘相结合进行专利文献检索的新形式。

目前，各国都在普遍使用只读存储光盘 (CD-ROM) 存储专利文献。这种光盘只能一次把文献记录在光盘上而不能改动。它的好处有几个方面。首先是存储专利信息量大，一个标准 5 英寸光盘能存储 12000 页专利说明书和附图，约 12000 份专利文件。其次是减少人工操作发生的错误。由于在存储过程中均使用电子设备，说明书正文采用扫描存储，提高信息准确性。第三是成本较低，一旦在光盘中存入文献，大量复制生产的成本易于被用户接受。第四，由于用激光读取数据，因此对使用光盘的环境要求不高。第五，用计算机能读取光盘的数据，也就是说，存在光盘里的多种文档可以象计算机存储器那样用个人电脑读取数据。可以选择各种检索入口，如 IPC、关键词、主题、申请人、发明人等，来检索各个技术领域的专利信息。

7. 国际公约和国际组织

专利制度的国际化形成了由一系列国际公约和国际组织构成的国际专利制度。下面分别介绍与专利有关的主要国际公约和国际组织。

7.1. 保护工业产权巴黎公约

保护工业产权巴黎公约是知识产权领域中最重要的一个国际公约。它于 1883 年由 11 个国家通过并签署，于 1884 年 7 月 7 日生效。截止 1990 年，巴黎公约的成员国已增加到 100 个。中国自 1985 年 3 月 19 日加入巴黎公约，成为该公约的第 97 个成员国。

巴黎公约规定的工业产权保护范围是：发明专利、实用新型、外观设计、商标、服务标志、厂商名称、原产地名称以及制止不正当竞争。

巴黎公约规定了一些实质性条款，规定了各缔约国之间的一些互惠原则。这些实质性条款包括国民待遇原则、优先权原则、专利权独立原则、强制许可原则，以及宽限期、取得专利的装置过境问题、进口按专利法制造的产品、国际展览会的临时保护等问题。这些规定是所有公约成员国都必须遵守的。

国民待遇原则是指巴黎公约成员国国民在其他成员国内享有同样的待遇，它不仅保证外国人受到保护，而且保证他们不会受到任何歧视。“国民”一词包括自然人和法人。

优先权是指一个特定申请人依据在某成员国提出的工业产权申请，在一特定期限内 (6 个月或 12 个月) 可以在其他成员国申请保护。其中在后的申请就被视为是在先申请的同一日提出。

专利权的独立原则是指各缔约国独立地按自己的国内法授予专利权，并只保护本国授予的这些权利。因此，公约的一个成员国对一项发明批准了专利，任何其他成员国并不必须对同一发明也批准为专利。

强制许可原则是指赋予国家主管机关在专利权人自己不实施发明，也不允许他人实施发明的情况下向申请实施的人颁发强制许可证的权力，以防止专利权滥用。

7.2. 世界知识产权组织

世界知识产权组织 (WIPO) 是巴黎公约的执行机构经过多次变迁而形成的，它是国际专利制度的协调机构。该组织的总部设在日内瓦。1974 年，该组织成为联合国的第 14 个专门机构。1980 年 6 月，中国成为该组织的成员国。

世界知识产权组织的宗旨是：通过国与国之间的合作，并在适当的情况下，与其他国际组织进行协作，以促

进在世界范围内保护知识产权。

世界知识产权组织的组织机构如下。

WIPO大会——这是WIPO的最高权力机构，由成员国中参加巴黎联盟或伯尔尼联盟的国家组成，每三年召开一次。任务是：任命总干事，审批总干事关于该组织的工作报告，审批协调委员会的报告和活动，审批财政预算等。

WIPO成员国会议——由全体成员国组成，每三年召开一次，讨论有关知识产权方面共同关注的问题，制订法律及技术计划等。

WIPO协调委员会——这是为保证各联盟之间相互合作的机构。由巴黎联盟或伯尔尼联盟的执行委员会成员国组成，每年召开一次，就一切有关的行政、财务等问题提出意见，拟定大会议程。

WIPO国际局——这是WIPO的常设机构，以总干事为首，其任务是：组织会议、准备文件、报告收集、分发关于知识产权的情报、出版刊物、办理国际注册等。

7.3. 专利合作条约

专利合作条约（简称PCT）是继巴黎公约之后缔结的一个重要的国际性专利条约。它于1970年在华盛顿举行的外交会议上通过，当时有35个国家签了字，以后又有一些国家陆续签字，并于1978年1月24日生效，当年6月开始接受申请。中国于1994年1月1日开始成为PCT的成员国。

成立PCT的目的是为了避免同一发明在不同国家申请专利时，有关国家都重复审查的问题，以及对难于靠本国力量进行审查的国家提供检索帮助。

PCT的基本内容是：规定了一项发明在几个国家申请专利时，可以通过国际申请来实现；还规定了国际申请中有关申请、检索和审查方面的统一标准。按条约规定，在自愿选择的基础上，申请人可以通过一次国际申请获得几个或全部成员国的专利权。

PCT规定，由国际检索单位对国际申请进行检索。目前的国际检索单位有美国、前苏联（俄罗斯）、日本、奥地利、澳大利亚、瑞典、中国等7国的专利局和欧洲专利局。

PCT现有8个国际初步审查单位，即澳大利亚、日本、前苏联（俄罗斯）、瑞典、奥地利、美国、中国和欧洲专利局。

专利合作条约的特点如下。

第一，是统一申请，即国际申请可以在一个地方，采用一种语言，使用一种格式，支付一种货币的费用，提交一份申请，即可以在其成员国内或地区专利组织内取得相当于国家或地区专利的效力。

第二，提交国际专利申请，分为国际阶段和国内阶段。在国际阶段主要是解决国际专利申请的受理、公布、检索和初审的问题；在国内阶段上要是解决授予国家或地区专利的问题。

第三，检索与审查分开，即每件国际申请必须进行国际检索，申请人在提出检索报告基础上，决定国际专利申请的取舍和是否进行初步审查。

第四，申请人可以在优先权期限到期前的最短的时间内，比较容易实现国际申请的提交而享有优先权。

第五，可使用本国语言申请，即在提交国际专利申请时可以首先使用本国语言（即受理局所在国语言），然后在规定期限内补交译本，这对申请人十分有利。

第六，初步审查没有约束力。它对选定局的审查结果虽然有相当大的影响，但选定局的授权与否还要根据各自的审查结果来确定。

第七，条约规定，指定费从第10国以后就不再交纳，因此申请人为了稳妥，以防考虑不周，开始时往往指定比较多的国家，然后在规定的期限内放弃其中的一部分国家。

PCT所作的统一规定，仅简化了在多个国家申请专利的手续，并为缔约国的专利局的审批提供了一些方便。至于是否批准授予专利，并不是由该组织来决定。尽管如此，PCT毕竟是一个世界性的国际条约，作为一个世界范围的专利制度合作的尝试，PCT还是很有意义的。

7.4. 斯特拉斯堡协定

斯特拉斯堡协定（简称SA）缔结于1971年3月24日，1975年生效。它建立了国际专利分类系统（简称IPC）。截至1992年1月，已有成员国26个，主要是欧洲和北美国家。

自从IPC生效以来，已先后经过了五次修改，IPC第六版于1995年1月1日生效。

7.5. 工业品外观设计国际保存海牙协定

工业品外观设计的保护，通常与保存或登记程序分不开。所谓保存是指将使用外观设计产品的复制品（图或照片）或样品提交专利局保存备案。由于一件工业品外观设计要得到数国的保护，必须在希望得到保护的那几个国家履行这类程序，这就形成了重复，并增加了申请人和专利局的负担。为了避免保存与登记注册程序上的重复，就需要在这个领域进行国际合作。为此，1925年11月6日在海牙正式缔结了这个协定，于1928年生效，并成立了“海牙联盟”，以后又制定了实施细则，于1979年生效。

按照协定的规定，申请人只要向WIPO国际局进行一次“国际保存”，不需要先在一个国家的专利局得到外观设计专利的批准，也不需要进行外观设计的登记或交存外观设计复制品或样品。国际保存具有与在各指定国分别保存同等的效力。国际保存的期限为5年，期满后可延长5年，只有巴黎公约的成员国才能加入海牙联盟。

海牙协定的基本原则有两条，一是不要求先在国内申请，二是外观设计本身可以享有同等国民待遇。参加海牙协定能起到促进国际贸易和减少行政事务的作用。

7.6. 微生物保存布达佩斯条约

微生物保存布达佩斯条约是国际上承认的用于解决微生物发明专利申请的国际条约。

世界各国都规定公开发明内容是授予专利权的重要条件之一。可是，对微生物这种发明专利的内容如只向专利主管机构提交一份发明说明书显然是不够的，还需要提交微生物样品。于是，就产生了如何保存微生物的问题。这样就需要有一个专门机构来负责微生物的保存工作。由于保存微生物是很复杂的技术，费用也很昂贵，尤其是申请人向多个国家申请专利时，更是一个负担。因此，不少国家都希望能缔结一个条约，成立一个保存微生物国际组织。

1977年4月27日，布达佩斯外交会议通过了《微生物保存布达佩斯条约》，该条约于1980年8月19日生效，截至1990年底，其成员有23个国家和欧洲专利公约组织。它们组成了一个联盟，即“布达佩斯联盟”。联盟的行政工作委托世界知识产权组织国际局办理。联盟的成员国必须是巴黎公约的成员国。

7.7. 外观设计国际分类洛加诺协定

此协定于1968年10月8日在瑞士的洛加诺缔结，1971年协定生效。它所规定的分类是一种商品分类法。该分类法由31个大类和211个小类，还有一个按字母顺序排列的大类和小类商品表，其中有6000个不同商品的分类标志。

洛加诺协定的参加国组成了“洛加诺联盟”。联盟除大会外，还设立了一个专家委员会，定期修改国际分类法。该联盟的执行机构是世界知识产权组织国际局。

7.8. 欧洲专利公约

《欧洲专利公约》（简称EPC）是1973年10月在慕尼黑签订的，当时的签字国有14个。依此条约，1972年成立欧洲专利局，并设立在慕尼黑。到1978年《欧洲专利公约》正式生效。

《欧洲专利公约》的签订是欧洲地区各国专利制度统一化的重要步骤，也对专利制度的国际化产生了重大影响。与专利合作条约（PCT）相比，欧洲专利公约在专利制度的统一化和国际化方面有所发展。该公约规定，欧洲专利局负责统一办理欧洲专利的申请和审查，欧洲专利由欧洲专利局直接批准并颁布。由欧洲专利局批准的专利，要由指定国最后确认后方能生效。此外，有关专利问题的法律纠纷和诉讼问题，由指定国依据该国的法律来处理。

欧洲专利公约规定采用“早期公开，延迟审查制”，其专利保护范围很宽，几乎包括了所有的技术领域。为了保证专利的质量，该公约规定的专利性要求较高，采用绝对新颖性、创造性和实用性的标准来审批专利。

基本参考文献

1. 沈尧曾、王静安著，《工业产权浅论》，专利文献出版社，北京，1986年。
2. 高卢麟、沈尧曾、汤宗舜主编，《中国专利教程》丛书，专利文献出版社，北京，1993年。
3. 世界知识产权组织编，《知识产权法教程》，专利文献出版社，北京，1990年。
4. 程永顺著，《专利诉讼》，专利文献出版社，北京，1993年。
5. 许家琪、邹荫生主编，《化学化工情报检索》，华中师范大学出版社，武汉，1987年。
6. Boeters, Hans. D., Mueller, C. F., “Handbuch Chemiepatent”, Juristischer Verlag, Heidelberg, 1984.
7. International Bureau of WIPO, “The Elements of Industrial Property, WIPO/IP/ACC/86/1”.
8. International Bureau of WIPO, “WIPO and International Cooperation in Relation to Patents, PS/KL/86/1”.
9. Dr. Jur. Rudolf Nirk, “Gewerblicher Rechtsschutz”, Verlag W. Kohlhammer, Stuttgart-Berlin Koeln-Mainz, 1981.
10. Alfred Wiffmann, “Rudolf Schiffels, Grundlapen der Patentdokumentation”, R. Oldenbourg Valag, Muenchen-Wien, 1976.
11. Klans Engelhardl u. a., “Fachwissen Patentinformation”, Klaes GmbH, Agentur and Verlag, Essen, 1989.

zhuangtai fangcheng

状态方程 Equation of State

见相平衡。

zhuodu he zhuodu cedingfa

浊度和浊度测定法 Turbidity and Nephelumetry

见分析方法。

zijiao

紫 胶 Shellac；Lac

石秉聪 中国林业科学研究院资源昆虫研究所

1. 组成 …… 999
1.1. 紫胶树脂 …… 1000
1.1.1. 硬树脂和软树脂 …… 1000
1.1.2. 紫胶树脂组成中的各种酸 …… 1000
1.2. 紫胶色素 …… 1000
1.2.1. 紫胶红色素 …… 1000
1.2.2. 紫胶黄色素 …… 1001
1.3. 紫胶蜡 …… 1001
2. 紫胶树脂的性质 …… 1001
2.1. 物理性质 …… 1001
2.1.1. 力学性能 …… 1001
2.1.2. 热性能 …… 1001
2.1.3. 电性能 …… 1002
2.1.4. 光性能 …… 1002
2.2. 化学性质 …… 1002
2.2.1. 溶解性 …… 1002
2.2.2. 化学反应 …… 1003
2.2.3. 化学性质常数 …… 1004
3. 原胶生产和产品加工 …… 1004
3.1. 原胶生产 …… 1004
3.2. 产品加工 …… 1004
4. 药用、食用紫胶质量标准和检验方法 …… 1004
4.1. 质量标准 …… 1004
4.2. 检验方法 …… 1005
5. 用途 …… 1006
基本参考文献 …… 1006

紫胶是微小的紫胶虫群寄在某些宜于寄生的寄主林木上，吸食其韧皮部汁液而分泌的紫红色天然树脂。一年采收两次。特产于南亚和东南亚的印度、泰国、中国、巴基斯坦、孟加拉、越南、缅甸、柬埔寨、老挝、斯里兰卡、马来西亚、印度尼西亚、不丹、尼泊尔和锡金等国。

世界上产紫胶最多的国家是印度。产区分布在75～89°E、20～25°N，产胶地域海拔多在300～1200m。常年紫胶产量在25～30kt。用于紫胶生产的虫种为紫胶虫(*Kerria lacca* Kerr.)，分库斯米(*Kusmi*)、兰吉尼(*Ranjeeni*)两个品系。兰吉尼品系胶虫的产胶量占印度产胶量的90%，库斯米系占10%。产胶中心比哈尔邦(Bihar Pradesh)占全印产胶量的65%左右，该地与中央邦(Madhya Pradesh)、西孟加拉邦(W. Bengal Pradesh)合计占全印产胶量的90%以上。主要产胶寄主为宝树(*Butea monospema* Lamk.)、滇刺枣(*Zizyphus mauritiana* Lam.)、久树(*Shleichera oleasa* Lour.)等5个树种。

泰国居世界第二位。产区分布在98～105°E、14～20°N，产胶地域海拔700～1000m。常年产量约10kt。用于生产的虫种为中华紫胶虫(*K. chinensis* Mahd.)。90%以上的紫胶产于北部和东北部。主要产胶寄主为雨树(*Samanea saman* Merr.)。

中国居世界第三位。产区分布在97～120°E、21～28°N，产胶地域海拔1500m以下。最高年产达6000t左右。产紫胶的虫种与泰国一样。85%以上的紫胶产于云南省的西南部和南部。主要产胶寄主有钝叶黄檀(*Dalbergia obtusifolia* Prain.)、南岭黄檀(*D. balansae* Prain.)、思茅黄檀(*D. szemaoensis* Prain.)、火绳树[*Eriolaena spectabilis* (DC.) Planch. ex Mast.]等13个树种。

1. 组 成

紫胶的主要成分是紫胶树脂(lac resin)，与紫胶树脂交结在一起的还有紫胶虫新陈代谢的其他产物和外来掺杂物，即紫胶色素、紫胶蜡等。各类物质在紫胶中的含量与产区、寄主树种类、收胶季节、紫胶虫种类等因素有关。原胶(lac)组成上的这些差异，直接影响到紫胶加工产品的质量。紫胶商品主要有原胶、紫胶片(shellac)、颗粒紫胶(seedlac)、紫胶蜡(lac wax)、紫胶色素(laccaic acid)、脱蜡紫胶片(dewaxed shellac)、漂白紫胶(bleached lac)。一般紫胶组成列于表1。

表1 紫胶组成

成 分	含量,%
树脂	65～80
蜡	5～6
水溶物	2～6
色素	0.6～3
杂质	6～16
水	1～4

分离紫胶一般采取以下方法。

(1) 水萃取 将原胶粉碎至30目以下，反复用水洗涤以除去水溶性物质。水萃取物主要是紫胶色素，约占原胶重量的0.6%～3%。

(2) 醇萃取 将除去水溶性物质的粒胶晾干，用95%的乙醇萃取。乙醇萃取物主要是紫胶树脂，占原胶重量的65%～80%。

(3) 苯（或甲苯）萃取 由乙醇萃取后留下来的残渣用苯或甲苯加热萃取，萃取物基本上是紫胶蜡，约占原胶重量的5%～6%。

3次连续萃取的物质占原胶组成的绝大部分，留下来的残渣主要为虫尸及外来掺杂物，约占原胶量的10%～30%。

1.1. 紫胶树脂

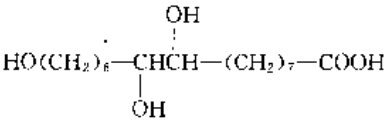
紫胶树脂是紫胶的主要组分，它占原胶重量的65%～80%、粒胶的85%～92%、片胶的90%～94%、脱蜡片胶的97%～98.5%。紫胶树脂的结构非常复杂，是由羟基脂肪酸和倍半萜烯酸的酯构成的一个具有弹性的格网，空隙中含有低分子脂肪酸酯的混合物。其中某些低分子脂肪酸酯起着增塑作用。紫胶树脂的平均分子量为1000，大致用$C_{60}H_{90}O_5$表示。它是一种酸性树脂，平均分子中至少含有1个游离羧基、5个羟基、3个酯基和1个醛基。

1.1.1. 硬树脂和软树脂

紫胶树脂是硬树脂和软树脂的混合物。用乙醚萃取时，不溶于乙醚的部分为硬树脂，约占70%，其软化点比片胶约高10℃，分子量近2000；溶于乙醚的部分为软树脂，约占30%，是一种粘结的似香脂的物质，分子量550。溶剂萃取法是分离紫胶树脂常用的方法。除乙醚外，用其他溶剂如氯仿、三氯乙烯、醋酸乙酯、甲苯、丙酮、弱碱的稀溶液，同样能将紫胶树脂分离。

1.1.2. 紫胶树脂组成中的各种酸

紫胶树脂通过碱水解，可得到一种复杂的酸类混合溶液，从中可分离出紫胶桐酸（aleuritic acid）、壳脑酸（shellolic acid）、布醇酸（butolic acid）、开醇酸（keroolic acid）。后来又分离出壳脑醇酸（alcoholic acid）、紫胶壳脑酸（laccishellolic acid）、紫胶壳脑醛酸（laccijalaric acid）、表壳脑醇酸、表紫胶壳脑酸。这些酸统称紫胶酸（lac acid）。在紫胶树脂的各种酸中，以紫胶桐酸（1）的含量最多，占紫胶树脂的30%～40%。



(1)

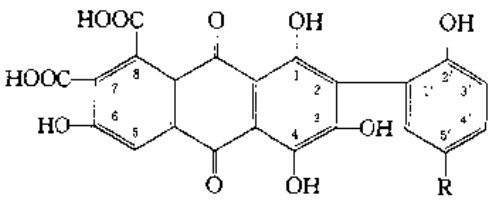
紫胶桐酸的组成为9，10，16-三羟基棕榈酸，分子式$C_{16}H_{32}O_5$，分子量303～318，为无色针状结晶，含有3个游离的羟基和1个游离羧基，这些基团决定了紫胶桐酸的活泼性。它易溶于热水，能溶于低级醇类。紫胶桐酸的密度1.114g/cm³（20℃），软化点95℃，熔点100～101℃。紫胶桐酸的制法，是将紫胶片或半成品粒胶，用5mol/L氢氧化钠溶液搅拌加热溶解，冷至室温后滤出杂质和紫胶蜡。滤液静置2天后，加入占紫胶量5%的亚硫酸钠，继续静置10天，过滤出紫胶桐酸钠沉淀物，用饱和碳酸钠溶液洗涤滤渣2～3次，将沉淀物溶于热水中，再滤出不溶物。滤液冷却后，用稀硫酸酸化，使紫胶桐酸析出，过滤，并用冷水反复洗涤沉淀物，至无硫酸根离子，即得紫胶桐酸粗制品。再用30%乙醇溶液（含1mol/L的盐酸）溶解，加热煮沸，趁热过滤，慢慢冷却，结晶析出后再过滤，用水洗至无氯离子后干燥，即得紫胶桐酸。得率15%～16%。必要时还可用活性炭脱色精制。紫胶桐酸主要用于香料工业合成香猫酮、二氢化香猫酮，也可作为高级粘合剂。据1970年印度出版的《粘合剂与紫胶树脂产品》介绍，用邻苯二酸酐、甘油等改性的紫胶桐酸是制造防弹玻璃（安全玻璃）的原料之一。

1.2. 紫胶色素

紫胶中有两种色素，一种溶于水，称为紫胶色酸（laccaic acid）或紫胶红色素，在原胶中占2%～5%；另一种不溶于水，称为紫胶黄色素（erythro laccin），含量约0.1%。前者主要存在于紫胶虫体内，构成红色液体，后者存在于紫胶树脂中，是成品片胶颜色的主要来源，呈现黄色、橙棕色。

1.2.1. 紫胶红色素

紫胶红色素（2）是一些蒽醌衍生物。



(2)

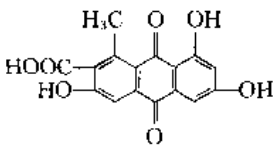
式(2)中不同R构成不同的紫胶红色素。已知的有紫胶红色素A、B、C、D、E 5种。

紫胶红色素A：$R=CH_2CH_2NHCOOH$

紫胶红色素B：$R=CH_2CH_2OH$

紫胶红色素C：$R=CH_2CHCOOH$（NH_2）

紫胶红色素D：



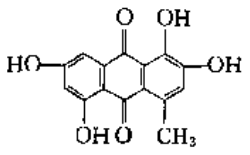
紫胶红色素E：$R=CH_2CH_2NH_2$

紫胶色素微溶于水，易溶于甲酸、乙酸、戊醇、丙酮，不溶于醚、二氯甲烷、苯。它对热稳定，180℃开始分解。有pH色调变化，pH<4.5为橙黄色，pH 4.5～5.5为橙红色，pH>5.5为紫红色，pH>12放置则退色。与蛋白质和铁离子反应后变成紫蓝色。容易与碱金属离子生成有色沉淀。表观密度0.54g/cm³。比热容2.2563kJ/(kg·℃)。

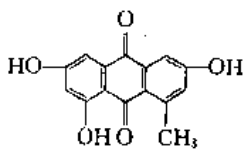
1.2.2. 紫胶黄色素

紫胶黄色素不溶于水，而溶于乙醇、乙醚、苯、甲苯、氯仿和乙酸中呈红色，溶于碱中呈明显的紫色。在含碱的水溶液中可以为次氯酸盐漂白或用活性炭脱色，这一特性已成为目前国内外生产漂白胶和脱色片胶的基础。

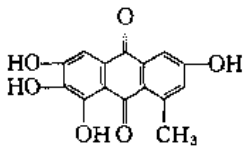
最先发现一种紫胶黄色素(3)，后又相继发现了脱氢紫胶黄色素（4）和异紫胶黄色素（5）。



(3)



(4)



(5)

1.3. 紫胶蜡

紫胶蜡在原胶中的含量为5%～6%，在粒胶和片胶中为4.5%～6%。热酒精溶解部分占80%，为蜂蜡醇及其酯和蜂蜡酸、乙酸、油酸和棕榈酸的混合物；不溶部分为紫胶蜡醇蜡酸酯（laccery lacceroate，$C_{32}H_{65}OCOC_{31}H_{63}$，熔点94℃）和紫胶蜡酸（$C_{31}H_{63}COOH$，熔点95～96℃）。紫胶蜡的组成列于表2。

醇中主要是C_{28}醇（占66.6%）、C_{30}醇（21.0%）和C_{32}醇(9.0%)。还有少量C_{34}醇(2.8%)和C_{26}醇(0.6%)。

紫胶蜡是紫胶树脂的增塑剂。其击穿电压优于紫胶树脂，且能增加片胶涂膜的粘附性能，故含紫胶蜡的片胶用于电器中是受欢迎的。

表2 紫胶蜡的组成

组　成	含量，%
醇类	77.2
酸类	21.0
碳氢化合物	1.8

2. 紫胶树脂的性质

2.1. 物理性质

紫胶树脂的密度1.143～1.207g/cm³，分子量964～1000，温度系数（20～40℃时）0.000112～0.000210，溶化片胶的滞流活性能120.03J/kg(28.74cal/kg)，磁化率$4\pi\times0.30\times10^{-4}$(e.m.u. 0.30×10^{-4})，折射率0.5210～1.5273。

2.1.1. 力学性能

紫胶树脂的力学性能列于表3。

表3 紫胶树脂的力学性能

性　能	数　值		
	片胶	脱蜡胶	漂白胶
粘附力，kgf/cm²			
钢	448		
光学玻面	896		
铜	462		
黄铜	350～462		
玻璃		154	135.8
弹性模量(15～20℃)，kgf/cm²	13.5×10^3		
极性拉力(20℃)，kgf/cm²	132		
硬度			
邵氏(kgf)	60～61		
巴氏	18.1～19.1		

注：1kgf/cm²=98.0665kPa；1kgf=9.80665N。

紫胶树脂重要的力学性能是它的硬度和耐磨性。其体膨胀系数在46℃时发生陡变，从100℃冷却到46℃时会发生相当大的收缩，而低于这一温度时，收缩相当小。在作涂料时，这一特性是很重要的。

2.1.2. 热性能

紫胶树脂的热性能列于表4。

紫胶树脂是一种典型的热塑性树脂，具有较低的软化点和熔点。因而用它与橡胶混碾时，可利用辊机产生的

表4 紫胶树脂的热性能

指标	数值	
	片胶	脱蜡胶
比热容,cal/(g·℃)		
10～40℃	0.36～0.38	
40～45℃	0.56	
45～50℃	0.25	
热导率,mW/(cm·K)		
35℃	2.42	
63℃	2.09	
热膨胀(体积)系数		
−80～46℃	$\alpha=2.73\times10^{-4}$	
1℃	$\beta=0.39\times10^{-5}$	
46～200℃	$\alpha=13.10\times10^{-4}$	
1℃	$\beta=0.62\times10^{-5}$	
热阻系数(干料)(cgs)		
33℃	394	
27℃	400	
35～27.9℃		429
27～35.8℃(浸水24h)	394	
28.6～32.5℃(浸水24h)		421～414
聚合时间(150℃),min	30～120	
软化点(水银表面法),℃	65～70	
熔点(水银表面法),℃	77～90	
流动性		
韦斯汀霍斯装置测定,s	55～480	
Victor装置测定,mm	84～17	

注：1cal=4.1868J。

热使之变软和熔化为流体，均匀地掺合到橡胶中。

2.1.3. 电性能

紫胶树脂的电性能列于表5。

表5 紫胶树脂的电性能

指标	数值	
	片胶	脱蜡胶
醇漆胶膜的体积电阻率,Ω·cm		
20℃	1.8×10^{16}	
30℃	1.2×10^{16}	
醇漆膜的表面电阻率,Ω		
湿度20%	2.2×10^{14}	
湿度40%	1.1×10^{14}	
电强度,V/cm		
20℃	420～1550	416
高温高湿	900～1200	
介电强度,V/cm	$2\times10^5\sim4\times10^5$	
	$3.6\times10^5\sim$	
	4.80×10^5	
漆膜介电强度,V/cm	3.6	

续表

指标	数值	
	片胶	脱蜡胶
高频率时介电常数,静电单位		
50Hz,30～90℃	3.91～7.85	
14Hz,30～90℃	3.63～7.36	
10kHz,30～90℃	3.57～6.46	
100kHz,30～90℃	3.48～5.42	
介电损耗		
30～90℃,1kHz	0.026～0.329	
30～90℃,50kHz	0.020～0.435	
清漆表面闪光强度		
(湿度60%),V/cm	6.2×10^3	
功率系数(20℃),tgθ	0.001～0.0072	
功耗系数(20℃),ktgθ	0.0152～0.0230	
磁化系数,m^3/mol	3.77×10^{-12}	

紫胶树脂产品具有独特的电性能，介电强度高、介电常数低。且在受电弧支配后，无导电性，加上它良好的粘着性和热塑性，在电气绝缘上有特殊的用途。

2.1.4. 光性能

紫胶树脂的光性能列于表6。

表6 紫胶树脂的光性能

性能	数值
折射率	1.515～1.521
在25℃时的旋光性	
脱蜡脱色片胶	+60.71°
漂白胶	+59.29°
双折射	各向同性,片胶在张力下为负
光电波长极限,nm(Å)	215～220(2150～2200)
黄化指数	
漂白胶	0.037
紫外线照射48h的漂白胶	0.039

紫胶树脂产品较重要的光性能还在于对紫外线辐射具有稳定性，片胶在强紫外线影响下，其光电波长极限为215～220nm，能保持良好的电绝缘性能。

2.2. 化学性质

2.2.1. 溶解性

紫胶树脂是一种强氢键树脂，虽然分子量不高，却能生成强韧的连续膜，而分子量在1000以下的工业聚合物能生成漆膜的则不多。在强氢键溶剂（如低碳醇）中溶解最好，醇的溶解力随分子链的加长而减小。紫胶树脂也溶

于低级脂肪酸、醛、酮和碱性胺中，而在酯、碳氢化合物和卤代烃中不溶解。某些非紫胶溶剂混合形成极性溶剂（如丙酮加水5%～10%，乙酸甲酯与乙二醇等体积混合）时可溶解紫胶树脂。这是由于含有极性和非极性两种基团的紫胶树脂分子用其极性部分吸引混合物中的极性溶剂，从而进入含脂肪溶剂的混合溶剂中。

紫胶树脂在稀溶液中呈分子状态，而在浓溶液中发生集聚作用，表现出较大的粘度。用双溶剂溶解，其粘度只有单独用乙醇溶解的一半。一些高溶解力的双溶剂却能生成低粘度紫胶树脂溶液，如甲醇和丙酮(75∶25)、乙醇和乙酸乙酯（60∶40）、甲醇和丙酮（60∶40）、乙醇和丙酮（40∶60）等。

紫胶树脂易溶于碱的水溶液中，通常用温和的碳酸钠、硼砂、氨水、吗啉等弱碱作溶剂。如果碱量低于溶液的需要量，会生成乳化液。它的稳定程度决定于碱的含量和制备方法。一般紫胶树脂碱性溶液的粘度要比其酒精溶液高，如增加固体含量时，粘度差就越大。固体含量达30%～40%时，紫胶水溶液变成硬凝胶。当紫胶树脂碱溶液中阳离子浓度增加到 $n=1.1\sim1.7$ 时，沉淀出的紫胶盐不溶解，而色素和蛋白质等物质仍留在溶液中。这个原理适用于纯化紫胶树脂，用纯化的紫胶树脂制成漂白胶，颜色较浅，且在氨水中有较高的稳定性。

2.2.2. 化学反应

（1）水解反应　紫胶树脂用碱皂化后，再用酸沉淀，生成一种软的不溶于水的酸性水解树脂，得率为原胶的70%～80%。它没有干性，是胶粘剂的优良增粘剂，也是制备某些具有特性的衍生物的原料。

（2）酯化反应　紫胶树脂含有游离的羟基和羧基，可从两方面进行酯化。与醇的酯化速度随反应温度、醇的种类以及存在的水量而不同，在乙醇中即使没有催化剂也会慢慢酯化。紫胶漆存放1～2年后会慢慢失去快干性能，降低漆膜硬度。漂白胶发生这种变化更快。若加入3%无机酸和提高温度，酯化速度可大大加快。工业上生产乙醇酯时，用硫酸作催化剂和无水乙醇酯化，反应快到难以控制，转化率只能达到所要求的50%。而用95%的乙醇，酯化速度则可控制。这种产品国外广泛地用作树脂增塑剂以及硝化纤维、聚乙烯醇缩丁醛漆的助粘剂，所成漆膜具有良好柔韧性、粘性和光泽。用环氧烷处理，变为在丙酮中可溶，生成的漆膜具有良好光泽、硬度和附着力。紫胶树脂与乙酸、辛酸生成的酯是粘性的、可溶于烃醇的香脂状物，而与月桂酸以及硬脂酸的酯是不粘性的蜡状物，可以与矿物蜡和植物蜡配合，并可溶于干性油和石油溶剂中。

（3）接枝共聚（graft polymerization）　紫胶树脂可以在很大的比例范围内在其骨架上接上乙烯型单体，如乙烯乙酸酯、乙基丙烯酸酯、甲基异丁烯酸酯、苯乙烯、丙烯腈等，而原有的基团，如—OH、—COOH保持不变，生成具有特殊性能的半合成涂料。接枝共聚过程是紫胶树脂的氨溶液在氧化还原（引发）系统存在下，树脂分子的第三碳原子上产生的氢过氧基分解成游离基与乙烯型单体接枝共聚。

（4）与尿素反应　少量的尿素对紫胶树脂聚合是有效的加速剂。以尿素占树脂量11%的聚合时间最短，尿素过多聚合时间又逐渐增长。当尿素占32%时，加热不论多长时间都不会聚合，此时尿素又成了聚合的阻滞剂。用0.3%的尿素与紫胶树脂在150℃下共熔聚合几分钟，可提高紫胶的软化点和抗热性能，而其他性能不受显著影响。在紫胶树脂酒精漆中加入2%～3%的尿素，其漆膜的抗水性、抗磨性、硬度、弹性和粘着力得到了改善，但加入尿素的清漆3天后其粘度增加3倍。一般认为，尿素与树脂生成了盐，用水煮沸后又可除去尿素，而使聚合的树脂解聚。如果将40份紫胶树脂溶于60份丙酮中，加入占树脂重7%～8%的尿素放置4天后成凝胶。用丙酮萃取凝胶后的残留物可得聚合紫胶树脂，再用沸水解聚便得到硬紫胶树脂。从树脂的热丙酮溶液中用尿素逐步沉淀，可将片胶分成6个组分。

（5）老化和结块　紫胶树脂在贮存过程中，由于发生聚合作用，使树脂分子越来越大，粘度逐渐增加，流动性变差、热硬化时间缩短，熔点升高，颜色加深，热乙醇不溶物逐渐增加，最后甚至变成在溶剂中不溶或受热下不熔的三维网状结构的聚合物。其老化速度随贮存条件和紫胶树脂的类别而不同。温度越高，相对湿度越大，聚合老化越快。为了防止贮存过程中的老化变质，应尽可能在温度低于25℃、相对湿度低于60%的通风干燥处贮存。

紫胶树脂原胶变质快，粒胶较慢，片胶更慢。漂白胶的贮存性能更差，这是由于漂白胶中的氯与湿气接触变成盐酸，促进了树脂的聚合，一般漂白胶贮存期仅6～10个月。

紫胶树脂聚合形成硬块，通常称为结块。这种聚合结块的反应机理至今不甚清楚。但人们认为这种过程大致分A、B、C 3个阶段。当紫胶树脂能熔化和溶解于酒精时，属A阶段。当成为橡胶状，仍能溶于酒精时，属B阶段。从A到B的转化时间叫热硬化时间（热寿命）。这时的聚合主要是树脂分子羟基和另一个分子的羧基发生分子间反应，通过半缩醛生成线型分子。由B到C阶段发生分子内的反应，通过羟基和羟基、羟基与羧基之间的醚化和酯化，由线型分子交联而生成网状结构（同时还有羟基与相邻碳原子上的氢失水而产生不饱和键）。在C阶段树脂逐渐失去在各种溶剂中的可溶性，分子变得更大，最后变成完全不溶于不起降解作用的溶剂。进一步加热时这些网状物在很大程度上失去塑性，生成了低分子物质而变脆。

紫胶树脂聚合生成不溶性物质而失去了利用价值，但聚合过程是可逆的。聚合时放出水分。如果在某些条件下把水加到聚合了的紫胶树脂分子中，又可使聚合的紫胶树脂解聚，重新获得可溶性和热可塑性。

2.2.3. 化学性质常数

紫胶树脂的化学性质常数列于表7。

表7 紫胶树脂的化学性质常数

性质	数值			
	片胶	漂白胶	硬树脂	软树脂
酸值，mgKOH/g	65～75	73～118	55～60	103～110
皂化值，mgKOH/g	220～230	176～276	218～225	207～229
酯值，mgKOH/g	155～165	113～158	163～165	104～119
羟基值	250～280		235～240	116～117
碘值				
韦渐斯法 1h	14～18	10～11	11～13	50～55
鸠布尔法	8～12			
硫氰值	18～20	9～11		
羰基值				
亚硫酸钠法	7.8～27.5		17.6	17.3
盐酸羟胺法	1.6～23			
碱性过氧化氢法	35～65			
分子量				
兰斯特法	1006	947	1900～2000	513～556
渗透压法			1800～1857	480～489
酸值与碱性法			1918～1932	535

3. 原胶生产和产品加工

3.1. 原胶生产

紫胶是一种由昆虫分泌的天然树脂。紫胶虫的适时采种是原胶生产的重要环节，必须对此做出准确的采种测报。印度采取的是黄点法。黄点是由于雌虫在产卵时，将它的身体逐渐往后缩，使胶宝成为黄色的区间。根据此黄区逐渐扩大的情况可作出采种测报，但测报期仅限于7～8天。中国也曾采用黄点法进行测报，效果不太理想。经多年研究，采取以紫胶虫的不同胚胎发育期为种胶成熟度主要标志的采种期综合测报，比较准确可靠，且预报时间可在10～15天前发出，既方便也容易掌握。

紫胶的产量、质量与寄主树有关。印度紫胶生产的寄主树较单一，为扩大放养紫胶虫的寄主树种类，从植物发育系统位置、寄主树的生态条件、树液的酸碱度、树液浓度等方面进行了探讨试验，找到了扩大紫胶生产的途径。中国紫胶生产的寄主树近300种，从中筛选出13种优良寄主树。

白虫（*Enblemma amabilis* Moore.）是紫胶生产最严重的虫害。印度曾因此虫害使紫胶减产5%～10%，在个别年份和个别地区减产达50%，甚至无收。曾利用白虫茧蜂（*Bracon greeni* Ashm.）防治，未得成功。后又研究用微生物苏云金杆菌（*Bacillus thuringiensis*）喷洒，虽取得成效，但应用于生产还存在许多实际困难。现在最常用的还是机械防治和化学防治。

3.2. 产品加工

大多数产紫胶的国家已建立紫胶加工厂，采用热滤法和溶剂法生产胶粒、片胶这类初制品。而美国、德国、日本、英国、俄罗斯等国则以粒胶和片胶为原料再加工为改性紫胶，并以此为定型产品出售。

目前生产改性紫胶是紫胶产品加工的发展趋势。作为改性的物质可概括为以下3类。

（1）无机物 例如磷酸和三氧化铬。美国用磷酸和三氧化铬改性的紫胶底漆，对各种金属（包括不锈钢、冷轧钢、镁板、铝板等）和玻璃的粘附力都很强。

（2）有机物 例如尿素、硫脲、邻苯二酸丁酯、丙烯腈和丙烯酸酯等。用它们改性可增强紫胶的粘附力，改善漆膜的硬度，增强耐磨性、防水性、弹性、韧性、耐热性。

（3）树脂 包括天然树脂和合成树脂，如松香、橡胶、酚醛树脂、脲醛树脂、环氧树脂等。用这些树脂改性，可使漆膜坚硬、平滑、有光泽，附着力、韧性、耐热性、耐水性、耐酸和耐溶剂性增强，增长贮存期。且介电强度好，热膨胀系数小。

4. 药用、食用紫胶质量标准和检验方法

对药用、食用紫胶必须进行严格的，全面的质量检验。

4.1. 质量标准

对药用、食用紫胶产品的外观要求是：浅黄色到黄棕色透明片状或不透明粒状，且符合下列表8的标准。

表8 药用、食用紫胶标准

项目		指标		
		紫胶片	脱色紫胶片	漂白紫胶
颜色指数，号	≤	18	2.0	1.0
热乙醇不溶物，%	≤	1.0	0.5	1.0
冷乙醇可溶物，%	≤			92.0
热硬化时间(170±0.5℃) min	≥	3	2	1
氯(Cl)，%	≤			1.5
铅(Pb)，%	≤	0.0005	0.0005	0.0005
砷(As)，%	≤	0.0001	0.0001	0.0001
汞(Hg)，%	≤	0.00003	0.00003	0.00003

续表

项　目		指　标		
		紫胶片	脱色紫胶片	漂白紫胶
水分，%	≤	2.0	2.0	3.0
水溶物，%	≤	0.5	0.5	1.0
灰分，%	≤	0.4	0.3	0.5
蜡质，%	≤	5.5	5.5	5.5
软化点，℃	≥	72	72	
酸值，mgKOH/g	≤			85

4.2. 检验方法

（1）定性试验　取外观为棕色、棕黄色至橙黄色样品少许，溶于 1∶1 的乙醚-乙醇混合液中。取此溶液 2mL，加 0.5mL2%～4%钼酸铵硫酸溶液，立即出现暗绿色。放置 15～20min 后色泽不变。加入 10%氨水后转为红色或红黄色。

（2）颜色指数测定　称取 40 目样品 4g，加入 40mL 95%乙醇，使之完全溶解。快速过滤后，取 5mL 滤液置于 25mL 或 50mL 比色管中。另取同体积的 0.005mol/L 碘标准液（此溶液颜色指数相当于 5）置于另一支直径和透光度一致的比色管中。用滴定管加乙醇到样品溶液中，直至其颜色与碘标准溶液的颜色相同为止。则

$$\text{颜色指数(号)} = \text{所加入乙醇的体积(mL)} + 5$$

在测定颜色指数低于 5 的紫胶片时，可取 0.001mol/L 的碘标准液（此溶液的颜色指数相当于 1）作对比。如样品比标准溶液色浅，用滴定管加水到碘标准溶液中，直至两者颜色相同；如样品比标准溶液色深，则加乙醇到样品溶液中，直至两者颜色一致。颜色指数按下式计算：

$$\text{颜色指数(号)} = \frac{V+5}{5}$$

$$\text{或颜色指数(号)} = \frac{5}{V_1+5}$$

式中　V ——加入的乙醇体积，mL；

V_1 ——加入的水体积，mL。

（3）热乙醇不溶物测定　可用坩埚法或抽提法测定。热乙醇不溶物含量可按下式计算：

$$\text{热乙醇不溶物} = \frac{A-B}{G}, \%$$

式中　A ——坩埚加残渣重或滤纸加残渣重；

B ——坩埚或滤纸重；

G ——样品重。

（4）冷乙醇可溶物测定　用重量法。

（5）热硬化时间测定　用热硬化时间测定器测定，该器如图 1 所示。称取样品 0.05g，放入温度为(170±1)℃的测定板中心凹处，迅速摊开，使之熔融。立即按下秒表，当挑针能将样品挑离时即为终点，此时停秒表，记下时间。每个样品测定 2～3 次，取某两次时间相差在 5s 以内的最短的一次时间为准。

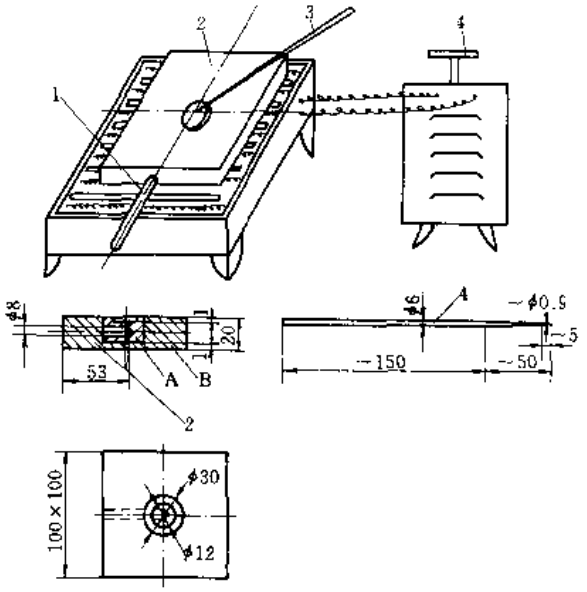


图 1　热硬化时间测定器

1—温度计；2—测定板；3—挑针；4—温度调节器；A 嵌入 B，静配合

（6）氯含量测定　用容量法测定。以 0.1mol/L 的硝酸银作标准溶液，硫酸铁铵溶液作指示剂，用 0.1mol/L 的硫氰酸钾标准溶液回滴。按下式计算：

$$\text{氯含量} = \frac{(V_1-V_2)N\times 0.03546}{m}, \%$$

式中　V_1——空白试验耗用硫氰酸钾标准液体积，mL；

V_2——样品耗用硫氰酸钾标准溶液体积，mL；

N——硫氰酸钾标准溶液浓度，mol/L；

m——样品重量，g。

（7）软化点测定　软化点测定装置见图 2。称取 1.2g 80 目的样品置于圆环中。烧杯内注入热水，调节水温到(35±1)℃，保持 15min。然后将两个直径 9.5mm、重 3.45～3.55g 的钢球置于环上样品表面中心。放入水银温度计，使水银球与环同高。加热，使水温以每分钟(5±0.5)℃均匀上升。样品逐渐软化，钢球逐渐下沉。当钢球接触到环架金属板时，读取温度即为软化点。

（8）酸值测定　用容量法测定。称取 0.25～0.3g40 目样品，用 100mL 95%乙醇溶解。以碱性蓝 6B 为指示剂，用 0.1mol/L 氢氧化钾乙醇标准溶液滴定，至溶液出现紫红色为终点。同时作空白测定。按下式计算：

$$\text{酸值} = \frac{(V_1-V_2)N\times 56.11}{m}, \text{mgKOH/g}$$

式中 V_1——样品耗用氢氧化钾乙醇标准液体积，mL；
V_2——空白耗用氢氧化钾乙醇标准液体积，mL；
N——氢氧化钾乙醇标准液浓度，mol/L；
m——样品重量，g。

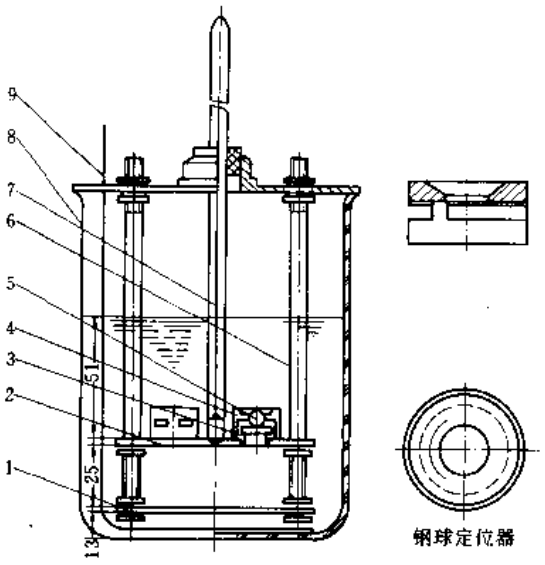


图2 软化点测定装置
1—金属平板；2—环架金属板；3—圆环；4—钢球定位器；5—钢球；6—环架；7—温度计；8—烧杯；9—搅拌器

(9) 其他测定 铅含量、砷含量测定用化学比色法；汞含量测定用无焰原子吸收光谱法；水含量测定用失重法；水溶物含量测定用重量法；蜡质含量测定用抽提法。

5. 用 途

紫胶树脂粘合力强、电绝缘性能好；能防水、防锈、防紫外线；耐油、耐酸；可塑性强、固色性能好；对人无毒害、无刺激。能广泛应用于军工、电器、橡胶、油墨、医药、食品、皮革、钢铁、冶金、机械等领域。

(1) 在军事工业上 主要应用在军舰、飞机、枪炮、炮弹、雷管、引信管、手榴弹、照明弹、火箭、火药造粒、电器通讯设备、军械设备涂饰用的防护漆、胶粘剂、阻滞剂（retarder）和绝缘材料。紫胶桐酸还用于制造防弹玻璃和防紫外线、防辐射的军用器材。

(2) 在橡胶制品中 在炼胶过程中掺入10%～20%的紫胶树脂可改善橡胶制品的机械性能和工艺性能，增加强度、硬度、耐酸性、耐油性，减少收缩性。以紫胶树脂与天然橡胶合成丁苯橡胶和丁腈橡胶，可提高抗张力和抗撕裂性能。以紫胶树脂涂饰橡胶制品，可使外观美丽，且提高耐磨、耐油、耐酸、防水等性能，特别适于涂刷汽车外胎，或用于制作抗油和绝缘的手套、胶鞋、工作服中。

(3) 在电器绝缘方面 紫胶树脂可用于制绝缘板纸、层合云母板、模制电绝缘件，以及变压器、高压电极、轴衬、熔断器、消弧管、整流片、把手、按钮、开关座、电弧罩、灯泡、日光灯、电子管的绝缘。

(4) 用于粘结 紫胶树脂对金属与金属、金属与非金属有极强的粘接性，可用于钻石加工、大理石和象牙雕刻、望远镜和照相机凹凸镜加工，X射线透视机滤光片粘合、各类砂轮排笔及漆刷的粘合。

(5) 在食品、医药中 紫胶红色素的水溶液因其pH值不同，能显示美丽的桔红色和葡萄色，可作饮料、糖果、肉类等食品的着色剂。紫胶树脂可用作药丸、糖果的包衣，保持被包物的质量，延长贮存时间。用于消化道药物控制释放的包衣，可使药物安全通过胃液，到肠道中才崩解释放。

(6) 其他方面 紫胶树脂的漆膜平滑、坚硬、透明、富有弹性，粘附力强，干燥迅速。既能对被涂物起保护作用，又能起装饰作用，可用于钢铁、木器的涂饰以及建筑、船舶、航空和地图等模型和翻砂模型的涂饰。还用于绝缘纸、包装纸、卡片纸、封面纸等纸张的涂层。

紫胶树脂的粘着力强、流动性和光泽度好、耐磨、抗滑、快干、无臭，大量用于制造抗挠性油墨。

紫胶蜡可用于制复写纸、蜡纸、抛光剂、地板蜡、皮带蜡、水果蜡、瓶口封闭蜡、彩色蜡笔、化妆品、高级鞋油等。

基本参考文献

1. 中国农林科学院情报所，《国外紫胶技术》，科学出版社，北京，1976年。
2. 南京林产工业学院，《林产化学工业手册》，下册，1407～1519页，中国林业出版社，1981年。
3. GB 7643—87；GB 7644—87。
4. 林业部紫胶考察组，林化科技通讯，**11**，11～15（1985）。
5. 靳晓鸣，云南林业科技，**2**，26～29（1988）。
6. 侯开卫，林业科学研究，**5**（2），210～213（1992）。
7. 石秉聪，林业科学研究，**6**（4），437～443（1993）。
8. 石秉聪，林业科学研究，**6**（5），499～503（1993）。

zitong
紫 铜 Red Copper

见铜合金。

ziwai he kejian guangpu
紫外和可见光谱 Ultraviolet and Visible Spectrophotometry 见分析方法。

ziwaixian xishouji
紫外线吸收剂 UV Absorbers 见光稳定剂。

zizengqiang fuhe cailiao
自增强复合材料 Selfreinforced Composites 见液晶高分子。

zujuji
阻聚剂 Inhibitors 见聚合用助剂。

zuranji

阻燃剂 Flame Retardant

欧育湘 北京理工大学化工与材料学院

1. 综述 …… 1011
1.1. 发展简况 …… 1011
1.2. 分类及基本要求 …… 1012
1.2.1. 分类 …… 1012
1.2.2. 基本要求 …… 1012
1.3. 阻燃机理 …… 1012
1.3.1. 气相阻燃机理 …… 1012
1.3.2. 凝聚相阻燃机理 …… 1012
1.3.3. 中断热交换机理 …… 1012
1.4. 材料阻燃性能测试方法和标准 …… 1013
1.4.1. 概述 …… 1013
1.4.2. 塑料氧指数测定法 …… 1013
1.4.3. 塑料垂直燃烧法 …… 1013
1.4.4. 塑料水平燃烧法 …… 1013
1.4.5. 火焰传播速度测定法 …… 1014
1.4.6. 释热速度测定法 …… 1014
1.4.7. 生烟量测定法 …… 1014
1.4.8. 热分解和燃烧产物毒性测定法 …… 1016
1.4.9. 小型锥形量热计法 …… 1016
1.4.10 中国阻燃性能测试标准 …… 1017
1.5. 毒性及工业卫生 …… 1017
1.6. 经济概况 …… 1018
2. 溴系阻燃剂 …… 1019
2.1. 概述 …… 1019
2.2. 阻燃机理 …… 1020
2.3. 生产方法 …… 1021
2.4. 产品规格及检验方法 …… 1021
2.5. 重要的工业溴系阻燃剂 …… 1021
2.5.1. 多溴苯醚类 …… 1021
2.5.2. 溴代苯酚类 …… 1022
2.5.3. 溴代邻苯二甲酸酐类 …… 1023
2.5.4. 溴代双酚A类 …… 1024
2.5.5. 含溴醇类 …… 1026
2.5.6. 溴代齐聚物及高聚物 …… 1027
2.5.7. 其他溴系阻燃剂 …… 1029
2.6. 毒性 …… 1033
3. 氯系阻燃剂 …… 1034
3.1. 概述 …… 1034
3.2. 双（六氯环戊二烯）环辛烷 …… 1034
3.2.1. 制法 …… 1034
3.2.2. 性质 …… 1034
3.2.3. 应用 …… 1034
3.3. 氯化石蜡（氯蜡-70） …… 1035
3.3.1. 制法 …… 1035
3.3.2. 性质 …… 1035
3.3.3. 应用 …… 1035
3.4. 四氯双酚A …… 1036
3.5. 四氯邻苯二甲酸酐 …… 1036
3.6. 全氯五环癸烷 …… 1036
3.7. 六氯环戊二烯 …… 1036
3.8. 氯桥酸酐及氯桥酸 …… 1036
3.8.1. 氯桥酸酐 …… 1036
3.8.2. 氯桥酸 …… 1037
3.9. 氯化聚乙烯 …… 1037
4. 有机磷系阻燃剂 …… 1037
4.1. 概述 …… 1037
4.2. 阻燃作用及机理 …… 1038
4.2.1. 凝聚相阻燃 …… 1038
4.2.2. 气相阻燃 …… 1039
4.2.3. 磷-卤相互作用 …… 1039
4.2.4. 磷-氮相互作用 …… 1039
4.2.5. 磷-锑相互作用 …… 1039
4.3. 磷酸酯和膦酸酯制备方法 …… 1040
4.3.1. 磷酸酯和含卤磷酸酯 …… 1040
4.3.2. 膦酸酯 …… 1040
4.4. 含卤磷酸酯 …… 1040
4.4.1. 卤代烷基单磷酸酯 …… 1040
4.4.2. 卤代烷基二磷酸酯和齐聚磷酸酯 …… 1042
4.4.3. 卤代烷基环状磷酸酯 …… 1043
4.5. 磷酸酯 …… 1043
4.5.1. 磷酸三烷基酯 …… 1044
4.5.2. 磷酸三芳基酯 …… 1044

4.5.3. 磷酸烷基二芳基酯 …… 1045
4.5.4. 环状磷酸酯 …… 1045
4.6. 膦酸酯 …… 1046
4.6.1. 甲基膦酸二甲酯 …… 1046
4.6.2. 乙基膦酸二乙酯 …… 1046
4.6.3. 2-氯乙基膦酸-二（2-氯乙基）酯 …… 1046
4.6.4. 乙烯基膦酸二（2-氯乙基）酯 …… 1046
4.6.5. 齐聚磷酸酯-膦酸酯 Fyrol 51 …… 1047
4.6.6. 齐聚乙烯基膦酸酯 Fyrol 76 …… 1047
4.6.7. 齐聚环状膦酸酯 Antiblaze 19 及 1045 …… 1047
4.6.8. 齐聚氯代烷基膦酸酯 Phosgard C-22-R …… 1048
4.6.9. 3-羟甲基氨基-3-氧丙基膦酸二甲酯 …… 1048
4.6.10 齐聚苯基膦酸二苯酚酯 …… 1048
4.7. 氧化膦 …… 1048
4.8. 四羟甲基氯化鏻 …… 1049
4.8.1. 制法 …… 1049
4.8.2. 应用 …… 1049
4.8.3. 四羟甲基氯化鏻衍生物 …… 1051
4.9. 含磷二元醇和多元醇 …… 1051
4.9.1. 含磷二元醇 …… 1051
4.9.2. 含磷多元醇 …… 1051
4.10. 含磷聚合物（聚酯纤维） …… 1052
4.10.1. 含磷阻燃聚酯纤维 Trevira 271 …… 1052
4.10.2. 含磷阻燃聚酯纤维 HETM Ⅱ …… 1052
4.11. 有机胺的磷酸盐 …… 1052
4.12. 亚磷酸酯 …… 1052
4.13. 毒性 …… 1053
4.13.1. 有机磷阻燃剂的毒性 …… 1053
4.13.2. 有机磷阻燃剂裂解和燃烧产物的毒性 …… 1053
4.13.3. 有机磷阻燃剂的生烟性 …… 1053
4.13.4. 有机磷阻燃剂对环境的危害 …… 1053
5. 无机磷系阻燃剂 …… 1053
5.1. 红磷 …… 1054
5.1.1. 概述 …… 1054
5.1.2. 阻燃机理 …… 1054
5.1.3. 性能 …… 1055
5.2. 微胶囊化红磷 …… 1055
5.2.1. 概述 …… 1055
5.2.2. 包覆方法 …… 1055
5.2.3. 商品化的微胶囊化红磷 …… 1055
5.2.4. 应用 …… 1056
5.3. 聚磷酸铵 …… 1057
5.3.1. 制法 …… 1057
5.3.2. 性能 …… 1057
5.3.3. 应用 …… 1057
5.4. 其他无机磷酸铵盐 …… 1057
5.4.1. 磷酸三铵 …… 1057
5.4.2. 磷酸氢二铵 …… 1058
5.4.3. 磷酸二氢铵 …… 1058
5.4.4. 磷酸铵盐的用途 …… 1058
6. 膨胀型阻燃剂 …… 1058
6.1. 概述 …… 1058
6.2. 阻燃机理 …… 1059
6.3. 膨胀型阻燃剂 Exolit IFR …… 1059
6.4. 膨胀型阻燃剂 Spinflam MF …… 1059
6.5. 膨胀型阻燃剂 Chargard CN-329 …… 1060
6.6. 双季戊四醇三磷酸酯三聚氰胺盐 …… 1060
7. 锑系阻燃剂 …… 1060
7.1. 三氧化二锑 …… 1061
7.1.1. 性能 …… 1061
7.1.2. 应用 …… 1061
7.1.3. 毒性 …… 1061
7.2. 少尘三氧化二锑阻燃剂 …… 1061
7.3. 三氧化二锑水分散体及三氧化二锑-溴系阻燃剂分散体 …… 1062
7.4. 胶体五氧化二锑 …… 1062
7.4.1. 性能 …… 1062
7.4.2. 应用 …… 1062
7.5. 锑酸钠 …… 1063
7.6. 含锑复合阻燃协效剂 …… 1063
8. 氢氧化铝和氢氧化镁 …… 1063
8.1. 概述 …… 1063
8.2. 阻燃机理 …… 1064
8.3. 氢氧化铝 …… 1064
8.3.1. 制法 …… 1064
8.3.2. 性质 …… 1064
8.4. 氢氧化镁 …… 1065
8.4.1. 制法 …… 1065
8.4.2. 性质 …… 1065
8.5. 用途 …… 1066
9. 硼系阻燃剂 …… 1066
9.1. 硼酸锌 …… 1066
9.1.1. 概述 …… 1066
9.1.2. 阻燃机理 …… 1067
9.1.3. 制法 …… 1067
9.1.4. 性质 …… 1067
9.1.5. 应用 …… 1068
9.2. 其他硼系阻燃剂 …… 1068
9.2.1. 偏硼酸钡 …… 1068
9.2.2. 四氟硼酸铵 …… 1068
9.2.3. 硼酸和十水四硼酸钠（硼砂） …… 1068

10.　阻燃抑烟剂 …… 1069
10.1.　概述 …… 1069
10.2.　钼化合物 …… 1070
10.2.1.　概述 …… 1070
10.2.2.　钼化合物的抑烟机理 …… 1070
10.2.3.　三氧化钼（MTO）及八钼酸铵（AOM） …… 1070
10.3.　镁-锌复合物（Ongard Ⅱ） …… 1071
10.4.　二茂铁及其他有机铁化合物 …… 1071
11.　其他阻燃剂 …… 1072
11.1.　三嗪系 …… 1072
11.1.1.　三聚氰胺及其盐类 …… 1072
11.1.2.　含氮三嗪 …… 1072
11.1.3.　含溴三嗪 …… 1072
11.1.4.　2,4-二氨基-6-二乙氧膦氧基-1,3,5-三嗪（DAPT） …… 1073
11.2.　硅系 …… 1073
11.3.　锡系 …… 1073
参考文献 …… 1074
基本参考文献 …… 1081

1.　综　述

阻燃剂（flame retardant，fire retardant）是用以改善材料抗燃性，即延缓材料被引燃及抑制火焰传播的助剂[1.1~1.3]。含有阻燃剂的材料不能成为不燃材料，它们在大火中仍能猛烈燃烧，不过它们可防止小火发展成灾难性的大火，减小火灾危险性。而且，人们通常所用的阻燃性、自熄性等术语及在实验室小型试验中所测得的材料的阻燃性能，仅能描述材料在特定实验条件下的阻燃行为，并不能反映材料在真正火灾中的危险程度，所以不能用来预测材料的火灾安全性[1.4]。

为了使被阻燃基材达到一定的阻燃要求，一般需加入相当量的阻燃剂，但这往往会在一定程度上恶化材料的力学性能、电气性能和热稳定性，同时还会引起材料加工工艺方面的一些问题。因此，人们应当根据具体情况，在材料的阻燃性及其他使用性能间求得最佳的综合平衡，而不能以过多降低材料原有优异性能为代价，来满足阻燃性能过高的要求。

此外，在提高材料阻燃性的同时，应尽量减少材料热裂解或燃烧时生成的有毒气体量及烟量，因为这两者往往是火灾中最先产生且最具危险性的有害因素[1.5]。现有的很多阻燃体系，往往增加有毒气体和烟的生成量，所以当代阻燃技术的重要内容之一是抑烟、减毒[1.6]。因此，目前的抑烟剂常与阻燃剂相提并论。

现在，人们日益认识到，合理材料的阻燃是减少火灾的战略措施之一，而且阻燃和抑烟、减毒是可以同时实现的。1987 年，美国国家技术和标准研究院（NITS）采用小型及大型试验，比较了下述 5 种典型塑料制品的阻燃试样及未阻燃试样的火灾危险性[1.7]：(1) 聚苯乙烯电视机外壳；(2) 聚苯醚电子计算机外壳；(3) 聚氨酯泡沫塑料软椅；(4) 带聚乙烯绝缘层和橡胶护套的电缆；(5) 聚酯玻璃钢电路板。试验的测定结果是：(1) 发生火灾后可供疏散人口和抢救财产的时间，阻燃试样为未阻燃试样的 15 倍；(2) 材料燃烧时的质量损失速度，阻燃试样不及未阻燃试样的 1/2；(3) 材料燃烧时的放热速度，阻燃试样仅为未阻燃试样的 1/4；(4) 材料燃烧生成的有毒气体量（换算成 CO 计），阻燃试样仅为未阻燃试样的 1/3；(5) 阻燃试样与未阻燃试样两者燃烧时生成的烟量相差无几。上述试验结果证明，只要制备阻燃材料的配方和工艺合理，阻燃材料的火灾安全性在很多方面都比未阻燃的同类材料要高。

近年来，全球火灾事故频繁且呈上升趋势。目前美国每年火灾约三百万起，死亡约 4500 人，伤约 29000 人，直接经济损失约 80 亿美元[1.8]。1993 年，中国发生火灾 38094 起，死 2467 人，伤 5977 人，直接经济损失 11.2 亿元（不含森林火灾）；而 1994 年的火灾数约为 40000 起，死约 2600 人，伤约 4000 人，直接经济损失约 12 亿元[1.9]。有鉴于此，专家们呼吁要尽量采用不燃、难燃的建筑装饰材料，如采用易燃和可燃材料，则应对材料进行阻燃处理。

1.1.　发展简况

人类研究阻燃材料的近代历史始于 19 世纪初。1820 年，J. L. Gay-lussac 发现某些铵盐（如硫酸铵、磷酸铵及氯化铵）以及这些铵盐和硼砂的混合物可用来阻燃纤维素织物。1913 年，著名化学家 W. H. Perkin 采用锡酸盐（或钨酸盐）及硫酸铵处理织物，结果使织物获得了较耐久的阻燃性能。1930 年，人们发现了卤系阻燃剂（如卤化石蜡）与氧化锑的协同阻燃效应。这三项重要的成果可称为阻燃技术的三个划时代的里程碑，它们奠定了现代阻燃化学的基础[1.10]。

自 60 年代以来，一些工业发达国家即开始生产和应用阻燃塑料、阻燃橡胶和阻燃纺织品。至 1986 年和 1990 年，全世界阻燃剂的消费量已分别超过 400kt 和 500kt，且仍以年增长率约 3% 的速度增长[1.11]。目前，美国已商品化的溴系阻燃剂就有40多种，从事阻燃剂开发和生产的大型厂商有几十家，在 1984～1987 年间共开发阻燃剂几十种，且陆续有不少新品种投入市场[1.12,1.13]。此外，美

国、西欧和日本都制订了许多阻燃法规及阻燃测试标准，规定了多类高聚物制品必须通过阻燃检验后方允许销售。

中国从60年代起开始研制和生产阻燃剂，至1995年，已有40多家工厂小批量生产100多种阻燃剂，并有不少科研新品种不断问世[1.14~1.16]。从80年代起，中国逐步建立了几十个阻燃性能测试方法部颁标准和国家标准，并颁布了少量地方和国家的阻燃法规，成立了中国阻燃学会，初步形成了科研、生产、测试和应用相结合的阻燃剂行业协作体系。90年代以来，中国很多行业和部门要求采用阻燃材料的呼声越来越高，且今后10多年内中国合成材料的产量将稳步增长，所以预期阻燃剂的需求量也将不断增加。

1.2. 分类及基本要求

1.2.1. 分 类

按阻燃剂与被阻燃基材的关系，阻燃剂可分为添加型及反应型两大类。前者系在被阻燃基材（一般为高聚物）的加工过程中加入的，以物理方式分散于基材中，多用于热塑性高聚物。后者系在被阻燃基材制造过程中加入的，它们或者作为高聚物的单体，或者作为交联剂而参与化学反应，最后成为高聚物的结构单元，多用于热固性高聚物[1.17]。显然，以添加型阻燃剂阻燃高聚物的工艺简单，能满足使用要求的阻燃剂品种多，但需要解决阻燃剂的分散性、相容性、界面性等一系列问题；而采用反应型阻燃剂所获得的阻燃性则具有相对的永久性，毒性较低，对被阻燃高聚物的性能影响也较小，但工艺复杂。

按阻燃元素种类，阻燃剂常分为卤系、有机磷系及卤磷系、磷氮系、锑系、铝镁系、无机磷系、硼系、钼系、锡系等。前三类属于有机阻燃剂，后几类属于无机阻燃剂。目前在工业上用量最大的阻燃剂是卤化物、磷酸酯及膦酸酯（包括含卤的酯类）、氧化锑、氢氧化铝、氢氧化镁及硼酸锌。近年来，出现了一类新的所谓膨胀型阻燃剂，它们是磷氮化合物或复合物。

1.2.2. 基本要求

一个理想的阻燃剂最好能同时满足下述条件：(1) 阻燃效率高，获得单位阻燃效能所需用量少；(2) 本身低毒或基本无毒（对大鼠经口 LD_{50}>5000mg/kg），燃烧时生成的有毒和腐蚀性气体量及烟量少；(3) 与被阻燃基材的相容性好，不易迁移和渗出；(4) 热稳定性良好，在被阻燃基材加工温度下不分解，但分解温度不宜过高，以在250~400℃间为宜；(5) 不致过多恶化被阻燃基材的加工性能和最后产品的力学性能及电气性能，优良的阻燃剂和合理的阻燃剂配方应能在材料阻燃性和其他实用性间求得和谐的统一；(6) 紫外线稳定性和光稳定性能满足使用要求；(7) 原料来源充足，制造工艺简便，价格低廉。

1.3. 阻燃机理[1.18~1.19]

在此仅讨论一般的阻燃机理，不同类型阻燃剂的阻燃机理不同，这将在各阻燃剂类下分别讨论。

固态物质（如高聚物）在空气中的燃烧一般可分为3个阶段：(1) 物质受热分解产生可燃性气体产物；(2) 此可燃产物在空气中燃烧；(3) 燃烧产生的部分热量使固态物质或熔融态物质继续分解，并使燃烧持续。如使上述3个阶段中的一个或数个中止，即可使材料获得阻燃性，这常通过气相阻燃、凝聚相阻燃或中断热交换等机理实现。

1.3.1. 气相阻燃机理

气相阻燃是指在气相中中断或延缓可燃气体的燃烧反应（一般为链式反应），如：(1) 阻燃剂受热产生能捕获促进燃烧反应链增长的自由基；(2) 阻燃剂受热生成能促使自由基结合以终止链式燃烧反应的细微粒子；(3) 阻燃剂受热分解释放出水蒸气和其他惰性气体，后者可稀释空气中氧和聚合物分解生成的可燃性气态产物，并降低此可燃气的温度；(4) 阻燃剂受热释放出密度高的蒸气，此蒸气覆盖于可燃气体上，隔绝了可燃气体和空气中氧的接触。

1.3.2. 凝聚相阻燃机理

凝聚相阻燃系在凝聚相中延缓或中断固态物质产生可燃气体的分解反应而阻止燃烧，如：(1) 阻燃剂在固相中延缓或阻止聚合物的热分解，这种热分解可产生可燃性气体和维持链式反应的自由基；(2) 在被阻燃固态物中加入大量无机填料，它们既可发挥物理稀释作用，还可蓄热，又可导热，因而使被阻燃物不易达到热分解温度；(3) 阻燃剂受热分解吸热，阻止被阻燃物温度升高；(4) 加有阻燃剂的聚合物燃烧时在其表面生成很厚的多孔炭层，此层隔热，隔氧，又可阻止可燃气进入燃烧气相，致使燃烧中断。

1.3.3. 中断热交换机理

中断热交换系将聚合物燃烧产生的部分热量带走而使聚合物不能维持其热分解温度，于是燃烧乃自熄。例如：以低分子或液态氯化石蜡或它们与氧化锑组成的协同体系来阻燃高聚物时，由于这类阻燃剂能促进聚合物解聚或分解，故有利于聚合物的熔化，熔融聚合物滴落时带走大部分热量，因而减少了反馈至本体聚合物的热量，致使燃烧延缓，并最后可能中止燃烧。所以一般说来，易于熔融的材料的可燃性都较低。但滴落的灼热液滴可引燃其他物质，增加火灾危险性。

应当强调的是，燃烧和阻燃都是十分复杂的过程，涉及很多影响和制约因素，将一种阻燃体系的阻燃机理严格划分为哪一种是很难的，实际上很多阻燃体系同时以几种阻燃机理起作用，不过有时以某一机理为主。

1.4. 材料阻燃性能测试方法和标准[1.20,1.21]

1.4.1. 概　述

现行的绝大多数材料阻燃性能的测试方法，例如氧指数测定法、烟密度测定法等，都是小型试验，其试验结果不能用来全面衡量材料在真实火灾中的实际行为，而只能用来在试验条件下相对比较不同材料的阻燃性，且即使这种比较也不是能普遍进行的。不过，这种小型测定法仍然为各国所普遍采用，所以这里主要还是叙述这类阻燃测试方法中应用最广泛者。为了获得材料在实际火灾中的真实行为或接近真实的行为，一些国家已经或正在建立大型实验法，特别是模拟真正火灾的大型试验，并建立计算机模型[1.22~1.24]。不过，这种大型试验费时多，耗资大，非一般实验室力所能及。另外，有些大型试验，目前也还是经验性的，并不总能得出令人满意的结果。再者，人们还在通过多种物理和数学模型，以期能由一些小型试验结果来推测材料在真实火灾中的行为，但这肯定是一个比较复杂的问题，不过现正获得进展。

1.4.2. 塑料氧指数测定法[1.25,1.26]

氧指数可用于表征材料被点燃的难易程度和衡量材料的火灾危险性，它是被试材料或其裂解产物在常温实验条件下在氧、氮混合气中能保持平稳燃烧所需最低氧浓度，此浓度常以氧在混合气中的体积分数表示。

测定塑料氧指数的设备是氧指数仪(见图1.1)，它包括玻璃燃烧筒、试样夹及气体流量和测量控制系统，燃烧筒底部填充一层玻璃珠，用以平稳气流，其上有一金属网，用以承接试样燃烧时的滴落物。测试时，将试样垂直地装于试样夹上，从燃烧筒底部通入氧、氮混合气，以点火器从上端点燃试样，改变混合气中氧浓度，直至火焰前沿恰好达到试样的标线为止。由此氧浓度计算材料氧指数。

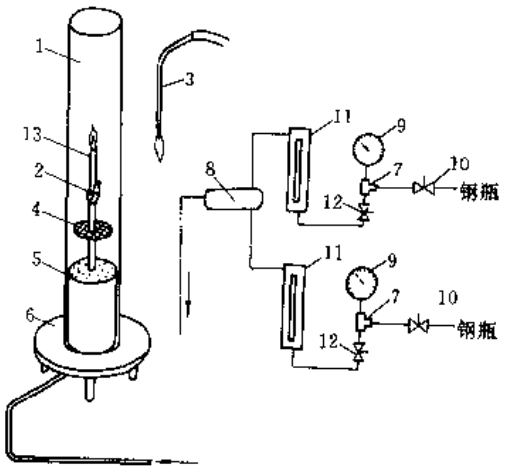


图 1.1　塑料氧指数测定装置
1—燃烧筒；2—试样夹；3—点火器；4—金属网；5—放玻璃珠的筒；6—底座；7—三通；8—气体混合器；9—压力表；10—稳压阀；11—转子流量计；12—调节阀；13—燃烧着的试样

1.4.3. 塑料垂直燃烧法[1.27,1.28]

此法用于测定垂直放置材料被施加火焰后的燃烧行为，用以衡量材料的可燃性。此测定的国家标准及国际标准很多，其中应用最广而为国际公认的是 UL 94 标准。

适用于塑料的 UL 94 垂直燃烧试验，根据样品燃烧时间、熔滴是否引燃脱脂棉等试验结果，将材料分为 V-2、V-1、V-0 和 5V 四个级别，其中 V-2 为最低阻燃级，5V 为最高阻燃级。

测定 UL 94 V-0、V-1 及 V-2 级材料时，系将本生灯置于垂直放置的试样下端，点火 10 s 后移走火源，记录试样有焰燃烧时间；如试样在移走火源后 30s 内自熄，则重新点燃试样 10 s 并记录火源移走后试样有焰燃烧和无焰燃烧的续燃时间，同时观察是否产生有焰熔滴和熔滴是否引燃脱脂棉。每个样品测定 5 个试样，并按表 1.1 所列条件评价材料的阻燃级别。

表 1.1　UL 94 V-0、V-1 及 V-2 垂直燃烧测定判别指标

试样燃烧行为	材料级别		
	UL 94 V-0	UL 94 V-1	UL 94 V-2
5 个试样 10 次点燃后总有焰燃烧时间，s ≤	50	250	250
单个试样每次点燃后有焰燃烧时间，s ≤	10	30	30
单个试样第二次点燃后无焰燃烧时间，s ≤	30	60	60
有无熔滴	无	无	允许有①

① 仅短时引燃脱脂棉。

中国适用于塑料的垂直燃烧测定方法(GB 4609—84)与 UL 94 V 0、V-1 及 V-2 级材料测定方法基本相同，试验装置如图 1.2 所示，并根据表 1.2 所列条件将材料分为 FV-0、FV-1 和 FV-2 三级。

1.4.4. 塑料水平燃烧法[1.28]

与上述垂直燃烧法类似，不过火源系施加于一端固定后能水平自撑、而另一端下垂不大于 10mm 的塑料试样，该试样在距点燃一端 25mm 和 100mm 处各划有标线。测定时，对试样施加火焰 30s，若不足 30s 火焰前沿即已燃烧至第一标线，应立即停止施加火焰，并测定燃烧速度；若火焰到达第二标线前熄灭，则测定燃烧长度。

表 1.2 GB 4609-84 垂直燃烧测定判别标准

试样燃烧行为	材料级别		
	FV-0	FV-1	FV 1
每个试样每次施加火焰离火后有焰燃烧时间，s ≤	10	30	30
每组 5 个试样施加 10 次火焰离火后有焰燃烧时间总和，s ≤	50	250	250
每个试样第二次施加火焰离火后无焰燃烧时间，s ≤	30	60	60
每个试样有焰燃烧或无焰燃烧蔓延到夹具的现象	无	无	无
每个试样滴落物是否引燃脱脂棉	否	否	否

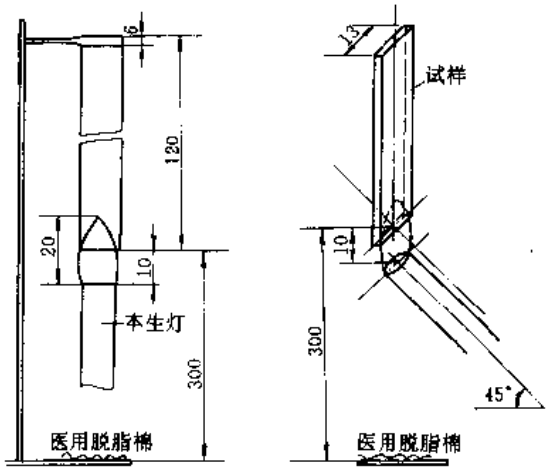


图 1.2 塑料垂直燃烧测定装置

单位：mm

每个样品应测定 5 个试样，并取最大的燃烧速度或燃烧长度作为材料的评定标准。

图 1.3 是中国塑料水平燃烧测定(GB 2408—80)装置。

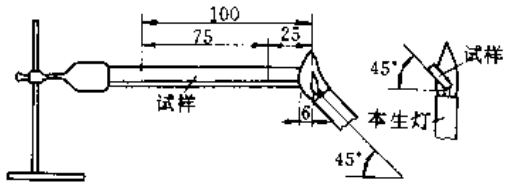


图 1.3 塑料水平燃烧测定装置

单位：mm

1.4.5. 火焰传播速度测定法[1.29]

火焰传播速度可用于衡量材料的火灾危险性，常用隧道法及辐射板法测定。

(1) 隧道法[1.30,1.31] 此法是目前应用最广泛的测定火焰传播速度的方法。UL steiner 隧道法所用设备为长 7.620m、开口端横截面积为 0.451m×0.305m 的内衬耐火砖的钢槽，槽侧有窗口。试样长×宽＝7.620m×0.508m，厚度不限。火源为两个煤气喷灯。测定时，将试样置于钢槽顶下，并由内壁支撑，以在槽中形成一平顶。点燃试样，根据火焰通过窗口的时间估计火焰传播速度，同时通过测光表上光的衰减估计烟密度。其方法是以窗口距离对火焰通过窗口的时间作图，得到火焰传播速度曲线；以光吸收率对时间作图，得到光密度变化曲线。由此两曲线下的面积与红橡木试样所得同类曲线下面积之比(红橡木的测定值人为地定为 100)，可分别计算得到火焰传播指数(FSI)和烟扩展指数。由 UL 723 测定的材料的 FSI 值介于 0 到 200 之间，FSI 值越小的材料，火灾危险性越小。高层建筑和楼道应采用 FSI＜25 的材料，FSI＝25～100 的材料只能用于防火要求不甚严格的场所，而 FSI＞100 的材料不符合阻燃要求。

(2) 辐射板法[1.28] 美国 ASTM 所规定的辐射板法系将长×宽×高＝0.457m×0.152m×0.025m 的试样置于燃烧炉的辐射热和喷灯的火焰下，试样被点燃后，火焰沿幅射加热面向下传播，直至火焰传播至 0.381m 处或经 15min 后停止试验。测定火焰到达这一标记的时间和烟道气的温度，再计算出火焰传播因子及放热因子，两者的乘积视为火焰传播指数 FSI。由 ASTM 辐射板法测得的材料的 FSI 值也是介乎 0～200 之间。此外，辐射板法试验还要观察是否有熔滴产生，以及熔滴是否继续燃烧。

1.4.6. 释热速度测定法[1.32～1.34]

释热速度是评价材料火灾危险性的一个最重要的参数，测定释热速度的典型设备是量热计。测定时，将试样暴露于空气流及外部辐射热流下，当试样被点燃时，释热量随时间改变。试样背面系以水冷却或隔热，如以水冷却时，可根据水流的温升计算通过试样背面的释热量。一种常用的测定释热速度的量热计是美国 Ohio 州立大学的释热速度测定仪(OSU)，见图 1.4，试验箱大小为 0.889m×0.457m×0.203m，采用电加热的 0.351m×0.460m 陶瓷辐射板，辐射面积为 0.254m×0.254m，试样距板的距离可为 0～0.178m。根据每单位暴露面积相应的能量(W)计算释热速度。OSU 释热速度测定仪也可测定烟和有毒气体(如 CO，CO_2，NO_x，HCN 及 HBr)及氧耗量。

1.4.7. 生烟量测定法

此法用于测定材料燃烧时的生烟量，常采用比光密度法或烟尘质量法测定，也可通过 UL steiner 隧道法及锥形量热计法测定。

(1) 烟密度法[1.35] 本法所用设备为烟密度箱，它由辐射炉、燃烧系统、光电测量系统、测量仪表、记录仪等组成，中国 GB 8323—87所用烟密度箱的结构见图 1.5。

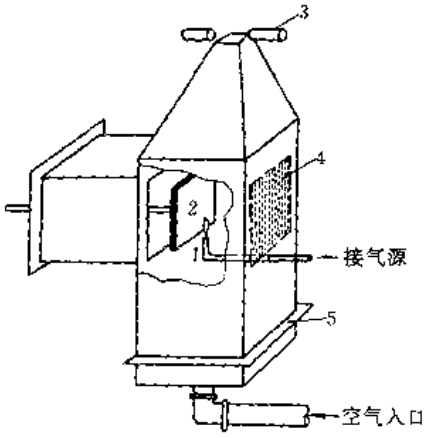


图 1.4　OSU 释热速度测定仪
1—点火器；2—试样；3—烟检测器；
4—辐射板；5—空气分布板

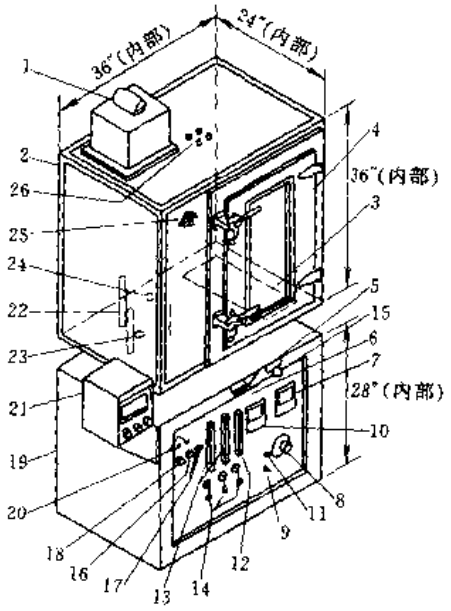


图 1.5　烟密度箱
1—光电倍增管罩；2—试验箱；3—送风板；
4—带窗的活动门；5—排气口控制器；
6—辐射仪输出插孔；7—温度(壁)指示器；
8—自耦变压器；9—炉子开关；10—电压表；
11—熔断器；12—辐射仪空气流量计；
13—燃气和空气流量计；14—流量计截流阀；
15—样品移动调节器；16—光源开关；
17—光源电压插孔；18—线路开关；19—箱基；
20—指示灯；21—微光度计；22—光学体系杆；
23—光学体系下透光窗；24—排气口调节器；
25—进气口调节器；26—入口孔
1 in=0.0254m

该法系令试样在一定容积的箱内燃烧产生烟雾，再测定穿过烟雾的平行光束的透光率变化，以计算比光密度，即单位面积试样产生的烟扩散在单位容积烟箱单位光路长的烟密度，以 D_S 表示，可按式(1)计算。

$$D_S=\frac{V}{A\cdot L}\lg\frac{100}{T} \tag{1}$$

式中　A----试样暴露面积，mm^2；
V----烟箱容积，mm^3；
L----光路长，mm；
T---透光率，%。

在美国 ASTM 规定的方法中，规定用式(2)计算任何时刻的比光密度。

$$D_S=\frac{V}{A\cdot L}\left[\lg\frac{100}{T}+F\right] \tag{2}$$

式(2)中的 F 为滤光片系数，如在测量透光率时，滤光片处于光路中心，则 $F=0$；如滤光片从光路中移走，则 $F=$滤光片的光密度。

对 ASTM 法及 GB 8323—87 法，$V=914mm\times610mm\times914mm$，$AL=65mm^2\times65mm$，所以 $V/AL\approx132$，故式(2)可写成式(3)。

$$D_S=132\left[\lg\frac{100}{T}+F\right] \tag{3}$$

对 $F=0$ 的情况，式(3)可简化为式(4)。

$$D_S=132\lg\frac{100}{T} \tag{4}$$

当透光率为最小值时，比光密度达最大值 (D_m)，此时的烟浓度最高。式(3)及(4)可用于计算任何时刻的比光密度，计算最大比光密度 D_m 时，以最小透光率 T_m 代入式(3)或(4)即可。

常测定材料有焰燃烧及无焰燃烧两种情况下的比光密度，其测定结果可采用图 1.6 所示的比光密度-时间曲线表示，该图中的 $D_S\approx16$ 系透光率为 75%时的比光密度，在该透光率下，能见度为 5～7m。

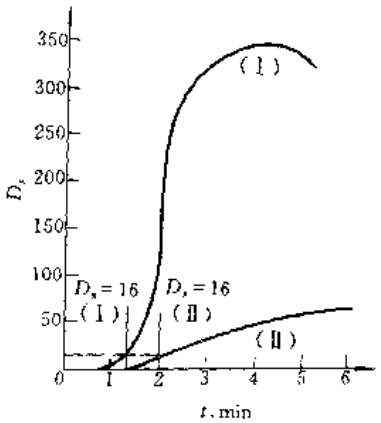


图 1.6　比光密度-时间曲线
(Ⅰ)—有焰燃烧；(Ⅱ)—无焰燃烧

根据 GB 8323—87，烟密度法的测定结果应按式（5）～（9）计算出下述参数。

① 最大比光密度 D_m 及燃烧 4min 时比光密度 D_{4min}

$$D_m=\frac{V}{L\cdot A}\left[\lg\frac{100}{T_m}+F\right] \tag{5}$$

$$D_{4min}=\frac{V}{L\cdot A}\left[\lg\frac{100}{T_{4min}}+F\right] \tag{6}$$

② 平均发烟速度 R

$$R=\frac{D_m}{t_{Dm}} \tag{7}$$

式中 t_{Dm}——达到最大比光密度所需时间，min。

③ 校正比光密度 D_{mc}

$$D_{mc}=D_m-D_c \tag{8}$$

式中 D_c——透光率为 T_c（校正透光率）时的比光密度。

④ 试样质量损失率

$$W=\frac{m_1-m_2}{m_1}\times 100\% \tag{9}$$

式中 W——试样质量损失百分数；

m_1——试样原质量，g；

m_2——试验后试样残余质量，g。

（2）烟尘质量法[1.36] 美国 ASTM 4100 规定的 Arapahoe 法是应用最广泛的。该法所用设备为烟尘测试仪（见图 1.7）。试验时，测定由于高温分解或不完全燃烧而产生的粒径等于或大于 0.3μm 的悬浮粒子（炭焦油和烟粒）的质量，同时测定试样的总烧毁质量和炭的质量，以烟尘质量分数（烟尘质量/总烧毁质量）或炭的质量分数（炭质量/总烧毁质量）表征材料生烟量。点燃试样的时间可根据材料的烟量而定，一般为 30s，收集烟尘量 10～40mg。

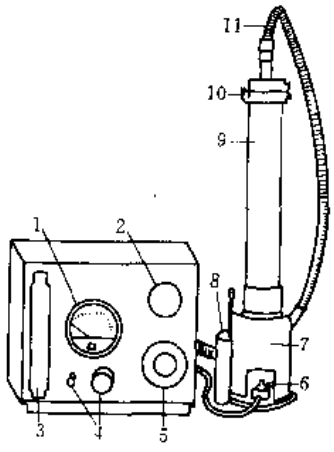


图 1.7　烟尘测定仪

1—空气流量计；2—计时器；3—燃气转子流量计；4—燃气调节器；5—空气调节器；6—本生灯；7—燃烧室；8—燃烧室门；9—烟道；10—滤纸夹具；11—抽气管

1.4.8. 热分解和燃烧产物毒性测定法[1.37]

材料燃烧产物的毒性可用化学分析法、生理研究法、生物试验法测定，但最常用的是生物试验法。下面叙述美国 Pittsburgh 大学所建立的方法，该法的基本原理是燃烧一定量的待检验材料，并将老鼠置于燃烧气态产物中，再观察老鼠的受害情况。该实验装置见图 1.8。动物暴露室为玻璃制造，可容纳 4 只老鼠。炉子能以 20℃/min 的速度程序升温，且在 1000℃前保持线性。

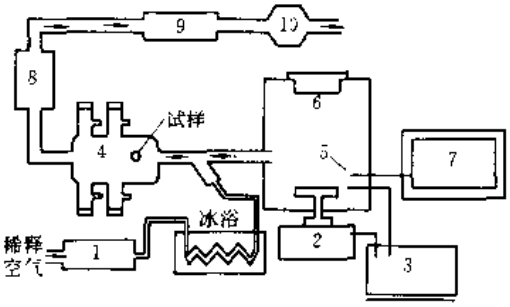


图 1.8　Pittsburgh 大学试验设备示意图

1，9—流量计；2—重量传感器；3—记录器；4—暴露室；5—热电偶；6—炉子（42L）；7—程序及警报系统；8—过滤器；10—泵

试验开始前，4 只老鼠均先在暴露室停留 10min，此时应往暴露室鼓入新鲜空气，此举的目的是使老鼠适应暴露室的环境。

第一次试验用试样量为 10g。当试样失重达 1%时（应记录此温度），将暴露室与炉子相连，并开始计算暴露时间（总暴露时间为 30min）。以负压往暴露室吸入空气，流速为 20L/min，其中 11L 来自炉子，余下 9L 来自室内冷空气。老鼠在暴露室中停留 30min 后，将其移出，检验其眼睛角膜的不透明度，记录老鼠死亡数。

重复上述试验，但改变试样用量，以求得试样量与燃烧产物毒性的关系曲线（至少应求得 4 点），并计算 LC_{50}（以试样量 g 表示）。此试验可获得一些其他数据，如暴露室中最大 CO 及 CO_2 浓度和最小 O_2 浓度及相应的炉温等。可根据达到 LC_{50} 所需的试样量，比较各种材料在实验条件下的相对燃烧毒性。例如，产生 LC_{50} 的试样量，冷杉木为 25～50g，聚氯乙烯为 10g，氯化聚氯乙烯为 4～5g。

1.4.9. 小型锥形量热计法[1.38,1.39]

锥形量热计是由美国国家技术标准研究院（NITS）近年发展的一种极为有用的研究材料燃烧性能的现代仪器，它能够测定材料的释热速度、质量损失速度、引燃时间、有效燃烧热和生烟程度等，其基本原理是高聚物燃烧时的释热量与氧耗量有关，即每消耗 1kg 氧可放出

13.1MJ 的燃烧热量，所以此量热计测定的两个最基本参数是氧浓度及排气流速。

锥形量热计的基本构造示意图见图 1.9。

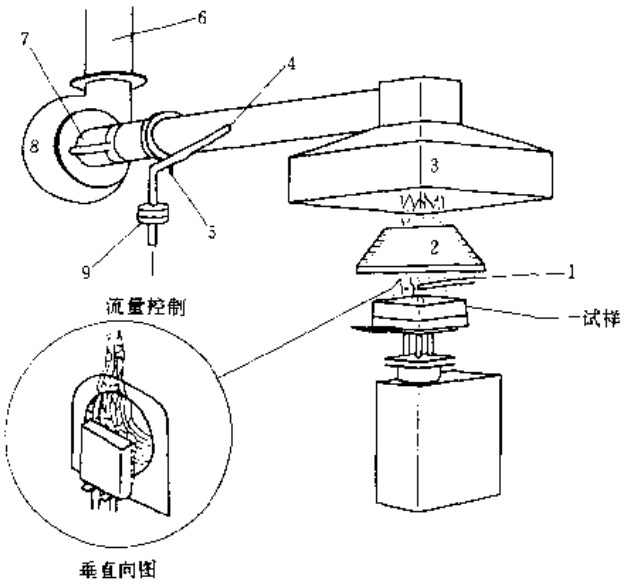


图 1.9　锥形量热计基本构造示意图

1—电花点火器；2—锥形加热器；3—排气罩（盖）；4—烟灰采样管；5—废气采样管；6—温度计，差示压力计；7—激光烟雾仪；温度计；8—废气排风机；9—集灰器

1.4.10.　中国阻燃性能测试标准[1.40]

自 1980 年以来，中国陆续制订和颁布了若干用于塑料、纺织品、涂料等的阻燃性能测试标准，现汇总于表 1.3。

表 1.3　中国阻燃性能测试标准

名　　称	标准代号
塑料燃烧性能试验方法	
氧指数法	GB 2406—80
炽热棒法	GB 2401—80
水平燃烧法	GB 2408—80
垂直燃烧法	GB 4609—84
点着温度的测定	GB 4610—84
烟密度法	GB 8323—87
闪点和自燃点的测定	GB 9343—88
纺织织物燃烧性能试验方法	
氧指数法	GB 5454—85
垂直法	GB 5455—85
火焰蔓延性能的测定（垂直向试样）	GB 5456—85
电线电缆燃烧试验方法	GB 2951.19—82
电子、电工产品着火危险试验	
灼热丝试验法	GB 5169.4—85
针焰试验法	GB 5169.5—85
用发热器的不良接触实验法	GB 5169.6—85
本生灯型火焰试验法	GB 5169.7—85
汽车内饰材料燃烧特性的试验方法	GB 8410—87
建筑材料燃烧性能试验方法	
不燃性试验法	GB 5464—85
难燃性试验法	GB 8625—88
可燃性试验法	GB 8626—88
燃烧或分解烟密度试验法	GB 8627—88
防火涂料防火性能试验方法	
大板燃烧法	ZGB 51001—85
隧道燃烧法	ZGB 51002—85
小室燃烧法	003G5 B—851
民用飞机机舱内部非金属材料阻燃要求和试验方法	HB 5815—85
煤矿井下用非金属（聚合物）制品安全性能检验规范	MT 113—85
酒精喷灯火焰燃烧试验法	
酒精灯火焰燃烧试验法	
煤矿井下用塑料网架顶阻燃检验规范	MT 141—86
酒精喷灯火焰燃烧试验法	
酒精灯火焰燃烧试验法	
煤矿用阻燃运输带阻燃检验规范	MT 147—87
酒精喷灯燃烧试验法	
常规巷道丙烷燃烧试验法	
扩展的巷道丙烷燃烧试验法	
煤矿井下用塑料管安全性能检验规范	MT 181—88
酒精喷灯火焰燃烧试验法	
煤矿井下用橡胶管安全性能检验规范	MT 191—89
酒精喷灯火焰燃烧试验法	

1.5.　毒性及工业卫生[1.41]

阻燃剂的毒性来自两个方面，一是阻燃剂本身的粉尘或蒸气；二是阻燃剂或阻燃材料热裂解和燃烧时生成的有毒气体和烟尘。

几乎所有的有机阻燃剂都具有一定程度的毒性（某些无机阻燃剂无毒或毒性很低），可通过口吸入、呼吸道吸入及皮肤接触致毒。还有些有机阻燃剂，本身毒性很小，但它们与高聚物组成阻燃材料时，毒性增高，不过也有相反的情况。

有些阻燃剂在室温或高温下为粘稠液体，由于蒸气压较大而加剧其致毒的可能性。另外，由于添加剂阻燃剂均要求粒度极小，所以增加了粉尘中毒的危险性。

一些阻燃剂的热裂解和燃烧产物具有毒性或腐蚀性，这引起环境污染问题。特别是焚烧阻燃材料时，有些

阻燃剂在缺氧下无焰燃烧可裂解为分子量较低的化合物，而其中有些比原阻燃剂的毒性还高。再有，阻燃剂热裂解或燃烧时，还经常产生剧毒的一氧化碳及氰化氢(对含氮的阻燃剂)，它们可使人迅速窒息。而且，如果不采取抑烟措施，被阻燃材料燃烧时的生烟量往往较未阻燃的材料大，特别是现在普遍使用的卤-锑阻燃体系。因此，阻燃剂的低毒化已成为日益高涨的要求，这也是无卤阻燃剂当前倍受人们青睐的主要原因之一。

为了降低阻燃剂在制备阻燃材料过程中引起的粉尘中毒，已开发出几类无尘或少尘阻燃剂，如阻燃母粒(浓缩物)、微胶囊化阻燃剂及胶态阻燃剂。为了减少阻燃材料热裂解或燃烧时生成的有毒气体及烟尘量，途径之一是研制低毒、低烟的新型阻燃剂(如无卤或少卤阻燃剂)，途径之二是优化复合阻燃剂配方。

在阻燃剂生产、贮运、复配和应用中，应遵守一般有毒化学品所应采取的防护措施和工业卫生规范，特别是防尘措施。每一个商品化的阻燃剂均应附有安全处理技术条件。

各类阻燃剂的毒性详见各有关章节。

1.6. 经济概况[1.42~1.44]

自20世纪60年代以来，阻燃剂的生产和应用经历了一个蓬勃发展时期。据估计，目前全球阻燃剂耗量在500kt以上，其中约85%为添加型阻燃剂，约15%为反应型阻燃剂，而添加型中的50%左右为三水合氧化铝。1992年，全球溴系、氯系、有机磷系、锑系等几大主要阻燃剂的消耗量及销售额分别见表1.4[1.46]及表1.5[1.45]。

表1.4 1992年全球几类阻燃剂消耗量，kt

阻燃剂	溴系	氯系	有机磷系	锑系	其他(不包括三水合氧化铝)	总计
消耗量	115.06	41.22	101.47	60.70	38.50	356.95

表1.5 1992年全球几类阻燃剂销售额，百万美元

阻燃剂	溴系	氯系	有机磷系	锑系	其他(不包括三水合氧化铝)	总计
销售额	437	89	339	210	94	1169

据估计，在今后5年中，世界阻燃剂销售量的年增长率将为3%左右[1.11]。

美国、西欧及日本是世界三大阻燃剂市场。根据多篇文献[1.11,1.42~1.48]的综合分析，美国目前阻燃剂的耗量约占世界总耗量的1/2左右，每年为250~300kt，销售额为4.5~5.0亿美元。表1.6是美国1986年及1991年几类阻燃剂的消耗量及销售额。表1.7是美国1989~1994年间几类阻燃剂耗量的年增长率。

表1.6 美国1986及1991年阻燃剂消耗量(kt)及销售额[1.46]，百万美元

阻燃剂	1986年消耗量	比例%	1991年消耗量	比例%	1991年销售额	比例%
磷酸酯	20	7.58	18	5.82	50	9.80
含卤磷酸酯	13	4.92	16	5.18	46	9.02
氯代烃	15	5.68	15	4.85	31	6.08
溴代烃	28	10.61	36	11.65	160	31.37
四溴双酚A	16	6.06	18	5.82	37	7.25
氧化锑	22	8.34	25	8.09	85	16.67
硼酸盐	8	3.03	8	2.59	10	1.96
三水合氧化铝	140	53.03	170	55.02	85	16.67
氢氧化镁	2	0.76	3	0.97	6	1.18
总计	264	100	309	100	510	100

表1.7 1989~1994年间美国各类阻燃剂消耗量年增长率[1.11]，%

阻燃剂	溴系	氯系	磷酸酯	氧化锑	三水合氧化铝	其他
年增长率	4.0	3.4	2.5	4.0	2.0	2.0

在美国，阻燃剂的65%用于塑料，25%用于橡胶，5%用于纺织品，3%用于涂料及粘合剂，2%用于木材及纸张[1.48]。

西欧各国近年的塑料用阻燃剂耗量列于表1.8[1.48]。

表1.8 1984~1992年间西欧塑料用阻燃剂耗量，kt

塑料	1984年	1988年	1989年	1992年	1999年(预测)
低密度聚乙烯电缆料	16.0	18.0	18.3	19.8	21.0
低密度聚乙烯薄膜	9.0	12.0	12.5	13.6	15.5
高密度聚乙烯	1.6	1.8	1.9	2.3	3.0
聚丙烯	22.6	31.5	33.0	38.5	51.0
聚碳酸酯	8.0	11.2	12.0	14.6	
聚苯醚	18.0	25.2	27.0	31.0	
聚酰胺	10.1	17.0	17.8	20.4	
聚对苯二甲酸乙二酯/丁二酯	3.6	5.4	5.9	7.5	
总计	88.9	122.1	128.4	147.7	

表1.8数据说明，从1984~1992的8年间，西欧塑料用阻燃剂的耗量增长了66%，即年累计平均增长率达6.6%，其中使用量增长最快的高聚物是聚丙烯，其次是聚对苯二甲酸乙二酯/丁二酯、聚酰胺、聚碳酸酯及聚苯醚，这5种高聚物所用阻燃剂，1984~1992年的总增长率分别为126%、108%、102%、82.5%及72.2%，年累计平均增长率分别为11.1%、9.6%、9.2%、7.8%及7.0%。

近年来，西欧阻燃剂市场的三聚氰胺及卤代磷酸酯

的销售额有较大幅度增长，两者将由 1989 年的 0.12 亿美元及 0.29 亿美元，分别增至 1993 年的 0.54 亿美元及 0.70 亿美元，即前者增长 3.5 倍，后者增长 1.4 倍。这两种阻燃剂多用于制造聚氨酯，其中 41%用于制造软质泡沫塑料[1.43]。

日本 1991 年阻燃剂的总消耗量估计约为 140kt 左右，1986～1991 年间日本溴系及氯阻燃剂的消耗量列于表 1.9[1.50]。该表说明，日本溴系阻燃剂的用量增长很快，由 1986 年间的 17.9kt 增至 1991 年的 50.5kt，年平均增长率达 23%，但氯系阻燃剂的用量徘徊在 5kt 左右。

表 1.9　日本近年溴系及氯系阻燃剂消耗量，kt

阻　燃　剂	1986年	1988年	1990年	1991年
溴系				
十溴双酚 A	12.0	18.0	23.0	24.5
十溴二苯醚	3.0	5.0	10.0	9.8
六溴环十二烷	0.6	0.7	0.7	1.0
八溴二苯醚	0.5	1.0	1.0	1.5
五溴二苯醚	1.0	1.0	1.0	1.0
聚二溴亚苯基醚	0.1	0.2	0.2	0.2
双(三溴苯氧基)乙烷	0.4	0.4	0.4	1.0
三溴苯酚	0.1	0.45	0.45	1.5
双(四溴邻苯二甲酰亚胺)乙烷	0	0.6	1.0	1.2
四溴双酚 A 碳酸酯齐聚物				2.5
四溴双酚 A 环氧齐聚物			3.0	4.7
溴代聚苯乙烯				1.3
六溴苯	0.2	0.25	0.25	0.3
合计	17.9	27.6	41.1	50.5
氯系				
氯化石蜡	4.0	4.5	4.5	4.5
全氯五环癸烷	0.3	0.4	0.4	0.6
四氯邻苯二甲酸酐	0.15	0.15	0.15	0.15
海特酸	0.3	0.3	0.3	0.3
合计	4.75	5.35	5.35	5.55
总计	22.65	32.95	46.45	56.05

表 1.10　中国 1992 年阻燃剂生产量，kt

阻　燃　剂	生产能力	生产量	产量比例 %
氯系阻燃剂(包括作为增塑剂的氯化石蜡)	61.6	43.8	75.4
有机磷系阻燃剂	5.0	2.0	3.4
溴系阻燃剂	4.0	1.3	2.2
无机阻燃剂	15.0	11.0	19.0
总计	85.6	58.1	100

中国现有阻燃剂的生产厂家 40 多个，小批量生产的各类阻燃剂已有 100 多种，但其生产规模的大多数系一般用途的添加型阻燃剂，且主要为氯化石蜡(占总产量 70%以上)和无机阻燃剂（占总产量约 19%），有机磷系及溴系阻燃剂的产量则较小，且磷系基本上用作阻燃增塑剂。1992 年，中国阻燃剂的生产能力约为 85kt，产量约为 58kt(见表 1.10)[1.14]。

2. 溴系阻燃剂

2.1. 概　述

溴系阻燃剂在 20 世纪 70～80 年代经历了一个蓬勃发展阶段，目前已成为全球产量最大的有机阻燃剂之一。以美国而论，添加型溴系阻燃剂的产量，由 1972 年的约 3.0kt 增至 1991 年的 36kt，它在阻燃剂总产量中所占的比重，相应地由 1972 年的 3.4%增至 1991 年的 12.0%，这还不包括反应型溴系阻燃剂与溴-磷及氯-溴系添加型阻燃剂[2.1,2.2]。1986 年和 1991 年，日本溴系阻燃剂的消耗量分别为 17.9kt 和 50.5kt，即 5 年内增长了 1.8 倍[2.3]。据估计，1992 年全球溴系阻燃剂（包括反应型及添加型）总耗量达 115kt，占阻燃剂(不包括氢氧化铝)总耗量的 30%左右[2.4]。在 1990～1995 年间，美国溴系阻燃剂产量仍将以 4%的年平均增长率增长[2.5]。

溴系阻燃剂近 20 年获得如此快速发展的原因如下[2.1]。

(1) 对材料阻燃性的要求日益严格，而溴系阻燃剂的效率较高，故可减少材料中阻燃剂用量，从而不致过多恶化基材的物理-机械性能及电气性能。

(2) 由于 C—Br 键的键能较低，大部分溴系阻燃剂在 200～300℃下分解，此温度范围与很多常用聚合物的分解温度重叠(这也是溴系阻燃剂效率高的主要原因之一)，所以溴系阻燃剂的适用范围很广。

(3) 尽管溴系阻燃剂的密度比相应的氯系阻燃剂高，但达到同样阻燃级别时，以溴化物阻燃的高聚物的密度仍比以氯化物阻燃的要低。

(4) 虽然溴阻燃剂的价格较高，但就性能/价格这一指标而言，溴系阻燃剂是其他阻燃剂难以抗衡的。

(5) 近年来，溴在某些方面的用途减少，致使溴的来源充足。

溴系阻燃剂的严重缺点是降低被阻燃基材的抗紫外线稳定性，燃烧时生成较多的烟、腐蚀性气体和有毒气体。而且，溴系阻燃剂一般与氧化锑并用，这样使材料的生烟量更高。特别是自 1986 年起，发现多溴二苯醚及其阻燃的高聚物的热裂解和燃烧产物中含有有毒的多溴代二苯并二噁烷及多溴代二苯并呋喃，这不能不给应用最广泛的多溴二苯醚的前途蒙上一层阴影。不过，由于溴系阻燃剂在阻燃领域内举足轻重的地位，而且目前尚难找到能取代它的适用的阻燃体系，所以溴系阻燃剂仍将在阻燃领域内大量应用，但无卤阻燃体系则会受到用户更多的青睐[2.6,2.7]。

美国的 Albemavle（原 Ethyl）和 Great Lake 公司及以色列的 Dead Sea Bromine 公司是全球三大溴系阻燃剂生产商，其他重要的生产厂还有美国的 Ferro 公司，英国的 ISC 和 Warwick 公司，法国的 Elf Atochem 公司，日本的 Asahi 公司，荷兰的 Akzo 公司。青岛阻燃材料厂建有中国最大的十溴二苯醚生产装置。

2.2. 阻燃机理[2.8~2.17]

溴系阻燃剂的阻燃作用主要在气相中进行，其原因是溴系阻燃剂受热分解能生成 HBr，而 HBr 能捕获传递燃烧链式反应的活性自由基（如 OH·，O·，H·），生成活性较低的溴自由基，致使燃烧减缓或中止。

$$RBr \longrightarrow Br\cdot + R\cdot$$

（阻燃剂）

$$Br\cdot + R'CH_3 \longrightarrow HBr + R'CH_2\cdot$$

（高聚物）

$$HBr + H\cdot \longrightarrow H_2 + Br\cdot$$

$$HBr + O\cdot \longrightarrow OH\cdot + Br\cdot$$

$$HBr + OH\cdot \longrightarrow H_2O + Br\cdot$$

此外，HBr 为密度大的气体，难燃，它不仅能稀释空气中的氧及可燃性气体，且能覆盖于材料表面，隔绝空气，致使材料的燃烧速度降低或自熄。

就阻燃效率而言，脂肪族溴化物＞脂环族溴化物＞芳香族溴化物。

当溴系阻燃剂与氧化锑并用时，具有明显的协效作用。

在对卤-锑协同体系所提出的阻燃机理中，大多认为在高温下三氧化二锑能与卤系阻燃剂分解产生的卤化氢反应生成三卤化锑或卤氧化锑：

$$Sb_2O_3(s) + 6HCl(g) \xrightarrow{\triangle} 2SbCl_3(g) + 3H_2O$$

$$Sb_2O_3(s) + 2HCl(g) \xrightarrow[\triangle]{250℃} 2SbOCl(s) + H_2O$$

生成的卤氧化锑又可在很宽的温度范围内按三步继续分解为三卤化锑：

$$5SbOCl(s) \xrightarrow{245\sim280℃} Sb_4O_5Cl_2(s) + SbCl_3(g)$$

$$4Sb_4O_5Cl_2(s) \xrightarrow{410\sim475℃} 5Sb_3O_4Cl(s) + SbCl_3(g)$$

$$3Sb_3O_4Cl(s) \xrightarrow{475\sim565℃} 4Sb_2O_3(s) + SbCl_3(g)$$

另外，在更高温度下，固态三氧化二锑可气化：

$$Sb_2O_3(s) \xrightarrow{658℃} Sb_2O_3(g)$$

人们认为，卤-锑阻燃体系具有协同效应的原因是由于三卤化锑具有下述作用。

（1）三卤化锑蒸气能较长时间停留在燃烧区，稀释氧及可燃性气体；且三卤化锑蒸气密度大，覆盖在聚合物表面可隔热、隔氧。

（2）卤化锑的分解为吸热反应，可有效地降低聚合物的温度和分解速度。

（3）液态及固态三卤化锑微粒的表面效应可降低火焰能量。

（4）在火焰下层的固态或熔融态聚合物中，三卤化锑能促进成炭反应，而相对减缓生成挥发性可燃物的聚合物的热分解和氧化分解，且生成的炭层又可将聚合物封闭，阻止可燃性气体逸出和进入火焰区。

（5）三卤化锑在燃烧区内发生分解，可捕获气相中维持燃烧链式反应的活泼自由基，改变气相中的反应模式，减少反应放热量而使火焰猝灭，所提出的反应历程如下：

$$SbX_3 + H\cdot \longrightarrow HX + SbX_2\cdot$$

$$SbX_3 + CH_3\cdot \longrightarrow CH_3X + SbX_2\cdot$$

$$SbX_3 \longrightarrow X\cdot + SbX_2\cdot$$

$$SbX_2 + H\cdot \longrightarrow SbX\cdot + HX$$

$$SbX_2\cdot + CH_3\cdot \longrightarrow CH_3X + SbX\cdot$$

$$SbX\cdot + H\cdot \longrightarrow Sb + HX$$

$$SbX\cdot + CH_3\cdot \longrightarrow Sb + CH_3X$$

（6）三卤化锑的分解也缓慢地放出卤素自由基，后者又按下述反应与气相燃烧区中的活泼自由基（如 H·）结合，因而能在较长时间内维持猝灭火焰的作用。

$$X\cdot + CH_3\cdot \longrightarrow CH_3X$$

$$X\cdot + H\cdot \longrightarrow HX$$

$$X\cdot + HO_2\cdot \longrightarrow HX + O_2$$

$$HX + H\cdot \longrightarrow H_2 + X\cdot$$

$$X\cdot + X\cdot + M \longrightarrow X_2 + M$$

$$X_2 + CH_3\cdot \longrightarrow CH_3X + X\cdot$$

上述反应式中的 M 是能吸收能量的物质。

（7）在燃烧反应区中，氧自由基可与锑反应生成氧化锑，后者可捕获气相中的 H·及·OH，而产物则是不能增长燃烧链反应的水和氢分子，这也有助于降低反应的放热量，使燃烧停止和使火焰自熄。

$$Sb + O\cdot + M \longrightarrow SbO\cdot + M$$

$$SbO\cdot + 2H\cdot + M \longrightarrow SbO\cdot + H_2 + M$$

$$SbO\cdot + H\cdot \longrightarrow SbOH$$

$$SbOH + OH\cdot \longrightarrow SbO + H_2O$$

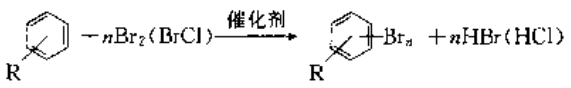
综上可知，卤-锑协同体系的阻燃主要在气相进行，

但也兼具凝聚相阻燃作用。

2.3. 生产方法[2.18]

绝大部分工业上应用的溴系阻燃剂系通过取代反应制得。

对芳香族溴代物，其溴化为芳香族亲电取代反应，可采用溶剂法（多以卤代烃为溶剂）或非溶剂法（以过量溴为反应介质）进行，以液溴或氯化溴为溴化剂，路易斯（Lewis）酸（如三氯化铝、二氯化锑等）为催化剂。



溴化完成后，将溶剂或过量溴蒸出，产品经后处理、洗涤、粉碎、干燥等即得。

对脂肪族溴化物，其溴化为自由基取代反应，一般需在光照或引发剂存在下进行。

$$Br_2 \longrightarrow 2Br\cdot$$

$$RCH_3 + Br\cdot \longrightarrow HBr + RCH_2\cdot$$

$$RCH_2\cdot + Br_2 \longrightarrow RCH_2Br + Br\cdot$$

烯键与溴的加成反应也用于制造某些溴系阻燃剂。

2.4. 产品规格及检验方法

溴系阻燃剂的产品规格包括外观、熔点、溴含量、纯度、密度（结晶密度及表观密度）、粒度、色度、挥发分含量、卤化物含量、游离溴含量、其他微量杂质（铁、铝等）含量及热稳定性（失重 1%、5%、10%、50%、90% 时的温度）等，但最重要和必须给出的是熔点、溴含量、粒度、色度、热稳定性、挥发分及游离溴含量等。对液态溴系阻燃剂，则应给出粘度。

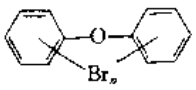
上述阻燃剂的技术指标可按下述方法分析。熔点：毛细管法或显微温合法；溴含量：氧瓶燃烧汞液滴定法；粒度：筛分法或粒度测定仪法；色度：目测法或 APHA 法；挥发分：烘箱法；热稳定性：热失重分析（TGA）法。

2.5. 重要的工业溴系阻燃剂

工业溴系阻燃剂种类繁多，大体可分为多溴苯醚类、溴代苯酚类、溴代邻苯二甲酸酐类、溴代双酚 A 类、溴代多元醇类、溴代齐聚物和高聚物类及其他。

2.5.1. 多溴苯醚类

（1）多溴二苯醚　工业上现在生产 3 种多溴二苯醚，即十溴二苯醚[1163-19-5]（1）（代号 DBDPO）、八溴二苯醚[32536-52-0]（2）（代号 OBDPO）及五溴二苯醚[32534-81-9]（3）（代号 PBDPO），均为添加型阻燃剂。只有十溴二苯醚是单一化合物，其他两者都是混合物。3 者的分子式分别为 $C_{12}OBr_{10}$、$C_{12}H_2OBr_8$ 及 $C_{12}H_5OBr_5$，分子量分别为 959.12、801.34 及 564.66。



（1）$n=10$
（2）$n=8$
（3）$n=5$

多溴二苯醚系溴化二苯醚制得，溴化剂可为液溴或氯化溴，常用催化剂为三氯化铝。可采用溶剂法或非溶剂法，前者以卤化烃为溶剂，后者以过量的液溴为溶剂[2.19~2.25]。



$n=10, 8$ 或 5

十溴二苯醚是当前使用最广泛、产量最大的重要溴系阻燃剂，也是有机阻燃剂中的佼佼者，它具有极优异的热稳定性，很高的溴含量和纯度，且制造工艺简便，价格较低，所以受到用户的普遍青睐。八溴二苯醚也具有良好的热稳定性，可熔融加工。五溴二苯醚是粘稠性液体，可与很多热固性及热塑性树脂混溶。

多溴二苯醚主要性能示于表 2.1[2.26,2.27]，美国 Albemarle 公司的产品规格示于表 2.2[2.26]。

十溴二苯醚广泛用于塑料、橡胶及纤维等的阻燃，主要应用领域包括聚烯烃、聚苯乙烯、ABS、聚酰胺、热塑性及热固性聚酯、环氧树脂、硅橡胶、三元乙丙橡胶、棉纤维、聚酯纤维等[2.26,2.28]。八溴二苯醚特别适用于阻燃

表 2.1　溴代二苯醚的主要性能

性　能	十溴二苯醚	八溴二苯醚①	五溴二苯醚
外观	白色粉末	灰白色粉末	琥珀色粘稠液体
熔点，℃	304～309	79～87	粘度约 2.0 Ps·s(50℃)
理论溴含量，%	83.31	79.77	70.75
密度，g/cm³	3.25	2.63	2.25～2.27（室温）
热稳定性	1/319	1/270	5/235
失重%/℃	5/353	5/310	10/285
	10/370	10/330	50/350
	50/414	50/382	
	90/436	90/407	
溶解度(25℃)，%	<0.1(水)	<0.1(水)	<0.1(水)
	<0.1(丙酮)	12.2(丙酮)	
	<0.1(甲醇)	0.7(甲醇)	
	0.5(甲苯)	35.3(甲苯)	

① 工业上还生产具有不同性能的八溴二苯醚，如熔点为 130～135℃的产品。

表 2.2 美国 Albemarle 公司溴代二苯醚的技术规格

项 目	十溴二苯醚	八溴二苯醚	五溴二苯醚
熔点,℃	≥300	≥70	粘度 2.0 Pa·s(50℃)
挥发分含量,%	≤0.05 (2h,125℃)	≤0.25 (3h,125℃)	
卤代物含量,mg/kg	≤200		
溴含量,%	≥82	≥78	69～72
铁含量,mg/kg	≤10		
铝含量,mg/kg	≤60		
平均粒径,μm	≤5		
色度(APHA)	<10	<10 (Hunter"A")	

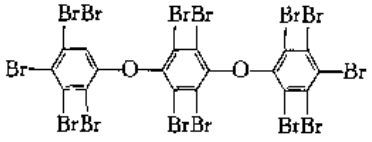
ABS、粘结剂及涂料。五溴二苯醚特别适用于阻燃聚氨酯泡沫塑料。

以十溴二苯醚阻燃多种塑料时，推荐采用的用量示于表 2.3。

表 2.3 推荐采用的十溴二苯醚用量

被阻燃高聚物	十溴二苯醚用量,%	三氧化二锑用量,%	材料阻燃级别(UL 94, 1.6mm)
低密度聚乙烯	6	2	V-2
高密度聚乙烯	8	3	V-2
高抗冲聚苯乙烯	12	4	V-0
ABS	15	4	V-0
聚苯乙烯	14	5	V-0
聚对苯二甲酸乙二酯	10	5	V-0
交联聚乙烯	21	7	V-0
环氧树脂	6	3	V-0

(2) 十四溴二苯氧基苯　十四溴二苯氧基苯[58965-66-5](4)$C_{18}O_2Br_{14}$，分子量 1366.78，是一种添加型多溴苯醚类阻燃剂。



(4)

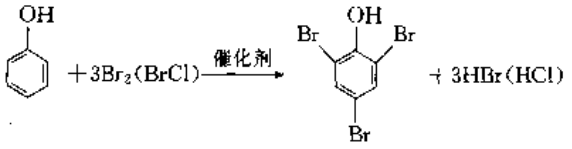
十四溴二苯氧基苯具有极优异的热稳定性，良好的抗紫外线性，能与很多高聚物共容，溴含量和分子量均较高，为白色粉末，熔点 375℃，理论溴含量 81.84%，密度 3.25g/cm³，失重温度是：1%，395℃；5%，429℃；10%，439℃；50%，465℃；90%，485℃。25℃时，十四溴二苯氧基苯在水、丙酮及甲醇中的溶解度均小于 0.1%。工业品规格是熔点不低于 370℃，挥发分(125℃，2h)含量不大于 0.1%，铁含量不大于 15mg/kg，平均粒径不大于 7μm[2.26]。

十四溴二苯氧基苯的应用范围与推荐采用的配方与十溴二苯醚相同。

2.5.2. 溴代苯酚类

(1) 2,4,6-三溴苯酚　2,4,6-三溴苯酚[75-80-9]、[3278-89-5]及[118-79-6](5)$C_6H_3OBr_3$，分子量 330.78，代号 TBP，为反应型阻燃剂。

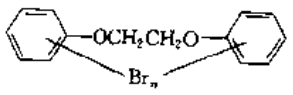
2,4,6-三溴苯酚可在催化剂存在下，以溴或氯化溴直接溴化苯酚(可采用有机溶剂)制得[2.9]。



(5)

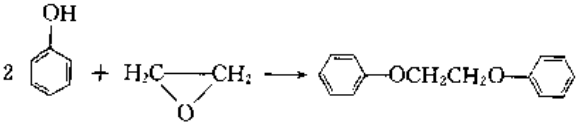
三溴苯酚常用作制造其他阻燃剂及阻燃高聚物的中间体。它为白色或灰白色片状结晶，工业品纯度为 99.5%，溴含量 73%，熔点 82～96℃，水分含量 0.25%，密度 2.55g/cm³，易溶于丙酮、乙醚、苯、甲基乙基酮、甲苯、乙醇、氯仿、四氯化碳、石油醚及吡啶，在水中溶解度甚微。25℃时在 100mL 各溶剂中的溶解量 (g) 为：225 (甲基乙基酮)；84 (甲醇)；50 (甲苯)；36 (二氯甲烷)；0.1 (水)[2.26]。

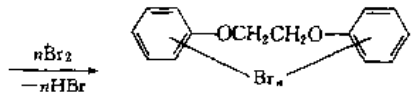
(2) 1,2-双 (2,4,6-三溴苯氧基) 乙烷　1,2-双 (2,4,6-三溴苯氧基) 乙烷 [37853-59-1] (6)(代号 BTPE)及 1,2-双(五溴苯氧基)乙烷(7)(代号 BPPE)，分子式分别为 $C_{14}H_8O_2Br_6$ 及 $C_{14}H_4O_2Br_{10}$，分子量分别为 687.60 及 1003.17。此两种溴化物均为添加型阻燃剂。



(6) $n=6$
(7) $n=10$

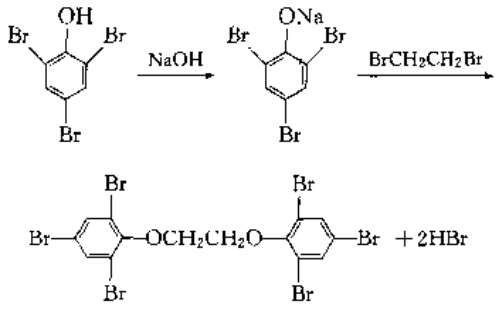
这两种化合物系以苯酚与环氧乙烷反应生成二苯氧基乙烷，再将后者溴化制得[2.29]。





$n=6$ 或 10

由 2,4,6-三溴苯酚与 1,2-二溴乙烷反应也可制得 1,2-双（2,4,6-三溴苯氧基）乙烷[2,30]。



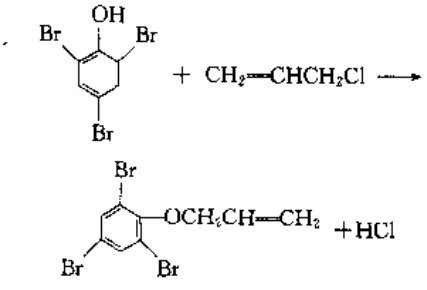
1,2-双（2,4,6-三溴苯氧基）乙烷及 1,2-双（五溴苯氧基）乙烷的性能列于表 2.4[2,26]。它们溴含量高，热稳定性好，耐紫外线，耐光，广泛用于阻燃高抗冲聚苯乙烯、ABS 及聚氨酯等，在很大程度上可代替十溴二苯醚，且特别适用于浅色或艳色制品以及对加工过程中释出的微量酸性气体敏感的高聚物。

表 2.4　1,2-双(2,4,6-三溴苯氧基)乙烷及 1,2-双(五溴苯氧基)乙烷的性能

项　　目	1,2-双(2,4,6-三溴苯氧(基)乙烷	1,2-双(五溴苯氧基)乙烷
外观	白色结晶粉末	
熔点，℃	223～225	322
理论溴含量，%	69.72	79.65
密度，g/cm³	2.58	2.80
失重 5%温度，℃	290	分解温度为 310℃
溶解性	溶于沸腾的二氯苯、对二甲苯及二氯乙烷，室温下不溶于水、丙酮、苯、四氯化碳、氯仿、二氯乙烷、二甲基甲酰胺、己烷、甲醇及六氯乙烷	

（3）2,4,6-三溴苯基烯丙基醚　2,4,6-三溴苯基烯丙基醚[3278-89-5]及[26762-91-4]（8），$C_9H_7OBr_3$，分子量 370.85。代号 TBP-AE。此阻燃剂分子中含有烯丙基双键，为反应型阻燃剂。

TBP-AE 可由 2,4,6-三溴苯酚与烯丙基氯反应制得。

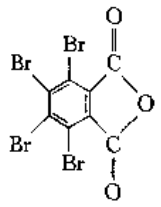


（8）

工业 TBP-AE 为白色或灰白色结晶粉末，以高效液相色谱分析的纯度为 98.9%，熔点 74～76.5℃，溴含量 64%，密度 2.19g/cm³，挥发分含量 0.3%。热失重温度如下：1%，150℃（升华）；2%，167℃；5%，190℃；10%，207℃；15%，216℃；20%，223℃；30%，230℃；40%，240℃；50%，247℃。22℃时 100g 溶剂中溶解的三溴苯基烯丙基醚量（g）为：130（三氯甲烷）；125（苯）；67（四氯化碳）；77（二氯乙烷）；32（丙酮）；3（甲醇）；2（正己烷）；不溶于乙醇[2,26,8,27]。推荐用于聚苯乙烯泡沫塑料。与六溴环十二烷并用时，它是一个有效的协效剂。

2.5.3.　溴代邻苯二甲酸酐类

（1）四溴邻苯二甲酸酐　四溴邻苯二甲酸酐［632-79-1］（9），$C_8O_3Br_4$，分子量 463.68。代号 TBPA，为反应型阻燃剂。

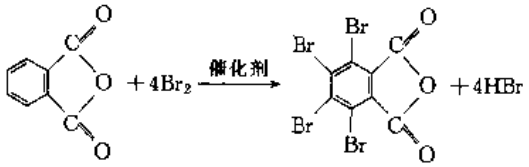


（9）

TBPA 可由下述两种方法制得[2,31,2,32]。

a. 将邻苯二甲酸酐溶于含 SO_3 20%～65%的发烟硫酸中，以少量碘及铁粉为催化剂，加入溴及通入氯气，即可析出四溴邻苯二甲酸酐，粗品经浓硫酸、稀硫酸及水洗涤，即得成品。

b. 将邻苯二甲酸酐溶于氯磺酸中，加入少量硫及足量溴，再以空气吹走过量的溴，冷却后过滤反应物，所得固体以四氯化碳和水洗涤，即得成品。

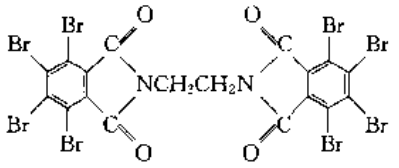


工业 TBPA 为白色粉末，熔点 276～282℃，现论溴含量 68.93%，密度 2.91g/cm³，铁含量 5mg/kg，色度（APHA）24。热分析失重温度如下：1%，241℃；5%，267℃；10%，279℃；50%，317℃；90%，336℃。溶解度(%,25℃)如下：<0.1（水）；2.5（丙酮）；2.9（甲醇）；5.1（甲苯）；8.1（苯乙烯）；<1.0（乙二醇）；<1.0（丙二醇）。工业四溴邻苯二甲酸酐的熔点应不低于 270℃，硫酸盐含量不应大于 0.3%[2,26]。

TBPA 既可作为反应型，也可作为添加型阻燃剂使用，常用于制备阻燃不饱和聚酯和制备某些醇及酰亚胺的中间体。

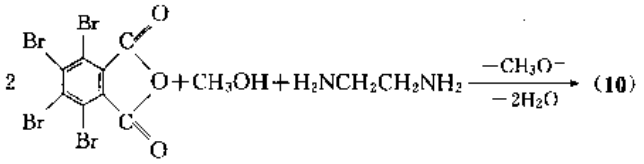
（2）1,2-双(四溴邻苯二甲酰亚胺)乙烷　1,2-双(四

溴邻苯二甲酰亚胺）乙烷［32588-76-4］（**10**），$C_{18}H_4O_4N_2Br_8$，分子量951.43。为添加型阻燃剂。



（**10**）

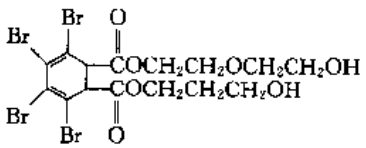
本品可用四溴邻苯二甲酸酐与甲醇及乙二胺反应制得[2.33]。



美国生产的1,2-双（四溴邻苯二甲酰亚胺）乙烷有BT-93及BT-93W两种牌号，二者的差别在于色泽，BT-93为淡黄色粉末，BT-93W为白色粉末。前者的色度（Hunter "L"值）为92，Hunter黄色指数为29.0，而后者此两值分别为90及12.0。两者其他性能及规格均相同，列举如下：熔点450～455℃，理论溴含量67.18%，密度2.77g/cm³，热失重温度如下：1%，384℃；5%，442℃；10%，458℃；50%、489℃；90%，750℃。本品在水、丙酮、甲醇、甲苯中的溶解度（25℃）均小于0.1%。工业品的熔点应不低于445℃，挥发分含量（30min，110℃）应小于0.5%，酸值应小于1.0mgKOH/g，99%颗粒的粒径应小于16μm[2.26]。

BT-93或BT-93W热稳定性优异，抗紫外线性能极佳，且不大起霜，特别是具有不同寻常的电气性能，可用于电线、电缆、计算机部件及自动仪表元件中，可供阻燃聚对苯二甲酸丁二醇酯、高抗冲聚苯乙烯、ABS、聚乙烯、聚丙烯、环氧树脂及各类弹性体[2.34,2.35]，唯售价较高。

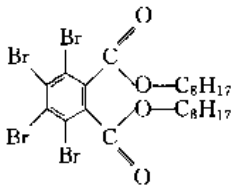
（3）四溴邻苯二甲酸二乙二醇丙二醇二酯/二醇　四溴邻苯二甲酸二乙二醇丙二醇二酯/二醇［77098-07-8］及［20566-35-2］（**11**）为$C_{16}H_{16}O_7Br_4$，分子量627.88。为反应型阻燃剂，是混合二酯/二醇。



（**11**）

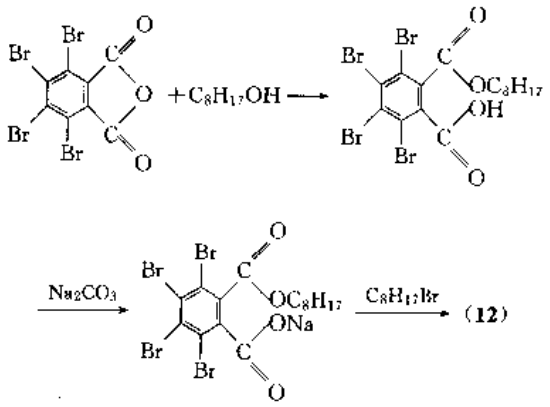
本品为琥珀色粘稠液体，25℃时的密度为1.8g/cm³，粘度为80～120Pa·s，理论溴含量50.90%，热失重温度如下：1%，107℃；5%，165℃；10%，210℃；50%，355℃；90%，400℃。25℃时，在水和甲醇中的溶解度均小于0.1%，在丙酮及甲苯中的溶解度均大于100%。产品的羟值应为200～235mgKOH/g，酸值应小于0.5mgKOH/g，水含量应小于0.2%[2.26,2.27]。主要用于阻燃硬质聚氨酯泡沫塑料[2.36]。

（4）四溴邻苯二甲酸二辛酯　四溴邻苯二甲酸二辛酯［26040-51-7］（**12**），$C_{24}H_{34}O_4Br_4$，分子量706.15，为添加型阻燃剂。



（**12**）

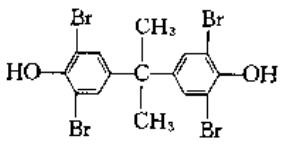
此阻燃剂系由四溴邻苯二甲酸酐及相应的醇和溴代烷通过下述三步反应制得[2.37]。



四溴邻苯二甲酸二辛酯为淡黄色液体，密度（25℃）1.545g/cm³，分解温度430℃，既具有增塑性，又具有阻燃性，且热稳定性优于一般磷酸酯和十溴二苯醚。可用作聚氯乙烯的阻燃增塑剂，也可用于阻燃聚烯烃、热塑性聚酯（如对苯二甲酸乙二酯）及其他工程塑料。

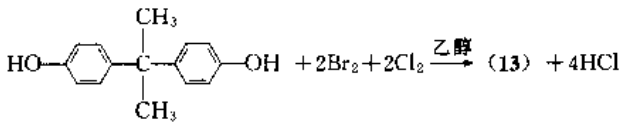
2.5.4. 溴代双酚A类

（1）四溴双酚A　四溴双酚A［79-94-7］及［6386-73-8］（**13**），$C_{15}H_{12}O_2Br_4$，分子量543.85。代号TBBPA，为反应型阻燃剂。



（**13**）

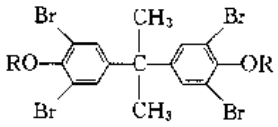
将双酚A溶于乙醇水溶液中，再加入溴和氯即可生成四溴双酚A[2.38]。



四溴双酚 A 为白色粉末，熔点 181～182℃，理论溴含量 58.77%，密度为 2.18g/cm³，热失重温度如下：1%，243℃；5%，278℃；10%，293℃；50%，340℃；90%，434℃。25℃时在水、苯乙烯及环氧树脂中的溶解度均小于 0.1%，在丙酮中为 69.6%，甲醇中为 47.2%，甲苯中为 6.4%。工业 TBBPA 的规格是：纯度(以高效液相色谱分析)不低于 98.5%，溴含量不低于 57.8%，色度(APHA，丙酮)不高于 100，水含量不大于 0.1%，铁含量不大于 0.01mg/kg，熔点不低于 180℃，可水解溴化物含量不大于 60mg/kg，可离解溴化物含量不大于 100mg/kg[2.26,2.27]。

TBBPA 广泛用作反应型阻燃剂以制造溴代环氧树脂、酚树脂和聚碳酸酯或作为中间体合成其他复杂的阻燃剂，也做为添加型阻燃剂用于 ABS 和高抗冲聚苯乙烯。

(2) 四溴双酚 A 醚　常用的这类溴系阻燃剂有四溴双酚 A 双(烯丙基)醚(四溴醚) [25327-89-3](**14**)、四溴双酚 A 双 (羟乙基) 醚 (EOTBBA) [4162-45-2] (**15**)、四溴双酚 A 双 (2,3-二溴丙基) 醚 (八溴醚) [21850-44-2] (**16**) 及四溴双酚 A 双 (丙烯酰氧乙基) 醚 (**17**)，它们的分子式分别为：$C_{21}H_{20}O_2Br_4$、$C_{19}H_{20}O_4Br_4$、$C_{21}H_{20}O_2Br_8$、$C_{25}H_{24}O_6Br_4$，分子量分别为：623.97、631.95、943.57、740.04。



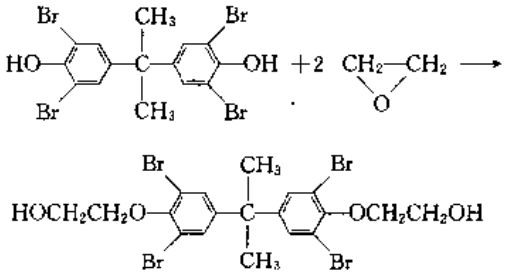
(14)　R—$CH_2CH{=}CH_2$

(15)　R—CH_2CH_2OH

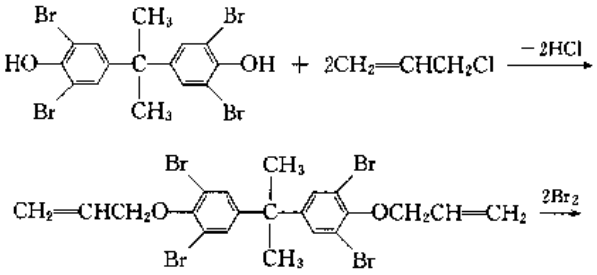
(16)　R—$CH_2CHBrCH_2Br$

(17)　R—$CH_2CH_2OCCH{=}CH_2$（O）

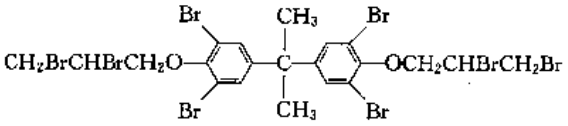
四溴双酚 A 醚系以四溴双酚 A 与相应的卤代烃或环氧化合物反应制得[2.39,2.40]。它们的性能、特点及应用范围列于表 2.5[2.26]。



(15)



(14)



(16)

表 2.5　四溴双酚 A 醚的性能、特点及应用范围

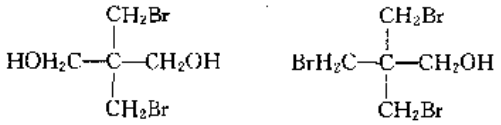
项　目	四溴双酚 A 双(烯丙基)醚	四溴双酚 A 双(羟乙基)醚	四溴双酚 A 双(2,3-二溴丙基)醚	四溴双酚 A 双(丙烯酰氧乙基)醚
类型	反应型	反应型	添加型	反应型
外观	白色粉末	白色粉末	灰白色粉末	白色粉末
熔点，℃	115～120	113～119	90～100	115～120
理论溴含量，%	51.22	50.57	67.74	43.19
溶解度(25℃)，g/100g	47(二氯甲烷)，42(甲苯)，33(苯乙烯)，12(甲乙酮)，0.1(水及甲醇)	80(甲乙酮)，62(甲醇)，48(二氯甲烷)，22(三乙二醇)，17(乙酸乙酯)，0.1(水)	50(二氯甲烷)，24(甲苯)，10(丙酮)，7(甲乙酮)，0.1(水及甲醇)	0.2(甲苯)，<0.1(水、甲醇、二氯甲烷及甲乙酮)
热稳定性，失重%/℃	5/230	5/322	5/302	5/329
特　点	极佳的抗紫外性能	热稳定性极优，不起霜	热稳定性极佳，加工时可熔化因而在高聚物中分散均匀	热稳定性极优，抗紫外线性能及电气性能良好

续表

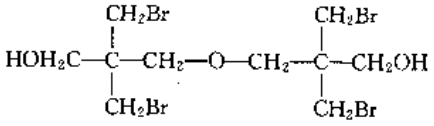
项　目	四溴双酚A双(烯丙基)醚	四溴双酚A双(羟乙基)醚	四溴双酚A双(2,3-二溴丙基)醚	四溴双酚A双(丙烯酰氧乙基)醚
应用范围	用于聚苯乙烯泡沫塑料，做为六溴环十二烷的协效剂	用于聚对苯二甲酸丁二酯和乙二酯及聚氨酯，作为反应型阻燃剂	用于聚烯烃及聚烯烃共聚物	用于化学、辐射及紫外固化的高聚物，与十溴二苯醚并用可提高交联能力

2.5.5. 含溴醇类

用作阻燃剂的主要溴代醇有二溴新戊二醇(DBNPG) [3296-90-0] (**18**)、三溴新戊醇(TBNPA) [36483-57-5] 和 [1522-92-5] (**19**) 及一缩二(二溴新戊二醇)(TBDPE) [109678-33-3] (**20**) 等，它们的分子式分别为 $C_5H_{10}O_2Br_2$、$C_5H_9OBr_3$ 及 $C_{10}H_{10}O_3Br_4$，分子量分别为 261.94、324.83 及 505.84。



(**18**)　　(**19**)



(**20**)

二溴新戊二醇的制法如下[2.41]：

主反应

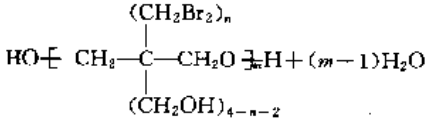
$$C(CH_2OH)_4+2HBr\longrightarrow C(CH_2OH)_2(CH_2Br)_2+2H_2O$$

主要副反应

$$C(CH_2OH)_4+nHBr\longrightarrow C(CH_2OH)_{4-n}(CH_2Br)_n+nH_2O$$

$n=1,3$ 或 4

$$mC(CH_2OH)_{4-n}(CH_2Br)_n\longrightarrow$$



$n=0,1$ 或 2

$$(HOCH_2)_3CCH_2OCH_2C(CH_2OH)_3+4HBr\longrightarrow$$

$$HOCH_2(CH_2Br)_2CCH_2OCH_2C(CH_2Br)_2CH_2OH+4H_2O$$

所有上述含溴醇均为反应型阻燃剂。DBNPG 具有高度的均一性，99%以上为二元醇。用它制得的热固性聚酯的化学安定性、阻燃性及耐光性均极佳，且加热时不易褪色。DBNPG 也可用于硬质聚氨酯泡沫塑料[2.42]。TBNPA 是一元醇，特别适用于需要优异热稳定性、水解稳定性及光稳定性的高聚物。TBNPA 在聚醚多元醇中的溶解度很高，故可很方便地用于制造阻燃聚氨酯。TBNPA 也广泛用于弹性体、涂料和泡沫体，还用作中间体以合成高分子量阻燃剂，特别是溴-磷阻燃剂。TBNPA 与 DBNPG 混用效果尤佳。TBDPE 具有优良的抗紫外性能，还是一个有效的加工助剂。TBDPE/Sb_2O_3 混合物特别适用于阻燃纤维，这种混合物与高聚物可形成具有良好流动性及可纺性的熔体，所得阻燃纤维的机械性能上乘。这三种含溴醇工业品的性能见表 2.6[2.26]。

表 2.6　三种含溴醇的性能

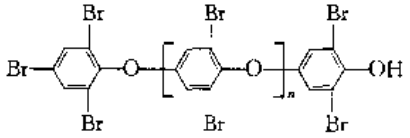
项　目	DBNPG	TBNPA	TBDPE
外观	灰白色粉末	白至灰色片状结晶	灰白流散性粉末
纯度，%	99.5	96	
熔点，℃	109.5	62～67	75～82
密度，g/cm³	2.23	2.28	
理论溴含量，%	61.01	73.79	63.18
羟基含量，%	13	173mgKOH/g(羟值)	
水含量，%	0.07	0.1	
熔体色度(Gordner)	2.0		
热稳定性失重%/℃	2/200 5/225 10/245 20/265 50/282	1/110 2/160 5/180 10/198 20/215 50/240	1/240 5/265 15/295 30/315
溶解度，g/100g	83(丙酮) 0.5(四氯化碳) 52(异丙醇) 2(水) 0.5(二甲苯) (25℃)	270(甲醇) 199(乙醇) 44(甲苯) 约0.2(水) (18℃)	

一溴新戊三醇 [19184-65-7] (1%～3%)、二溴新戊二醇 (84%～87%) 及三溴新戊醇 (10%～15%) 的混合物相当二官能醇，具有高的溴含量及良好的抗紫外线性能，用于阻燃不饱和聚酯、硬质聚氨酯泡沫塑料及聚氨酯

弹性体。工业品的性能和规格如下：白色小片状粉末，熔点 85～105℃，密度 2.04g/cm³，羟值 395～425 mgKOH/g。热失重温度为：1%，133℃；5%，153℃；10%，167℃；50%，209℃；90%，204℃。25℃时溶解度（%）为：2.0（水），55.7（丙酮），56.4（甲醇），2.7（甲苯），<1.0（苯乙烯），27.2（乙二醇），42.0（丙二醇）。此外，工业品的色度（APHA，20%甲醇溶液）应不大于50，羟基含量应不低于11.5%，铁含量应不大于50mg/kg[2-26]。

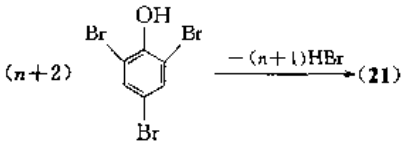
2.5.6. 溴代齐聚物及高聚物

（1）聚（2,6-二溴亚苯基醚）　聚（2,6-二溴亚苯基醚）[26023-27-8] 及 [69882-11-7]（**21**），$(C_6H_2OBr_2)_n$，分子量约为6000。代号BPO，为添加型阻燃剂。



(21)

BPO可由三溴苯酚在引发剂作用下缩聚制得[2-26]。

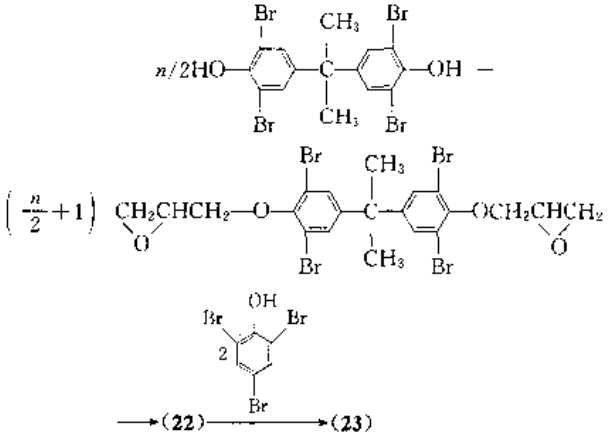


工业品为浅灰色结晶，溴含量62%～64%，游离溴含量≤100mg/kg，酸值≤2mgKOH/g，软化温度210～240℃，熔融温度250～260℃，开始分解温度330℃，密度2.07g/cm³，挥发分含量（100℃，2h）≤0.5%，在氯仿中溶解度为40g/100g，不溶于水、丙酮、乙醇、二氯甲烷[2-26]。

此含溴聚醚与高聚物相容性好，析出性小，热稳定性高、对酸碱稳定，耐光，价廉。主要用于阻燃聚对苯二甲酸丁二酯及乙二酯、聚酰胺、高抗冲聚苯乙烯、ABS、聚苯醚等。

（2）溴代环氧树脂齐聚物[2-43]　为添加型阻燃剂，分子式$(C_{18}H_{16}O_3Br_4)_n$，分子量1000～60000。有两种类型，一种带有环氧端基，称为EP型[68928-70-1]（**22**）；另一种有三溴苯氧端基，称为EC型[400039-93-8]（**23**）。

EP型溴代环氧树脂齐聚物可用四溴双酚A与其环氧甘油醚反应制得。EP型的环氧端基与三溴苯酚反应即可形成三溴苯氧端基而得到EC型溴代环氧树脂齐聚物。

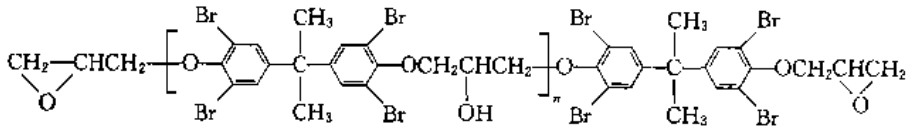


EP型齐聚物也可与苯酚反应生成苯氧端基的溴代环氧化合物。

溴代环氧树脂齐聚物的溴含量为52%～54%（EP型）或55%～58%（EC型）。分子量为40000的EP型齐聚物的熔点为145～160℃，热失重起始温度大于320℃。

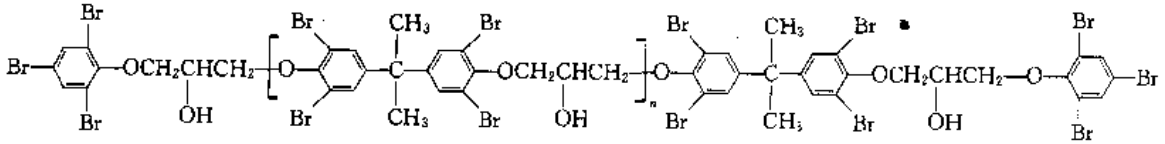
溴代双氧树脂齐聚物具有令人满意的熔流速率和较高的阻燃效率，优良的热稳定性和光稳定性，且能赋与被阻燃基材良好的力学性能，也不易起霜。EP型与EC型相比，前者的耐光性较佳，但溴含量较低，而后者阻燃的ABS及HIPS具有较优的抗冲强度。溴代环氧树脂的分子量影响其阻燃塑料的力学性能、耐热性和抗冲击性能。溴代环氧树脂通常按分子量分类，低分子量者适于阻燃ABS和高抗冲聚苯乙烯，高分子量者适于阻燃ABS/聚碳酸酯合金和聚对苯二甲酸丁二酯及乙二酯。

（3）含溴碳酸酯齐聚物[2-44]　为添加型阻燃剂，分子式$(C_{16}H_{12}O_3Br_4)_n$，分子量2500～3500，有两种类型，一种为苯氧端基 [28906-13-0] 及 [94334-64-2]（**24**），另一种为三溴苯氧端基 [71342-77-3]（**25**）。



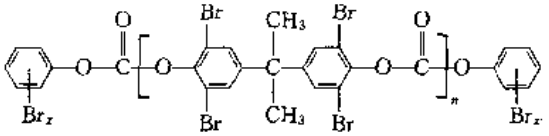
$n=0,1,2,3\cdots\cdots$

(22)



$n=0,1,2,3\cdots\cdots$

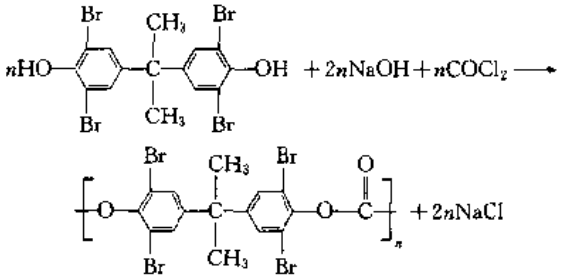
(23)



(24)$x=0$

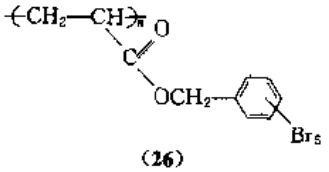
(25)$x=3$

含溴碳酸酯齐聚物可由四溴双酚A与光气反应制得。



带苯氧端基的含溴碳酸酯齐聚物的溴含量为52%，熔点210～230℃。带三溴苯氧端基的溴含量为58%，熔点230～260℃，两者的密度均为2.2g/cm³，失重5%的温度均为430℃。此阻燃剂广泛用于阻燃聚对苯二甲酸丁二酯及乙二酯(增强的和未增强的)、高聚物共混体。

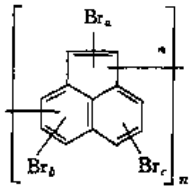
(4) 聚丙烯酸五溴苄酯 聚丙烯酸五溴苄酯[594477-57-3](**26**)，$(C_{10}H_5O_2Br_5)_n$，分子量约为50000，代号PBB-PA，为添加型阻燃剂。



(26)

PBB-PA具有高的阻燃效率，优异的热稳定性和抗紫外线性能，良好的抗大气性和化学安定性，令人满意的电气性能，起霜和迁移现象也不严重。由于PBB-PA中的聚丙烯酸酯部分能有效地促进聚合物基材与阻燃剂的相容性，同时还能促进经过处理的玻璃纤维与五溴苄基间的相容性，故以PBB-PA阻燃含玻璃纤维的聚对苯二甲酸丁二酯及尼龙时，材料的抗张强度及抗冲击强度均较佳，而使材料阻燃级别达到UL-94 V-0级的溴含量可小于6phr[2.45,2.46]（每百份树脂中的份数，下同）。工业PBB-PA的主要性能列于表2.7[2.27]。

(5) 缩合溴代苊烯[2.47,2.48] 缩合溴代苊烯(**27**)的聚合度为2～10，可作为反应型或添加型阻燃剂。



$a+b+c=2.4\sim3.2$;

$n=2\sim10$

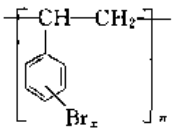
(27)

缩合溴代苊烯由苊在有机溶剂中经溴化缩合及脱溴化氢等步骤制得。

缩合溴代苊烯的阻燃效率比十溴二苯醚略高，它与一系列高聚物的相容性良好，且与高聚物共熔，故在基材中分散均匀。另外，缩合溴代苊烯的双键使它能接枝到一些高聚物的主链上，故挥发性低、经长期贮存并不起霜，也不大影响被阻燃高分子材料的电气性能。特别可贵的是，缩合溴代苊烯具有优异的抗辐射性能，可用于阻燃核电站、反应堆等的电线、电缆包覆和绝缘材料。

工业缩合溴代苊烯的主要性能见表2.7[2.48]。

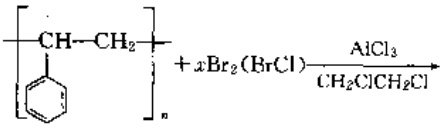
(6) 溴代聚苯乙烯 溴代聚苯乙烯[88497-56-7](**28**)[2.49～2.53]，$(C_8H_{5.3}Br_{2.7})_n$，代号BPS，为添加型阻燃剂，有高分子量及低分子量两种，前者的分子量$\overline{M}_w$170000或$\overline{M}_n$80000，后者的分子量$\overline{M}_w$1000～12000。

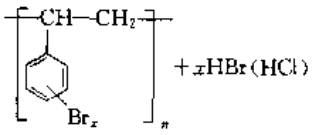


$x\approx2.7$

(28)

BPS系以溴或氯化溴直接溴化聚苯乙烯制得，可采用溶剂法(以卤代烃为溶剂)或非溶剂法(以大量溴为溶剂)工艺生产，其制造过程与溴代二苯醚相仿。





BPS适用于阻燃聚对苯二甲酸乙二酯及丁二酯、尼龙，特别是为玻璃纤维增强的上述工程塑料。高分子量溴代聚苯乙烯与其被阻燃的高聚物相容性较差，低分子量溴代聚苯乙烯，可改善基材的物理-机械性能，且适用范围较广。用溴代聚苯乙烯阻燃高聚物时，可用的协效剂有三氧化二锑、氧化铁、氧化锌、硼酸锌及锑酸钠。但以溴代聚苯乙烯阻燃聚对苯二甲酸乙二酯及丁二酯时，宜采用锑酸钠为协效剂，因为在这两种工程塑料的加工温度下，三氧化二锑的酸性会引起这类高聚物分解。为使被阻燃高聚物达到UL 94 V-0级，溴代聚苯乙烯的用量为：18%～23%（尼龙）、14%～18%（聚对苯二甲酸丁二酯）及13%～17%（聚对苯二甲酸乙二酯）。工业BPS的主要性能见表2.7[2.52]。

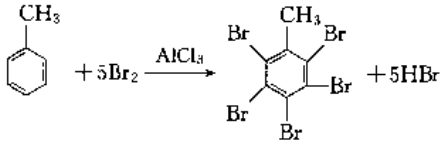
表 2.7 三种溴代齐聚物和高聚物的性能

项 目	溴代聚苯乙烯	聚丙烯酸五溴苄酯	缩合溴代苊烯
外观	灰白色粉末	白至灰白色粉末	桔红色粉末
熔点，℃	265～324	190～210	130～160
软化点，℃	215～225		
溴含量，%	约 68.3	71.79	60～64
密度，g/cm³	2.8	2.05	
热稳定性，失重%/℃		2/335	5/279
		5/338	10/306
		10/339	50/517
		20/344	
		40/350	
		60/356	
		80/446	
溶解度，g/100g		在100℃以下不溶于一般有机溶剂	

2.5.7. 其他溴系阻燃剂

(1) 五溴甲苯 五溴甲苯[87-83-2] (**29**)，$C_7H_3Br_5$，分子量 486.59。代号 PBT，为添加型阻燃剂。

五溴甲苯系以溴直接溴化甲苯制得，其制备工艺与十溴二苯醚相同。

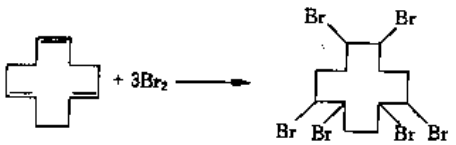


(**29**)

PBT 的溴含量高，化学安定性良好，不溶于水，故特别适用于阻燃纺织品、地毯、家具用织物、乳胶及涂料。理论溴含量为 82.10%，25℃时的溶解度 (g/100g) 为：1 (苯乙烯)，3 (甲苯)，10 (石油溶剂)。工业 PBT 为白色粉末，纯度为 99.5%，干燥失重 0.3%，熔点 286～289℃，密度为 3.15g/cm³[2.27]。

(2) 六溴环十二烷 六溴环十二烷[25637-99-47]及[3194-55-6] (**30**)，$C_{12}H_{18}Br_6$，分子量 641.66。代号 HBCD，为添加型阻燃剂。

六溴环十二烷系将 1,5,9-环十二三烯溶于甲醇和醋酸甲酯混合液中，再与溴素加成制得[2.54,2.55]。



(**30**)

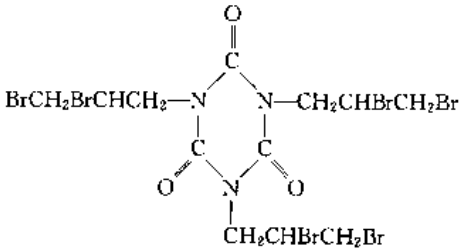
反应产物是三种异构体的混合物，但主要组分是 γ 异构体。

与芳香族溴系阻燃剂相比，HBCD 的热稳定性略低。它具有良好的流散性，在一些有机溶剂中溶解度较大，25℃时为 (%)：<0.1 (水)，10.2 (丙酮)，3.0 (甲醇)，9.7 (甲苯)，0.8 (戊烷)，12.3 (苯乙烯)。HBCD 的理论溴含量为 74.71%。工业品为白色粉末或颗粒，色度 (APHA) 35，溴含量不低于 72%，熔点 175～178℃，密度约 2.18g/cm³，挥发分含量 (105℃，2h) 不大于 0.5%，铁含量小于 10mg/kg。热稳定性为 (失重%/℃)：1/195，2/220，5/235，10/242，50/251，90/268[2.26,2.27]。

由于 HBCD 的热稳定性欠佳，故不能用于加工温度高的塑料，它主要用于聚苯乙烯泡沫塑料，也可用于纺织品、粘合剂和涂料，不需与氧化锑协同使用[2.56,2.57]。

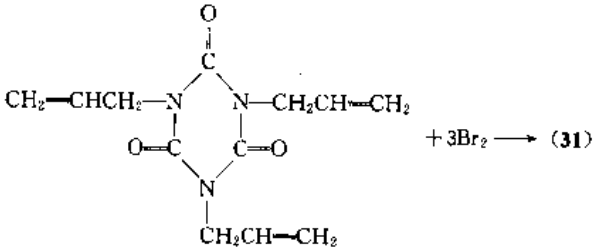
HBCD 可进行热稳定化处理，以适用于聚烯烃及高抗冲聚苯乙烯等塑料。

(3) 三 (2,3-二溴丙基) 异三聚氰酸酯 三 (2,3-二溴丙基) 异三聚氰酸酯[52434-90-9] (**31**)[2.58～2.60]，$C_{12}H_{15}N_3O_3Br_6$，分子量 728.73。代号 TBC，为添加型阻燃剂。



(**31**)

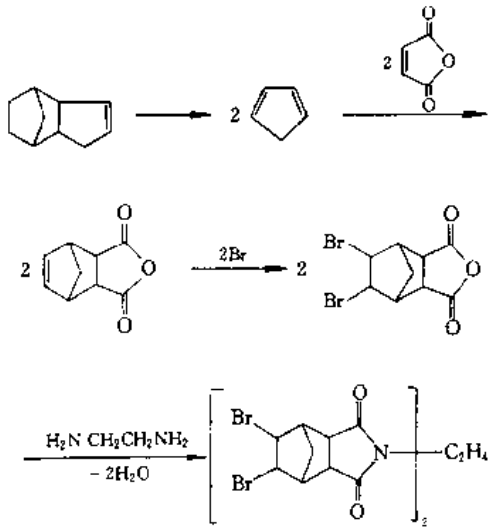
TBC 系由三烯丙基异三聚氰酸酯与溴加成制得。



TBC 系白色粉末，理论溴含量 65.79。中国生产的工业 TBC 的熔点为 100～110℃，溴含量达 65%，热失重 5%的温度为 265℃。TBC 不溶于水，微溶于甲醇，可溶于苯、甲苯、丙酮等。TBC 用途广泛，可用于阻燃聚丙烯、聚乙烯、聚苯乙烯、有机玻璃、聚氨酯泡沫塑料、聚对苯二甲酸丁二酯及乙二酯、聚碳酸酯、ABS、不饱和聚酯、橡胶及合成纤维。

(4) 1,2-双 (二溴降冰片基二碳酰亚胺) 乙烷 1,2-双 (二溴降冰片基二碳酰亚胺) 乙烷[52907-07-0]及[41291-34-3] (**32**)，$C_{20}H_{20}N_2O_4Br_4$，分子量 671.98，代号 DEDBEA，含脂环溴的添加型阻燃剂。

DEDBEA 系通过下述反应制得[2.61,2.62]。

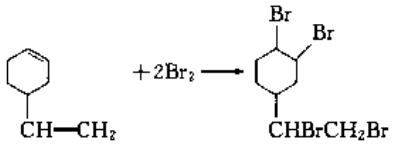


(32)

DEDBEA 具有杰出的热稳定性及紫外稳定性，且不易起霜。可用于聚丙烯、聚酰胺、聚氨酯弹性体和涂料[2.63]。本品为灰白色粉末，理论溴含量 47.56%，熔点 297～304 C，密度 2.05g/cm³。热稳定性为(失重%/℃)：1/287，5/318，10/334，50/365。25℃时的溶解度(%)如下：<0.1（水），0.7（丙酮），<0.1（甲醇），0.1（甲苯）。工业品的熔点不低于 290℃，铁含量不大于 50mg/kg，挥发分含量（180℃，30min）不大于 0.5%[2.26]。

(5) 1，2-二溴-4-(1′，2′-二溴乙基)环己烷　1，2-二溴-4-(1′，2′-二溴乙基)环己烷[3322-93-8](33)，$C_8H_{12}Br_4$，分子量 427.78。为添加型阻燃剂，含脂肪溴及脂环溴。

此阻燃剂系由 4-乙烯基环己烯与溴加成制得[2.64]。



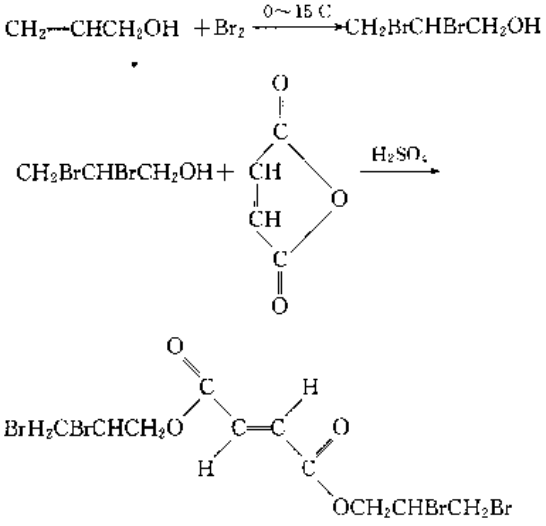
(33)

此溴系阻燃剂具有极优的热稳定性，溶于一般有机溶剂，且不需与氧化锑并用。本品为白色粉末，理论溴含量为 74.71%，熔点 70～76℃，密度 2.38g/cm³，热稳定性（失重%/℃）为：1/165，5/168，10/206，50/247，90/268。25℃时的溶解度（%）如下：0.06（水），35.0（丙酮），3.7（甲醇），52.4（甲苯），6.3（戊烷），54.2（苯乙烯）。工业品的熔点不低于 60℃，挥发分含量（55℃，2h）不大于 1.0%，铁含量不大于 25mg/kg[2.26]。

本品用于聚苯乙烯泡沫塑料、聚苯乙烯、聚氨酯及纺织品的阻燃。

(6) 双(2,3-二溴丙基)反丁烯二酸酯　双(2,3-二溴丙基)反丁烯二酸酯（34），$C_{10}H_{12}O_4Br_4$，分子量为 515.84。为反应型阻燃剂。

此溴阻燃剂系先将丙烯醇溴化为二溴丙醇，再将后者与顺丁烯二酸酐反应制得[2.65]。



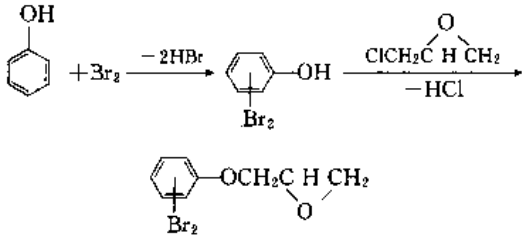
(34)

工业品为白色粉末，熔点 65～68 C，溴含量约 62%，酸值<7mgKOH/g，失重 5%的温度大于 220 C。它不溶于水，可溶于乙醇、丙酮、苯、甲苯。

此阻燃剂分子中含有双键，可与苯乙烯系树脂共聚合制备含溴阻燃树脂，但也可作为添加型阻燃剂用于聚丙烯、不饱和聚酯、聚苯乙烯泡沫塑料、ABS、酚醛树脂及棉纤维的阻燃[2.65]。

(7) 二溴苯基缩水甘油醚　二溴苯基缩水甘油醚（35），$C_9H_8O_2Br_2$，分子量 307.97，为反应型阻燃剂。

此阻燃剂系将苯酚溴化为二溴苯酚，后者再与环氧氯丙烷反应制得[2.66]。



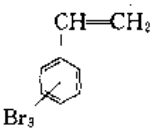
(35)

本品理论溴含量 51.90%，工业产品为黄色到棕色透明液体，溴含量46%～52%，25℃时粘度约为 0.15 Pa·s，不溶于水、甲醇、石油醚，可溶于丙酮、苯、甲苯。

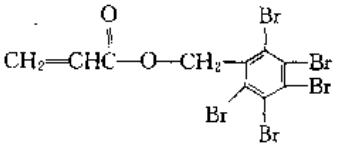
主要用作阻燃稀释剂以制造阻燃环氧树脂，也可用于阻燃不饱和聚酯、聚氨酯泡沫塑料、酚醛树脂及胶粘剂。

(8) 溴代阻燃剂单体[2.67]　溴代阻燃剂单体可通过与其他高聚物单体共聚或通过反应性加工均聚和共聚制造阻燃高分子材料。

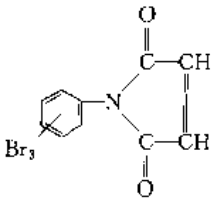
美国新近开发了三种新的溴系阻燃剂单体，它们是三溴苯乙烯（TBS）[61368-34-1]（**36**），丙烯酸五溴苄酯（PBBA）[594477-55-1]（**37**）及三溴苯基顺丁烯二酰亚胺（TBPMI）[59789-51-4]（**38**），它们的分子式分别为：$C_8H_5Br_3$、$C_{10}H_5O_2Br_5$ 及 $C_{10}H_4NO_2Br_3$，分子量分别为：340.85，556.69 及 409.87。



(36)



(37)



(38)

这三种阻燃剂单体的主要性能见表 2.8[2.67]。

表 2.8　三种含溴单体的主要性能

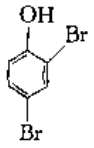
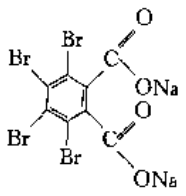
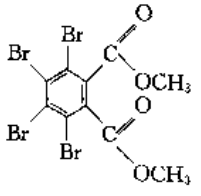
项　目	TBS	PBBA	TBMPI
外　观	白色或近于白色的粉末		
溴含量，%	70.4	71.8	57.3
熔点，℃	65～67	122	140～142

上述三种单体在各种加工过程中均易于处理，易溶于苯乙烯，可与很多高聚物体系（如聚苯乙烯、ABS、不饱和聚酯等）的单体共聚[2.68]。由于它们的反应活性高，所以在某些情况下，即使不采用引发剂，它们也能结合入高聚物链段中。另外，它们的热稳定性也很高，可承受高于 250℃的加工温度。特别是由于这三种单体都主要是形成高聚物的链节，而每一种单体除了均能赋予高聚物阻燃性外，还能分别赋予最终产物某些特殊物性，这就使人们有可能通过共聚或其他方法制造出能满足多方面需要的新型高分子材料，如同时具有热稳定性、阻燃性、抗紫外性且与增强纤维相容的材料。

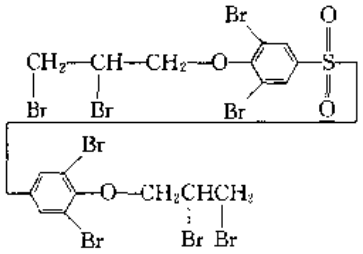
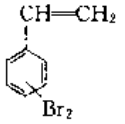
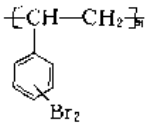
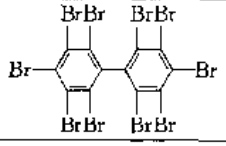
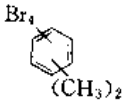
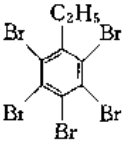
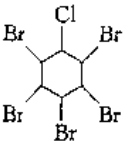
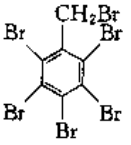
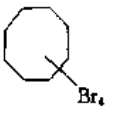
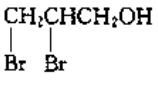
此外，二溴苯乙烯及其聚合物也在美国销售和应用[2.69,2.70]，其性能见表 2.9[2.71]。

（9）其他　表 2.9 列有 14 种其他溴系阻燃剂的主要性能参数。

表 2.9　其他溴系阻燃剂

阻燃剂	类型	CAS 登录号	结构式	分子式	分子量	溴含量 %	熔点 ℃	密度 g/cm³
2,4-二溴苯酚	反应	[615-58-7]		$C_6H_4OBr_2$	251.91	63.44	36	
四溴邻苯二甲酸二钠	反应	[25357-79-3]		$C_8O_4Br_4Na_2$	525.70	60.8	>500	2.8
四溴邻苯二甲酸二甲酯	添加	[55481-60-2]		$C_{10}H_6O_4Br_4$	509.79	62.70		

续表

阻燃剂	类型	CAS登录号	结构式	分子式	分子量	溴含量%	熔点℃	密度g/cm³
四溴双酚S双(2,3-二溴丙基醚)	添加	[42757-55-1]		$C_{18}H_{14}O_4Br_8S$	965.63	66.20	52～53	
二溴苯乙烯	反应	[31780-26-4]		$C_8H_6Br_2$	261.95	61.01	液体	
聚二溴苯乙烯	添加	[62354-98-7]		$(C_8H_6Br_2)_n$		61.01	155～165	1.9
十溴联苯	添加	[13654-09-6]		$C_{12}Br_{10}$	943.22	84.72		
四溴二甲苯	添加	[13209-15-9](邻) [23488-38-2](对) [36323-28-1](间)		$C_8H_6Br_4$	421.77	75.79	250	
五溴乙苯	添加	[85-22-3]		$C_8H_5Br_5$	500.67	79.80	137～139	
五溴氯环己烷	添加			$C_6H_6Br_5Cl$	513.11	77.87(Br) 6.91(Cl)	>180	
五溴苄基溴	反应	[38521-51-6]		$C_7H_2Br_6$	564.74	84.89		
四溴环辛烷	添加	[3194-57-8]		$C_8H_{12}Br_4$	427.82	74.71	73	2.27
2,3-二溴丙醇	反应	[96-13-9]		$C_3H_6OBr_2$	217.90	73.15	液体	2.14(25℃)
溴化石蜡	添加					40	液体	1.25(25℃)

2.6. 毒 性

一般说来，卤系阻燃剂具有较低的毒性，但某些卤代联苯的毒性则较高，不过溴化物通常较相应的氯化物的毒性为低，且溴代联苯的毒性随溴化度的提高而下降。世界卫生组织（WHO）所属的国际化学品安全委员会（IPCS）曾几次建议，在欧洲限制多溴联苯的应用，因为此类化合物的毒性具有滞留和积累性，且毒性较高。曾一度广泛用于阻燃ABS的六溴联苯，由于发现其对家禽有毒，已停止生产和使用。八溴联苯的毒性也较高，目前还偶尔使用的唯一卤代联苯是十溴联苯[2.72]。

常用溴系阻燃剂的LD_{50}值见表2.10[2.73]。

目前应用十分普遍的多溴二苯醚的安全问题主要是其燃烧和裂解产物的毒性，此问题曾经引起且至今仍为全球所关注，并称之为二噁英（dioxin）问题。1985～1986年，人们就已发现卜（多）溴二苯醚及以其阻燃的高聚物的热裂产物中含有有毒物多溴代二苯并二噁烷（dibenzodiox）及多溴代二苯并呋喃（dibenzofuran）[2.74]，但当时的实验结果是在实验室热裂条件下得到的，裂解温度为510～630℃，此温度高于聚合场加工温度而低于火灾温度。即是说，实验室的此裂解温度并不与阻燃剂或阻燃材料所能遇到的实际温度一致。近年来，参考文献[2.75～2.79]发表了一系列有关二噁英（dioxin）问题的一步研究结果和发展动态。1991年11月，美国环境保护局（EPA）批准了一个用于测定8种溴系阻燃剂所生成的多溴代二苯并二噁烷与多溴代二苯并呋喃的分析方法[2.80]，并用该方法测定了一些实验结果。美国有些人士认为，根据新近所得的一些研究结果来看，使用十溴二苯醚不会引起任何异乎寻常的危险，但西欧一些国家对此问题表现更为审慎[2.6]。

德国有毒物质条例规定了商品中允许含有的氯代二苯并二噁烷及氯代二苯并呋喃的最大值，此条例现已推广至相应的溴代物[2.30]。这个规定将间接影响那些燃烧或裂解产物中上述两个有毒物含量超过最大值的阻燃剂的市场。

1994年9月，美国环境保护局（EPA）发表了一个评价二苯并呋喃及其类似物的草案[2.80]，认为这类化合物的毒性比以前人们所想像的更高，根据此草案，四氯二苯并二噁烷及其相关物是对动物的致毒物，可能产生一系列的有害效应，其中有些也可能在人体内发生，并影响人体健康。EPA在今后数年内，将计划减少焚烧废材料时二苯并二噁烷之类化合物的释放量。但美国工业卫生协会不完全同意EPA对二苯并二噁烷类化合物毒性的评价[2.80]。

对于十溴二苯醚的使用，应采取适当的工业卫生措施，且应尽量减少其对环境的影响，特别在焚烧含有此阻燃剂的材料时更应注意。

表2.10 常用溴系阻燃剂的LD_{50}值，mg/kg

阻 燃 剂	LD_{50}
十溴二苯醚	>5000；>2000(兔，经皮)；>50mg/L(大鼠，吸入)
八溴二苯酚	>5000；>2000(兔，经皮)
五溴二苯醚	>6200；>2000(兔，经皮)
双(三溴苯氧基)乙烷	>10000；>2000(兔，经皮)
十四溴二苯氧基苯	>5000；>5000(兔，经皮)
三溴苯酚	>5000；>2000(兔，经皮)
2,4-二溴苯酚	2780(小鼠，口服)
三溴苯基烯丙基醚	>5000；>2000(兔，经皮)
四溴邻苯二甲酸酐	>10000；>10000(兔，经皮)
四溴邻苯二甲酸二钠	2874；>2000(兔，经皮)
双(四溴邻苯二甲酰亚胺)乙烷	>5000；>2000(兔，经皮)
四溴邻苯二甲酸二(2-乙己基)酯	>5000；>200(兔，经皮)
四溴双酚A	>50000；>2000(兔，经皮)
四溴双酚A双(烯丙基醚)	>5000；>2000(兔，经皮)
四溴双酚A双(羟乙基醚)	>5000；>2000(兔，经皮)
四溴双酚A双(2,3-溴丙基醚)	>20000(小鼠，经口)；20000(小鼠，经皮)
二溴新戊二醇	3450
三溴新戊醇	2823
四溴一缩二二溴新戊二醇	>5000
四溴邻苯二甲酸二酯/二醇	>10000
含溴碳酸酯齐聚物(苯氧端基)	>5000；>2000(兔，经皮)
含溴碳酸酯齐聚物(三溴苯氧端基)	>5000；>2000(兔，经皮)
溴代环氧齐聚物	>2000
聚二溴苯乙烯	>5000
溴代聚苯乙烯	15400
聚二溴亚苯基醚	>21500；>3000(兔，经皮)
聚丙烯酸五溴苄酯	>5000
五溴甲苯	>5000
六溴苯	>14000
六溴环十二烷	>10000；>10000(兔，经皮)
双(二溴降冰片基二碳酰亚胺)乙烷	>10000
四溴环辛烷	7500
二溴乙基二溴环己烷	3220
三(2,3-二溴丙基)三聚异氰酸酯	>24000

注：除注明者外，均为大鼠经口试验测定。

此外，卤系阻燃剂中的卤在高温下能转变为卤化氢，它们具有强腐蚀性、刺激性，抑制呼吸及引起三叉神经末梢兴奋的反射作用。不过由于卤化氢（特别是溴化氢）的活性，它们在火灾区的浓度不会过高。此外，芳于卤系阻燃剂在缺氧情况下无焰燃烧时形成的某些分解产物，其毒性较原有阻燃剂更高。还有，含溴系阻燃剂的材料的生

烟量通常比未阻燃的同类材料为高，而现在普遍使用的溴-锑阻燃体系尤为严重。

3. 氯系阻燃剂

3.1. 概 述

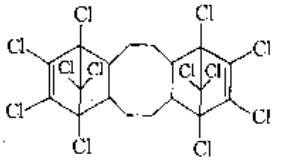
有机氯系阻燃剂与溴系阻燃剂同属于卤系阻燃剂，两者的阻燃机理相同，但就阻燃效率而言，氯系通常比溴系逊色。近20年来，一些国家氯系阻燃剂消耗量的增长速度低于溴系，前者的消耗量也远低于后者。例如，美国1986年和1991年的氯系阻燃剂消耗量均为15kt[3.1]，日本的相应此两数值为4.75kt及5.50kt[3.2]。1992年，全球消耗氯系阻燃剂41kt，约为溴系阻燃的40%[3.3]。

工业上生产的氯系阻燃剂品种比溴系少得多，主要的是双（六氯环戊二烯）环辛烷（rech-lorane plus）、氯化石蜡（CP-70）、四氯双酚A（TCBPA）、四氯邻苯二甲酸酐（TCPA）、全氯五环癸烷、六氯环戊二烯、氯桥酸（HET酸）及其酸酐、氯化聚乙烯等。

全球氯系阻燃剂的主要生产厂家有美国的Occidental公司、Velsicol公司、Ferro公司及Dovev公司，英国的ICI公司，德国的Hoechst公司等。中国的沈阳化工厂、四川隆昌化工厂等是规模较大的氯化石蜡生产厂。

3.2. 双(六氯环戊二烯)环辛烷[3.4,3.5]

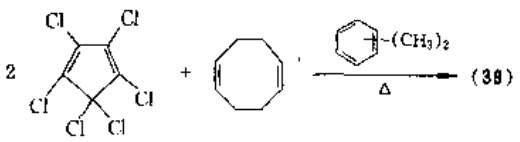
双(六氯环戊二烯)环辛烷(dechlorane plus)的学名为1,2,3,4,7,8,9,10,13,13,14,14-十二氯-1,4,4a,5,6,6a,7,10,10a,11,12,12a-十二氢-1,4,7,10-二甲桥二苯环辛烷[13560-89-9](**39**)，中文名为“得克隆”或“敌可燃”。它是一种添加型阻燃剂，含脂环族氯。



(39)

3.2.1. 制 法[3.6]

以二甲苯为溶剂，令六氯环戊二烯与环辛二烯进行迪尔斯-阿德耳（Diels-Alder）加成可制得双（六氯环戊二烯）环辛烷。



双(六氯环戊二烯)环辛烷在中国尚未生产，但在国外已获广泛应用。

3.2.2. 性 质[3.7]

双（六氯环戊二烯）环辛烷的性能及规格见表3.1。

表3.1 双（六氯环戊二烯）环辛烷的性能及规格

项 目		数 值
外观		白色流散性固体
氯含量，%		65.1
熔点，℃		350(分解)
密度，g/cm³		1.8～2.0
蒸气压(200℃)，Pa		0.8
堆积密度，g/cm³		0.40～0.67
推荐使用温度，℃	≤	285
水-甲醇萃取液pH值		6.0～8.0
挥发量(100℃，660Pa，4h)，%	≤	0.12
平均粒径，μm		2～15

双(六氯环戊二烯)环辛烷以其一系列独特性能而为阻燃用户所青睐，并在阻燃领域中日益崭露头角，且被视为一种很有发展前途的氯系阻燃剂。

(1) 可着色性 它是一种白色细粉，易于着色和配色。

(2) 优良的阻燃性 能满足大多数材料对阻燃性的要求。

(3) 良好的热稳定性 可耐温至285℃，可与大多数高聚物复配加工。

(4) 优异的电气性能 由于它不含离子型杂质，故能赋与被阻燃材料以优异的电气性能，这是大多数其他阻燃剂所不可比拟的。

(5) 低生烟量 与卤素阻燃剂不同，双（六氯环戊二烯）环辛烷能促进绝缘炭层的生成，这不仅可防止熔滴，降低火焰传播速度，还可抑制生烟量。

(6) 协效剂的可选择性 可选用除三氧化二锑以外的更价廉和有效的协效剂，如硼酸锌、氧化锌、氧化铁等。

(7) 具惰性填料性能 双(六氯环戊二烯)环辛烷的溶解度低，无反应性，无增塑作用，憎水。

3.2.3. 应 用[3.8～3.11]

双(六氯环戊二烯)环辛烷适用于一系列高聚物的阻燃，如氯丁橡胶、天然橡胶、硅橡胶、环氧树脂、尼龙、酚树脂、不饱和聚酯、ABS、高抗冲聚苯乙烯、聚对苯二甲酸乙二酯、乙烯-醋酸乙烯酯共聚物、聚乙烯、聚丙烯、聚氨酯等。

用双（六氯环戊二烯）环辛烷阻燃高抗冲聚苯乙烯时，为了使被阻燃材料达到UL 94 V-0阻燃级(3.2mm)，双（六氯环戊二烯）环辛烷的含量应为20%左右，而欲使被阻燃高抗冲聚苯乙烯的带V型缺口的抗冲击强度达到100J/m以上，应在配方中加入冲击强度

改性剂。此外，用双（六氯环戊二烯）环辛烷阻燃高抗冲聚苯乙烯是否成功的关键之一，是还应采用阴燃控制剂。可用的冲击强度改性剂有聚丁二烯橡胶（BR）和苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物（SBS）；可用的阴燃控制剂是 $Al(OH)_3$、$CaSO_4 \cdot 2H_2O$、钛白粉、多磷酸铵（APP）及三聚氰胺三聚氰酸盐（MCA）等。

用双（六氯环戊二烯）环辛烷阻燃 ABS 时，如阻燃剂的用量为含卤素 11%，且加有 6.1%的 Sb_2O_3、3.4%的冲击强度改性剂和 1.5%的加工助剂，则材料可达到 UL 94 V-0 阻燃级（3.2mm），且其热变形温度比溴系阻燃剂阻燃的 ABS 为高。

以双（六氯环戊二烯）环辛烷阻燃尼龙 66 时，如采用硼酸锌与氧化锑混合协效剂，双（六氯环戊二烯）环辛烷用量为 22%时，材料即可获 UL 94 V-0 阻燃级（0.4mm）。硼酸锌与氧化铁混合物是最有效的协效剂，此时只需用 12%的双（六氯环戊二烯）环辛烷阻燃尼龙 66，即可获 UL 94 V 0 阻燃级。但硼酸锌/氧化锑混合物可使材料的耐漏电痕迹指数（CTI）值达 450V，而硼酸锌/氧化铁混合物只能赋与材料 350V 的 CTI 值。

双(六氯环戊二烯)环辛烷也适于阻燃聚对苯二甲酸丁二酯，但必须在配方中加入特氟隆以防止滴落。0.1%的特氟隆即可发挥良好的作用。用双（六氯环戊二烯）环辛烷阻燃的乙烯-醋酸乙烯酯共聚物电线-电缆料，具有成炭和不滴落的特征。用双（六氯环戊二烯）环辛烷来阻燃交联低密度聚乙烯时，可在 65℃下经 115h 才发现起霜；而如采用十溴苯醚作为阻燃剂，则在 65℃经 75h 即起霜。以双（六氯环戊二烯）环辛烷阻燃聚丙烯时，一半以上的氧化锑可为硼酸锌所代替，于阻燃性无不利影响，且可防止阻燃，降低发烟量。

3.3. 氯化石蜡（氯蜡-70）

氯蜡-70 [63449-39-8] 及 [61788-76-9] 为添加型阻燃剂，平均组成为 $C_{24}H_{29}Cl_{21}$ 或 $C_{25}H_{30}Cl_{22}$，平均分子量为 1060～1100。

3.3.1. 制　法[3.12]

可采用溶剂光氯化法、热氯化法或催化氯化法制备。中国多采用溶剂光氯化法。该法系首先将石蜡氯化至含氯达 40%～50%，再用溶剂将物料稀释，继续氯化至产品含氯量达 70%。

$$C_{24}H_{50} \xrightarrow[-7HCl]{7Cl_2} C_{24}H_{43}Cl_7 \xrightarrow[-14HCl]{14Cl_2} C_{24}H_{29}Cl_{21}$$

3.3.2. 性　质[3.12]

本品为树脂状白色粉末，不溶于水和低级醇，溶于矿物油、芳烃、乙醚、氯代烃、酮、酯、蓖麻油等，密度（25℃）1.25～1.70g/cm³，折射率 n_D^{25} 1.56～1.58，软化点 95～120℃，体积电阻 $1\times10^{15}\Omega\cdot$cm。

中国生产的氯蜡-70 的质量指标为：氯含量 68%～72%，软化点高于 95℃，水分含量等于或小于 1%，热稳定性（175℃、4h 失重）等于或小于 0.3%，粒度为全部通过 20 目筛[3.13]。

美国生产的某些氯化石蜡-70 的牌号及性能示于表 3.2[3.14]。

氯蜡-70 具有较好的持久阻燃能力，挥发性低，且兼具有防潮及抗静电作用，并能提高树脂成型时的流动性和改善制品光泽。

3.3.3. 应　用[3.14]

氯蜡-70 的应用极其广泛，可用于阻燃聚烯烃、聚苯乙烯、合成橡胶、天然橡胶、不饱和聚酯、丙烯酸酯及多种涂料和纺织品。其缺点是热稳定性不够高，为了克服这一缺点，需加入热稳定剂。以氯蜡-70 阻燃低密度聚乙烯时，12 份氯蜡-70 和 4 份 Sb_2O_3 可赋予材料 UL 94 V-2 阻燃级；而为获得 UL 94 V-0 阻燃级，需加入 24 份氯蜡-70 和 10 份 Sb_2O_3。氯蜡阻燃的聚乙烯易起霜，这对于热密闭和需在表面印刷的材料是一个问题。此外，阻燃聚乙烯所需加入的阻燃剂量，与聚乙烯的熔流指数有关，熔流指数越高，所需的阻燃剂量越小（达到同样的氧指数及 UL 94 阻燃级别时），这可能是因为在燃烧区产生的熔滴带走一部分热量之故。

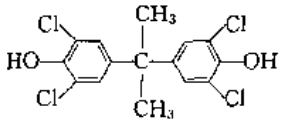
用于阻燃聚丙烯和高抗冲聚苯乙烯的氯蜡，需具有较高的软化点和较佳的热稳定性。

表 3.2　美国生产的某些氯蜡-70 的牌号及性能

牌　号	物　态	氯含量 %	密度(25℃) g/cm³	挥发量(150℃ 4h)，%	粘度(25℃) Pa·s	软化点，℃	Gardner 色　度
Paroil DG 170	液态	70	1.520	3.0	$>10^6$		1
Chlorez DG 700	树脂状	70	1.6			95～110	<1(溶液)
Chlorez DG 700-5	树脂状	70	1.6			95～110	<1(溶液)
Chlorez DG 760	树脂状	74	1.7			160	<1(溶液)
Chlorez DG 700-55	树脂状	71	1.6			105～120	<1(溶液)

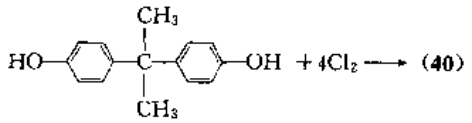
3.4. 四氯双酚 A[3.15,3.16]

四氯双酚 A (**40**)，$C_{15}H_{12}O_2Cl_4$，分子量 366.05。代号是 TCBPA，为反应型阻燃剂。



(**40**)

将双酚 A 溶于二氯乙烷中，在 15℃下通入氯气即可制得此阻燃剂。

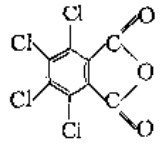


四氯双酚 A 为白色粉末，氯含量 38.7%，工业品熔点高于 133℃，溶于甲醇、苯、丙酮、醋酸乙酯、二甲苯，不溶于水。

此阻燃剂用于制造阻燃环氧树脂，也可用于阻燃不饱和聚酯及聚碳酸酯。

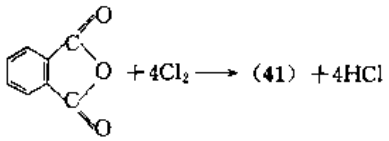
3.5. 四氯邻苯二甲酸酐[3.17]

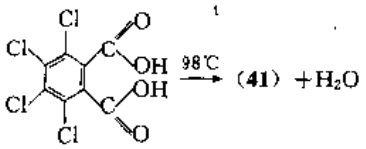
四氯邻苯二甲酸酐 [117-08-8] (**41**)，$C_8O_3Cl_4$，分子量 285.88。代号 TCPA，为反应型阻燃剂。



(**41**)

此阻燃剂可由邻苯二甲酸酐氯化或由四氯邻苯二甲酸脱水制得。





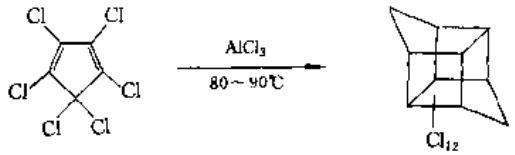
本品为白色结晶，理论氯含量 49.6%，可升华，工业品熔点 255～257℃，沸点 371℃，不溶于冷水，易溶于乙醚，在水中煮沸时，易水解为四氯邻苯二甲酸。

用于制造阻燃醇酸树脂及其他高聚物的阻燃。

3.6. 全氯五环癸烷[3.18]

全氯五环癸烷 (**42**)，$C_{10}Cl_{12}$，分子量 545.50。化学名称为全氯五环 [5.3.0.0.^{2,6}0.^{3,9}0^{4,8}] 癸烷，为添加型阻燃剂。

六氯环戊二烯在无水三氯化铝为催化剂下进行二聚合可制得全氯五环癸烷。聚合时可用四氯化碳、三氯乙烷、四氯乙烷等为熔剂，也可不用溶剂。



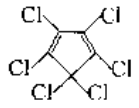
(**42**)

此阻燃剂为白色结晶，氯含量极高 (78.6%)，热稳定性极佳，工业品熔点 486℃，650℃时开始分解。密度 20.2g/cm^3，折射率 n_D^{25}1.630。溶于苯、甲苯、二甲苯、三氯乙烯，不溶于水。产品平均粒径 5～10μm。

可用于阻燃聚乙烯、聚丙烯、高抗冲聚苯乙烯、ABS 等。

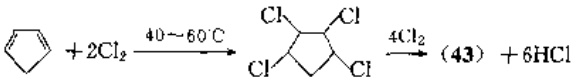
3.7. 六氯环戊二烯[3.19]

六氯环戊二烯 [77-47-4] (**43**)，C_5Cl_6，分子量 272.75。为反应型阻燃剂。



(**43**)

可先将环戊二烯氯化为四氯环戊烷，后者再继续氯化和脱氯化氢可制得六氯环戊二烯。



此阻燃剂为浅黄色油状液体，密度 1.71g/cm^3 (25℃)，沸点 236～238℃，熔点 9℃，折射率 n_D^{20}1.5629，不溶于水，可溶于乙醚、四氯化碳等有机溶剂，在 Lewis 酸催化剂存在下，于 90～95℃时可生成二聚体。工业六氯环戊二烯的含氯量为 76%～79%，密度 (25℃) 1.70～1.73g/cm^3。

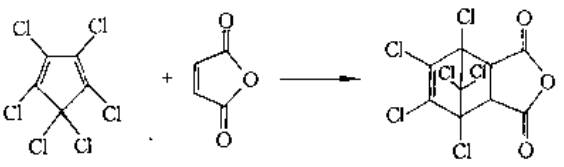
六氯环戊二烯用于制造全氯五环癸烷、氯桥酸酐等含氯阻燃剂，也可用于阻燃聚酯和聚氨酯泡沫塑料。

3.8. 氯桥酸酐及氯桥酸[3.20～3.22]

3.8.1. 氯桥酸酐

氯桥酸酐 [115-27-5] (**44**)，$C_9H_2O_3Cl_6$，分子量 370.81。亦名海特 (HET) 酸酐，化学名为 1,4,5,6,7,7-六氯双环 [2.2.1]-5-庚烯-2,3-二羧酸酐，也称六氯桥亚甲基四氢邻苯二甲酸酐，为反应型阻燃剂。

此阻燃剂可由六氯环戊二烯与顺丁烯二酸酐进行 Diels-Alder 反应制得。



(44)

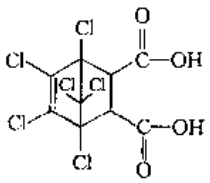
由氯桥酸脱水可制得纯的氯桥酸酐。

氯桥酸酐为白色晶体，常温下挥发性很低，熔点 240～245℃，理论氯含量 57.36%，可溶于苯、己烷、丙酮及四氯化碳。工业产品的纯度大于 95.5%，熔点 234～244℃，氯含量大于 54.5%，氯桥酸含量小于 3.0%，顺丁烯二酸酐含量小于 2.0%。

此阻燃剂常用于代替邻苯二甲酸酐制备阻燃不饱和聚酯及聚氨酯，也用作环氧树脂的固化剂。

3.8.2. 氯桥酸

氯桥酸[115-28-6](45)，$C_9H_4O_4Cl_6$，分子量 388.83。亦名海特（HET）酸，其化学名见氯桥酸酐。也是一种反应型阻燃剂。

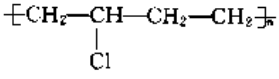


(45)

氯桥酸可由其酸酐碱性水解制得，理论氯含量 54.70%，25℃时的溶解度（g/100g 溶剂）为：苯 0.81，四氯化碳 0.21，正己烷 0.02，生亚麻子油 9.65，水（22.8℃）0.35，在乙醇中极易溶，并形成乙醇化物。HET 酸可与碱形成盐，酯化生成酯，脱水成酸酐，与无水氨和伯胺形成酰胺和亚酰胺，吸收水生成水合物。HET 酸的双键的活性不足，故不能自聚，与其他烯烃也不能加聚，但与二元醇或油脂作用可分别制得阻燃醇酸树脂或阻燃油改性醇酸树脂。将海特酸与马来酸酐或富马酸共用所制得的醇酸树脂在苯乙烯中溶解性良好，并可与苯乙烯等单体交联，可用于制备阻燃优质层压塑料。

3.9. 氯化聚乙烯[3.23]

氯化聚乙烯（chlorinated polyethylene，CPE）[64754-90-1]（46），CPE 可采用三种方法制造。



(46)

(1) 水相悬浮法　将 48 目以下聚乙烯分散在含有分散剂、防粘剂、引发剂和乳化剂的水、硫酸或醋酸介质中氯化。

(2) 溶液法　将聚乙烯溶于四氯化碳、四氯乙烷、氯苯等溶剂中氯化（需采用引发剂）。

(3) 气相法　将聚乙烯粉末与氯-氮混合气在反应管中在流化态下氯化（以紫外线或过氧化苯甲酰引发）。

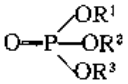
CPE 是含有乙烯-氯乙烯-1,2-二氯乙烯的聚合体，氯含量可为 25%～60%，随分子量、氯含量及分子结构的不同，可为弹性体至玻璃态高聚物。CPE 具有优良的阻燃性、化学稳定性、热安定性及耐候性，填充容量大，且与橡胶及塑性物的相容性好。氯含量低于 25%的 CPE 与三氧化二锑、稳定剂和填料并用可制得阻燃聚氯乙烯板材和电绝缘材料；氯含量 45%的 CPE 为弹性体，用于阻燃高聚物时，可改善所阻燃基材的抗冲击性能和脆性；氯含量 55%～60%的 CPE 可用作聚氯乙烯的阻燃稳定剂；氯含量大于 60%的 CPE 为玻璃态高聚物，可用于阻燃以注射模塑方法生产的高聚物。CPE 作为阻燃剂，可单独使用，也可与橡胶、塑料、填料掺合混用，还可与不饱和单体接枝，与塑料、橡胶、金属、织物层压，故广泛用于塑料、橡胶、涂料、粘合剂和各种复合材料的阻燃及改性。

4. 有机磷系阻燃剂

4.1. 概　述

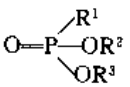
有机磷系阻燃剂是与卤系阻燃剂并重的有机阻燃剂，包括磷酸酯（含二磷酸酯及齐聚磷酸酯）、膦酸酯及齐聚膦酸酯、亚磷酸酯、鏻盐、氧化膦、含磷醇、有机胺磷酸盐等。目前，应用最广泛的有机磷系阻燃剂当推磷酸酯及膦酸酯，特别是它们的含卤衍生物。

上述各类有机磷阻燃剂的一般通式分别为（47）～（52）。



(47) 磷酸酯

R^1、R^2、R^3 为烷基、芳基、卤代烷基或卤代芳基等。



(48) 膦酸酯

R^1 为烷基、芳基、烯基或其他反应性基团等，R^2、R^3 为烷基或卤代烷基等。



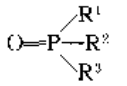
(49) 亚磷酸酯

R^1、R^2、R^3 为烷基或芳基等。

$(R_4P^+)_nX^{n-}$

(50)鏻盐

R 为 CH_2OH 等，X^{n-} 为 Cl^-、SO_4^{2-} 或 CH_3COO^- 等。

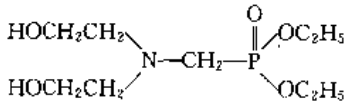


(51)氧化膦

R^1、R^2、R^3 为烷基、芳基、环烷基、羟烷基、氰烷基等。

$(R(NH_2)_n)_xyH_3PO_4$ (52) 有机胺磷酸盐

含磷二元醇及多元醇的结构比较复杂，种类很多，多为含羟基的磷酸酯或膦酸酯，有的为齐聚物，有的还含有氮。如美国生产的商品牌号为 Fyrol 的二元醇 (*N*,*N*-双(2-羟乙基氨甲基膦酸二乙酯) [2781-11-5] (53)。



(53)

三烷基、三芳基及烷基-芳基磷酸酯或它们的含卤衍生物多为粘稠性液体，挥发性较大，热稳定性较低，溶于很多有机溶剂，与大多数高聚物相容。磷酸酯及含卤磷酸酯兼具阻燃及增塑功能，用途广泛。但非卤磷酸酯的主要功能是增塑，兼具阻燃作用，可称为阻燃性增塑剂；而含卤磷酸酯的则以阻燃功能为主，当然也多具增塑作用，系增塑性阻燃剂。

据报道，1992 年全球有机磷系阻燃剂的消耗量为 101kt，1995 年约达 109kt (以 2.5%的年平均增长率增长)[4.1]。1994 年，美国所有磷系阻燃剂销售额约 1.5 亿美元[4.1]。1986 年及 1991 年，美国有机磷系阻燃剂的消耗量分别为 33kt 和 34kt，1991 年的销售额为 0.96 亿美元[4.2]。1992 年，中国生产了 2.0kt 有机磷系阻燃剂[4.3]。

生产有机磷系阻燃剂的主要厂家有美国的 AK20 Nobel 公司、FMC 公司、Monsanto 公司、Great Lake 公司及 Dow 化学公司等，英国的 Albright & Wilson 公司，德国的 Hoechest Cellanese 公司及 BASF 公司，瑞士的 Sandsz 公司，日本的大八化学公司、油脂公司及常人化成公司等。上海彭浦化工厂、青岛农药厂等是中国较具规模的有机磷系阻燃剂生产厂。

有机磷阻燃剂用于乙烯基塑料、软质及硬质聚氨酯泡沫塑料、不饱和聚酯树脂及其他热固性树脂、粘结剂、纺织品、聚碳酸酯/ABS 共混体和某些热塑性塑料。目前人们特别感兴趣的是以磷系阻燃剂代替卤系阻燃剂，后者的应用正受到环保方面的压力，特别是在欧洲。

磷系阻燃剂的发展方向是低挥发、低毒及高热稳定性，其次是尽可能制备分子结构中含磷的、具有固有阻燃性的高聚物。目前，新有机磷系阻燃剂有复配混合型阻燃剂中的应用正在增加[4.4~4.6]。

4.2. 阻燃作用及机理

含磷化合物很早就被人们用作阻燃剂，对它们的阻燃机理也研究得较早，最初发现用含磷阻燃剂处理的纤维素材料燃烧时可生成较多的焦炭，并可减少可燃性挥发物的生成量，且被阻燃材料的失重率降低，但生成的烟量增大。目前，人们一般认为有机磷系阻燃剂可同时在凝聚相及气相发挥阻燃作用，而具体的阻燃机理则因磷阻燃剂的类型、被阻燃物的结构及燃烧条件而异。

4.2.1. 凝聚相阻燃[4.7~4.10]

在一般情况下，磷阻燃剂多在凝聚相发挥阻燃功能。

以磷阻燃剂阻燃纤维素材料时，阻燃剂受热分解生成磷 (V) 的含氧酸，包括磷酸、三磷酸、焦磷酸、偏磷酸等，可统称为多磷酸。多磷酸是强酸，它们能催化纤维素发生吸热的脱水成炭裂解反应，生成水和焦炭，而磷则绝大部分残留于炭层中。磷酸由于挥发性低，酸性强，对纤维素脱水具有特别有效的催化作用。



纤维素

而且，磷酸受强热时可热聚为聚磷酸，后者是较磷酸更为强烈的脱水催化剂。

纤维素脱水的结果首先发生炭化，在其表面形成石墨状的焦炭层，此炭层难燃，隔绝了被阻燃基材与空气的接触，致使燃烧窒熄。其次，焦炭层导热性差，使传递至基材的热量降低，物质热分解减缓。第三，纤维素的脱水为吸热反应，且脱水而产生的水蒸气又可吸收大量的热，使燃烧物质降温。第四，前述的多磷酸系一种粘稠状的半固态物，可在材料表面形成一层覆盖于焦炭层的液膜，这可降低焦炭层的透气性和保护焦炭层不被继续氧化，因而也有助于使燃烧中断。

通常认为，磷阻燃剂对纤维素在凝聚相内的阻燃作用首先是使纤维素磷酰化，然后脱水。某些氮的化合物，如三聚氰胺、胍、脲等能催化纤维素的磷酰化，延缓纤维素的酸性降解，因而对磷对纤维素的阻燃作用具有协同效应。氮协效剂也有助于使磷保留在炭层中[4.11,4.12]。

磷阻燃剂在凝聚相中对聚对苯二甲酸乙二酯[4.13~4.15]和聚甲基丙烯酸甲酯[4.16~4.17]的阻燃作用，部分是由于该类阻燃剂可减少材料受热时挥发性可燃物的生成量，因而相应增加了不挥发的残留炭量。对聚甲基丙

烯酸甲酯，磷阻燃剂还似乎可使其首先产生交联。

以磷阻燃剂阻燃的硬质聚氨酯泡沫塑料燃烧时可形成更致密的炭层，此炭层的结构和物理性能与阻燃剂有关，但大部分的磷仍保留在此炭层中[4.18~4.20]。

对不易成炭的高聚物（如聚苯乙烯），磷阻燃剂在凝聚相内的阻燃效果不甚理想，但至少磷阻燃剂生成的多磷酸液膜可对这类高聚物起覆盖作用。如果聚苯乙烯这类聚合物与成炭高聚物（如聚苯氧或聚碳酸酯）共混，则磷阻燃剂对其更为有效（见 4.2.2.）。

在某些情况下，磷阻燃剂在凝聚相内可催化熔融高聚物的热断裂，这样可降低熔融物的粘度和有利于熔融物从燃烧区流走或滴落，以发挥阻燃功能[4.21]，例如，用三（2.3-二溴丙基）磷酸酯阻燃的聚苯乙烯，即部分以此机理作用。

4.2.2. 气相阻燃

磷阻燃剂也可在气相中发挥阻燃作用，其模式可以是化学的（如降低气相中某些维持燃烧的自由基的浓度），也可以是物理的（如吸热）。已发现有一些关于磷阻燃剂气相阻燃的例子，如磷酸三甲酯 [512-56-1] 可延缓甲烷-氧混合物的燃烧[4.22,4.23]。三苯基氧化膦 [791-28-6] 和磷酸三苯基酯 [115-86-6] 热裂解时可形成小分子碎片，如 PO、HPO_2、P_2 等（这已由质谱分析证实）[4.24~4.26]，而它们可使燃烧区内氢自由基的浓度降低，有人认为这是由于它们可按下述反应捕获自由基。

$$H_3PO_4 \longrightarrow HPO_2 + PO\cdot + \text{其他}$$
$$PO\cdot + H\cdot \longrightarrow HPO$$
$$HPO + H\cdot \longrightarrow H_2 + PO\cdot$$
$$PO\cdot + OH\cdot \longrightarrow HPO + O\cdot$$

如磷系阻燃剂可有效地阻燃不易成炭的高聚物，则有可能是气相阻燃机理，特别是如果阻燃剂的热裂产物可挥发至气相中时更是如此。例如，热塑性工程塑料 Noryl 系可成炭的聚苯氧和不易成炭的聚苯乙烯的共混体，当它被磷酸三苯基酯阻燃时，其阻燃机理可能是在气相中抑制了聚苯乙烯裂解产物的可燃性[4.27]。

有的专利提出，某些含卤磷酸酯阻燃剂在高温下可生成卤化磷和卤氧化磷，以此说明磷/卤间在气相中也存在与卤/锑间相似的协同效应，但后来进一步的研究并未找到支持这一论点的根据。诚然，PCl_3 和 $POCl_3$ 可作为自由基捕获剂，但目前尚缺乏磷阻燃剂在燃烧时形成这些化合物的证明，而且，从键能的观点来看，由磷酸酯和卤代烃形成磷-卤化合物是不利的[4.28~4.31]。

对卤代烷基磷酸酯，它究竟在什么情况下以气相阻燃为主，在什么情况下以凝聚相阻燃为主，这是一个十分复杂的问题。很多这类磷酸酯在高温下较易挥发，或者是能发生一定程度的热分解而释出挥发性的卤代烃[4.32]，这类磷酸酯本身和它们分解产生的卤代烃都有可能作为燃烧抑制剂，而它们所含的磷则至少有一部分会以相对不挥发的磷酸残留在凝聚相中发挥阻燃作用[4.33]。另外，氯代烷基磷酸酯的吸热蒸发和热容量，也可能是它们具有阻燃功能的一个重要原因[4.34]。

4.2.3. 磷-卤相互作用

关于磷-卤间的协同效应，并不像卤-锑协同那样肯定和普遍，有些实验结果说明磷-卤作用具有加和性，有些则说明两者略具有对抗性[4.35,4.36]，但近年有些研究表明，同时使用磷系阻燃剂及卤系阻燃剂或使用同一分子内含有磷及卤素的磷酸酯，阻燃某些特定高聚物时，的确存在磷-卤协同效应[4.37~4.39]。可以认为，磷/卤间的作用与被阻燃高聚物类型及阻燃剂的分子结构有关。

有人认为，某些阻燃体系内的磷-卤协同基本上是由于凝聚相中化学反应方向改变的结果[4.40]。例如，当芳香族磷酸酯与卤代衍生物并用时，三芳基磷酸酯可转变成酸性的含磷衍生物，这可提高三芳基磷酸酯的阻燃效率。

$$(RO)_2\overset{\overset{O}{\|}}{P}\text{—}OR + HX \longrightarrow (RO)_2\overset{\overset{O}{|}}{P}\text{—}OH + RX$$

上述反应可抑制三芳基磷酸酯的挥发，因而可使卤素在气相、磷在凝聚相中各自发挥作用。

4.2.4. 磷-氮相互作用

在某些阻燃体系中，磷/氮间存在协同效应。远在 1947 年，Little[4.41] 即发现磷和脲并用时的阻燃效果比两者的加和阻燃效果高。1967 年，Tesoro[4.42] 在研究棉纤维阻燃时，首次提出磷-氮协同效应问题，随后，Hendrix[4.43] 对磷-氮阻燃体系做了进一步的研究，指出该体系中的一部分磷先形成了磷-氮键（P═N），并可促进纤维素的磷酰化。Pandya 等[4.44] 也曾提出，磷阻燃剂与氮化合物并用时，在高温下可生成磷酰胺，并形成磷-氮键，而磷-氮键可促进纤维素间的交联。由于叔氮化合物不能形成磷-氮键，所以不能产生磷-氮协同效应。

4.2.5. 磷-锑相互作用

磷阻燃剂与氧化锑并用时，在某些聚合物体系中表现对抗作用，例如，以含磷及卤的阻燃剂阻燃聚乙烯时，加入三氧化二锑并不能提高材料的阻燃性。磷/锑间的对抗作用有可能是由于磷阻燃剂不利于挥发性的卤化锑的形成或蒸发，而是磷阻燃剂在氧化锑存在下形成不挥发的磷酸锑，以致阻碍了锑在气相中发挥阻燃效能之故[4.35,4.36]。但这种现象也不是普遍的，而与阻燃体系中磷/锑的相对含量有关。例如，某些已工业化的阻燃软聚氯乙烯配方中即同时含有三芳基磷酸酯及三氧化二锑[4.45]，某些工业生产的软质聚氨酯泡沫型塑料也同时

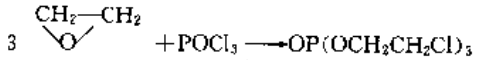
采用磷酸酯、卤代物及三氧化二锑阻燃[4.46]。

总的说来，磷酸酯及膦酸酯（包括它们的含卤衍生物）对阻燃纤维素材料、聚氨酯、改性聚苯氧、聚酯和软聚氯乙烯是比较有效的，面对某些不易成炭的高聚物则阻燃作用较小，它们对有些高聚物（如橡胶）的阻燃作用主要来自多磷酸液膜的覆盖作用，且主要发生在火灾初期的高聚物分解阶段。

4.3. 磷酸酯和膦酸酯制备方法[4.47]

4.3.1. 磷酸酯和含卤磷酸酯

（1）环氧化合物与氯氧化磷反应



（2）醇、酚与氯氧化磷反应

$$3ROH+POCl_3+3B\longrightarrow(RO)_3PO+3B\cdot HCl$$

此反应在有机碱（如吡啶、二烷基苯胺等）存在下进行。

（3）醇钠或酚钠与氯氧化磷反应

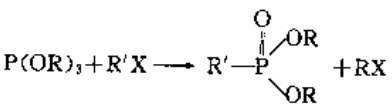
$$3RONa+POCl_3\longrightarrow(RO)_3PO+3NaCl$$

（4）酯交换反应

$$(RO)_3PO+R'OH+R'ONa\longrightarrow(RO)_2(R'O)PO+(RO)(R'O)_2PO+ROR'$$

4.3.2. 膦酸酯

（1）叔亚磷酸酯与卤代烃的异构化反应（Arbuzov反应）



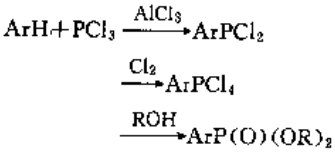
（2）二烷基亚磷酸酯金属盐与卤代烷反应（Michaelis反应）

$$(RO)_2POM+R'X\longrightarrow(RO)_2P(O)R'+MX$$

（3）亚磷酸三芳基酯与醇反应

$$(ArO)_3P+3ROH\longrightarrow RP(O)(OR)_2+3ArOH$$

（4）在三氯化铝存在下，芳烃与三氯化磷反应（Friedel-Crafts反应）



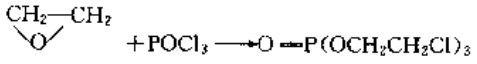
此外，由羟基化合物与三氯化磷或磷-氢键化合物的反应、卤膦或膦酰卤的酯化反应、氯代亚磷酸酯与氯代烷的Wurtz反应等也可制得膦酸酯。

4.4. 含卤磷酸酯

4.4.1. 卤代烷基单磷酸酯

（1）磷酸三（2-氯乙基）酯　磷酸三（2-氯乙基）酯[115-96-8]，结构式 $OP(OCH_2CH_2Cl)_3$，$C_6H_{12}O_4Cl_3P$，分子量285.47。代号TCEP，为添加型阻燃剂。

① 制法[4.48]　以偏钒酸钠为催化剂，在45～50℃下令环氧乙烷与三氯氧磷反应，反应产物经中和、水洗、真空蒸馏后即可制得工业TCEP。



② 性能　TCEP为无色透明液体，工业产品有时带浅黄色。不溶于脂肪烃，微溶于水（20℃时为0.72%），溶于醇、酮、酯、醚、苯、甲苯、二甲苯等，能与氯仿及四氯化碳混溶，与醋酸纤维素、硝酸纤维素、醋酸丁酸纤维素、乙基纤维素、聚氯乙烯、聚苯乙烯、酚醛树脂、聚丙烯酸酯等高聚物相容性良好。此外TCEP还具有优良的阻燃性、抗低温及抗紫外线性能，且粘度低，价格低廉。

TCEP的理论氯含量为37.25%，理论磷含量为10.85%。密度（20℃）1.425g/cm³，闪点（开杯法）232℃，着火点291℃，热分解温度240～280℃，蒸气压（20℃）1.33Pa，折射率 n_D^{20} 1.4745，粘度（22.8℃）40mPa·s。美国AK20 Nobel公司生产的TCEP（Fyrol CEF）为无色透明液体，密度（25℃）1.42g/cm³，粘度（25℃）38mPa·s，酸值0.05mg KOH/g，水分含量0.05%，水中溶解量（25℃）<1%[4.45]。

③ 应用[4.48,4.50]　以TCEP为阻燃剂，不仅可赋与材料阻燃性，而且可改善被阻燃材料的耐水性、耐酸性、耐寒性及抗静电性。TCEP常用于阻燃以硝酸纤维和醋酸纤维为基的油漆涂料、不饱和聚酯、聚氨酯（特别是泡沫塑料）、丙烯酸酯、酚醛树脂及环氧树脂等，也可作为软聚氯乙烯的增塑阻燃剂，但制品易起霜，且柔软性恶化，故多用为辅助增塑阻燃剂。TCEP的用量，在阻燃不饱和聚酯中可为10%～20%，在聚氨酯硬泡（以阻燃聚醚为原料）中可为10%左右，在软聚氯乙烯中用为辅助增塑阻燃剂时可为5%～10%。

TCEP还与三聚氰胺并用以阻燃座垫用聚氨酯泡沫塑料。

（2）磷酸三（1,3-二氯-2-丙基）酯　磷酸三（1,3-二氯-2-丙基）酯[13674-87-8][4.49,4.51～4.53]，结构式 $OP(OCH(CH_2Cl)_2)_3$，$C_9H_{15}O_4Cl_6P$，分子量430.77。代号TDCPP，为添加型阻燃剂。

TDCPP系以三氯化铝为催化剂，在溶剂中令三氯氧磷与环氧氯丙烷反应制得。

$$POCl_3+\underset{\diagdown O\diagup}{CH_2CHCH_2Cl}\xrightarrow{AlCl_3}O=P(OCH(CH_2Cl)_2)_3$$

以上制得的产物主要为磷酸三(1,3-二氯-2-丙基)酯,但也含有少量磷酸二(1,3-二氯-2-丙基)(2,3-二氯丙基)酯。

TDCPP 为白色透明粘稠液体,理论磷含量 7.18%,氯含量 49.38%,密度(25℃)1.5179g/cm³,折射率 n_D^{25} 1.5019,粘度(23℃)1.85Pa·s,凝固点 −6℃,沸点(0.53kPa)>200℃,闪点 251.7℃,着火点 282.2℃,自燃点 513.9℃,开始分解温度 230℃。溶于氯化溶剂(如全氯乙烯),在水中溶解度(30℃)为 0.01%,而水在 TDCPP 的溶解度(30℃)为 0.98%。TDCPP 的挥发性及水溶性均比 TCEP 低,对聚氨酯泡沫塑料所用的胺催化剂的稳定性高,加工性、导热性及水解稳定性均佳,与异氰酸酯及多元醇的相容性好,且很少引起聚氨酯泡沫塑料"烧芯"(焦化)。如在配方中加入适当的抗氧剂及酸受体,"烧芯"现象可进一步改善。美国 AK20 Nobel 公司生产的 TDCPP(Fykol FR-2)的规格为:无色透明液体,密度(25℃)1.52g/cm³,粘度(25℃)1.80Pa·s,酸值 0.05mg KOH/g,水分含量 0.05%,水中溶解量(25℃)<1%。

TDCPP 适用于阻燃软质和硬质聚氨酯泡沫塑料、聚氯乙烯、环氧树脂、不饱和聚酯、酚醛树脂、聚苯乙烯、合成橡胶等,一般用量为 10%～20%。在软聚氯乙烯中加入 10%的 TDCPP,可使自熄时间由 8.6s 缩短为 0.3s;在不饱和聚酯中加入 15%的 TDCPP,可使自熄时间由大于 120s 缩短为 6s;在聚氨酯泡沫塑料中加入适量 TDCPP 可使产品获得自熄性,或通过美国 Cal. TB 117 和 MVSS-302 阻燃标准。TDCPP 还可与三聚氰胺并用于座垫用聚氨酯泡沫塑料。现在,TDCPP 已成为软质聚氨酯泡沫塑料的主要阻燃剂之一。

目前,AK20 Nobel 公司还生产两种主要用于聚氨酯泡沫塑料的改良型 TDCPP,一种的商品牌号为 Fyrol FR-2LV,其性能指标与 Fyrol FR-2 基本相同,唯粘度较低(1.30Pa·s/25℃),且不易结晶,但不适于要求不生雾的泡沫塑料。另一种的商品牌号是 Fyrol 38,它的主要优点是可以对抗"烧芯",其他性能与 Fyrol FR-2 无异。

(3) 磷酸三(1-氯-2-丙基)酯　磷酸三(1-氯-2-丙基酯) [13674-84-5][4-49,4-54],结构式为 $OP(OCHCH_3CH_2Cl)_3$,$C_9H_{18}O_4Cl_3P$,分子量 327.55。代号 TCPP,为添加型阻燃剂。

TCPP 系由 1,2-环氧丙烷与三氯氧磷反应制得。

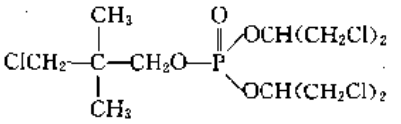
$$3\ \underset{\diagdown O\diagup}{CH_2CHCH_3}+POCl_3\longrightarrow O=P(OCHCH_3CH_2Cl)$$

由上法制得产品分子中也含有少量 2-氯丙基。

TCPP 的理论氯含量 32.47%,磷含量 9.46%。美国 AK20 Nobel 公司生产的 TCPP(Fyrol PCF)为低粘度无色液体,密度(25℃)1.29g/cm³,粘度(25℃)65mPa·s,酸值 0.05mg KOH/g,水分含量 0.05%,水中溶解量(25℃)<1%。

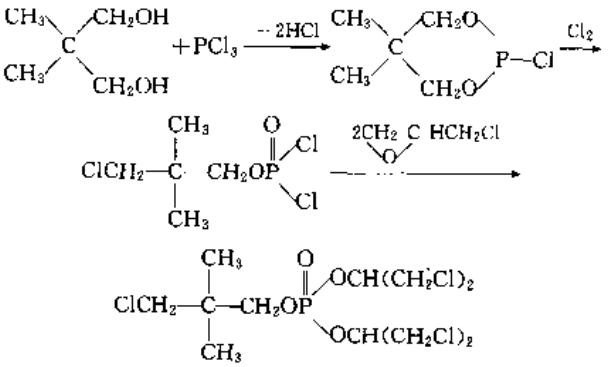
TCPP 分子中所含的烷基大部分为仲烷基(异丙基),而且具有支链结构,所以对水和碱的反应性比 TCEP 远低[4-55]。TCPP 在聚氨酯的原材料异氰酸酯和多元醇与催化剂混合物中均具有良好的贮存稳定性,所以特别适用于阻燃硬质聚氨酯泡沫塑料,也可与三聚氰胺并用于阻燃软质聚氨酯泡沫塑料。将 TCPP 用于异氰尿酸酯泡沫塑料,可降低产品的脆性。TCPP 也可用于阻燃不饱和聚酯和酚醛树脂。

(4) 3-氯-2,2-二甲基丙基双(1,3-二氯-2-丙基)磷酸酯　本品(**54**)$C_{11}H_{20}O_4Cl_5P$,分子量 556.48。为添加型阻燃剂。



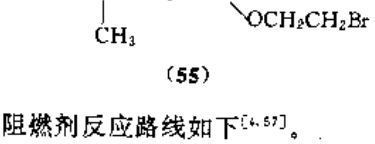
(**54**)

本品系通过下述反应制得[4-56]。



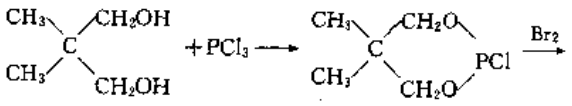
此阻燃剂理论氯含量为 30.95%,磷含量 5.56%。中国制备的此产品的密度(25℃)约 1.39g/cm³,粘度(25℃)为 0.9～1.0Pa·s,折射率 n_D^{20} 约 1.487,酸值约 0.20mg KOH/g,水分含量<0.1%。可用于阻燃聚氨酯等。

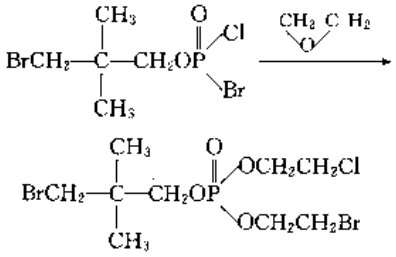
(5) 2-氯乙基-2-溴乙基-3-溴-2,2-二甲基丙基磷酸酯　此阻燃剂系添加型 [98923-48-9]　(**55**),$C_9H_{18}O_4Br_2ClP$,分子量 416.47。



(**55**)

制备此阻燃剂反应路线如下[4-57]。





此阻燃剂为液体，理论溴含量38.38%，氯含量8.51%，磷含量7.44%。密度（25℃）1.60g/cm³，粘度（25℃）200mPa。推荐用于阻燃软质聚氨酯泡沫塑料（家具和汽车座垫用），也可用于阻燃聚苯乙烯泡沫塑料、不饱和聚酯及纺织品。

（6）磷酸三（2,3-二溴丙基）酯　代号TDBPP[126-72-7]，结构式$O{=}P(OCH_2CHBrCH_2Br)_3$，$C_9H_{15}O_4Br_6P$，分子量697.64。系一个曾一度广泛使用的涤纶和棉绦纶添加型阻燃剂，但因发现其具有诱变效应，已于1977年被美国消费品安全协会禁用[4.58,4.59]。

TDBPP系先以溴与烯丙醇反应制得2,3-二溴丙醇，再在催化剂存在下，令2,3-二溴丙醇与三氯氧磷反应制得[4.60]。

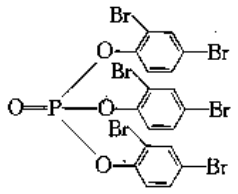
$$Br_2+CH_2{=}CHCH_2OH\longrightarrow OHCH_2CHBrCH_2Br$$

$$POCl_3+3HOCH_2CHBrCH_2Br\xrightarrow[-3HCl]{\text{催化剂}}O{=}P(OCH_2CHBrCH_2Br)_3$$

TDBPP是淡黄色粘稠液体，溴含量68.73%，磷含量4.44%，密度（25℃）2.10～2.30g/cm³，粘度（25℃）1.5Pa·s，凝固点－3～－8℃，折射率n_D^{20}1.5730。溶于醇、苯、四氯化碳，不溶于水，不易水解。

TDBPP适用于阻燃聚氯乙烯、聚苯乙烯、聚醋酸乙烯酯、软质和硬质聚氨酯泡沫塑料、不饱和聚酯、酚醛树脂、丙烯酸树脂、涤纶、棉涤纶、硝酸纤维素等多种高聚物，且能赋予纺织品以经久的阻燃性[4.61]。

（7）三（2,4-二溴苯基）磷酸酯　三（2,4-二溴苯基磷酸酯[2788-11-6]（**56**），$C_{18}H_9O_4Br_6$，分子量768.71。是一种较新的阻燃剂。



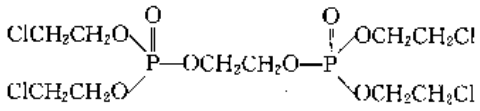
（**56**）

本品理论溴含量为62.37%，磷含量4.03%，熔点110℃，具有极佳的热稳定性，在空气中于300℃下不变色。用于热塑性聚酯、聚碳酸酯、ABS和热塑性共混体[4.37]，不必以氧化锑作为协效剂，且分子中的磷、溴间具有协效作用。

4.4.2. 卤代烷基二磷酸酯和齐聚磷酸酯

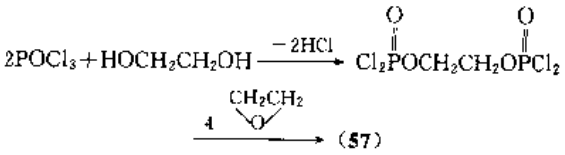
下述三种含卤烷基二磷酸酯和一种齐聚磷酸酯均已商品化，它们均具有低的挥发性，良好的热稳定性，适用于阻燃软质聚氨酯泡沫塑料，而使产品的抗老化性能改善。

（1）四(α-氯乙基)-1,2-亚乙基二磷酸酯　四(α-氯乙基)-1,2-亚乙基二磷酸酯[33125-86-9]（**57**），$C_{10}H_{20}O_8Cl_4P_2$，分子量472.00。此阻燃剂为添加型。

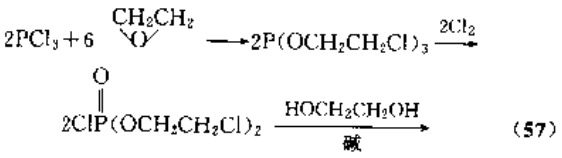


（**57**）

此阻燃剂可以三氯氧磷、乙二醇及环氧乙烷为原料通过下述反应制得[4.62]。



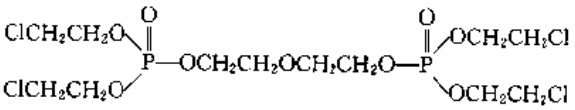
也可采用三氯化磷、氯气、乙二醇、环氧乙烷为原料通过下述反应制得[4.63]。



（**57**）

此阻燃剂为液体，理论氯含量30.04%，磷含量13.12%，25℃时的粘度为242mPa·s。

（2）四（α-氯乙基）亚乙基氧亚乙基二磷酸酯　四（α-氯乙基）亚乙基氧亚乙基二磷酸酯[53461-82-8]（**58**），$C_{12}H_{24}O_9Cl_4P_2$，分子量516.05。此阻燃剂为添加型。

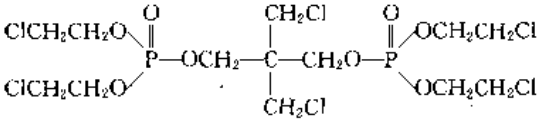


（**58**）

此阻燃剂的制造与T101相同，唯以二乙二醇代替乙二醇[4.64]。

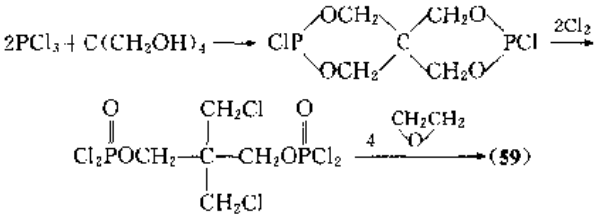
本品为液体，理论氯含量为27.47%，磷含量为12.00%，用其阻燃软质聚氨酯泡沫塑料，可使产品获得极佳的抗老化性能。

（3）四(α-氯乙基)-2,2-二(氯甲基)-1,3-亚丙基二磷酸酯　四(α-氯乙基)-2,2-二(氯甲基)-1,3-亚丙基二磷酸酯[38051-10-4]（**59**），$C_{13}H_{24}O_8Cl_6P_2$，分子量582.96。此阻燃剂为添加型。



(59)

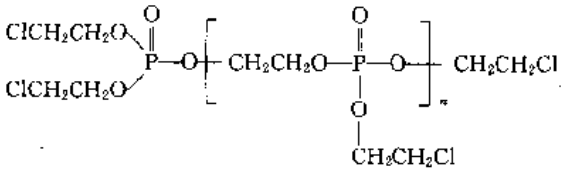
此阻燃剂的制造系先令季戊四醇与三氯化磷反应生成螺环双亚磷酰氯，再令后者氯化以开环，最后使开环产物与环氧乙烷反应制得[4.65]。



此阻燃剂分子中心为一体积大的氯代亚新戊基，因而具有高的水解稳定性和低的挥发性，被认为是一种难挥发的有机磷系阻燃剂。它的理论氯含量为 36.48%，磷含量为 10.63%。工业产品的密度（25℃）1.470～1.500g/cm³，折射率 n_D^{25} 1.490～1.500，粘度（25℃）2.2 Pa·s，210℃失重<1%，色泽（APHA 值）200，闪点（闭杯法）171℃，酸值 0.5mg KOH/g，水含量 0.20%[4.66]。

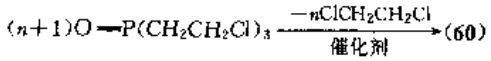
本品主要用于软质聚氨酯泡沫塑料，但也可用于丙烯酸树脂、环氧树脂和酚醛树脂以及多种粘结剂。

（4）齐聚 α-氯乙基磷酸酯　齐聚 α-氯乙基磷酸酯[109640-81-5]（**60**），此齐聚物分子中含有上述的乙二醇二磷酸酯。



(60)

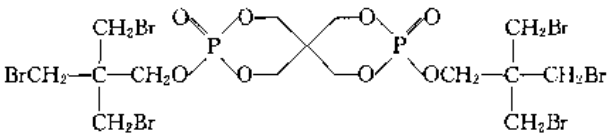
本品可由三（α-氯乙基）磷酸酯自缩聚制得，或将五氧化二磷插入三（α-氯乙基）磷酸酯然后乙氧基化制得[4.67]。



此齐聚物为无色液体，具有低的挥发性和良好的抗水、抗溶剂性能，通常含氯 26%，含磷 14%，密度（25℃）1.45g/cm³，粘度（25℃）2.2 Pa·s，酸值 0.40mg KOH/g，水分含量 0.05%，水中溶解量（25℃）<1%，适用于硬质聚氨酯泡沫塑料、不饱和聚酯、环氧树脂、酚醛树脂、丙烯酸乳胶及纺织品的阻燃[4.58]。

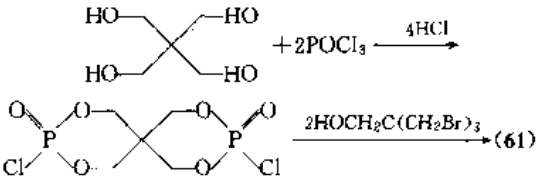
4.4.3.　卤代烷基环状磷酸酯

（1）3,9-二（三溴新戊氧基）-2,4,8,10-四氧-3,9-二磷螺环(5.5)-3,9-二氧十一烷　此阻燃剂[61090-89-9]（**61**），$C_{15}H_{24}O_8Br_6P_2$，分子量 873.74，系添加型。



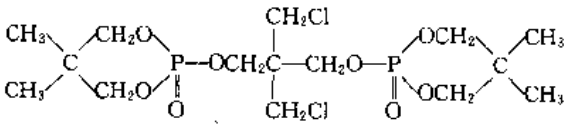
(61)

此阻燃剂系由季戊四醇、三氯氧磷及三溴新戊醇以二步反应制得[4.69,4.70]。



本品为固体，工业产品熔点 218～225℃，对热稳定，含溴 53%～54.5%（理论含量 54.87%），含磷 7.3%（理论含量 7.09%）。此阻燃剂主要用于阻燃聚丙烯，在正常加工条件下，可与聚丙烯熔融共混，用量不高时即可使材料达到 UL 94 V-0 阻燃级。

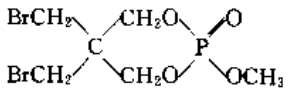
（2）2,2-二（氯甲基）-1,3-丙二醇-双（新戊二醇）二磷酸酯[4.71]　本品（**62**），$C_{15}H_{28}O_8Cl_2P_2$，分子量 469.21。



(62)

此阻燃剂为固体，熔点 180～190℃，失重 5%的温度为 270℃，理论氯含量 15.11%，磷含量 13.20%。用于阻燃聚甲基丙烯酸甲酯模塑件，可使制品保持透明度，且耐光性良好。用量 12%～15%时，材料的氧指数为 22，阻燃级别为 UL 94 V-2。

（3）二溴新戊二醇甲醇磷酸酯　二溴新戊二醇甲醇磷酸酯（**63**）[4.71]，$C_6H_{11}O_4Br_2P$，分子量 337.94。为添加型阻燃剂。



(63)

此阻燃剂为固体，熔点 65～72℃，失重 5%的温度为 175℃，理论溴含量 47.29%，磷含量 9.16%。用于阻燃聚甲基丙烯酸甲酯注塑件和醋酸纤维。

4.5.　磷酸酯

磷酸酯可分为三烷基型、三芳基型、烷基-二芳基型 3 大类，还有少数环状磷酸酯。如前所述，不含卤元素的磷酸酯多系阻燃增塑剂，它们主要用来发挥其增塑功能，但也兼具阻燃作用，详见增塑剂，在此仅简述某些一般磷酸酯的阻燃效能及其在阻燃材料中的应用实例，以及几

个作为阻燃剂而开发的特种环状磷酸酯。

4.5.1. 磷酸三烷基酯

(1) 磷酸三乙酯 磷酸三乙酯 [78-40-0]，代号TEP，可由乙醇及五氧化二磷通过偏磷酸酯中间体制得[4.72]，主要用于聚酯层压板和纤维素材料中。在聚酯层压板中，TEP系用为粘度抑制剂和阻燃剂，它降低粘度的效能允许提高材料中三水合氢氧化铝的含量，而后者是一种优良的填料型无机阻燃剂和抑烟剂[4.73,4.74]。TEP在醋酸纤维素中用作阻燃增塑剂。TEP可与水以任何比例互溶，且在高温下缓慢水解，所以限制了它在需要耐候性材料中的作用。TEP的主要性能列于表4.1及表4.2。

(2) 磷酸三辛酯或磷酸三 (2-乙基已基) 酯 磷酸三辛酯或磷酸三 (2-乙基已基) 酯 [1806-54-8][4.75]，代号TOP。可由三氯氧磷与2-乙基已醇反应制得。TOP在乙烯系材料中用作一种特殊的阻燃增塑剂以改善产品在低温下的柔顺性。但TOP的增塑功能较差，故常与其他磷酸酯并用以保证制品的增塑性能。TOP的主要性能列于表4.1及表4.2。

4.5.2. 磷酸三芳基酯

20世纪初，磷酸三芳基酯 (TAP) 即已用于硝酸纤维素及醋酸纤维素等易燃高聚物，但这一重要用途现在已被增塑的乙烯系化合物所取代[4.76~4.78]。TAP目前的主要应用领域是电线和电缆绝缘层、电气联结件、汽车内衬材料、家具、运输带 (特别是井下运输带) 及乙烯系泡沫塑料等。TAP还大量用于阻燃液压流体、润滑剂和润滑添加剂，少量用作环氧催化剂的难燃分散介质。

在乙烯系高聚物中，TAP经常与邻苯二甲酸酯类增塑剂并用，二者的比例以通过有关阻燃标准为宜，如美国对用于汽车内衬材料的增塑乙烯系高聚物，其中TAP的用量应使被阻燃材料通过美国机动车辆安全标准302 (MVSS302)。

TAP可由三氯氧磷与相应的酚 (通常为混合酚) 在催化剂存在下反应制得[4.77~4.79]，并经蒸馏和碱洗以纯化。例如，磷酸三甲苯酯 (TCP) 原来系由石油或煤焦油甲酚 (系酚、甲酚及二甲酚的混合物) 制造的，自发现邻甲酚的毒性后，目前只采用含极少量邻位异构体的甲酚。制造TCP的另一个方法是用磷酸直接酯化甲酚[4.80]。在1960~1980年间，采用更经济的异丙苯酚和叔丁苯酚代替甲酚以制造TAP[4.81,4.82]。实验证明，在磷酸烷苯基酯中，磷酸叔丁苯基酯的耐氧化性能最佳[4.83]。

TAP与五溴二苯醚 (PBDPO) 的混合物是软质聚氨酯泡沫塑料的重要阻燃剂，因为它不致引起泡沫体“烧芯”(焦化)。

(1) 磷酸三苯酯 磷酸三苯酯 [115-86-6][4.84]，代号TPP。它是常用磷酸酯中极少数固态物之一，熔点48~49℃，通常制成片状，但常采用加热贮槽熔化成液体运输。TPP早期用作安全醋酸纤维素胶片的阻燃剂，目前用于硝酸纤维素、各种涂料、三乙酸甘油酯薄膜和软片、硬质聚氨酯泡沫塑料中，还用作工程塑料(如聚苯氧、高抗冲聚苯乙烯、ABS-聚碳酸酯共混体)的阻燃添加剂。其主要性能列于表4.1及表4.2。

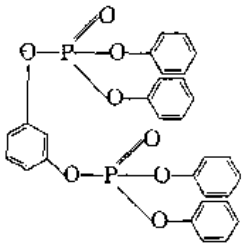
(2) 磷酸二苯甲苯酯 磷酸二苯甲苯酯 [28444-49-5][4.84]，代号CDP。在液态磷酸酯中，CDP的增塑效能最好，但挥发性较大。CDP目前用作乙烯系高聚物及ABS-聚碳酸酯共混体的阻燃增塑剂，特别在欧洲，此类用途更普遍。此磷酸酯的性能列于表4.1及表4.2。

(3) 磷酸三甲苯酯 磷酸三甲苯酯 [1330-78-5] 及 [68952-35 2][4.84]，代号TCP。系由甲酚的间位和对位异构体的混合物制造，用于软聚氯乙烯、硝酸纤维素、乙基纤维素涂料及多种橡胶，最主要的用户是军用焦油帆布、矿井运输带。空气过滤器、电缆绝缘层和乙烯聚合物薄膜。与TCP相比，磷酸三 (二甲苯) 酯 (TXP) 的挥发性较低，不易渗出，故用于电线和电缆绝缘层较佳。TCP的主要性能见表4.1及表4.2。

(4) 磷酸二苯异丙苯酯 磷酸二苯异丙苯酯 [28168-99-8]、[68937-47-7] 及 [68782-95-6][4.84]，系由三氯氧磷与酚的异丙苯化产物制得，此产物主要是烷基化分布程度不同的邻和对位异构体的混合物[4.85,4.86]。此磷酸酯的增塑性与TCP相近。美国FMC公司的Kronitex的丙烯烷基化产物和三氯氧磷制得的混合磷酸酯，其平均分子量为390，沸点220~270℃ (0.53kPa)，密度 (20℃) 1.150~1.165g/cm³，粘度 (20℃) 90mPa·s。

(5) 磷酸二苯叔丁苯酯 磷酸二苯叔丁苯酯 [56803-37-3] 及 [68937-40-6][4.83]，它也是一个混合磷酸酯，用作工程塑料和液压流体的阻燃剂，其增塑性稍逊于磷酸异丙苯二苯酯。此磷酸酯由三氯氧磷和C_4烷基化苯酚制得。

(6) 四苯基间苯二酚二磷酸酯 四苯基间苯二酚二磷酸酯 [57583-54-7][4.84] (**64**)，$C_{30}H_{24}O_8P_2$，分子量574.43。此磷酸酯是美国AK20 Nobel公司生产的新型阻燃剂——齐聚磷酸酯Fyrolflex RDP的主要组分。



(64)

Fyrolflex RDP为无色至淡黄色液体，粘度 (25℃) 400~800mPa·s，倾点−12℃，挥发性低于三芳基磷酸酯，磷含量为11%，高于三苯基磷酸酯。

此芳基磷酸酯用于阻燃工程塑料，如聚苯氧共混体[4-87]、热塑性聚酯、聚酰胺、聚碳酸酯等。

4.5.3. 磷酸烷基二芳基酯[4-84]

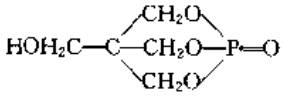
此型磷酸酯最初是为了改善软聚氯乙烯的低温性能而研制的[4-88]，因为磷酸酯中的烷基能赋与材料以较好的低温性能，且燃烧时生烟量较少，而芳基则阻燃效率为佳。

(1) 磷酸-2-乙基己基二苯酯或磷酸二苯异辛酯　本品 [1241-94-7][4-84]，代号 ODP，由 2-乙基己醇、三氯氧磷及苯酚制得。此磷酸酯在美国、德国和日本允许用于食品包装材料，它与邻苯二甲酸酯类并用，作为软聚氯乙烯的阻燃增塑剂，也用于多种合成橡胶，其主要性能见表 4.1 及表 4.2。

(2) 磷酸二苯异癸酯　磷酸二苯异癸酯 [29761-21-5][4-84]，本品用作乙烯基树脂及丙烯酸树脂的阻燃增塑剂，其主要性能列于表 4.1 及表 4.2。

4.5.4. 环状磷酸酯

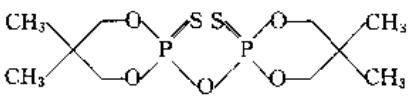
(1) 季戊四醇磷酸酯　季戊四醇磷酸酯 [5301-78-0] (65)[4-90]，$C_5H_9O_5P$，分子量 180.09，为一带羟基的双环磷酸酯。



(65)

此磷酸酯系以季戊四醇与三氯氧磷反应制得，为白色结晶，熔点 210～212℃，可用作阻燃热固性不饱和聚酯及环氧树脂的反应型阻燃剂，也是制备一些膨胀型阻燃剂的中间体。

(2) 双 (4,4-二甲基-1-硫羰-1,2,6-磷二氧杂己烷) 氧化物　本品 [4090-51-1] (66)[4-71]，$C_{10}H_{20}O_5P_2S_2$，分子量 346.22，此环状磷酸酯是对粘胶纤维特别有效的阻燃剂。

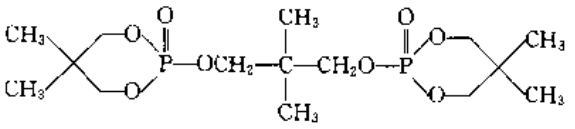


(66)

此阻燃剂为固体，熔点 228℃，磷含量 17.89%，失重 5%的温度为 212℃。尽管此磷酸酯具有酸酐的结构，但它对水解极其稳定。将其在纺丝前分散于粘胶中，纺丝时即可截留于纤维上，所得纤维能经很多次水洗而保持其阻燃性能，其原因可能是此阻燃剂中的硫原子提高了化合物的疏水性，而体积大的新戊基的立体障碍则延缓了化合物的水解。

本品也适用于阻燃低密度聚乙烯 (LDPE) 薄膜。

(3) 2,2-二甲基-1,3-丙二醇-双 (新戊二醇) 二磷酸酯[4-27]　本品 (67)，$C_{15}H_{30}O_8P_2$，分子量 400.23。



(67)

此阻燃剂为固体，熔点 127～131℃，理论磷含量 15.47%，失重 5%的温度为 255℃。

表 4.1　几种已商品化的磷酸酯阻燃增塑剂的结构式及磷含量

名　称	代　号	结　构　式	分 子 式	分子量	磷含量,%
磷酸三乙酯	TEP	$OP(OC_2H_5)_3$	$C_6H_{15}O_4P$	182.15	17.00
磷酸三辛酯	TOP 或 TOF	$OP(OCH_2CHCH_2CH_2CH_2CH_3)_3$ (C₂H₅)	$C_{24}H_{51}O_4P$	434.62	7.13
磷酸三苯酯	TPP	$OP(O-C_6H_5)_3$	$C_{18}H_{15}O_4P$	326.27	9.49
磷酸甲苯二苯酯	CDP	$OP(O-C_6H_5)_2(O-C_6H_4-CH_3)$	$C_{19}H_{17}O_4P$	340.30	9.10
磷酸三甲苯酯	TCP	$OP(O-C_6H_4-CH_3)_3$	$C_{21}H_{21}O_4P$	368.35	8.41
磷酸二苯异辛酯	ODP	$OP(O-C_6H_5)_2(OCH_2CHCH_2-CH_2CH_2CH_3)$ (C₂H₅)	$C_{20}H_{27}O_4P$	362.39	8.55
磷酸二苯异癸酯		$OP(O-C_6H_5)_2(OC_{10}H_{21})$	$C_{22}H_{31}O_4P$	390.44	7.93

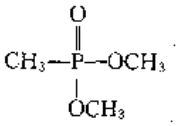
表 4.2 几种已商品化的磷酸酯阻燃增塑剂的主要性能[4.84,4.89]

磷酸酯	外 观	色泽(AHPA)	密度(20℃) g/cm³	粘度(20℃) mPa·s	凝固点 ℃	沸点,℃	折光率 n_D^{25}	闪 点(开杯法) ℃	蒸气压 kPa
TEP	无色液体		1.065～1.072	1.552	−56	210～220	1.4055	115～116	1.33(70℃)
TOP	浅色液体		0.920～0.926	13～15	<−70	220～250 (4.7kPa)	1.4434	207～210	0.013 (150℃)
TPP	白色针状结晶		1.185～1.202 (25℃)	11(50℃)	49.2	370		225	
CDP	无色清亮液体	<50	1.197～1.212	33(25℃)	<−30	360	1.560 (25℃)	233～237	
TCP	清亮粘稠液体	<50	1.160～1.180	78～185	<−20	410～440	1.553～1.556	215～230	2.66×10^{-3} (150℃)
ODP	无色透明液体	<100	1.080～1.090 (25℃)	21～23	−60	239 (1.33kPa)	1.506～1.512 (25℃)	200	
磷酸二苯异癸酯	无色或淡黄色液体		1.075 (25℃)		<−50	245 (1.33kPa)		241	

4.6. 磷酸酯

4.6.1. 甲基膦酸二甲酯[4.91]

此阻燃剂 [256-79-6] (**68**) 的代号为 DMMP，$C_3H_9O_3P$，分子量 124.07。



(**68**)

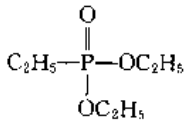
DMMP 系由亚磷酸二甲酯通过 Arbuzor 重排制得。

DMMP 的理论磷含量很高，达 25%，所以如以阻燃剂的重量为基计，它的阻燃效率相当出众。DMMP 为低粘度、无色或淡黄色透明液体，能与水及很多有机溶剂互溶，密度 (25℃) (1.160±0.005) g/cm³，粘度 (25℃) 1.75mPa·s，折射率 n_D^{25}1.411，凝固点<−50℃，沸点 185℃，闪点 (开杯法) ≥90℃，分解温度≥180℃，蒸气压 (30℃) 133.3Pa。

DMMP 在含三水合氧化铝的不饱和聚酯中用作粘度抑制剂和阻燃剂[4.92]，还用于阻燃含卤不饱和聚酯[4.93]、环氧树脂及硬质聚氨酯泡沫塑料，它与三芳基磷酸酯的混合物是多种合成橡胶及纤维素材料的高效阻燃增塑剂。此外，DMMP 是制造多种其他有机磷系阻燃剂的中间体。

4.6.2. 乙基膦酸二乙酯

此膦酸酯的代号为 DEEP[78-38-6](**69**)，$C_6H_{15}O_3P$，分子量 166.15。

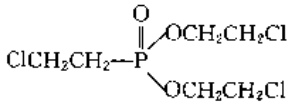


(**69**)

DEEP 为液态膦酸酯，含磷量较 DMMP 略低，理论值为 18.64%，它的用途与 DMMP 类似，唯它对聚氨酯泡沫塑料中的发泡剂及胺催化剂较 DMMP 钝感，较难发生那些不利的相互作用。

4.6.3. 2-氯乙基膦酸-二 (2-氯乙基) 酯

此膦酸酯 [6294-34-4] (**70**) $C_6H_{12}O_3Cl_3P$，分子量 269.48。

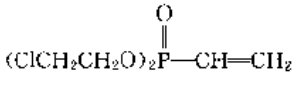


(**70**)

系以三 (α-氯乙基) 亚磷酸酯 [140-08-9] 为原料通过 Arbuzor 重排制得的[4.94]，其理论磷含量为 11.49%，氯含量为 39.46%，尽管此膦酸酯不如相应的磷酸酯稳定，而且在碱作用下，易于脱氯化氢，这限制了它的应用，但它仍适用于阻燃硬质聚氨酯泡沫塑料[4.95]、粘结剂和涂料。另外，此膦酸酯是制造另一个有价值的阻燃剂单体——乙烯基膦酸二 (α-氯乙基) 酯的中间体[4.96]。

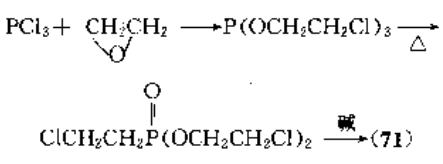
4.6.4. 乙烯基膦酸二 (2-氯乙基) 酯

此阻燃剂的代号 CEVP，[115-98-0] (**71**)，$C_6H_{11}O_3Cl_2P$，分子量 233.02，为反应型阻燃剂。



(71)

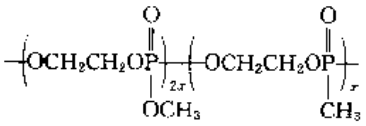
CEVP 可由三氯代磷与环氧乙烷制得，其中间体是亚磷酸三（α-氯乙基）酯和 α-氯乙基膦酸二（α-氯乙基）酯[4.96]。



CEVP 的理论磷含量为 13.29%，氯含量为 30.43%，可用于阻燃纺织品、木材和纸张，可与甲基磷酸二甲酯反应以制备齐聚膦酸酯 Fyrol 76，还可与乙烯基单体共聚。

4.6.5. 齐聚磷酸酯-膦酸酯 Fyrol 51

此阻燃剂 [70715-06-9]（72），为一反应型齐聚物。



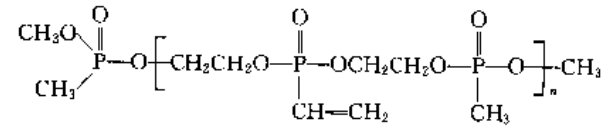
(72)

Fyrol 51 系以甲基膦酸二甲酯、五氧化二磷和氯化乙烯通过多步反应制得，其端基主要为伯羟基，故可与氨基树脂、酚醛树脂及聚氨酯反应形成化学键。

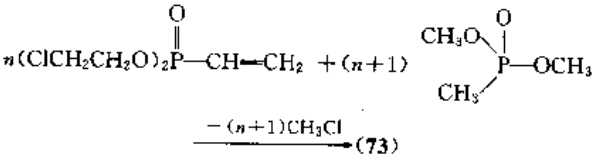
Fyrol 51 系一浅黄色水溶性液态物质，含磷约 20.5%，密度(25℃)1.37g/cm³，粘度(25℃)5.6Pa·s，酸度 1.5mg KOH/g，水分含量 0.1%。用于阻燃汽车空气过滤器用纸、家具纺织品、软质聚氨酯泡沫塑料、聚氨酯油漆及聚氨酯反应注射模型制品[4.97]。

4.6.6. 齐聚乙烯基膦酸酯 Fyrol 76[4.98]

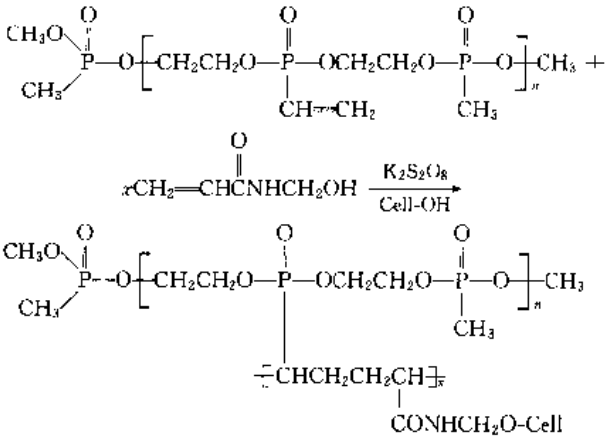
此阻燃剂[41222-33-7]（73），为反应型阻燃剂。系由甲基膦酸二甲酯与乙烯基膦酸二(α-氯乙基)酯反应制得的，实际上是一个混合物。



(73)



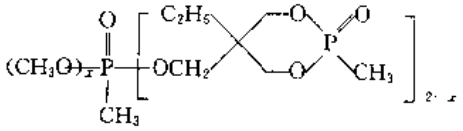
Fyrol 76 含磷 22.5%，其水溶性，特别适用于棉织物的阻燃。它可单用也可与 *N*-羟甲基丙烯酰胺或氨基树脂并用，以过硫酸钾为触媒引发游离基聚合反应，而使 *N*-羟甲基接枝至纤维素上，使纤维素织物获得阻燃性。



Fyrol 76 主要适用于阻燃棉纤维，用它后处理的棉织品可保留 80%～100%的抗张强度，65%的撕裂强度，且可通过美国儿童睡衣阻燃标准，同时保持良好的手感，并且可耐洗 50 次以上。Fyrol 76 也可用于棉-粘胶混纺、纯粘胶纤维、涤-棉混纺及醋酸酯-棉混纺织物的阻燃[4.98]。

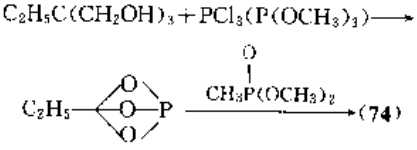
4.6.7. 齐聚环状膦酸酯 Antiblaze 19 及 1045

此膦酸酯的结构式(74)中 $x=0$ 时，[12595-49-9]，$C_{15}H_{31}O_9P_3$，分子量 448.31，$x=1$ 时，[41203-81-0]，$C_9H_{20}O_6P_2$，分子量 286.19。



(74) $x=0$ 或 1

此齐聚物可通过下述反应制得[4.99]。



尽管制造此环状膦酸酯的中间体双环亚磷酸酯中间体是极有毒的，但它开环后生成的产物则低毒。

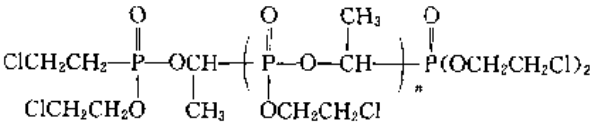
Antiblaze 19 及 1045 均系混合物，皆为无色的水溶性粘稠液体，挥发性低，热稳定性高，含磷约 20%，但 Antiblaze 1045 含有较多量的 $x=0$ 的膦酸酯，平均分子量较大。

Antiblaze 19 及 1045 对纯涤纶的阻燃效率很高，织物中含 1%～1.5%的本品即可产生明显的阻燃效果。所用阻燃整理液除含有 Antiblaze 19 及 1045 外，还含有 pH 调节剂、防泳移剂、非离子表面活性剂、柔软剂和水等。因环状膦酸酯具水溶性，且耐碱性差，故整理液的 pH 值不宜超过 8，同时考虑到整理液对染料的影响，整理液

的 pH 值以 6～6.5 为宜。阻燃整理液中也可加入交联剂，如甲醚化的六羟甲基三聚氰胺，但因 Antiblaze 19 或 1045 及涤纶中均不含可供交联的活性基团，故即使加入交联剂，也并不产生交联作用，不过可提高阻燃效果。并伴随有一定的抗熔作用。Antiblaze 19 及 1045 可通过浸轧及焙烘渗透至纤维内部并固着，但附着于织物表面的此型阻燃剂则可被水洗走，所以不会导致织物手感发软和产生油性的问题，对织物的原有性能（如强度、弹性恢复、色牢度等）影响也较小。Antiblaze 19 对纤维的附着性较 Antiblaze 1045 为优，但处理织物过程中产生的蒸气较大。此环状膦酸酯也可用于阻燃聚酯、聚氨酯、聚碳酸酯及尼龙。

4.6.8. 齐聚氯代烷基膦酸酯 Phosgard C-22-R

此齐聚膦酸酯的（75）中 $n=1$ 时，[4351-70-6]，$C_{14}H_{28}O_9Cl_5P_3$，分子量 610.52；$n=2$ 时，[71720-64-6]，$C_{18}H_{36}O_{12}Cl_6P_4$，分子量 781.04。

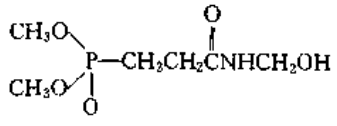


(75) $n=1$ 或 2

此阻燃剂可由三氯化磷、环氧乙烷及乙醛经多步反应制得[4.100]，约含磷 15%，氯 27%，用于阻燃硬质聚氨酯泡沫塑料、纺织品、甲基丙烯酸甲酯注塑件、木材、纸张、酚醛和环氧电气部件等，但在软质聚氨酯泡沫塑料中的应用很有限，因为它与某些催化剂反应而引起泡沫体"烧芯"（焦化）。此阻燃剂的挥发性及水溶性均很低，故阻燃效能持久。

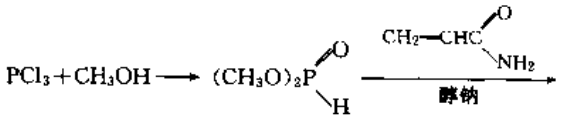
4.6.9. 3-羟甲基氨基-3-氧丙基膦酸二甲酯

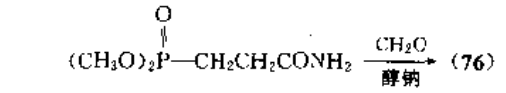
此膦酸酯也称 Pyrovatex CP，[20120-33-6]（76）[4.101]，$C_6H_{14}NO_5P$，分子量 211.10，为反应型阻燃剂。



(76)

此阻燃剂系先由亚磷酸二甲酯（酮式）与丙烯酰胺在碱性催化剂作用下反应制得 3-氨基-3-氧丙基膦酸二甲酯，后者再用甲醛进行羟基化制得。而亚磷酸二甲酯（酮式）则可用甲醇酯化三氯化磷制备[4.102～4.104]。





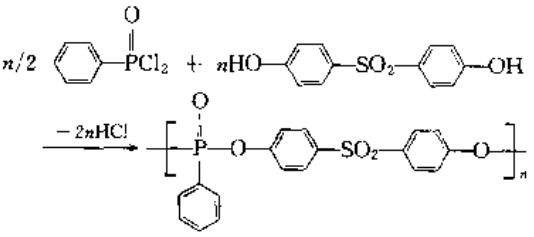
中国生产的此阻燃剂为无色或淡黄色粘稠液体，固含量≥80%，pH 值为 6～6.5，与多数常用纺织品整理剂的相容性良好。本品分子结构中含有 *N*-羟甲基，在烘熔过程中可通过交联剂在酸催化剂作用下与纤维素中的伯羟基交联，形成共价键，故提高了阻燃整理织物的耐洗性。

此膦酸酯适用于棉麻、粘胶等纤维素的阻燃，70 年代即用于后处理棉布儿童睡衣及其他工业服装和室内装饰织物。以本品处理的棉布儿童睡衣可通过美国有关的阻燃标准，织物耐干洗 50 次以上，且手感好，穿着舒适，色度不大，但使织物的抗张强度下降 20%～36%，撕裂强度下降约 30%。

因为用作交联剂的三羟甲基三聚氰胺的可疑的诱变性问题，所以在处理与皮肤接触的织物时，大多已不再使用此交联剂，近年推出了一种新型（改性型）的 Pyrovatex CP[4.100]，用以代替以前使用的 Pyrovatex CP，新的织物后处理液的配方不再使用三羟甲基三聚氰胺为交联剂，而采用更有利于生态的交联剂。新配方的其他性能与老配方类似，但前者在较长时间内较易水解。

4.6.10. 齐聚苯基膦酸二苯砜酯

此齐聚膦酸酯 [35398-70-0]（77），代号 PSPPP，由下述反应制得[4.105]：



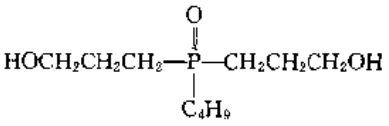
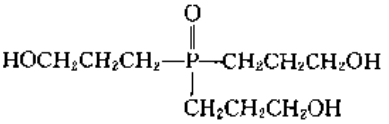
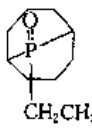
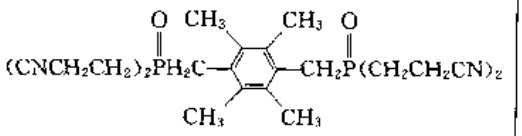
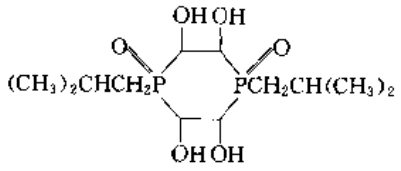
(77)

本品热稳定性优异，挥发性低，在日本曾用于制备含磷阻燃聚酯纤维 HETM，但现在 HETM 由于水解稳定性问题而为 HETM Ⅱ（以前称为 GH）所取代[4.106]。PSPPP 也可作为聚对苯二甲酸乙二酯的添加型阻燃剂以纺制阻燃聚酯纤维。

4.7. 氧化膦[4.107,4.108]

氧化膦系叔膦氧化物中三个烃基以碳磷键与磷酰基相连形成的，是有机膦化合物中最稳定的一类。不含 β 氢的叔膦氧化物对热特别稳定，但含 β 氢或 α 羟基的叔膦氧化物热稳定性稍差。低分子量的叔膦氧化物易溶于水，但能抗水解。氧化膦阻燃剂也可分为添加型及反应型二类，含羟基的氧化膦为反应型，可用作制造聚酯、聚氨酯及环氧树脂的原料，目前用作阻燃剂的氧化膦不多，汇

表 4.3　几种氧化膦阻燃剂

化学名称	CAS 登录号	商品名称	结　构　式	分子式	分子量	磷含量 %
正丁基双(羟丙基)氧化膦		FR-D		$C_{10}H_{23}O_3P$	222.25	13.93
三羟丙基氧化膦		FR-T		$C_9H_{21}O_4P$	224.23	13.81
环辛基羟丙基氧化膦				$C_{11}H_{21}O_2P$	216.25	14.32
1,4-双(p,p-二氰乙基-P-氧甲基)四甲基苯	[53506-00-6]	RF-699		$C_{24}H_{32}N_4O_2P_2$	470.48	13.17
1,4-二异丁基-1,4-二氧-2,3,5,6-四羟基-1,4-二磷杂环己烷	[124788-09-0]	RF-1204		$C_{12}H_{26}O_6P_2$	328.27	18.87

集于表 4.3 中[4.107]。

FR-D 为液体，沸点（53Pa）235℃，密度（25℃）1.12g/cm³，粘度（25℃）12Pa·s。FR-T 为白色固体，熔点 112～115℃。RF-699 对阻燃聚丙烯非常有效，特别是与聚磷酸铵协同使用时更佳[4.107]。RF-1204 虽然含有多个羟基，但并不推荐作为阻燃多元醇原料使用，而推荐用于阻燃聚丙烯[4.107]。

4.8.　四羟甲基氯化鏻

四羟甲基氯化鏻　[124-64-1][4.109,4.110]代号为 THPC，结构式 $(CH_2OH)_4P^+Cl^-$，$C_4H_{12}O_4ClP$，分子量 190.56。系一种用于处理纯棉织物的反应型永久性阻燃剂。

THPC 于 1953 年由美国农业部开始研究，后在美国、英国、瑞士等国相继研究生产，并已推广至 15 个国家，中国也有生产 THPC 及用 THPC 阻燃织物的生产线[4.109]。

THPC 系水溶性结晶物质，但以浓水溶液销售。THPC 上的四个羟甲基的反应性很高，为氨或含氮基化合物，固化后具有优异的阻燃性能，经它处理的织物能满足所有国家的阻燃标准，且经 200 次洗涤后仍保持其阻燃性。此外，THPC 对织物的抗剪及抗拉强度也影响甚小，是世界上使用最广和销量最大的纯棉阻燃剂之一。但近年的研究发现，THPC 制造和使用过程中可产生致癌物二氯甲基醚，故工业上已采用四羟甲基硫酸鏻（THPS）[55566-30-8] 代替 THPC[4.109]。

4.8.1.　制　法[4.109]

THPC 系由磷化氢与甲醛在盐酸中反应制得，而磷化氢可直接由红磷制造。

$$4P+3NaOH+3H_2O \longrightarrow PH_3\uparrow+3NaH_2PO_4$$

$$PH_3+4CH_2O+HCl \longrightarrow (CH_2OH)_4P^+Cl^-$$

所得 THPC 的溶液蒸浓至 80%即可应用。

将磷化氢通入甲醛及硫酸溶液中可制得 THPS；如以醋酸代替硫酸，则可制得四羟甲基醋酸鏻（THPA）。中国也已研制成功制造 THPS 的生产工艺。

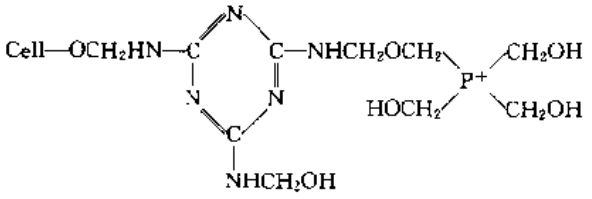
$$2PH_3+8CH_2O+H_2SO_4 \longrightarrow [(CH_2OH)_4P^+]_2SO_4^{2-}$$

4.8.2.　应　用[4.110]

以 THPC 阻燃纤维素织物，系基于 THPC 可与氨、

伯胺、仲胺、脲、三聚氰胺等反应形成网状立体结构化合物，从而发展了一系列以 THPC 为基础的阻燃整理技术（采用浸轧-焙烘工艺），如 THPC/酰胺法、THPC/脲/Na_2HPO_4法、THPOH（四羟甲基氢氧化鏻）/酰胺法、THP（三羟甲基膦）/酰胺法、THPC/酰胺/氨法、THPOH/氨法、初缩体/氨法（Proban 法）。目前工业上应用最多的是 Proban 工艺。

（1）THPC/酰胺法　此法采用浸轧-焙烘工艺，阻燃整理液含 THPC、三羟甲基三聚氰胺（TMM）、脲和三乙醇胺等主要组分。其中脲和三乙醇胺是氯化氢（反应中产生）吸收剂，以避免酸对纤维的破坏；三乙醇胺是缓冲剂，它可防止纤维素上羟基（Cell-OH）发生酸性水解而导致的织物强度降低；TMM 是交联剂，在烘焙过程中，THPC 与脲及交联剂可能会发生聚合，但 THPC 通过 TMM 可与纤维素羟基发生一定程度的交联（78）。



(78)

如不采用交联剂，THPC 虽然也能与 Cell-OH 反应，但在阻燃整理条件下反应很慢而难于实用。

以此工艺处理的织物经多次洗涤后仍能通过垂直燃烧试验[4.111]。

1972 年，发展了一种改良的 THPC/酰胺法，其阻燃整理液的主要成分为 THPC、氨基氰和磷酸氢二钠，即不再采用可疑的诱变物 TMM，但保留原法的其他特点[4.112]。

（2）THPC/脲/Na_2HPO_4法　此法的阻燃整理液含 THPC、脲及磷酸氢二钠[4.113,4.114]，并用氢氧化钠将其 pH 值调至约 6.0，在阻燃整理过程中，脲和由 THPC 释出的甲醛可进一步反应生成聚合物，并与被处理织物发生一定程度的交联。整理液中的磷酸氢二钠不仅是作为催化剂，而且作为系统的附加缓冲剂。1988 年，又将此法进行了改进，即在 THPC 与脲的预缩聚物中加入过量脲，以将其中和至 pH 约为 5.7，然后再加入缓冲盐[4.115]。织物用此整理液处理后再行氧化和洗涤。此法的主要优点是可降低处理过程中释出的甲醛蒸气和磷化氢之类的气味[4.115]。还可采用 THPS、聚丙烯酸乳液、脲及 TMM 配成整理液，这可使织物具有较好的抗张强度，而不损失阻燃性能[4.116]。

（3）THPOH/酰胺法　此法系将 THPC 溶液用氢氧化钠水溶液中和至 pH 达 7.2～7.5，此时存在于溶液中活性试剂的组成尚不十分清楚，有可能是三羟甲基膦（THP）[2767-80-8] 与甲醛的混合物，或者是这些组分的半缩醛加成物[4.117]。此法的一个缺点是生成非活性的副产物三羟甲基氧化膦（THPO）[1067-12-5]。此法采用的酰胺是脲和 TMM。该工艺的优点是浸渍液的稳定性较好，还可减少 TMM 用量，被处理的织物是有较高的撕裂强度和断裂强度，较好的手感，以次氯酸盐漂白时不易发黄。

（4）初缩体/氨法[4.109,4.110,4.118,4.119]　此即工业上应用最普遍的 Proban 法。该法以氨固化法代替热固化法，改变了 Cell-OH 与交联剂形成网状结构（见 THPC/酰胺法）的传统工艺，是 THPC 阻燃整理纤维素织物技术的一大发展。

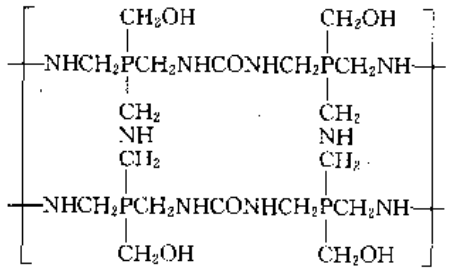
Proban 工艺包括浸轧、烘干、氨熏、氧化、碱洗、水洗、烘干等工序，其阻燃整理液的主要组分是 THPC 与脲的初缩体（79）。浸轧时，此初缩体渗入纤维的非晶区和间隙中；氨熏时，初缩体中的羟甲基与氨交联，在纤维内部形成网状结构的阻燃聚合体（80）；氧化时（通常以过氧化氢为氧化剂），使阻燃聚合物得以稳定化。全部反应过程如下。

$$2(CH_2OH)_4P^+Cl^- + NH_2CONH_2 \longrightarrow$$

$$(CH_2OH)_3\overset{Cl^-}{\overset{|}{P}}CH_2NHCONHCH_2\overset{Cl^-}{\overset{|}{P}}(CH_2OH)_3 + 2H_2O$$

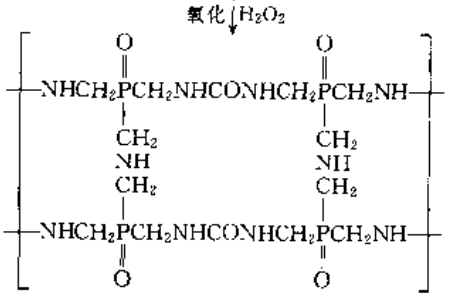
(79)

氨化 ↓ NH_3



(80)

氧化 ↓ H_2O_2



Proban 法处理后的织物手感柔软，强度降低甚少，基本上保持了原织物的舒适性和耐用性，且可经水洗 200 次以上，但此工艺对染料的耐光牢度和色光有不利的影响。为避免此缺点，可在织物阻燃处理后再进行染色和印花。

Proban 法是英国 Albright & Wilson 公司的子公司 Proban 公司发展的，据闻后来有的厂商又对此工艺进行

了一些改进，但未见具体报道。

在 1992 年，Proban 法是阻燃棉织物所采用的最主要的工艺，尽管 THPOH/氨法所整理的棉织物手感更好，但如采用柔软剂，Proban 法也可制得手感优异的阻燃织物，且 Proban 法与 THPOH/氨法相比，还有下述两个优点：① 浸渍和烘干过程中形成的磷化合物和甲醛气味较少；② 以脲代替部分氨，可使氨熏过程中形成的聚合物的氮含量增高。此举有利于降低阻燃整理的成本，因为这实际上是用一部分价廉的氮代替价昂的磷。

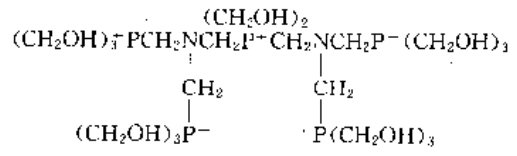
(5) THPC/酰胺/氨法　此法先以含 THPC、TMM 和脲的整理液浸渍棉织物，干燥后以氨气或氢氧化铵固化，形成的稳定聚合物即附着于纤维素基体上，而整理液与纤维素本身不发生或很少发生反应，所以织物的强度一般没有下降，而阻燃效果甚佳，且十分耐洗。

(6) THPOH/氨法　此法在工业上获得了广泛的应用，其浸渍液含 25%～40%的 THPOH 及其他辅剂，浸渍后的织物先烘干至含水 12%～15%，再以氨气固化和以过氧化氢氧化[4.120]。此工艺曾进行过一些改进，如在配方中加入铜盐及以氢氧化铵固化等[4.121]。在 70 年代早期，THPOH/氨法曾广泛用于阻燃儿童睡衣，但自磷酸三(2,3-二溴丙基)酯的诱变性发现后，以化学后整理方法阻燃的儿童棉织睡衣的生产已大为缩减[4.122]。

4.8.3.　四羟甲基氯化鏻衍生物

下述两种 THPC 衍生物均可作为 50/50 涤棉混纺织物的后整理阻燃剂（采用浸轧-焙烘-固化工艺）。

(1) LRC-15 (**81**)[4.123]　系由 THPC 与 28%氨水（THPC 与 NH_3 的摩尔比为 2.5∶1）在 60～70℃下反应制得的。



(**81**)

LRC-15 常与三羟甲基三聚氰胺及脲等配成整理液，用于阻燃涤棉混纺织物，整理后织物的磷含量达 5.0%～6.0%时可通过 FF3-71 阻燃标准（为美国儿童睡衣垂直燃烧试验阻燃标准）。

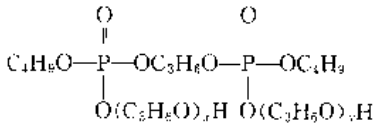
(2) LRC-100[4.124]　系四羟甲基鏻盐或三羟甲基膦(THP)盐与 *N*,*N*′,*N*″-三甲基磷酰胺(TMPA)的络合产物。将 THP 盐与 TMPA（两者的摩尔比为 2.3∶1）在 60～65℃下加热 1h，可制得初缩体。LRC-100 也系与三羟甲基三聚氰胺及脲等配成阻燃整理液，整理后的 50/50 涤棉混纺织物的磷含量为 3.5%～4.0%时可通过 FF3-71 阻燃标准。

4.9.　含磷二元醇和多元醇

4.9.1.　含磷二元醇

含磷二元醇多用于制造阻燃硬质聚氨酯泡沫塑料绝热层，以供运输和建筑行业使用。有关含磷多元醇报道甚多[4.125]，但只有少数已获得工业应用。

(1) Vircol 82[4.126]　这是一种二元醇，它实际上是异构体的混合物 (**82**)。

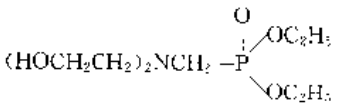


$x+y=3.4$（平均）

(**82**)

此二元醇可由环氧丙烷和酸性焦磷酸二丁酯反应制得，它是一个中性液体，含磷 11.3%，羟值为 205mg KOH/g，用于制备硬质聚氨酯泡沫塑料。如欲提高制品中的磷含量，可将 Vircol 82 与甲基膦酸二甲酯合用。

(2) *N*,*N*-双(2-羟乙基)氨甲基膦酸二乙酯　本品[2781-11-5] (**83**)，$C_9H_{22}NO_5P$，分子量 255.25，是一个含氮膦酸酯的二元醇。



(**83**)

此二元醇可通过下述反应合成[4.127]：



本品含磷 12.2%～12.6%，氮 5.2%～5.8%，羟值 450mg KOH/g，酸值≤2mg KOH/g，水分含量≤0.10%，密度(25℃)1.155～1.165g/cm³，粘度(22.8℃)195mPa·s。它广泛用于制造作为绝热墙壁和屋顶的硬质聚氨酯泡沫塑料，产品可通过 UL-94 火焰传播试验(ⅡE-84)。此二元醇的优点是阻燃效率高（存在磷-氮协同效应），粘度低，对多元醇-催化剂混合物稳定，并具有优异的耐湿老化性能，且既可用于就地制造的喷涂泡沫体，也可用于在工厂制造的泡沫板材。

4.9.2.　含磷多元醇[4.128,4.129]

含磷多元醇多由 1,2-环氧丙烷与磷酸或多磷酸反应制得，有些含磷多元醇已获工业应用，但由于环氧丙烷易于齐聚，故所制得的多元醇含磷量不高，且有的水解稳定性不高。国外已工业生产和应用的含磷多元醇如下。

(1) BASF 公司的 Pluracol 648　系高官能度的多元醇，含磷 4.5%，用于硬质聚氨酯泡沫塑料。

(2) Hoechst-Celanese 公司的 Exolit 413 系混合多元醇，由三（α-氯乙基）磷酸酯、多磷酸及环氧乙烷或环氧丙烷制得，含磷约13%，氯约19.5%，用于作为汽车座垫的软质聚氨酯泡沫塑料，其优点是可避免汽车挡风玻璃起雾。

(3) 三（1,2-二亚丙基乙二醇）磷酸酯 [51798-31-3] 此多元醇用于含磷量要求不高，可通过 ASTM D1692 阻燃性试验的半硬质聚氨酯泡沫塑料（以水为发泡剂），此型阻燃塑料的物理性能与相应的未阻燃塑料相差无几。

(4) Brominex 160P 系一种含溴 24%～36%，含磷 2.3%～2.7%的多元醇，羟值 47mg KOH/g，推荐用于软质聚氨酯泡沫塑料。此多元醇是先将溴加入蓖麻油中，再通过与亚磷酸三烷基酯反应往分子中引入膦酸酯基制得。

国外市场还供应两种与 Brominex 160P 相似的多元醇，推荐用于半硬质聚氨酯泡沫塑料。

4.10. 含磷聚合物（聚酯纤维）

文献上已报道过一系列分子中含磷的聚合物，但已工业化的为数甚少。对高聚物分子中引入的磷与添加至高聚物中磷，两种阻燃方法孰优孰劣，目前尚无定论。但由含磷二元羧酸、酸酐、酯或二元醇制得的含磷聚酯纤维具有持久的阻燃性则是无可置疑的，而且有些已经工业化，下面介绍两种。

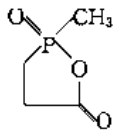
4.10.1. 含磷阻燃聚酯纤维 Trevira 271

Trevira 271 纤维系国外 1977 年研制成功的，其制法如下[4.130]：

先由下述反应合成次膦酸酐 $C_4H_7O_3P$ [15171-48-9]。

$$CH_4+PCl_3 \longrightarrow CH_3PCl_2+HCl$$

$$CH_3PCl_2+CH_2{=}CHCOOH \longrightarrow$$

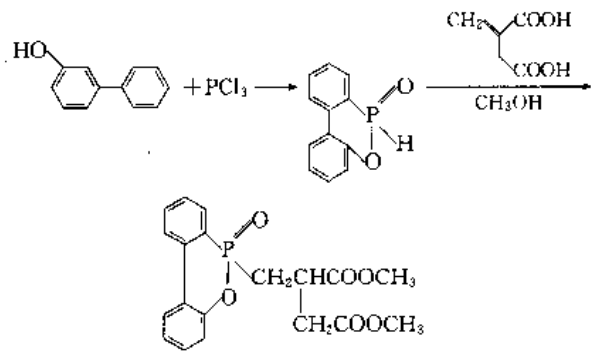


此次膦酸酐再与乙二醇或其他对苯二甲酸乙二酯前体共缩聚生成具有次膦酸酯结构单元—OP(O)(CH_3)CH_2CH_2COO—的聚酯[82690-14-0]。

Trevira 271 纤维含磷约1%，阻燃性能持久，极限氧指数达 25%，且染色性良好，能耐强酸、强碱，毒性低，其物理性能及纺织染整加工工艺与普通聚酯纤维基本相同。Trevira 271 主要用于儿童睡衣、工作服、轻质帐篷、家具装饰织物、床上用品和睡袋等。

4.10.2. 含磷阻燃聚酯纤维 HETM Ⅱ

含磷阻燃聚酯纤维 HETM Ⅰ，以前称为 GH，是国外于 1977 年开发的，其含磷聚酯的制法如下[4.131]。



(84)

所得的二元羧酸酯(84)再与制备对苯二甲酸乙二酯的适当原料共缩聚即得 HETM Ⅱ 含磷聚酯 [63745-01-7]。

HETM Ⅱ 纤维含磷约1%，极限氧指数为 30～32，热稳定性及水解稳定性优异，Ames 试验阴性，对皮肤的刺激性小。

HETM Ⅱ 纤维用于儿童睡衣和公共建筑物的窗帘、家具装饰织物等。

日本曾于 1973 年生产含磷阻燃聚酯纤维 HETM，其聚酯是由齐聚苯基膦酸二苯砜酯 [35398-70-0] 与聚对苯二甲酸乙二酯原料共缩聚制得的。HETM 纤维含磷约 0.4%，极限氧指数 28～33，曾用于窗帘、地毯、衣料、车船及家具装饰织物等，但现已被 HETM Ⅱ 所取代。

中国近年也在研究含磷和含溴两个系列的阻燃聚酯纤维，并已取得一些进展[4.132]。

4.11. 有机胺的磷酸盐[4.133]

有三种已经工业化的三聚氰胺磷酸盐，即三聚氰胺磷酸盐 $C_3H_6N_6 \cdot H_3O_4P$ [20208-95-1]，双三聚氰胺磷酸盐 $xC_3H_6N_6 \cdot yH_3O_4P$ [41583-09-9] 及三聚氰胺焦磷酸盐 $zC_3H_6N_6 \cdot H_4O_7P_2$ [15541-60-3]，它们都是粉末状固体，焦磷酸盐仅微溶于水，室温下的溶解度为 0.09g/100mL，且热稳定性极佳，三聚氰胺磷酸盐于室温下在水中的溶解度为 0.35g/mL，加热时失水变为焦磷酸盐。所有三种盐在工业上都作为添加型阻燃剂用于涂料，也可用于阻燃多种热塑性及热固性塑料。

Albright & Wilson 公司新近还推出一种新的有机胺磷酸盐，商品牌号是 Argard EDAP，它可能是乙二胺的磷酸盐 ($C_2H_8N_2 \cdot H_3O_4P$)，为粉末状固体，熔点 250℃，磷酸含量约 60%。此磷酸盐与聚磷酸铵不同，它本身可单独用作膨胀型阻燃剂，而无需添加成炭协同剂。

4.12. 亚磷酸酯

亚磷酸酯在高分子材料中主要作为抗氧剂或辅助抗氧剂使用，但也兼具一定的阻燃作用，见抗氧剂和抗臭氧

剂。但有些亚磷酸酯是制造磷酸酯阻燃剂的重要中间体或原料，如亚磷酸三甲酯、亚磷酸二甲酯、亚磷酸三（α-氯乙基）酯分别是制造甲基膦酸二甲酯、3-羟甲基氨基-3-氧丙基膦酸二甲酯及 α-氯乙基膦酸-二（α-氯乙基）酯的原料或中间体。

4.13. 毒　性

4.13.1. 有机磷阻燃剂的毒性

有机磷系阻燃剂本身的毒性与其分子结构的关系已为人们所广泛研究过，并对其有较深的了解[4.134]。作为一类有机化合物而言，它们只有中等或较低的毒性，参考文献[4.135]综述了卤代烷基磷酸酯及其新陈代谢产物的毒性，文献[4.136]汇总了用于纺织品的磷有机阻燃剂的毒性。一些工业上生产的有机磷阻燃剂的 LD_{50} 值列于表 4.4[4.137]。

表 4.4　一些有机磷阻燃剂的 LD_{50} 值

化　合　物	LD_{50}（老鼠，经口），mg/kg
磷酸三乙酯	1311
磷酸三辛酯	3800
磷酸三苯酯	>4640
磷酸三甲苯酯（工业混合物）	>4640
磷酸二苯甲苯酯	6400
磷酸二苯异丙苯酯	>10 000
磷酸二苯叔丁苯酯	>4640
磷酸三(2-氯乙基)酯	390(雌鼠)
磷酸三(1-氯-2-丙基)酯	2800(雌鼠)
磷酸三(1,3-二氯-2-丙基)酯	2830
甲基膦酸二甲酯	>5000

关于某些磷酸酯的个体毒性，业已发现磷酸三甲苯酯对神经系统的毒性，这是由存在于该酯中的邻甲苯基异构体（或其他某些特殊的烷苯基异构体）引起的，有关中毒过程的化学和生物化学可见参考文献[4.134]。因此，工业上多采用邻甲酚含量很低的甲酚制造磷酸三甲苯酯。

在美国，新型的或改性的三芳基磷酸酯在试销时均应以对神经中毒敏感的鸡进行体内试验，并已建立了这方面的标准。1992 年，美国环境保护局（EPA）要求对磷酸三芳基酯提供有关新毒性和环境污染的数据[4.138]。其次，人们还相继发现了磷酸三（2,3-二溴丙基）酯的诱变性和致癌性，所以在 1977 年，美国消费品安全协会（CPSC）已正式宣布禁售以该阻燃剂处理的儿童睡衣，此磷酸酯也已不再生产和销售[4.58,4.59]。随后，人们又深入地研究了磷酸三（1,3-二氯-2-丙基）酯的毒性，但未发现其具有诱变性[4.139]。

此外，有机磷阻燃剂中的磷酸酯及膦酸酯（包括它们的含卤衍生物）多为粘稠液体，在室温下具有一定的蒸气压，这加剧了中毒的可能性。

4.13.2. 有机磷阻燃剂裂解和燃烧产物的毒性

已有的小型燃烧实验和裂解试验的数据表明，往材料中加入磷酸酯阻燃剂时，材料形成的有毒气体（如 CO、HCN）量是增加还是减少，尚不能得出肯定的结论。文献上报道的以啮齿动物进行的实验室试验或气体分析所得的结果，因为受很多因素的影响，也似乎不能用来评价有机磷阻燃剂燃烧或裂解产物的毒性[4.140]。比较含有和不含磷阻燃剂的聚氨酯泡沫塑料的燃烧产物毒性，也未能阐明磷阻燃剂对材料燃烧产物毒性的影响。而且，小型试验结果也不一定能反映材料在真实火灾中的危害行为。

人们曾经采用实验室裂解方法，研究了含有不同类型磷阻燃剂的硬质聚氨酯泡沫塑料的裂解产物的毒性，结果表明，如以三羟甲基丙烷多元醇为原料，则产物中含有对神经系统有毒的双环三羟甲基丙烷磷酸酯[4.141]；但如以其他醇制备聚氨酯，即使采用相同的磷阻燃剂，产物中也不含上述双环磷酸酯。

4.13.3. 有机磷阻燃剂的生烟性

在小型燃烧试验中，有些磷阻燃剂增加烟量，有些则降低烟量。显然，磷阻燃剂的生烟量与燃烧条件、裂解温度及材料配方中的一些组分有关[4.142]，但有一点似乎可以肯定，有利于成炭的磷阻燃剂可以减少生烟量。

4.13.4. 有机磷阻燃剂对环境的危害

有机磷阻燃剂可能造成的对环境的影响，已经受到各国环保当局的密切关注。已发表的一些数据指出，磷酸芳基酯对水中藻类、无脊椎动物和鱼类的毒性随磷酸酯的种类不同而有很大的差异[4.143,4.144]。美国环保局（EPA）汇总了这方面的一些研究结果，并指出需要进一步进行的试验[4.138]。

比较纯水、河水和活性污泥进行的试验表明，现在工业上生产的磷酸三芳基酯和磷酸二苯基烷基酯均相当易于通过水解和生物降解而分解[4.145]，某些微生物也可引起膦酸酯中碳-磷键的生物降解[4.146]。

5. 无机磷系阻燃剂

无机磷系阻燃剂历史悠久，目前仍获广泛使用，特别是在近年发展的膨胀型阻燃剂中，无机磷阻燃剂（如聚磷酸铵，即 APP）通常是不可或缺的组分。无机磷系阻燃剂由于具有阻燃效应持久，热稳定性好，不挥发，无卤等优点，因而受到用户的青睐。最重要的无机磷系阻燃剂是红磷（微胶囊化红磷）及聚磷酸铵，还有其他磷酸盐（如磷酸氢二铵、磷酸二氢铵、磷酸三铵等）。它们都是添加型阻燃剂。

5.1. 红 磷[5.1~5.3]

5.1.1. 概 述

红磷[7723-14-0]组成中仅含有阻燃元素磷，所以它比其他磷系阻燃剂的阻燃效率高，即使在阻燃剂用量甚低时亦如此。在某些情况下，红磷的阻燃效率甚至比溴系阻燃剂还胜一筹。例如，以7.5%红磷阻燃的聚酰胺的氧指数即可达35%，UL 94阻燃级别达V-0级(0.8mm)；而以15%溴阻燃剂阻燃的聚酰胺的氧指数仅达28%，UL 94阻燃级别只为V-1级(1.6mm)[5.4]。特别是对于聚对苯二甲酸乙二酯的阻燃，任何磷系阻燃剂都不能与红磷匹敌。由于加入少量红磷至高聚物中即可获得所需的阻燃性能，所以使阻燃基材原有优异的性能得以基本保持而较少恶化。此外，与卤-锑阻燃体系相比，红磷的发烟量小，毒性低。再有，红磷的适用面较广，可单独使用，也可与其他阻燃剂共用。但是，作为阻燃剂，红磷也存在下述缺点[5.5]。

(1) 红磷在空气中很容易吸收水分，生成正磷酸、亚磷酸、次磷酸等物质，使红磷变粘，失去流动性，而产生的磷酸更易吸水，日久红磷将变为稀泥状物质。红磷存在于高分子材料制品中经一定时间后，制品表面层的红磷吸潮氧化，使制品表面被腐蚀而失去光泽和原有的性能，并慢慢向内层深化。

(2) 红磷与树脂的相容性差，不仅难以分散，而且会出现离析和沉降，使树脂的粘度上升，这给树脂的浇注、浸渍，操作等带来困难，也会导致合成材料的性能下降。

(3) 红磷长期与湿空气接触，在生成磷的含氧酸的同时，还会放出剧毒的磷化氢，污染环境。

(4) 红磷的吸湿性和表面不稳定性对塑料制品的电气性能有不良影响，尤其对弱电元件的漏电性和高压元件的绝缘性影响更甚。

(5) 红磷易为冲击所引燃，干燥的红磷粉尘具有燃烧及爆炸危险。

(6) 红磷的紫红色易使被其阻燃的制品着色。

上述缺点严重地限制了红磷的直接应用。采用新的工艺，例如将红磷微胶囊化以使它稳定，可在很大程度上克服其上述缺点，因而红磷的稳定化处理在阻燃领域深受重视，目前用作阻燃剂的也多是微胶囊化红磷。自1963年第一个应用红磷作为阻燃剂的专利问世以来，至今已发表了有关采用红磷阻燃高聚物的论文和专利数百篇，且这方面的研究仍令人瞩目[5.6]。

5.1.2. 阻燃机理[5.5,5.6]

红磷的阻燃机理与4.2.所述有机磷系阻燃剂的阻燃机理有类似之处。红磷在400~450℃时可解聚形成白磷，后者再在水蒸气存在下被氧化为五价磷的含氧酸，此类含氧酸在凝聚相中可发挥脱水成炭及覆盖作用。此外，红磷可延缓某些高聚物(如聚乙烯)在凝聚相的非氧化性裂解，例如以8%的红磷阻燃高密度聚乙烯时，在400℃的空气中的质量损失为6%，而未加红磷的则为70%，这说明红磷大大提高了聚乙烯的热稳定性。同样，红磷也可抑制聚丙烯腈热分解的第一阶段，使其热稳定性得以改善。上述此种作用被认为是由于自由基断链引起的，所以凝聚相内的自由基消除被建议为红磷阻燃作用的模式之一。

以红磷阻燃对苯二甲酸乙二酯时，可使其裂解温度降低，形成热稳定性甚佳的P-O键，且在聚合物表面形成酯交联，这可降低挥发性及低分子量裂解产物的生成速度，促进多环芳香族碳化层的形成，并减少烟和有毒气体的释放。

红磷也能在气相阻燃，但以凝聚相阻燃为主，而且，红磷的阻燃机理与高聚物有关。例如，红磷阻燃聚对苯二甲酸乙二酯时，可能系在凝聚相为延缓其裂解，并形成芳香性残留物；阻燃甲基丙烯酸甲酯时，可能系在凝聚相加速环状酸酐的形成；而阻燃聚丙烯腈时，则可能系在凝聚相促进炭化，在气相中的PO·自由基抑制燃烧。

红磷的阻燃效率也与高聚物类型有关，且对含氧高聚物的效能为佳。例如，阻燃不含氧高聚物的氧指数与红磷用量成正比，而阻燃含氧高聚物(如聚对苯二甲酸乙二酯)的氧指数则与红磷用量的平方根成线性关系。表5.1列有使几种高聚物达到UL 94 V-0级所需的红磷量，表5.2是以10%的微胶囊化红磷(红磷含量大于85%)阻燃的几种高聚物的氧指数[5.7]。

表5.1 几种高聚物达到UL 94 V-0阻燃级所需加入红磷量

高聚物	所需红磷量①,%
聚酰胺	7
聚碳酸酯	1.2
聚乙烯	10
聚对苯二甲酸乙二酯	3
聚苯乙烯	15
含填料的酚树脂	3

① 所用的为Albright & Wilson公司出产的微胶囊化红磷，商品牌号AMGARD CRP，红磷含量大于85%。

表5.2 以10%微胶囊化红磷阻燃的几种高聚物的氧指数

高聚物	氧指数,%	
	未阻燃	阻燃
ABS	18.5	22.5
环氧树脂	21.0	26.0
聚酰胺	20.8	24.0
聚对苯二甲酸乙二酯	20.4	31.0
聚丙烯	17.0	19.5
聚苯乙烯	19.0	22.0

5.1.3. 性　能

红磷的主要理化性能见表 5.3，表 5.4 列有中国生产的工业红磷的规格[5.8]。

表 5.3　红磷的主要理化性能

项　　目	数　　值
密度，g/cm³	2.34
熔点(4.3MPa 时)，℃	590
升华点，℃	416
着火点，℃	200
蒸气压(380～590℃)，Pa	$\left(\frac{-5667.7}{T}+11.0844\right)\times 133.3$
熔化热，kJ/mol	18.2
气化热，kJ/mol	32.2
平均摩尔热容，J/(mol·℃)	25.2(22～300℃) 28.6(22～500℃)
介电常数，F/m	4.1
LD_{50}(大鼠，经口)，mg/kg	＞15000

表 5.4　中国生产的工业红磷规格（HGI-712—70）

项　　目		数　　值	
		一级品	二级品
红磷含量，%	≥	98.5	97.5
黄磷含量，%	≤	0.005	0.01
总磷酸含量，%	≤	0.2	1.0
硝酸不溶物含量，%	≤	0.3	0.8
铁及水分含量，%	≤	0.3	0.3
粒度(通过 100 目筛量)，%	≥	80	80

5.2. 微胶囊化红磷

5.2.1. 概　述[5.3,5.5,5.10]

微胶囊化红磷也称包覆红磷，是 70 年代后期发展起来的一种新型红磷阻燃剂，现在英国、日本等国已商品化。

微胶囊化红磷系在红磷表面包覆一层或几层保护膜而形成的，此包覆层一则可防止红磷颗粒与氧及水接触而产生磷化氢，二则可避免红磷由于冲击和热而引燃。微胶囊化是用以稳定红磷的一种新技术，而微胶囊化的红磷被认为是一种相当安全的阻燃剂。

微胶囊化红磷与普通红磷相比，不仅保持了原有红磷的优点，而且更具有实用性。首先，它们的阻燃效率高，对制品的力学性能影响小，且能赋予被阻燃材料较好的抗冲击性能，还能改善阻燃剂与树脂的相容性，可使红磷均匀地分散在树脂中。其次，它们热稳定性好，可用于某些需要高温加工成型的高聚物制品，且低烟、低毒，与树脂混合时不放出磷化氢，也不易被冲击引燃，粉尘爆炸危险性大为减少。再次，包覆红磷在耐候性、电气性能、适用期及在被阻燃基材中的稳定性等方面也远优于普通红磷[5.3]。

目前商品化的微胶囊化红磷有多种，例如英国的 AMG ARD CRP 和 AMGARD CPC 系列[5.11]、美国的 Exolit 610、日本的 RINKA 系列等[5.6]。中国也中试生产过微胶囊化红磷[5.12,5.13]。

5.2.2. 包覆方法[5.3]

按照包覆红磷的材料（囊材），红磷包覆可分为无机包覆法、有机包覆法及无机-有机复合包覆法三种。

无机包覆系以无机材料为包覆材料的方法，例如以氢氧化铝包覆时，可将红磷悬浮于含硫酸铝的水溶液中，再加入氢氧化钠，调节溶液的 pH 值为 6～8，以使生成的氢氧化铝沉积在红磷表面并形成均一而致密的包覆层。无机包覆红磷在着火点、吸湿性和磷化氢发生量等方面都得到了不同程度的改善，但这种红磷与树脂相容性差，着火点不够高，且仍可产生一定量的 PH_3。无机包覆材料还可以是氢氧化镁、氢氧化锌、水合钛-锆氢氧化物等，后者可使红磷的 PH_3 发生量降到 0.05mg/g 以下。

有机包覆法系以有机物包覆红磷，目前多采用热固性树脂（酚醛树脂、三聚氰胺树脂、糖醇树脂、苯胺树脂、环氧树脂及醇酸树脂等）界面聚合或原位聚合方法包覆。原位聚合法主要用于以氨基树脂、酚醛树脂及三聚氰胺-甲醛树脂为囊材的包覆，特别是三聚氰胺-甲醛树脂，以其固化速度快、包膜的拉伸强度和压缩强度高，耐水性和耐酸、碱性强而被广泛采用。以三聚氰胺-甲醛树脂原位聚合包覆红磷时，系将红磷粉末均匀分散在水体系中，再将羟基化的三聚氰胺-甲醛预聚物溶于水中，加热混合物，以使三聚氰胺-甲醛树脂进一步交联固化于红磷表面。包覆的温度一般控制在 60～80℃，系统 pH 值为 4.0～6.5，大约 1h 即可获得满意的包覆层。有机包覆红磷的磷化氢发生量少，产品着火点高，与树脂的相容性好，但吸湿性强，对聚合物制品的电气绝缘性能影响较大。

无机-有机包覆红磷系先在红磷上包覆一层氢氧化铝、氢氧化锌等无机层，再包覆一层酚醛树脂、三聚氰胺-甲醛树脂或环氧树脂等有机层的方法，是目前红磷表面改性较为理想的工艺。

5.2.3. 商品化的微胶囊化红磷

(1) AMGARD 系列[5.3,5.11]　这是 Albright & Wilson 公司的微胶囊红磷阻燃剂，牌号有 AMGARD CRP、AMGARD CPC100、AMGARD CPC 200、AMGARD CPC 300、AMGARD CPC 400 及 AMGARD CPC 500。

AMGARD CRP 为紫红色粉末，红磷含量为85%，黄磷含量小于0.005%，pH值（5%悬浮液）为9.5～10.0，未检测出游离酸，密度2.0g/cm³，装填密度0.58g/cm³，平均粒径为20～30μm，在25℃下真空干燥失重0.28%。

AMGARD CRP 对很多高聚物都是有效的阻燃剂，它易于分散在液态树脂中，但不溶于高聚物，不影响高聚物的电气性能。AMGARD CRP 的使用期长，其流动性在几个月内也不发生变化，且比普通红磷能赋与高聚物以较佳的熔流特性和抗冲击强度。此外，在 AMGARD CRP 与液态树脂混合时，不放出磷化氢，且最后制品基本无味。AMGARD CRP 与未包覆的红磷某些性能的比较见表5.5。

表5.5　AMGARD CRP 与未包覆红磷性能比较[5.5]

项　目	材　料	
	AMGARD CRP	未包覆红磷
吸湿量①，%	1.2	10.5
自燃温度，℃	300～350	250～260
pH值变化②	0.8	3.5
粉尘爆炸浓度下限，g/m³	60	35
磷化氢放出量③		
在空气中，mL/m³	<1	18
在水中，mg/m³	<2	485
引起自燃落高，mm	600	400

① 吸湿量系指试样在水蒸气饱合的大气中暴露24h后的增量。

② 将试样在水中悬浮30d后测得。

③ 将试样置于封闭容器中于室温下保持24h后测得。

AMGARD CPC 系列微胶囊化红磷是 AMGARD CRP 与各种高聚物（聚乙烯、聚丙烯、乙烯/乙酸乙烯酯共聚物、聚酰胺及聚苯乙烯）组成的母粒，共有 AMGARD CPC 100、200、300、400及500五个型号，它们的化学组成及密度示于表5.6。

表5.6　AMGARD CPC 系列微胶囊化红磷的化学组成及典型性能[5.11]

项　目	型　号				
	100	200	300	400	500
AMGARD CRP，%	50	50	50	50	50
高聚物，%	聚乙烯 50	聚丙烯 50	乙烯/醋酸乙烯酯共聚物 50	聚酰胺 50	聚苯乙烯 50
磷含量，%	42.5	42.5	42.5	42.5	42.5
密度，g/cm³	1.31	1.29	1.35	1.21	1.39
堆积密度，g/cm³	0.68	0.63	0.70	0.48	0.66

（2）RINKA 系列[5.12]　这是日本生产的微胶囊化红磷，有FR级、FE级及EQ级三种，FR级系单包覆的微胶囊化红磷，FE的是双包覆的微胶囊化红磷，EQ级是FR级或FE级与金属氢氧化物或树脂粉的混合物。此外，日本还生产含FR级或FE级红磷的母粒。表5.7汇集了这几种微胶囊化红磷的主要性能[5.12]。

表5.7　日本生产的 RINKA 系列微胶囊化红磷品种及性能

牌号	包覆层①	磷含量 %	粒径 μm	备　注
FR 120	单包覆	85	20～30	一般用途
FR120 UF	单包覆	75	10～15	细粒，一般用途
FR120 UFA	单包覆	85	10～15	细粒，一般用途
FE 140	双包覆	95	30～35	耐热、耐湿
FE 150	双包覆	75	30～45	耐湿
FQ ST100	单包覆	41～44	15～20	抗冲击引燃
FQ FST100	单包覆	35～40	2～5	抗冲击引燃，细粒
FQ ST300	双包覆	38	15～25	抗冲击引燃，耐湿
FQ W100	单包覆	25	10～15	抗冲击引燃，无色
FQ W200	单包覆	22	5～10	抗冲击引燃母粒
FQ RX 系列	单或双包覆		30～40	高抗冲击引燃及抗热引燃母粒
FP 系列②	单或双包覆	15～30	粒状	

① 以树脂或无机化合物包覆。

② 为阻燃母粒。

RINKA 系列的 FQ 型微胶囊化红磷当落高为100cm时也不能引燃。低于100℃时，FR120及FE150基本上不产生磷化氢；150℃时，生成的磷化氢量为0.01～0.02mg/g，而普通红磷约为0.08mg/g。微胶囊化红磷FR 120、FE 150与水的反应程度比普通红磷低得多，特别是以热固性树脂和金属氢氧化物双包覆的FE系列。

5.2.4.　应　用[5.5,5.11～5.13]

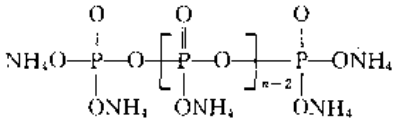
微胶囊化红磷广泛用于阻燃环氧树脂（如变压器封装材料、电容器及电阻器用粘接剂和涂料）、聚氨酯（如管道、贮槽的保温材料和密封材料）、酚醛树脂（如成型材料、电气零件、层压板）、聚酰胺（热熔胶）、天然橡胶、合成橡胶（如耐热软线、橡胶薄板、衬垫材料）、丙烯酸乳液（无纺布上胶料）、聚氯乙烯、聚乙烯（如电线用材料、低压电器骨架材料、热熔胶）、ABS、聚丙烯（低压电器骨架材料及汽车配件）、不饱和聚酯、热塑性聚酯、聚缩醛、聚碳酸酯、聚苯醚等，特别是对聚碳酸酯、聚对苯二甲酸乙二酯及聚苯醚的阻燃效果尤佳。

采用微胶囊化红磷为阻燃剂时，由于加入量较少，且其熔点高，溶解度小，所以对被阻燃基材的力学性能影响

甚小。如将其与三水合氢氧化铝、氢氧化镁、聚硅氧烷、膨化石墨等并用，往往能产生协同阻燃效应[5.5,5.12]。

5.3. 聚磷酸铵

聚磷酸铵 [68333-79-9] (**85**) 通常简称为 APP，其通式为 $(NH_4)_{n+2}P_nO_{3n+1}$，当 n 足够大时，可写为 $(NH_4PO_3)_n$。



(**85**)

$n=10\sim20$ 时，为短链 APP，分子量约为 1000～2000；$n>20$ 时，称长链 APP，分子量在 2000 以上。

5.3.1. 制　法[5.14~5.16]

APP 的生产方法很多，目前常用的有磷酸-尿素热聚合法、磷酸二氢铵-尿素热聚法两种。

$$nH_3PO_4+(n-1)(NH_2)_2CO\longrightarrow$$
$$(NH_4)_{n-2}P_nO_{3n+1}+(n-4)NH_3\uparrow+(n-1)CO_2\uparrow$$
$$2NH_4H_2PO_4+(NH_2)_2CO\longrightarrow(NH_4)_4P_2O_7+CO_2\uparrow$$
$$(NH_4)_4P_2O_7+(NH_2)_2CO\longrightarrow$$
$$\frac{2}{n}(NH_4PO_3)_n+4NH_3\uparrow+CO_2\uparrow$$

图 5.1 为磷酸-尿素法生产工艺流程示意图。



图 5.1　磷酸-尿素法生产工艺流程示意图

聚合温度约为 250～300℃，反应过程中应保持一定的氨分压，以防 APP 分解。通常采用不锈钢制的带式、环盘式、沸腾床式聚合器生产 APP。

全球生产 APP 的主要厂商有 Albright & Wilson 公司、Monsanto 公司、Hoechest Celanese 公司等，中国的四川都江堰化工防火阻燃公司、云南磷肥厂、上海化工研究所也生产 APP。

5.3.2. 性　能[5.16]

APP 为白色粉末，接近中性，短链 APP 具水溶性，长链 APP 难溶于水，工业 APP 在水中的溶解度为 1.3g/100mL (15℃) 或 3.0g/100mL (25℃)，即溶解度随温度升高而很快增高。APP 的吸湿性随聚合度增加而降低，在 25℃及相对湿度大于 75%的空气中贮存 7d，工业 APP 吸湿度小于 10%。APP 可水解，水解速度随粒径、温度及 pH 值而变化，温度升高及 pH 值降低，水解加快。粒径由 1mm 增至 3mm 时，水解速率降至½～⅓。15%工业 APP 水溶液在不同温度及 pH 值时的水解速率常数 k 如下。

温度，C	100		60	
pH 值	4.5	6.0	4.5	6.9
k，min^{-1}	5.5×10^{-4}	3.3×10^{-5}	4.9×10^{-5}	2.6×10^{-6}

APP 的蒸气压 p (Pa) 可根据其温度 T (K) 按下式计算。

$$p=(8.207-3230/T)\times133.3$$

在 350℃以下，APP 上的蒸气压很小，可将氨分压近似地视为总压。如 APP 上的氨分压低于上述计算值，则 APP 将按下反应式分解。

$$(NH_4)_{n-2}P_nO_{3n+1}\longrightarrow xH_3PO_4+yNH_3\uparrow+xH_2O$$

APP 的热稳定性良好，热分解温度在 250℃以上，分解时释出氨和水，并生成磷酸。热分析表明，APP 在 300℃时有一吸热率，并开始失重。400℃时有最大吸热率，750℃时全部分解，剩余 6%～7%的残渣。

APP 基本无毒，大鼠经口 $LD_{50}>10,000mg/kg$。

中国生产的 APP 的规格见表 5.8[5.16]。

表 5.8　中国生产的 APP 的规格

项　目		数　值
外观		白色粉末
P_2O_5 含量，%	≥	65
氮含量，%	≥	12
聚合度 n	≥	20
分解温度，C		250
常温水中溶解度，g/100g	≤	2

5.3.3. 应　用[5.17~5.22]

APP 应用十分广泛，可用于阻燃软聚氯乙烯、乙烯-醋酸乙烯酯-氯乙烯共聚物、丙烯酸类乳液、聚氨酯、酚醛树脂、纤维材料、橡胶、纸张、木材，还可用于森林、煤田的大面积灭火。APP 的另一个重要用途是作为酸源，与炭源及气源并用，组成膨胀型阻燃剂或用于膨胀型防火涂料。虽然磷酸铵也能作为膨胀型阻燃剂和涂料的组分，但 APP 的热稳定性好，水溶性低，阻燃效能持久，所以磷酸铵在这方面的用途已逐渐为 APP 所取代。

5.4. 其他无机磷酸铵盐[5.23,5.24]

5.4.1. 磷酸三铵

磷酸三铵的分子式为 $(NH_4)_3PO_4\cdot3H_2O$，分子量为 203.14。

将磷酸氢二铵溶于热水中，再缓慢加入氨水 (浓度

27%～28%），直至反应液pH值达14，随后冷却，即可析出磷酸三铵，可重结晶纯制。

$$(NH_4)_2HPO_4+NH_3OH\longrightarrow(NH_4)_3PO_4+H_2O$$

磷酸三铵为无色透明薄片或菱形结晶，易溶于水，不溶于乙醇、乙醚、丙酮等有机溶剂，置于空气中可逐渐失去一部分氨，在水溶液中加热可转变为磷酸二氢铵。

5.4.2. 磷酸氢二铵

磷酸氢二铵[7783-28-0]的分子式为$(NH_4)_2HPO_4$，分子量为132.06。

以磷酸和氨中和即可制得磷酸氢二铵，工业上通常系将氨通入稀磷酸（$H_2O:H_3PO_4=1.3:1$）中，至反应液pH值达5.6～6.8，然后冷却即可析出产品。

$$H_3PO_4+2NH_3\longrightarrow(NH_4)_2HPO_4$$

磷酸氢二铵为白色结晶，密度1.62g/cm³，熔点为155℃（分解），比热容（0～99.6℃）1.43J/（g·℃），易溶于水（0℃时为42.9g/100mL，70℃时为106g/100mL），1%水溶液的pH值为8。不溶于乙醇、丙酮。磷酸氢二铵在空气中不稳定，具氨味，155℃时失去一部分氨而变为磷酸二氢铵。LD_{50}（大鼠，经口）>2000mg/kg。

5.4.3. 磷酸二氢铵

磷酸二氢铵[7722-76-1]的分子式为$NH_4H_2PO_4$，分子量为115.03。

磷酸二氢铵的制法与磷酸氢二铵相同，唯应控制反应液的pH值达3～4。

$$H_3PO_4+NH_3\longrightarrow NH_4H_2PO_4$$

磷酸二氢铵为白色结晶，密度1.80g/cm³，熔点190℃（分解），比热容（0～99.6℃）1.29J/（g·℃）、易溶于水（20℃时为37.4g/100g水，50℃时为68.0g/100g水），水溶液呈酸性，微溶于乙醇，不溶于丙酮。100℃时微分解，熔融时分解放出氨和水，形成偏磷酸铵和磷酸的混合物。LD_{50}（大鼠，经口）>2000mg/kg。

5.4.4. 磷酸铵盐的用途[5.25～5.27]

磷酸铵盐价廉、阻燃效率高，主要用于阻燃纺织品（非永久性阻燃）、纸张、木材、涂料以及森林灭火。磷酸铵盐处理的纺织品不耐水洗，也不耐湿源，但可耐干洗，且抗阴燃。磷酸铵盐用于膨胀型防火涂料时，存在水溶解度较大和热稳定性较差的缺点，近年已为聚磷酸铵所代替。大量的磷酸铵盐用于控制森林火灾，1991年，美国在这方面使用了约5000t[5.28]。磷酸铵盐可混合使用。以含磷酸氢二铵及有机磷酸酯的丙烯酸类乳胶处理纺织物，可赋与织物一定程度的耐水洗性能。

6. 膨胀型阻燃剂

6.1. 概　述

膨胀型阻燃剂系以磷、氮为主要组成的阻燃剂，它可以是混合物，也可以是单一化合物。它不含卤素，也不采用氧化锑为协效剂。含有这类阻燃剂的高聚物受热时，表面能生成一层均匀的炭质泡沫层，此层隔热、隔氧、抑烟，并能防止产生熔滴，故具有良好的阻燃性能，符合现代要求阻燃剂少烟、低毒的发展趋势。

膨胀型阻燃体系一般由以下三组分组成[6.1]。

（1）酸源（脱水剂）　一般可以是无机酸或加热至100～250℃时生成无机酸的化合物，如磷酸、硫酸、硼酸、聚磷酸铵和各种磷酸铵盐、磷酸酯和硼酸盐等。

（2）碳源（成炭剂）　它是形成泡沫炭化层的基础，主要是一些含碳量高的多羟基化合物，如淀粉、季戊四醇和它的二聚物、三聚物以及含有羟基的有机树脂等。

（3）气源（氮源，发泡源）　常用的气源一般为三聚氰胺、双氰胺、尿素等。

有时，膨胀型阻燃剂还含有第四组分——粘合剂，其作用是为了将形成的炭质泡沫层连为一整体，并提高其强度[6.2]。

对于不同的聚合物体系，有时不需要几个组分同时并用，只需加入其中一种或几种，有时高聚物本身也可以充当其中的某一角色。

对于单一化合物型膨胀型阻燃剂，酸源、碳源及气源系同时含于同一分子内。

用于阻燃聚合物的膨胀型阻燃剂应首先具备以下性质[6.1]。

（1）热稳定性好，能经受聚合物加工过程中200℃以上的高温。

（2）由于聚合物热降解要释出大量挥发性物质，并形成残渣，因而此过程不应对膨胀发泡过程产生不良影响。

（3）尽管该类阻燃剂系均匀分布在聚合物体相中，但在材料燃烧时要能形成一层完全覆盖于材料表面的膨胀炭层。

（4）阻燃剂必须与被阻燃高聚物有良好的相容性，不能与高聚物和添加剂发生不良作用，不能过多恶化材料的力学性能。

实验表明，阻燃剂必须与高聚物类型相匹配，才能有效地发挥其阻燃功效，这种匹配性包括其热行为、受热条件下形成的物种及其他等。

很久以前，膨胀型阻燃剂即已广泛用于防火涂料。近年来，已较多用于聚烯烃等高聚物。目前，人们不仅要求阻燃剂具有较佳的阻燃性能，而且要求其抑烟和减少被阻燃材料燃烧时有毒气体的释放量，同时又不致于过多

恶化材料的各种使用性能，因而使许多传统阻燃剂面临困境，这样便给膨胀型阻燃剂的发展提供了良好的机遇。现在，美、德、意等国的一些膨胀型阻燃剂已商品化[6.3~6.5]。据估计，用于高分子材料的膨胀型阻燃剂，将成为90年代阻燃剂最为活跃的研究领域之一，它也被认为是实现阻燃剂无卤化很有希望的途径之一，倍受人们青睐[6.6]。

6.2. 阻燃机理[6.1,6.2,6.7]

膨胀型阻燃剂主要通过形成多孔泡沫炭层而在凝聚相起阻燃作用，此炭层是经历以下几步形成的。

(1) 在较低温度（150℃左右，具体温度取决于酸源和其他组分的性质）下，由酸源放出能酯化多元醇（碳源）和可作为脱水剂的无机酸。

(2) 在稍高于释放酸的温度下，无机酸与多元醇进行酯化反应，而体系中的胺（如气源）则作为此酯化反应的催化剂。

(3) 体系在酯化反应前或酯化过程中熔化。

(4) 反应过程中产生的水蒸气和由气源产生的不燃性气体使已处于熔融状态的体系膨胀发泡。

(5) 无机酸使多元醇及酯脱水炭化，形成无机物及炭残余物，且体系进一步膨胀发泡。

(6) 反应接近完成时，体系胶化和固化，最后形成多孔泡沫炭层。上述几步几乎是同时但又按严格顺序协调发生，整个过程如图6.1所示。

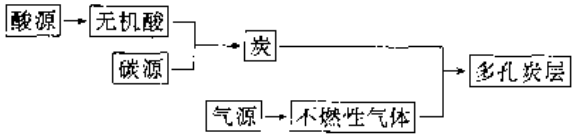


图6.1 多孔炭层形成过程示意图

膨胀型阻燃剂也可能在气相发挥阻燃作用，因为组成此类阻燃剂的磷-氮-碳体系遇热可能产生NO及NH_3，而它们可与燃烧赖以进行的自由基化合而导致链反应终止。另外，自由基也可能碰撞在组成泡沫体的微粒上面互相化合成稳定的分子，致使链反应中断[6.8]。

膨胀型阻燃剂也具有磷系及氮系阻燃剂的一般阻燃功能。

6.3. 膨胀型阻燃剂 Exolit IFR[6.3,6.9]

Exolit IFR是Hoechst Celanese公司销售的混合型膨胀型阻燃剂，以磷、氮为活性组分，不含卤素和氧化锑。它不产生熔滴，可抑制生烟量，且不产生有毒或腐蚀性气体，同时其密度较低，具有优异的热稳定性和加工、使用性能，也不起霜。表6.1列有IFR-10和IFR-11的主要理化性能。

Exolit IFR-10可用于阻燃聚乙烯、聚丙烯、聚氨酯、

表6.1. Exolit IFR-10及IFR-11的主要理化性能

项目	数值	
	Exolit IFR-10	Exolit IFR-11
外观	流散性粉末	流散性粉末
磷含量，%	20	19
分解点，℃	>240	>240
密度，g/cm³	1.7	1.7
平均粒径，μm	12	14
热失重温度，℃		
1%	240	245
5%	295	286
10%	325	316
50%	540	535

三元乙丙橡胶及乙烯-乙酸乙烯酯共聚物，Exolit IFR-11可用于阻燃聚丙烯。为使被阻燃材料达到UL94V-0级，所推荐的阻燃剂用量如下：

树脂	阻燃剂用量，%	
	IFR-10	IFR-11
聚丙烯	25～30	25
低密度聚乙烯	30～35	
高密度聚乙烯	30～35	
乙烯-乙酸乙烯酯共聚物	25～28	
聚氨酯	30～35	

与以脂环族氯化物或十溴二苯醚阻燃的聚丙烯相比，以Exolit IFR-10阻燃的聚丙烯具有较高的氧指数和低得多的平均燃烧时间，密度约低20%，而且生烟量与未阻燃的聚丙烯不相上下。

以Exolit IFR-10阻燃低密度聚乙烯及高密度聚乙烯，其阻燃效率与阻燃聚丙烯相似。当阻燃剂含量为30%～35%，阻燃性可满足大部分使用场所的要求，生烟量不因加入阻燃剂而增大。该阻燃剂对阻燃材料的力学性能及电气性能的影响与常用溴系阻燃剂相仿。

6.4. 膨胀型阻燃剂 Spinflam MF[6.3,6.10,6.11]

Spinflam MF是Montedison公司销售的混合型膨胀型阻燃剂，其特点与Exolit IFR系列相似，主要理化性能列于表6.2。

Spinflam MF可用于阻燃聚乙烯、聚丙烯及聚氨酯，阻燃剂用量为24%～30%时，聚烯烃的氧指数可达30%以上，阻燃级别可达UL 94V-0数。此类阻燃剂可满足核发电厂和地下军事设施对无卤阻燃电缆的要求，以Spinflam MF 82/PE阻燃的交联聚乙烯的毒性小，生烟量比聚氯乙烯低得多，密度比以三水合氧化铝阻燃的聚乙烯电缆材料低30%～40%，是理想的电缆包覆材料。Spinflam MF 82/PP阻燃剂也特别适用于阻燃电子工业中要求能耐多次引燃的聚丙烯，而且此类阻燃剂对材料的电气性能影响甚微。以Spinflam MF 82/PP阻燃的玻璃纤

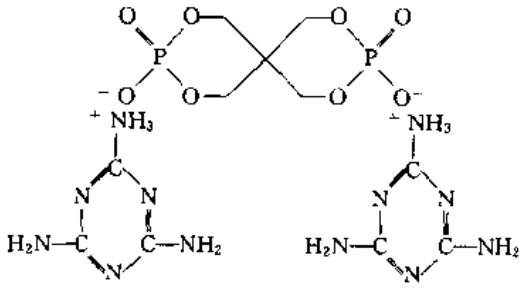
维增强聚丙烯有良好的加工性能和热力学性质，并有优异的尺寸稳定性。用 Spinflam MF 30/TPU 和 MF 82/TPU 阻燃的聚氨酯（电线包覆层），当阻燃剂添加量为30%时，厚 1.6mm 的试件均达到 UL94V-0 级，氧指数分别为 26.0 和 27.3。这种材料还具有良好的耐油性、耐化学腐蚀性和耐磨性，容易挤出、注射和吹塑加工，可用于地铁、轮船和高层建筑等。Spinflam MF 中也可再加入聚磷酸铵。

表 6.2 Spinflam MF 82/PE 及 MF 82/PP 的主要理化性能[6.11]

项 目	数 值	
	Spinflam MF82/PE	Spinflam MF82/PP
外观	白色流散性粉末	白色流散性粉末
磷含量，%	20	21
氮含量，%	16	18
堆积密度，kg/m^3	630	630
粒度分布，%		
<100μm	100	100
<50μm	75	75
平均粒径，μm	40	40
分解点，℃	>270	>270
溶解性	基本上不溶于水，完全不溶于有机溶剂	基本上不溶于水，完全不溶于有机溶剂

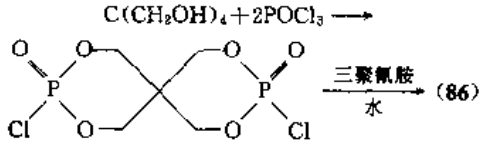
6.5. 膨胀型阻燃剂 Chargard CN-329[6.8,6.12~6.16]

Chargard CN-329 是美国 Great Lake 公司开发的一种单一化合物膨胀型阻燃剂，它集碳源、酸源及气源于同一分子内，学名是 2,4,6,8-四氧-3,9-二磷螺环[5.5]十一烷-3,9-二氧-3,9-二(三聚氰胺)盐[70776-17-9] (86)，$C_{11}H_{22}N_{12}O_8P_2$，分子量为 512.35。



(86)

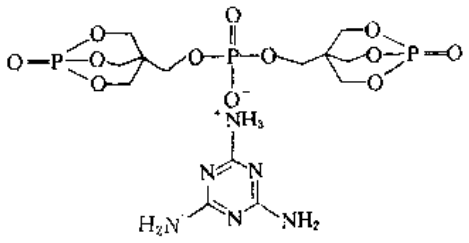
CN-329 可由下反应制得：[6.12,6.13]



CN-329 为白色结晶，熔点高于 300℃，可用于阻燃聚丙烯，它在聚丙烯加工温度下稳定，在高聚物中不易迁移，且所得阻燃聚丙烯具有良好的电气性能。以 30%CN-329 阻燃的聚丙烯，密度为 1.03g/cm³，氧指数 34%，阻燃级别达 UL 94V—0(1.6mm)，生烟量仅较未阻燃聚丙烯略高。

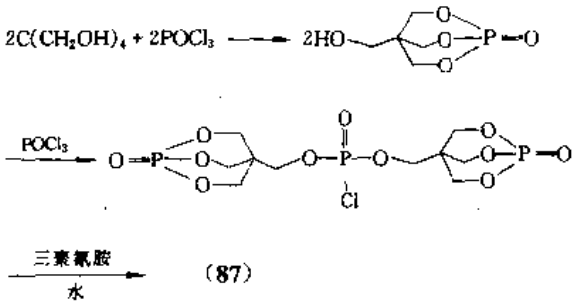
6.6. 双季戊四醇三磷酸酯三聚氰胺盐[6.12,6.13,6.17]

此膨胀型阻燃剂的学名是双（2，6，7-三氧-1-磷-双环 [2.2.2] 辛烷-1-氧甲基）磷酸酯三聚氰胺盐 [89676-41-5] (87)，$C_{13}H_{23}N_6O_{12}P_3$，分子量 548.28。



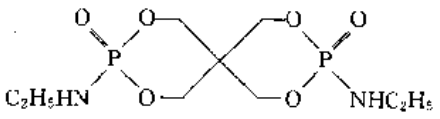
(87)

此阻燃剂可通过下述反应制得[6.12,6.13]



可用于阻燃聚烯烃等高聚物。

此外，Albright & Wilson 公司开发了一种带 P—N 键的膨胀型阻燃剂 (88)。



(88)

它的商品牌号是 Amgard EDAP，系粉末状固体，熔点 250℃，主要用于阻燃聚烯烃[6.18]。

7. 锑系阻燃剂

锑系阻燃剂是最重要的无机阻燃剂之一，它们单独使用时，通常阻燃作用很小(用于已含有卤素的材料中除外)，但与卤素阻燃剂并用时，可大大提高卤系阻燃剂的效能。锑系阻燃剂的主要品种是三氧化二锑、五氧化二锑

及锑酸钠，其中最重要和用量最大的是三氧化二锑，它是几乎所有卤素阻燃剂不可缺少的协效剂。1990 年，美国用于阻燃塑料的三氧化二锑即达约 20kt[7.1]。

国外生产锑系阻燃剂的主要厂家有 Amspec、Anzon、Asarco、Elf Atochem NA、Laurel Industries、Nyacol 及 US. Antimony 等公司，中国的湖南冷水江锡矿山矿务局是世界上最大的锑品生产商之一，湖南益阳锑品冶炼厂和广东韶关锑品冶炼厂也具有一定的生产规模。

7.1. 三氧化二锑

三氧化二锑 [1309-64-4] 的分子式为 Sb_2O_3，分子量为 291.60，理论锑含量 83.54%。

Sb_2O_3 通常采用干法制造，即在焦炭存在下，将硫锑矿于约 1000℃下灼烧制得粗 Sb_2O_3，再以纯碱为熔剂，用焦炭将粗 Sb_2O_3 还原为金属锑，最后在空气中将锑氧化为精 Sb_2O_3，详见锑化合物。

7.1.1. 性　能[7.2]

Sb_2O_3 为白色结晶，受热时显黄色。它有两种晶型，一种是立方晶型（稳定型），另一种为斜方晶型，在自然界分别以方锑矿及锑华存在。以干法制得的工业 Sb_2O_3 中主要是立方晶体，但也含有一定量的斜方晶体。立方晶型 Sb_2O_3 由单个 Sb_8O_6 组成，而斜方晶型的 Sb_2O_3 则由无限重复的链组成。两者在密度及折射率 n_D^{20} 上略有差异，立方晶型的此两值分别为 5.2g/cm³ 及 2.087，而斜方晶型则分别为 5.67g/cm³ 和 2.180。Sb_2O_3 的熔点为 656℃、沸点为 1425℃。

各种牌号的工业品位 Sb_2O_3 作为阻燃协效剂都是等效的，但由于粒度不同而在色调和着色力上有很大的差异，并据此可分为高色调和低色调两大类，前者平均粒径为 0.8～1.8μm，后者为 1.9～3.2μm。另外，Sb_2O_3 的粒径对被阻燃高聚物的抗冲击强度也有很重要的影响。目前用于阻燃各类塑料的普通 Sb_2O_3 的平均粒径一般为 1～2μm，可用于阻燃纤维的超细 Sb_2O_3 的平均粒径为 0.25～0.45μm，而超微细 Sb_2O_3 的平均粒径则可小至 0.03μm。中国现生产各种粒度的（包括超细及超微细）Sb_2O_3，供阻燃各类材料之用。

表 7.1　工业 Sb_2O_3 主要物理性能

性　能	高色调强度	低色调强度	超　细
外观	白色粉末	白色粉末	白色粉末
密度，g/cm³	5.3～5.8	5.3～5.8	5.3～5.5
平均粒径，μm	0.8～1.8	1.9～3.2	0.25～0.45
325 目筛上量，%	0.001～0.1	0.001～0.8	
折射率 n_D^{20}	2.087		
吸油量，g/100g	9～12	9～12	

Sb_2O_3 也可进行表面改性[7.3]。

工业 Sb_2O_3 的主要物理性能示于表 7.1[7.2,7.4]。

7.1.2. 应　用[7.2～7.6]

Sb_2O_3 用于阻燃塑料、橡胶、纺织品、纸张、涂料、粘结剂等所有领域，它系与卤素阻燃剂并用以增强后者的阻燃效能（或者单独用于含有卤素的高聚物中，如氯化石蜡及聚氯乙烯等）。当 Sb_2O_3 与卤系阻燃剂并用时，卤素/锑的摩尔比一般应为 3∶1～2∶1。卤-锑阻燃体系的效能不仅与卤/锑比，而且与卤系阻燃剂和被阻燃高聚物的性能以及高聚物的分解模式有关；但无论如何，与 Sb_2O_3 并用的含卤阻燃剂，在其开始分解并和 Sb_2O_3 反应前，不应挥发。卤-锑系统宜在被其阻燃高聚物的分解温度附近产生卤锑化物。平均粒径为 0.3～0.35μm 的超细 Sb_2O_3 及平均粒径达 0.03μm 的超微细 Sb_2O_3 可用于丙纶、涤纶及尼龙等合成纤维的熔融纺丝中，它们不致很快引起熔体压力增大及由于升压速率增加而造成的断纺，也不致使滤网过快失效和破坏。中国锡矿山矿务局生产的超细 Sb_2O_3 用于丙纶短丝熔纺，纺丝周期可达 50h，用于丙纶长丝熔纺则可达 72h[7.2]。

7.1.3. 毒　性[7.7]

Sb_2O_3 曾一度被怀疑为致癌物，但现在这一担心已在很大程度上消除。由美国氧化锑工业协会（AOIA）提出并由美国环保局委托 Bio/dynamics 公司所进行的研究表明，与卤系阻燃剂并用的 Sb_2O_3，在阻燃系统复配车间的工作条件下，对工人的健康似乎不存在实质性的危害。AOIA 的官员认为，前不久由 Wayne 州立大学和 Midwest 研究所得出的 Sb_2O_3 是导致肺癌的可疑物的结论是不准确的，其原因是他们实验采用的 Sb_2O_3 粉尘浓度过高。但也仍然有人认为，为了充分证明 Sb_2O_3 无致癌危险，只是根据 Bio/dynamics 公司所进行的实验是不够的[7.6]。

不过，Sb_2O_3 中含有微量砷，砷是一种毒品和可疑致癌物。Sb_2O_3 的 LD_{50}（兔经皮）为 2000mg/kg。

7.2. 少尘三氧化二锑阻燃剂[7.8]

为了减少处理和使用 Sb_2O_3 时产生的粉尘，改善 Sb_2O_3 的流散性，并降低物料损耗，工业上生产用湿润剂处理的 Sb_2O_3 及 Sb_2O_3 阻燃母粒。采用的湿润剂有矿物油、邻苯二甲酸二异癸酯、邻苯二甲酸二辛酯、偏苯三酸三辛酯、氯化石蜡、乙二醇、水等。Sb_2O_3 阻燃母粒是 Sb_2O_3（或经湿润剂处理的 Sb_2O_3）分散于各种高聚物中形成的，呈粒状或丸状。采用的高聚物有聚乙烯、乙烯-醋酸乙烯酯共聚物、聚丙烯、聚苯乙烯、苯乙烯-丙烯腈共聚物、尼龙 6、聚对苯二甲酸二丁酯等。母粒一般含 70%～80%Sb_2O_3，20%～30%高聚物。母粒所用的

Sb_2O_3 的粒径可低至 0.25μm。如将 Sb_2O_3 分散于卤代液体增塑剂载体中，可制得液态 Sb_2O_3 母粒。

7.3. 三氧化二锑水分散体及三氧化二锑-溴系阻燃剂分散体[7.10,7.11]

这两种分散体使用方便，无尘，特别适用于阻燃纺织品和纸张。美国 Amspec 公司生产的 Sb_2O_3 水分散体 Amsperse F/R 291 及 Sb_2O_3-溴系阻燃剂分散体 Amsperse F/R 21 的性能分别见表 7.2 及表 7.3。

表 7.2 Amsperse F/R 291 的技术规格

项 目	数 值
外观	乳白色，粘稠水分散体
化学组成	Sb_2O_3 及水
活性组分含量，%	50.0～50.5
挥发组分含量，%	约 49
pH 值 >	8（中等碱性）
粘度，Pa·s	6～8
密度（25℃），g/cm³	约 1.9
冰点，℃	0
沸点，℃	100

表 7.3 Amsperse F/R 21 的技术规格

项 目	数 值
外观	乳白色，粘稠水分散体
化学组成	十溴二苯醚、Sb_2O_3 及 H_2O
活性组分含量，%	67.5～68.2
挥发组分含量，%	约 32
十溴二苯醚/Sb_2O_3	2∶1
pH 值 >	8（中等碱性）
粘度，Pa·s	6～8
密度（25℃），g/cm³	1.8～2.0
冰点，℃	0
沸点，℃	100

F/R 21 系广谱性阻燃剂，可用于纺织品、纸和乳胶涂料。它适用于多种基质，与适当的高聚物粘结剂合用，可获得耐久性阻燃效能。所用粘结剂的性质和数量取决于一系列因素，例如基质的性质、应用方法及耐久性要求等。一般说来，丙烯酸酯型乳胶是较理想的粘结剂，但其他粘结剂〔如乙烯类、偏二氯乙烯类、丁苯橡胶、乙烯-醋酸乙烯酯共聚物、聚氨酯等粘结剂〕也可应用。

F/R 21 可采用任何常规的方法（例如浸染、喷涂、印染、浸渍等）施于纺织品和纸张。F/R 21 对醋酸纤维素、聚乙烯、聚丙烯等类纤维织物和这些纤维的混纺织物均很有效。

F/R 21 施于纺织品及纸张后，基质应干燥和固化。由于 F/R 21 耐温性良好，故干燥和固化温度可高于 300℃，而不致引起任何脱色和分解，也不会产生任何气味和烟雾。

由于 F/R 21 是非离子型的，故它能与许多助剂相容。抗水剂、抗静电剂、防雾剂、软化剂、润滑剂、填料等均可与 F/R 21 合用。

7.4. 胶体五氧化二锑

五氧化二锑 [1313-60-9] 作为锑酸酐（Sb_2O_5）是否能单独存在尚无足够的证据，但就组成可写成 $Sb_2O_5 \cdot nH_2O$，大约相当于 $Sb_2O_5 \cdot 3.5H_2O$ 的五氧化二锑的水合物。此水合物加热至 700℃脱水变成白色粉末。

胶体 Sb_2O_5 可以是水溶胶或有机溶剂分散体，也可以是干粉。

以脂肪族醇胺（如三乙醇胺）为稳定剂，将 Sb_2O_3 与过氧化氢在水中于回流条件下反应，即可制得胶体 Sb_2O_5 水溶胶，此水溶胶可干燥制成干粉，后者可再分散为水溶胶[7.12,7.13]。也可采用磷酸及其酸式铵盐为稳定剂，其所需用量比三乙醇胺低，所得胶体的稳定性好，且磷酸及其铵盐本身也是阻燃剂。也可采用硝酸代替过氧化氢由 Sb_2O_3 制备 Sb_2O_5。

7.4.1. 性 能

Sb_2O_5 干粉为白色流散性粉末，平均粒径 0.03μm 时的比表面积为 50m²/g，密度 4.0g/cm³，折射率 n_D^{20}1.7，呈微酸性。

中国生产的胶体 Sb_2O_5 水溶胶及干粉的主要性能列于表 7.4[7.14]。

表 7.4 胶体 Sb_2O_5 水溶胶及干粉的主要性能

项 目	水溶胶	干 粉
外观	白色乳液	白色流散性粉末
Sb_2O_5 含量，%	～30	～92
密度，g/cm³	1.32	1.23～1.30（堆积密度）
粘度，mPa·s	～10	
平均粒径，μm	0.015～0.040	0.015～0.040
稳定剂含量，%		约 5
稳定期，月	>6	约 5

7.4.2. 应 用[7.14]

胶体 Sb_2O_5 水溶胶能均匀并稳定地分散于纺织浆液中，不易发生胶体物沉降，不致阻塞喷枪，且能以极细微的颗粒分散于纤维内部，所以这种水溶胶适宜用于纺制阻燃纤维，无论是阻燃性还是耐洗牢度均较理想。胶体 Sb_2O_5 水溶胶也可用于织物的阻燃整理，由于胶体 Sb_2O_5

具有极大的比表面积，活性大，对织物的渗透力强，粘附力大，故以它处理的织物耐洗牢度高，且不影响织物的色泽。在很多情况下，Sb_2O_5 水溶胶的阻燃效率比 Sb_2O_3 高一倍。目前，胶体 Sb_2O_5 与溴阻燃剂的悬浮液广泛用于各种织物的阻燃整理，如国际上通用的 Calibon FR/P-53 即十溴二苯醚、胶体 Sb_2O_5 及丙烯酸酯的混合物，用它阻燃整理纯棉、涤棉及多种合成纤维织物，效果均佳。胶体 Sb_2O_5 与六溴环十二烷混合物用于阻燃整理针织涤纶织物，处理后织物的色泽良好，手感柔软，阻燃性可通过美国的 DDCFF 3—71 标准。

胶态 Sb_2O_5 有机溶剂分散体主要用于塑料、涂料和粘结剂。在这类场合中，使用液态阻燃剂优于固态粉末，前者经济效益较 Sb_2O_3 为优，且颜色配合得以改善。另外，可赋与涂层、薄膜及层压板等以良好的透明性。再者，有机溶剂胶态 Sb_2O_5 分散体的粘度较低，悬浮稳定性较好，这一点也是某些使用系统所需要的。

Sb_2O_5 干粉常为粒径 10～40μm 的聚集物，用于阻燃聚氯乙烯等塑料，可提高制品的热稳定性和透明性。但将胶体 Sb_2O_5 干粉用于塑料时，必须考虑其中的稳定剂是否会由于发生某些化学反应而对塑料的热稳定性及物理性能发生影响，如果在塑料加工过程中不希望形成糊状物，则用干粉比液态分散体更为适宜。

上述阻燃剂所需用量取决于很多因素，应用实验确定。一般说来，对于纺织品、纸张及塑料，Sb_2O_5 的用量为 1.5%～8%，卤素用量为 5%～20%，卤素对 Sb_2O_5 比例为 5∶2。

尽管胶体 Sb_2O_5 的价格比 Sb_2O_3 高得多，但因为前者的阻燃效率远高于后者，所以就效率/价格这一指标而言，两者仍可匹敌。

7.5. 锑酸钠[7.15]

根据多种分析手段的鉴定，锑酸钠 [15593-75-6] 的分子式为 $NaSb(OH)_6$，分子量为 246.84，理论锑含量 49.34%。锑酸钠实际上是一种络合物，学名为六羟基合锑（V）酸钠，简称锑酸钠，但由于商业上的习惯，至今仍称其为“焦锑酸钠”。

有的参考文献中[7.11]记载，锑酸钠的分子式为 Na_3SbO_4，分子量为 254.77，理论锑含量为 47.81%。

可采用四种工艺生产锑酸钠，即硝酸钠氧化法、双氧水氧化法、氯化法及空气氧化法[7.16～7.21]。

锑酸钠系白色结晶，为四方晶系，其中的锑原子被六个羟基以八面体结构包围。锑酸钠加热至 178.6℃时开始失去部分结构水，在 250℃加热 2h 可失去绝大部分结构水而变为偏锑酸钠 $NaSbO_3 \cdot 1/2H_2O$，在 900℃恒温 2h 可失去全部结构水而变为 $NaSbO_3$[7.15]。

中国以硝酸钠氧化法生产的锑酸钠的平均粒度为 5～25μm，白度为 85～92，其化学组成为：Sb_2O_5 64.3%～64.5%，Na_2O 14.8%～14.9%，结构水约 18.7%，游离水 0.3%～0.8%，Fe_2O_3 0.041%～0.043%，Pb 0.001%，As 0.0023%～0.0035%，Cr_2O_3、V_2O_5 及 CuO 微量[7.15]。

锑酸钠主要用于玻璃工业作为澄清剂和脱水剂，也用作优质陶瓷和搪瓷的原料。在阻燃材料中，它与氧化锑相似，用为卤素阻燃剂的协效剂，特别是在那些不适于氧化锑为协效剂的阻燃材料中（如在聚对苯二甲酸乙二酯中，三氧化二锑可引起它解聚，加深其颜色）。但因锑酸钠的锑含量低于五氧化二锑及三氧化二锑，故用量宜稍高。

7.6. 含锑复合阻燃协效剂[7.22,7.23]

无机阻燃协效剂的发展方向之一是研制锑与其他金属组成的复合协效剂，这类协效剂中的某些不仅性能优异，而且价格低廉。

美国 ELf Atochem NA 化学品公司生产的牌号为 Thermoguard CPA 的协效剂，系含锑、锌的复合物，锑含量远比 Sb_2O_3 低，但它含有的其他金属大大地促进了其协效功能，故其效率可与 Sb_2O_3 匹敌，但价格远低于 Sb_2O_3。将 Thermoguard CPA 代替 Sb_2O_3 用于聚氯乙烯电缆包覆料，被阻燃聚氯乙烯的阻燃性能、物理性能及加工性能均不受影响，但成本下降可观。

美国 Anzon 公司还生产了一系列牌号为 Oncor 的锑-硅复合协效剂，这类产品只含约 50%有 Sb_2O_3，其效率较 Sb_2O_3 逊色，但价格较低。

表 7.5 列有几种国外开发的以锑为主体的复合协效剂的概况。

表 7.5　以锑为主体的复合协效剂

商品牌号	组　成	用　途
Oncor 23A	Sb_2O_3/SiO_2 50/50	聚氯乙烯，ABS，聚丙烯，涂料
Oncor 75RA	Sb_2O_3/SiO_2 25/75	涂料
フアイヤ-DTA	锑锆复合物	聚氯乙烯，橡胶
FCP 100，300	Sb_2O_3 为主体的复合物	聚氯乙烯，ABS，聚乙烯，聚苯乙烯
Thermoguard CPA 系列	锑/多种金属复合物	ABS，电线，电缆包覆料

8. 氢氧化铝和氢氧化镁

8.1. 概　述

氢氧化铝和氢氧化镁都是阻燃填充剂，它们都具有下述优点：① 同时起阻燃和填料作用；② 不含卤，为非卤型阻燃剂；③ 阻燃时不产生有毒气体和腐蚀性气体，

且抑烟，本身也无毒；④ 不挥发，不受水影响；⑤ 价廉。其缺点是：① 所需添加量高；② $Al(OH)_3$ 的起始分解温度较低（仅 205℃），故难适用于加工温度高的高聚物，$Mg(OH)_2$ 则在这方面具有优势，它的起始分解温度可达 320℃。

为使材料达到一定的阻燃级别，所需添加的 $Al(OH)_3$ 或 $Mg(OH)_2$ 量都是很大的（通常为 40%～60%）[8.1]，因而使材料的力学性能严重恶化，且引起材料加工上的许多困难，为了减缓或解决这一问题，世界各国的有关厂家目前都能提供具有各种粒径和粒度分布而且经过表面改性的 $Al(OH)_3$ 及 $Mg(OH)_2$，这类无机阻燃剂与高聚物的相容性较好，可改善其在多数阻燃基材中的分散性，因而可允许更高的添加量，且有助于提高制品的力学性能、耐热性能、电气性能及其他性能[8.2～8.7]。

由于近年来要求阻燃剂无卤、低烟、低毒的呼声日高，所以 $Al(OH)_3$ 和 $Mg(OH)_2$ 在很多阻燃应用中倍受重视，很具发展前途[8.8]。

8.2. 阻燃机理[8.9,8.10]

$Al(OH)_3$ 及 $Mg(OH)_2$ 作为阻燃剂，能同时在凝聚相及气相发挥作用。它们在高温下能按下式分解释出其化学结合水（$Al(OH)_3$ 为 34.6%，$Mg(OH)_2$ 约为 31%）。

$$2Al(OH)_3 \longrightarrow Al_2O_3 + 3H_2O$$

$$Mg(OH)_2 \longrightarrow MgO + H_2O$$

上述分解反应为吸热反应（$Al(OH)_3$ 为 1700～1900J/g，$Mg(OH)_2$ 为 1300～1800J/g），因而可降低系统温度，延缓高聚物的热降解速度，减慢或抑制高聚物的燃烧，而释出的大量水汽则可包围火焰，排开氧气，稀释可燃物的浓度，致使系统放热量减小，这也大有助于使燃烧中断。另外，这两种氢氧化物分解放出的水蒸气还能与燃烧区内的自由基发生吸热的化学反应；脱水所形成的氧化物为导体，可将热由燃烧区内移走；它们本身作为填料具有物理稀释作用（因其用量可高至 60%）。氢氧化铝与氢氧化镁也能促进高聚物炭化和明显抑烟，所以经常用于抑燃配方中[8.11～8.13]。

8.3. 氢氧化铝[8.14]

氢氧化铝 [12252-70-9] 亦名三水合氧化铝 (ATH)，分子式为 $Al(OH)_3$ 或 $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$，$Al(OH)_3$ 的分子量为 78.00，$Al_2O_3 \cdot 3H_2O$ 的分子量为 156.00。

$Al(OH)_3$ 是无机阻燃剂中最主要的一种，就消耗量而言，在所有阻燃剂中稳居首位，约占阻燃剂总耗量的 50%，占无机阻燃剂耗量的 75%[8.15]。在 1990～1994 年间，美国 $Al(OH)_3$ 用量的年平均增长速度约 2.0%[8.16]。

8.3.1. 制 法[8.17,8.18]

作为阻燃剂的 $Al(OH)_3$，各国都由氧化铝厂生产，或者从铝厂购买原料氢氧化铝，再加工成阻燃用 $Al(OH)_3$。目前各厂商大多采用拜耳 (Bayer) 法，也有采用烧结法生产氢氧化铝，参见铝化合物 1. 无机铝化合物。

拜耳法生产的 $Al(OH)_3$ 中含有少量矿石中原有的有机物，白度小于 98%，不宜直接用为阻燃剂，故需将其进行二次处理，即将其溶于苛性碱中，制得较纯净的铝酸钠溶液，再分解制得高白度的、可用为阻燃剂的 $Al(OH)_3$。

烧结法生产的 $Al(OH)_3$ 因经过高温烧结工序，矿石中含有的有机物已全部分解，故产品白度一般大于 95%，且 Fe、Ni、Co 的含量也低于 5mg/kg，可直接用于阻燃高聚物而不影响制品色泽。另外，烧结法采用的碳酸化分解法易于控制 $Al(OH)_3$ 的晶型及粒度级别。

国外生产 $Al(OH)_3$ 阻燃剂的厂家有 Solem Industries、Aluchem、Alcoa、Custom Grinding Sales、R. J. Marshall、Georgia Marble 及 Hitax 等公司。中国的山东铝厂、温州化工总厂也生产阻燃用 $Al(OH)_3$。

8.3.2. 性 质[8.1,8.17]

氢氧化铝是正氢氧化铝（三水合氧化铝，$Al(OH)_3$）和偏氢氧化铝（单水合氧化铝，AlO(OH)）的统称。水合氧化铝并非真正的水合物，而是一种结晶的氢氧化铝 $Al(OH)_3$，铝和氢氧根之间的键是离子键，且所有的氢氧根基本上是等价的。水合氧化铝（$Al_2O_3 \cdot nH_2O$）的变体很多，如 α-三水合氧化铝 [α-$Al(OH)_3$]、β_1-三水合氧化铝 [β_1-$Al(OH)_3$]、β_2-三水合氧化铝 [β_2-$Al(OH)_3$]、α-单水合氧化铝 [α-AlO(OH)]、β-单水合氧化铝 [β-AlO(OH)] 等，作为阻燃剂的 $Al(OH)_3$，主要是 α-三水合氧化铝，常以 α-$Al(OH)_3$ 表示。

表 8.1 阻燃级 $Al(OH)_3$ 的化学组成[8.17]

组 分	含量，%
$Al(OH)_3$	99.5
SiO_2	0.01～0.06
Fe_2O_3	0.01
TiO_2	0.001
Na_2O	0.2～0.5

氢氧化铝可以是结晶的或无定形的，α-$Al(OH)_3$ 属单斜晶系。工业生产的阻燃级 $Al(OH)_3$ 的化学组成应符合表 8.1 的要求，其主要物理性能则示于表 8.2。

中国山东铝厂以烧结法生产的 $Al(OH)_3$ 有 α 及 β 两种晶型，多种粒度（平均粒径有 1.0、5.0、8.0、15、25、35、45、75、125～250μm 等）及比表面积（0.5、1、2、3、4、5、7m^2/g 等），其他物理性能及化学组成也符

合表 8.1 及表 8.2 的[8.17]要求。

表 8.2　阻燃级 $Al(OH)_3$ 的主要物理性能[8.1,8.17]

项　目	数　值
外观	白色粉末
密度，g/cm^3	2.42
堆积密度，g/cm^3	
松装	0.25～1.1
密装	0.45～1.4
平均粒径，μm	1～100
折射率 n_D^{25}	1.579
白度	86～96
莫氏硬度	2.5～3.5
灼烧失重，%	34
水溶性	不溶

$Al(OH)_3$ 受热时脱水和发生相变，其差热曲线上有三个吸热峰，说明其结晶水的释出是分三个阶段进行的，第一个吸热峰位于 230℃左右，相当于 α-三水合氧化铝部分分解转化为 α-单水合氧化铝（$Al(OH)_3 \longrightarrow AlO(OH)+H_2O$）；第二个吸热峰位于 300℃左右；第三个吸热峰为位于 500℃处的宽吸热峰，相当于 α-单水合氧化铝分解转化为 γ-氧化铝（$2AlO(OH) \longrightarrow Al_2O_3+H_2O$）。此外，$Al(OH)_3$ 的起始脱水温度和吸热峰的位置，与其粒度及粒度分布、杂质含量及加热条件不同而略有差异。而且，$Al(OH)_3$ 在 210℃左右即有脱水发生，且在 120℃经 500h 也可放出 10%的结晶水，150℃经 100h 可放出 15%的结晶水[8.17]。

8.4.　氢氧化镁

氢氧化镁 [1309-42-8] 的分子式为 $Mg(OH)_2$，分子量 58.33。

8.4.1.　制　法[8.19,8.20]

$Mg(OH)_2$ 可由含 $MgCl_2$ 的海水或地下卤水与石灰或白云石在水中反应制得。但此法制得的 $Mg(OH)_2$ 表面极性大、颗粒易聚集成团，与高聚物的相容性差，在高聚物中分散不好，不适于作为阻燃剂。为制得阻燃级 $Mg(OH)_2$，方法之一是先令 $MgCl_2$ 与 NH_4OH 或 $Ca(OH)_2$ 反应制得针状结晶的碱式氯化镁 $Mg(OH)_{2-x}Cl_x \cdot nH_2O$，再将产物用水热处理以制备纤维状结晶的 $Mg(OH)_2$。这样制得的 $Mg(OH)_2$ 具有适当的粒度、比表面积和较好的分散性，且易进行表面处理。

美国 Solem Industries 和 Morton Thiokol 等公司，以色列 Dead Sea Bromine 公司，德国 Marfinswerk 公司，日本协和公司，中国兰州化学工业公司研究院等生产阻燃 $Mg(OH)_2$。

8.4.2.　性　质

$Mg(OH)_2$ 为白色粉末，系六角形或无定形的片状结晶，密度 2.39g/cm³，折射率 1.561～1.581，莫氏硬度 2～3，体积电阻 10^9～$10^{10}\Omega \cdot cm$，难溶于水（18℃时的溶解度为 0.0009g/100mL），也不溶于浓度为 1 mol/L 的 NaOH 水溶液，但溶于强酸性溶液。将 2g $Mg(OH)_2$ 悬浮于 50mL 水中，体系的 pH 值为 10.3。LD_{50}（大鼠经口）＞5000mg/kg。

德国生产的未经表面处理的阻燃级 $Mg(OH)_2$（牌号 VPF8812）及日本生产的经表面处理的阻燃级 $Mg(OH)_2$（牌号 Kisuma 5）的性能分别列于表 8.3 及表 8.4。

表 8.3　阻燃级 $Mg(OH)_2$（VPF 8812）主要性能[8.8]

项　目	数　值
$Mg(OH)_2$ 含量，%	99.8
白度，%	95
平均粒径，μm	1（激光散射法测定）
比表面积，m^2/g	10～12
水分含量，%	0.2
电导率，μS/cm	350

表 8.4　阻燃级 $Mg(OH)_2$（kisuma 5）的主要性能[8.4,8.6]

项　目	数　值
晶型	六角形片状结晶
平均粒径，μm	0.6～1.0
比表面积，m^2/g	4～7
密度，g/cm^3	2.36
莫氏硬度	2.5
折射率	1.56～1.58
干燥（105℃，1h）失重，%	0.06
开始脱水温度，℃	340
吸热量，J/g	1305

$Mg(OH)_2$ 的热分解温度比 $Al(OH)_3$ 可高约 100℃，即为 320℃左右。$Mg(OH)_2$ 也具有极佳的抑烟性能，分别以 $Mg(OH)_2$ 和以卤-锑体系阻燃的聚丙烯，前者的生烟量仅约为后者的⅓～¼。$Mg(OH)_2$ 也具有优异的抑制 HCl 生成的能力，且远优于 $CaCO_3$ 及 $Al(OH)_3$。例如，以 $Mg(OH)_2$ 阻燃的聚氯乙烯，在 500℃下的 HCl 生成量，仅为以 $CaCO_3$ 阻燃的聚氯乙烯的 50%，为 $Al(OH)_3$ 阻燃的聚氯乙烯的 40%，为未阻燃聚氯乙烯的 36%。$Mg(OH)_2$ 颗粒的表面情况，对被阻燃材料的力学性能，特别是对伸长率和抗冲击强度有很明显的影响，例如，采用有机硅化合物处理 $Mg(OH)_2$ 或 $Al(OH)_3$，可大大改善它们在聚丙烯及其他高聚物中的分散性。另外，美国

Solem 公司最新推出的牌号为 Zerogen 的无卤、低烟、低毒、无腐蚀性及高热稳定性阻燃剂，即是以改性 $Mg(OH)_2$ 为基的无机阻燃剂[8.21]。Zerogen 15 是经表面处理的，易于在高聚物中分散，其耐热性可达 330℃，不仅可用于聚乙烯、聚丙烯及乙烯-醋酸乙烯酯共聚物，而且可用于加工温度高的工程塑料聚对苯二甲酸丁二酯及尼龙。Zerogen 的典型性能示于表 8.5。以 Zerogen 15 和卤系阻燃剂阻燃的聚丙烯的生烟性，以 NITS(美国国家技术及标准局)烟箱测得的比光密度计，以 Zerogen 15 阻燃聚丙烯的生烟量 D_{4min} 仅约为以卤系阻燃剂阻燃聚丙烯的 1/50。

表 8.5 Zerogen 阻燃剂的典型性能[8.21]

项 目	数 值	
	Zerogen 11	Zerogen 15
密度，g/cm^3	2.4	2.3
粒度		
325 目筛上保留量，%	0.01	0.01
平均粒径，μm	2.0	2.0
比表面积，m^2/g	15	15
游离水含量 (100℃，2h)，%≤	1	1
堆积密度，g/cm^3		
松装	0.27	0.27
密装	0.63	0.63
吸油量，mL/100g	56	56
332℃失重，%	2	2

8.5. 用 途[8.2~8.7,8.11~8.13,8.22~8.25]

$Al(OH)_3$ 和 $Mg(OH)_2$ 的用途极其广泛，它们不仅用为阻燃性填料，也用于抑烟和减少材料燃烧时腐蚀性气体的生成量；不仅可单独使用，也常与其他阻燃剂并用；不仅可用于热固性树脂，也可用于热塑性树脂。

$Al(OH)_3$ 常用于阻燃聚烯烃类塑料(如聚乙烯、聚丙烯、乙烯/醋酸乙烯酯共聚物，特别是不允许含卤素的电缆包覆材料)、软质聚氯乙烯(在硬聚氯乙烯中采用 $Al(OH)_3$ 是为了抑烟)、聚苯乙烯、ABS、不饱和聚酯、环氧树脂、橡胶、粘结剂、涂料等。$Al(OH)_3$ 也常与其他阻燃剂，如红磷、磷酸酯、硼酸锌及卤-锑体系并用，在 $Al(OH)_3$ 中加入一定量硼酸锌或含磷阻燃剂，有助于形成玻璃态隔绝层。在很多配方中，$Al(OH)_3$ 的重要功能是抑烟。$Al(OH)_3$ 在被阻燃基材中的用量很大，例如对软质聚氯乙烯，每加入 10% 的 $Al(OH)_3$ 一般可提高氧指数 1%；而为使聚烯烃的氧指数达到 30%，同时获得 UL 94 V-1 或 V-0 阻燃级，$Al(OH)_3$ 用量应达 50%～60%。

$Mg(OH)_2$ 的应用领域与 $Al(OH)_3$ 相仿，但它还可用于加工温度较高的工程塑料。以 $Mg(OH)_2$ 阻燃尼龙 6 时，如用量为 60% 左右，材料氧指数可达 50 以上[随 $Mg(OH)_2$ 粒径而异，粒径越小，氧指数越高]，阻燃级别可达 UL 94 V-0 级(3.2mm)。

近年，中国还开发了铝镁复合阻燃剂[8.26]。

9. 硼系阻燃剂

硼酸锌(水合硼酸锌，FB 阻燃剂)是最重要的硼系阻燃剂。1990 年，美国用于阻燃塑料的硼酸锌用量约为 4.5kt[9.1]。其他次要的硼系阻燃剂还有偏硼酸钡、硼酸、硼砂、氟硼酸铵等。

9.1. 硼酸锌[9.2]

9.1.1. 概 述

硼酸锌 [1332-07-6] 的代号为 2B，是一种多功能添加剂，具有阻燃、成炭、抑烟、抑阴燃和防止生成熔滴等多种效能，市场上供应多种硼、锌及水合水含量不同的硼酸锌，如 $2ZnO \cdot 3B_2O_3 \cdot 3.5H_2O$、$2ZnO \cdot 3B_2O_3 \cdot 7H_2O$、$2ZnO \cdot 2B_2O_3 \cdot 3H_2O$、$ZnO \cdot B_2O_3 \cdot 3H_2O$ 及 $3ZnO \cdot 2B_2O_3 \cdot 5H_2O$ 等，它们具有不同的可加工温度和适宜的阻燃温度范围。最通常的硼酸锌阻燃剂是 $2ZnO \cdot 3B_2O_3 \cdot 3.5H_2O$，分子量为 434.66。以下的硼酸锌，如无特别说明，系指这种组成的硼酸锌。

作为一种多功能添加剂，硼酸锌具有下述一系列优点[9.3]。

(1) 阻燃增效 在大多数含卤环氧树脂体系中，硼酸锌与氧化锑间具有协同效应；在某些含卤不饱和聚酯体系中，硼酸锌不仅与氧化锑，而且与氢氧化铝也可产生协同作用。以硼酸锌代替一部分氧化锑用于很多阻燃体系，不致降低材料的阻燃等级，但可降低材料成本、生烟量和毒性。

(2) 抑烟 以硼酸锌代替氧化锑，可使某些含卤聚酯的生烟量减少 40%，使某些含卤环氧树脂的生烟量大幅度下降。

(3) 促进炭层形成 硼酸锌有助于在材料燃烧时生成多孔炭层，且此炭层能为 B_2O_3 所稳定。此外，在高聚物燃烧温度下，硼酸锌还可与氢氧化铝生成类似玻璃、陶瓷的硬质多孔残渣。这都有利于隔热和阻止空气扩散入材料内部。

(4) 抑阴燃和防止生成熔滴 在很多树脂中，硼酸锌不仅可抑制阴燃，而且可减少高温熔滴，此类高温熔滴系危险的引燃源。

(5) 低毒 硼酸锌被认为基本上是无毒的，不刺激皮肤和眼睛，无腐蚀性。

(6) 价廉 90 年代初，美国硼酸锌的售价只为氧化锑的 1/3，且前者密度仅是后者的 1/2，故如以体积论，硼酸锌的价格约合氧化锑的 1/6。近年氧化锑价格大幅度

上扬，硼酸锌价廉的优点更形明显。

(7) 透明性　硼酸锌的折射率在大多数有机物折射率范围之内，因而将其用于树脂层压板时，可保持板材的透明度。

(8) 不易沉淀　由于硼酸锌的晶体密度远低于氧化锑，故配料时所需能量小，在分散体系中不易沉淀。

(9) 其他　硼酸锌比氧化锑易润湿，具有抗电弧性能，可促进金属与树脂的粘合，还能赋予材料抗菌性。

不过，对于很多含芳香族卤系阻燃剂的体系，单一硼酸锌的协同效果欠佳，而且硼酸锌对卤系阻燃剂的增效作用一般比氧化锑逊色。

9.1.2. 阻燃机理[9.4~9.7]

硼酸锌可同时在凝聚相及气相发挥阻燃作用。

硼酸锌在高温下熔化，形成玻璃态的包覆层，随后在高温下脱水，水的蒸发吸热及水蒸气的其他作用，有助于使燃烧自熄。同时，脱水后的硼酸锌可促进无机炭层的生成，后者不仅难于点燃和燃烧，而且具有隔绝作用。

当硼酸锌与卤系阻燃剂并用时，它可与阻燃剂本身及阻燃剂分解产生的卤化氢反应，生成锌化合物及硼化合物。

$$2ZnO \cdot 3B_2O_3 \cdot 3.5H_2O + 22RX \longrightarrow 2ZnX_2 + 6BX_3 + 11R_2O + 3.5H_2O$$

$$2ZnO \cdot 3B_2O_3 \cdot 3.5H_2O + 22HX \xrightarrow{\text{卤系阻燃剂}} 2ZnX_2 + 6BX_3 + 14.5H_2O$$

$$2ZnO \cdot 3B_2O_3 + 12HX \longrightarrow Zn(OH)X + ZnX_2 + 3BX_3 + 3HBO_2 + 4H_2O$$

上述反应生成的不挥发性化合物可促进成炭，生成的 BX_3 是一种路易斯酸，可促进高聚物交联，延缓高聚物分解为可燃性气体。同时，BX_3 可进入气相捕获自由基，并能释放出卤素，而后者又是一种燃烧抑制剂。

9.1.3. 制　法[9.7]

硼酸锌可采用硼砂法(硼砂、氧化锌及硫酸锌在水溶液中反应)或硼酸法（硼酸与氧化锌在水溶液中反应）制得。

$$3.5Na_2B_4O_7 + 0.5ZnO + 3.5ZnSO_4 + 10H_2O \longrightarrow 2(2ZnO \cdot 3B_2O_3 \cdot 3.5H_2O) + 3.5Na_2SO_4 + 2H_3BO_3$$

$$2ZnO + 6H_3BO_3 \longrightarrow 2ZnO \cdot 3B_2O_3 \cdot 3.5H_2O + 5.5H_2O$$

美国的 Borax、Climax Performance Material、Humpery Chemicals 等公司，中国的上海无机化工研究所、吉林松江阻燃材料厂、河北任丘红星化工厂、湖北晨光化工公司等均生产硼酸锌。

9.1.4. 性　质

硼酸锌 $2ZnO \cdot 3B_2O_3 \cdot 3.5H_2O$ 为白色结晶，熔点980℃，密度 2.8g/cm³，折射率 1.58，300℃以上开始失去结晶水，不溶于水和一般有机溶剂，可溶于氨水生成络盐。大鼠经口 LD_{50}>10000mg/kg。

中国生产的阻燃用硼酸锌的规格如下[9.7]：化学组成：ZnO 37%～40%，B_2O_3 45%～49%，H_2O 13.5%～15.5%；开始失去结晶水温度：>300℃；粒度：在325目筛上剩余物≤1%；含水量≤1%

美国 Borax 公司生产的标准阻燃级硼酸锌（牌号 Firebrake ZB）的性能列于表 9.1[9.8]。

表 9.1　Firebrake ZB 的主要性能

项　目	数　值
化学组成，%	
ZnO	38.2
B_2O_3	48.2
H_2O	13.6
外观	白色粉末
密度，g/cm³	2.71
堆积密度（松装），g/cm³	0.801
开始脱水温度，℃	290
平均粒径，μm	7
折射率	1.58
吸油性，g/100g	35
溶解性	室温下水中溶解度<0.28%
酸、碱稳定性	能为强酸或碱水解

Borax 公司近年还开发了一种高脱水温度的硼酸锌（牌号 Firebrake 415），其主要性能示于表 9.2[9.9]。此硼酸锌特别适用于加工成型温度高的工程塑料，如聚醚、聚砜、聚酰亚胺等，其阻燃效能与标准硼酸锌相近，但抑烟性远为优越。在软聚氯乙烯电缆包覆料中，以 Firebrake 415 代替 Firebrake ZB，材料最大比光密度下降 100～130。

表 9.2　Firebrake 415 的主要性能

性　质	指　标
分子式	$xZnO \cdot yB_2O_3 \cdot zH_2O$
外观	白色粉末
密度，g/cm³	3.7
开始脱水温度，℃	415
415～700℃失重，%	<4.5
平均粒径，μm	10
吸油性，g/100g	28
折射率	1.65
溶解性	室温下在水中溶解度<0.1%
对酸、碱稳定性	能为强酸强碱所水解
10%水悬浮液 pH 值	6.5～7.5

1990年以来，美国还生产平均粒径为2～4μm，研制平均粒径为0.5～3μm的细粒硼酸锌。此外，高水含量(30%)和低失水温度(100℃)的硼酸锌也正在开发之中，它们特别适用于膨胀型阻燃涂料[9.10]。提高硼酸锌的热稳定性和抑烟性仍然是改进硼酸锌的一个重要方向。

9.1.5. 应 用[9.2,9.11]

硼酸锌常与其他阻燃剂并用，以发挥阻燃协效作用和抑烟功能，可广泛用于不饱和聚酯、聚对苯二甲酸乙二酯、聚对苯二甲酸丁二酯、聚酰胺、聚砜、聚苯醚、乙烯-醋酸乙烯酯共聚物、乙烯-丙烯酸乙酯共聚物、聚乙烯、三元乙丙橡胶、聚氯乙烯及丙烯酸酯等，在硅胶中，单一的硼酸锌也具有优异的阻燃效率。在许多卤-锑体系中，硼酸锌可代替一部分甚至于全部三氧化二锑。

在大多数以卤-锑阻燃体系阻燃的不饱和聚酯中，硼酸锌与氧化锑间具协同效应，故可用部分硼酸锌代替氧化锑，这可减少或保持阻燃剂用量，降低成本，同时不致过多恶化基材的力学性能。在本身具阻燃性的不饱和聚酯中，例如在主链中含有海特酸、二溴新戊二醇或二溴四氢邻苯二甲酸等脂肪族和脂环族化合物单元的聚酯中，硼酸锌可单独用作有效的阻燃协效剂；但在主链上含芳香族卤系化合物(如四氯或四溴邻苯二甲酸酐)的不饱和聚酯中，单一硼酸锌的阻燃协效作用欠佳，不过主链上含四溴双酚A的不饱和聚酯例外，在这类聚酯中，采用硼酸锌比采用等量氧化锑可更大幅度地提高材料极限氧指数[9.12]。

硼酸锌在环氧树脂中的协效、抑烟作用与树脂所用卤系阻燃剂的类型十分有关。例如以Dechlorane Plus 25阻燃环氧树脂Epon 828时，硼酸锌的阻燃增效作用比氧化锑为优，且当硼酸锌与氧化锑混合物中二者的质量比为1∶1时，硼酸锌与氧化锑间具有协同作用。但以十溴二苯醚阻燃环氧树脂Epon®828时，氧化锑的增效作用优于硼酸锌，不过硼酸锌与氧化锑间仍具有协同效应。对以四溴双酚A为反应型阻燃剂的环氧树脂，单一硼酸锌对其氧指数UL 94阻燃级别影响不大；但如硼酸锌与三氧化二锑或五氧化二锑并用，可产生一定程度的协同作用[9.3]。

在以卤系阻燃剂(加Dechlorane Plus等)阻燃的很多工程塑料中，硼酸锌均可用为一种多功能阻燃协效剂，但如塑料的加工温度高于290℃，宜采用无水硼酸锌。且在很多体系中，应采用硼酸锌与氧化锑的混合物。对于聚对苯二甲酸乙二酯，氧化锑可导至其降解，如使用硼酸锌包覆的氧化锑，可降低聚酯的解聚程度[9.13]。

在大多数无卤阻燃材料中，如在以氢氧化铝阻燃的乙烯-醋酸乙烯酯共聚物[9.14]、乙烯-丙烯酸乙酯共聚物[9.14]、三元乙丙橡胶[9.14]等电线、电缆包覆料中，硼酸锌都是优良的阻燃协效剂。

硼酸锌还可用于阻燃聚乙烯薄膜[9.15]及硅橡胶[9.16]，后者可用于涂覆玻璃纤维，以制得阻燃且耐烧蚀的材料。

在所有以上的应用中，硼酸锌均能大幅度降低材料的生烟量。特别是在以Sb_2O_3阻燃的软质聚氯乙烯(以邻苯二甲酸二辛酯和磷酸酯为增塑剂)中，硼酸锌是一种广泛应用而且有效的抑烟剂[9.2]。

9.2. 其他硼系阻燃剂

9.2.1. 偏硼酸钡[9.17]

偏硼酸钡[27043-84-1]的分子式为$Ba(BO_2)_2$，分子量222.92。可用硼砂-硫化钡法制造。为白色粉末，密度3.25～3.35g/cm³，熔点1060℃，折射率n_D^{25}1.55～1.60，不溶于水，溶于盐酸。它可在卤-锑阻燃体系中代替部分Sb_2O_3，适用于阻燃塑料(ABS、聚乙烯、聚氯乙烯等)，涂料、纺织品及粘结剂。对于软质聚氯乙烯，偏硼酸钡不仅是阻燃剂，而且是一种抗霉(真)菌剂[9.18]。

美国Buckman Laoratories公司以品牌号Brusan M-11供应偏硼酸钡。中国天津东风化工厂、上海京华化工厂等多家工厂生产偏硼酸钡。

9.2.2. 四氟硼酸铵[9.19]

四氟硼酸铵[13826-83-0]的分子式为NH_4BF_4，分子量为104.85。它可同时在凝聚相及气相起阻燃作用，遇火焰时可产生卤素和硼两种阻燃元素。四氟硼酸铵通常与Sb_2O_3并用，此时发生下述相互作用，用于阻燃聚乙烯及聚丙烯。

$$6NH_4BF_4+Sb_2O_3 \longrightarrow 6NH_3+6BF_3+2SbF_3+3H_2O$$

美国M & T Harsbaw、General Chemical和Spectrum Chemical等公司供应四氟硼酸铵。

9.2.3. 硼酸和十水四硼酸钠(硼砂)[9.20,9.21]

硼酸[10043-35-3]实际上是氧化硼的水合物($B_2O_3 \cdot 3H_2O$)，分子式为H_3BO_3，分子量61.83，可用硼砂-硫酸中和法制得。本品为无色三斜晶体或白色粉末，密度1.435g/cm³，70～100℃下变成偏硼酸，150～160℃时变成焦硼酸，300℃时失水而成硼酐(氧化硼)。溶于水、乙酸、甘油和乙醚，水溶液呈酸性。用作纤维素的非永久性阻燃剂，但采用单一硼酸时，阻燃效率不佳，宜与硼砂及其他阻燃剂并用。

硼砂[1303-98-4]的分子式为$Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$，分子量为381.38。可直接由硼砂矿制取，或用氢氧化钠溶液加热分解硼镁矿粉制得。本品为无色半透明晶体或白色粉末，密度1.73g/cm³，在空气中风化，60℃时失去8分子结晶水，320℃时失去全部结晶水。无水物密度

2.367g/cm³，熔点 741℃，沸点 1575℃（分解）。稍溶于冷水，较易溶于热水，微溶于乙酸，水溶液呈碱性。熔融时成无色玻璃状物质。远在 19 世纪 20 年代，硼砂即用作阻燃纤维素（非永久性）[9.24]，当用量大于织物量的 20% 时，可赋予织物一定阻燃性，但经数次水洗或处于潮湿大气中过久时，阻燃剂即被洗去。硼砂与硼酸（50/50）混合物的阻燃效果远高于单一的硼砂或硼酸，织物量 10% 的混合物即可达到阻燃纤维素的目的，而织物量 5% 的硼砂/硼酸/磷酸钠(50/35/15)混合物即对纤维素织物有较明显的阻燃效果[9.25]。

美国 Ashland Chemicals、U. S. Borax 和 J. H. Henry Chemicals 等公司，中国的北京、天津、四川自贡市、江苏无锡市、河南开封市等数十家工厂都生产硼酸和硼砂。

10. 阻燃抑烟剂

10.1. 概　述

早在 70 年代初期，有关火灾的报告即已证实，塑料燃烧时生成的烟和有毒气体是致人死命的罪魁祸首，是火灾中具有最大危险，且最先造成威胁的有害因素之一。特别是对于高层建筑，情况更是如此。据统计，火灾中发生的死亡事故，有 80% 是由于烟和有毒气体的窒息造成的[10.1]。另外，烟使火灾现场（甚至于远离火灾现场的地点）的可见度大大降低，贻误灭火和抢救生命财产的时机。因此，近年来阻燃材料领域中的重点研究课题之一，就是降低材料燃烧时生成的烟量和有毒气体量[10.2]。减少烟量的途径有二，一是采用本身生烟量较少的高聚物（通过高聚物结构设计及结构改性实现）；二是采用化学的或加入抑烟剂（或填料）的方法使塑料的生烟量降低。例如，酚-甲醛树脂燃烧时炭生成量高而烟生成量少，还有某些耐高温的热塑性塑料（主要是聚醚和聚砜）也属于这类生烟量少的高聚物。不过，有些常用的塑料，其生烟量很高，但由于它们具有一系列的优点而不能被其他生烟量低的材料所取代。第一个减小烟量途径的应用是相当有限的；而第二个方法中的化学法，也常因为费用较高而难于实际实用。所以，在塑料中添加抑烟剂（或填料）就成了常用的减少塑料生烟量的切实可行措施。此外，在高聚物表面形成具有绝隔作用的多孔炭层也是一种抑烟途径。

表 10.1 列举了一些抑烟方法及其应用实例[10.3~10.8]。

各种高聚物燃烧时的生烟量是很不相同的，能解聚成单体的高聚物（如缩醛、聚甲基丙烯酸酯、尼龙 6 等）可燃烧良好，因而生烟量少；而芳香族高聚物或燃烧时能生成芳香环的高聚物（如聚氯乙烯）则生烟量多。此外，聚烯烃的生烟量也相对较少。有趣的是，聚氯乙烯与聚偏二氯乙烯的生烟量差别很大，前者的最大比光密度为后者的 7 倍，这可能是由于两者的分解机理不同所致。聚氯乙烯在脱 HCl 后形成芳香环，而聚偏二氯乙烯则不是这样。表 10.2 列有多种高聚物的最大比光密度 D_m[10.9]。

表 10.1　抑烟方法及其应用实例

方　法	实　例	适用高聚物	可能的机理
添加抑烟剂	二茂铁	聚氯乙烯	促进成炭和烟良燃烧
添加抑烟剂	富马酸	聚氨酯泡沫塑料	改变聚氨酯裂解模式
添加惰性填料	硅石	多种热塑性塑料和弹性体	不燃物的稀释作用
添加活性填料	氢氧化铝	多种热塑性塑料和弹性体	促进成炭、降低质量燃烧速度及稀释作用
表面处理	膨胀型涂层	多种塑料	表面隔绝，降低质量燃烧速度
结构改性	聚氨酯/异氰尿酸酯		
结构改性	氯化聚氯乙烯		

表 10.2　不同高聚物的生烟性

（以美国 Rohm & Hass 公司的 XP-2 烟箱测定）

高　聚　物	D_m
缩醛	0
尼龙 6	1
聚甲基丙烯酸甲酯	2
低密度聚乙烯	13
高密度聚乙烯	39
聚丙烯	41
聚偏二氯乙烯	98
聚对苯二甲酸乙二酯	390
聚碳酸酯	427
聚苯乙烯	494
ABS	720
聚氯乙烯	720

一些经过阻燃处理（即添加有阻燃剂）的高聚物，其生烟量往往增高。例如，通过捕获游离基在气相发挥阻燃作用的阻燃剂（如卤-锑体系）能抑制氧化而促进生烟，而一些有助于氧化的抑烟剂则干扰阻燃，即阻燃剂与抑烟剂的功能常彼此相悖。但某些填料型阻燃剂（如 $Al(OH)_3$、$Mg(OH)_2$ 等）、阻燃协效剂（如硼酸锌）、膨胀型阻燃剂及膨胀型涂层则具有阻燃和抑烟的双重功效。有些抑烟剂对聚氯乙烯、交联不饱和聚酯及聚氨酯泡沫

塑料比较有效，因为这些抑烟剂能作为催化剂改变这几种高聚物的裂解机理。面对有些高聚物，尚缺乏有效的抑烟剂。现在可供实用的抑烟剂主要有硼酸锌、二茂铁、钼化合物（三氧化钼、钼酸铵及其他钼酸盐）、镁-锌复合物等，而 $Al(OH)_3$ 和 $Mg(OH)_2$ 等填料型阻燃剂也具有明显的抑烟作用。

10.2. 钼化合物

10.2.1. 概 述

钼是最早用于阻燃纤维素的阻燃元素之一，它具有中等程度的阻燃效率。自 1975 年 D. A Church 和 F. W. Moore 提出钼化合物对许多聚合物同时具有阻燃作用及抑烟作用后，人们对这类化合物的兴趣日益增加[10.10]。最近 10 年来，文献上发表了有关钼化合物作为阻燃剂及抑烟剂的论文约 150 篇[10.11]。以钼化合物作为聚氯乙烯（软质及硬质）的抑烟剂特别有效，用量在 5%以下即可使烟生成量减少 50%以上。同时，钼化合物也可用作聚苯乙烯、聚烯烃及含卤聚酯的抑烟剂[10.11~10.15]。目前，钼化合物在工业上的应用还很有限，但正迅速增长。国外已经大量商品化的高效钼化合物抑烟剂是三氧化钼（MTO）及八钼酸铵（AOM），其次还有钼酸锌[10.16]及钼酸钙。另外，钼、铅、锌化合物的复配物也有供应。据报道，MTO 与氧化铜、氧化铁或氧化镉的混合物，抑烟作用比单一的 MTO 更为明显。有机胺的钼酸盐，如三聚氰胺八钼酸盐与几种金属氧化物的混合物也是性能极佳的抑烟剂[10.17]。

美国 Climax Performance Materials 和 Sherwin Williams 公司供应钼系阻燃剂。中国天津、上海、广州等地的多家工厂生产钼酸铵，天津化学试剂四厂及东风电子材料厂生产 MTO。

10.2.2. 钼化合物的抑烟机理[10.18]

就抑烟功能而言，MTO 与 AOM 是相近的，但 AOM 能赋与制品以较佳的颜色稳定性。MTO 及 AOM 中的钼为六价，其氧化态和配位数易于改变，这使得它们有可能作为阻燃剂及抑烟剂。

作为抑烟剂及阻燃剂，钼化合物系在凝聚相而不在气相起作用，且很可能通过路易斯酸或还原偶合机理促进炭层的生成和减少烟量。业已证明，MTO 的阻燃性能不受试样燃烧氧化介质的影响，且当含 AOM 的聚氯乙烯燃烧时，90%或 90%以上的钼系残留于炭层中。另外，当半硬质聚氯乙烯中加有 2%的 MTO 时，燃烧后保留在试料中炭量增加了一倍以上。这些，都是与固相阻燃机理相吻合的。有人认为，以钼化合物加入聚氯乙烯中时，它能以 Lewis 酸机理催化聚氯乙烯脱 HCl，形成反式多烯，后者不能环化生成芳香族环状结构，而此类化合物乃是烟的主要成分。还有人认为，钼化合物能通过金属键合或通过碳-氯键的还原偶合，形成交联聚合物链，而降低可燃物对火灾的贡献。也有人提出，钼化合物有可能将形成芳香族烟点的母体牢固地键合在金属-芳香系复合物中。尽管钼化合物抑烟的详细机理还不能完全肯定，但它对塑料（特别是聚氯乙烯）的强烈抑烟作用和成炭作用乃是十分明显的。

10.2.3. 三氧化钼（MTO）及八钼酸铵（AOM）

三氧化钼 [1313-27-5] 的分子式 MoO_3，分子量 143.94，八钼酸铵的分子式 $(NH_4)_4Mo_8O_{26}$，分子量 627.84。

（1）制法 MTO 可由钼酸铵焙烧分解制得[10.19]。

$$(NH_4)_2MoO_4 \longrightarrow MoO_3+2NH_3+H_2O$$

AOM 可由钼精矿经焙烧、碱浸出后，再与氯化铵及氨水反应制得[10.15]。

$$MoS_2 \xrightarrow{O_2} MoO_3 \xrightarrow{Na_2CO_3} Na_2MoO_4 \xrightarrow{NH_4Cl}$$

$$(NH_4)_2MoO_4 \xrightarrow{NH_4OH} (NH_4)_2Mo_4O_{13}$$

（2）性能 MTO 为白色结晶粉末，密度 4.689g/cm³，熔点 795℃，沸点 1155℃（升华）。在空气中稳定，微溶于水，并生成钼酸。溶于氨水、氢氟酸和浓硫酸，不溶于一般的酸。在加热下与氯化氢作用升华为淡黄色针状结晶[10.19]。美国 Climax Performance Materials 公司生产的 MTO 及 AOM 的性能示于表 10.3[10.20]。

表 10.3 工业 MTO 及 AOM 的主要物理性能

项 目	数 值	
	MTO	AOM
外观	淡蓝灰色流散性粉末	白色或近白色流散性粉末
钼含量，%	66.5	61.10，5.43（氨含量）
平均粒径，μm	2.5	2
99.9%的粒径，μm	<32	<10
堆积密度，g/cm³	0.38	0.26~0.32
密度，g/cm³	4.69	3.18
折射率	>2.1	
热稳定性，℃	>540	250（分解温度）
600℃时质量损失，%	<0.1	8.29（引燃质量损失）
水中溶解度，g/100 L	0.68	4
吸油率，g/100g		
亚麻子油	35	20
苯二甲酸二辛酯	41	

(3) 应用[10.21~10.25]　MTO及AOM目前主要用于聚氯乙烯及其合金、不饱和聚酯及ABS的抑烟。将这两种抑烟剂加入硬聚氯乙烯中，当用量为0.5%～5.0%时，材料生烟量降低30%～80%，氧指数提高3～10个单位。对用作电缆包覆料的软聚氯乙烯，加入2%的MTO和AOM，材料生烟量可减少70%～80%，氧指数可提高3个单位。对以溴-锑体系阻燃的ABS，用一部分MTO代替Sb_2O_3，材料生烟量减少，氧指数及阻燃级别提高。这两种钼化合物也可与氢氧化铝、氢氧化镁及其他金属氧化物（氧化铜、氧化铁、氧化锡等）共同使用作为阻烟剂。同时，钼化合物还可降低被阻燃材料的毒性[10.25,10.26]。

10.3. 镁-锌复合物 (Ongard Ⅱ)[10.18,10.27~10.29]

镁-锌复合物(Ongard Ⅱ)是一种新的阻燃剂和抑烟剂，它最初是被研究用于聚氯乙烯的，但对其他聚合物也适用。Ongard Ⅱ系白色流散性粉末，其组成尚未公开，但据说它是氧化镁和氧化锌的固体溶液。

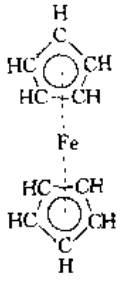
对于典型的含有锡稳定剂的硬质、半硬质和软质聚氯乙烯(邻苯二甲酸二辛酯为增塑剂)，Ongard Ⅱ均具有良好的抑烟效果。NITS烟室法测定结果表明，这种抑烟剂可使聚氯乙烯的生烟量降低约30%（明燃时）或约50%(阴燃时)，而用量以4%为最佳。当用量高于4%时，不会使生烟量继续减少。以Ongard Ⅱ为抑烟剂时，聚氯乙烯阴燃时生烟量的降低幅度比明燃时大。

将Ongard Ⅱ加入含邻苯二甲酸二烷基酯/磷酸酯增塑剂和铅稳定剂的聚氯乙烯护套材料中，具有极佳的抑烟效果，可使明燃生烟量减少40%。对汽车内的软质聚氯乙烯装饰材料、半硬质聚氯乙烯薄膜、半硬质聚氯乙烯电气绝缘材料、电气护套材料和硬质聚氯乙烯管等，都可采用Ongard Ⅱ与Sb_2O_3的混合物作为阻燃抑烟剂，且在一定的用量内，对聚氯乙烯电气材料的物理性能及电气性能没有明显的影响。

Ongard Ⅱ在半硬聚氯乙烯中的阻燃抑烟作用，主要系在凝聚相内进行，它能催化固相分解，促进炭层的形成，改变炭层结构，减少挥发性碳氢化合物和苯的释出(降低⅓～⅔)，而将其大部分(70%)保留于炭层内。人们认为，致密的和脆性较低的炭层的形成以及有机挥发物总量的降低，可以用来解释该添加剂的阻燃效能，而苯释放量的大幅度降低，则是该添加剂具有高效抑烟作用的主要原因。据推测，Ongard Ⅱ也可与聚氯乙烯释放出的氯化氢反应，生成固态金属氯化物，后者可通过干扰氯原子与多烯(此多烯系在聚氯乙烯热分解早期形成的)的再化合反应，而发挥抑烟功能。

10.4. 二茂铁及其他有机铁化合物

二茂铁 [102-54-5] (89)，$C_{10}H_{10}Fe$，分子量186.03，学名是二聚环戊二烯铁。



(89)

二茂铁可由环戊二烯钠与氯化亚铁在四氢呋喃中反应，或由环戊二烯与还原铁在氮气流中反应制得。

二茂铁为橙色结晶，有类樟脑气味，熔点173～174℃，沸点249℃，耐温400℃，能升华，不溶于水，溶于苯、乙醚和石油醚[10.30]。

1972年，二茂铁作为硬聚氯乙烯的抑烟剂销售，每100份聚氯乙烯只需加入0.5份二茂铁，即可使前者的生烟量降低30%～70%[10.31]。

二茂铁对聚氯乙烯及聚乙烯醇可燃性及生烟性的研究结果说明，它对聚乙烯醇的可燃性及成炭性均基本上没有影响，但对聚氯乙烯，可使其成炭性增大20%～60%，氧指数相对提高15%～19%。不过，二茂铁可大大减少这两种高聚物燃烧时的可见烟量，而对聚氯乙烯的作用还与其分子量有关。热分析还表明，二茂铁可加速聚氯乙烯的早期热质量损失及交联[10.32]。

某些有机铁化合物对不含卤的ABS及含卤的ACS(苯乙烯-丙烯腈-氯丁二烯共聚物)的抑烟作用见表10.4[10.33]。对不含卤的ABS，烟的减少量与挥发的金属量间存在一致的相关性；而对ACS，情况正好相反，金属挥发量低的乙酰丙酮铁具有最佳的抑烟效果。这说明，铁化合物的抑烟作用，对含卤聚合物主要发生在凝聚相，而对不含卤聚合物则主要发生在气相。

尽管铁化合物的抑烟作用是肯定的，但它们在工业上的应用有限，这一方面是由于这类化合物色深，另一方

表10.4　有机铁添加剂的抑烟作用

高聚物	添加剂		D_m①	D_m降低值，%	挥发金属相对值，%
	类别	添加量（以铁计），%			
ABS	无		440		
	二茂铁	5.0	130	70	100
	苯甲酰二茂铁	2.5	175	60	60
	乙酰丙酮铁	2.5	310	30	20
ACS	无		500		
	二茂铁	5.0	380	24	100
	苯甲酰二茂铁	5.0	310	38	60
	乙酰丙酮铁	5.0	225	55	20

① D_m为最大比光密度。

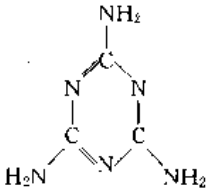
面是它们可由于放热的氧化反应而引起阴燃，因而使得它们作为聚合物的抑烟剂难于推广。

11. 其他阻燃剂

11.1. 三嗪系

11.1.1. 三聚氰胺及其盐类[11.1~11.7]

(1) 三聚氰胺 三聚氰胺[108-78-1](**90**)，$C_3H_6N_6$，分子量为126.14。

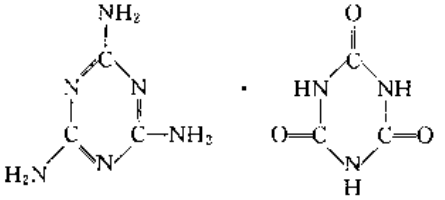


(**90**)

三聚氰胺可由尿素常压气相催化合成法和双氰胺合成法制得，见氨腈类化合物。

本品为白色单斜晶体，密度1.5738g/cm³，熔点354℃，加热升华，是一种含氮阻燃剂，常用作混合型膨胀型阻燃剂的发泡源和用于制造单一化合物型膨胀型阻燃剂的原料。近年来，大量三聚氰胺与磷酸酯并用于阻燃聚氨酯泡沫塑料。三聚氰胺的阻燃机理尚不十分清楚，但在250～450℃间分解，吸收大量热，且发生逐步消除，形成多种缩聚物，并加速高聚物的炭化。三聚氰胺及含三聚氰胺的阻燃高聚物高温分解时产生有毒的氰化物。

(2) 三聚氰胺氰尿酸盐 三聚氰胺氰尿酸盐[37640-57-6](**91**)，$C_6H_9N_9O_3$，分子量为255.22，代号是MC。



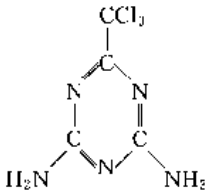
(**91**)

MC系由三聚氰胺和氰尿酸反应制得，系白色结晶粉末，无臭、无味、在300℃以下非常稳定，350℃左右开始升华，但不分解，其分解温度约为440～450℃，MCA含氮量高，极易吸潮，在高温时脱水成炭，同时放出氮气，故具有阻燃的效能。

MC主要用作反应型阻燃剂，广泛用于橡胶、尼龙、酚醛树脂、环氧树脂、丙烯酸乳液和其他烯烃树脂。MC作为环氧树脂的阻燃剂，可将氧指数由24～28提高到46～48，且特别适用于阻燃型电器部件。将MC加入醋酸乙烯乳液、丙烯酸酯乳液及橡胶乳液中，可制成阻燃型涂料，其涂膜密着性和平滑性均称理想，且无着色污染。MCA也可与其他阻燃剂合用。

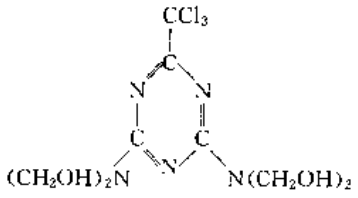
11.1.2. 含氯三嗪[11.8]

主要有DACT及TM-DACT。DACT系2,4-二氨基-6-三氯甲基-1,3,5-三嗪(**92**)，$C_4H_4N_5Cl_3$，分子量228.47。



(**92**)

TM-DACT系2,4-二(*N*,*N*-二羟甲基氨基)-6-三氯甲基-1,3,5-三嗪(**93**)，$C_8H_{12}N_5O_4Cl_3$，分子量348.58。

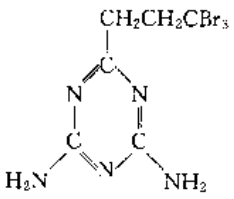


(**93**)

DACT与TM-DACT均为白色粉末，熔点高于320℃。以DACT与磷酸配合使用处理棉纤维织物，添加量为8.0%时，氧指数可达35；处理50/50，65/35型涤棉混纺织物，添加量为15.8%和16.5%时，氧指数均为27.5。以DACT磷酸浴液处理织物操作简单，处理浴液浓度低，浸渍液稳定，被阻燃织物手感好，强度损失小，且阻燃性能优良。DACT不含活性羟甲基，不与纤维交联，故而耐洗性较差。此外，目前尚未找到TM-DACT的合适溶剂。

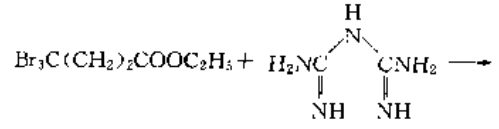
11.1.3. 含溴三嗪[11.9~11.13]

主要有DABT及TM-DABT。DABT是2,4-二氨基-6-(3,3,3-三溴丙基)-1,3,5-三嗪[62106-38-7](**94**)，$C_6H_8N_5Br_3$，分子量389.90。



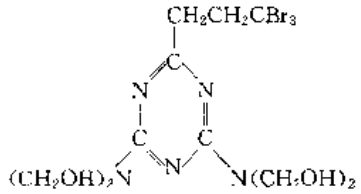
(**94**)

DABT系由γ-溴丁酸乙酯与双胍反应制得。



(**94**)+C_2H_5OH+H_2O

TM-DABT 系，2,4-二(*N*,*N*-二羟甲基氨基)-6-(3,3,3-三溴丙基)-1,3,5-三嗪(**95**)，$C_{10}H_{16}N_5O_4Br_3$，分子量为 510.01。



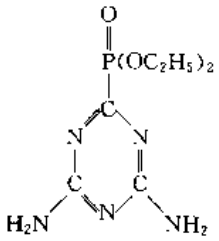
(**95**)

TM-DABT 可由 DABT 在碱性介质中与过量甲醛反应制得。

TM-DABT 易于在棉纤维上聚合，以它处理的棉织品阻燃性好，耐水洗和漂白。TM-DABT 溴含量高(47.0%)，所需的用量少，且不需与磷化合物或氧化锑并用。以 TM-DABT 处理棉法兰绒和斜纹布，添加量分别为 13.3%和 11.3%时，经 50 次水洗后，仍能通过了 FF3-71 燃烧测试标准。TM-DABT 长期被用于织物整理，它的三个溴原子均位于端碳原子上，离三嗪环足够远，受环的影响甚微。TM-DABT 可在 140℃快速交联固化，且不需外加催化剂和协同剂。被处理的织物手感和皱折恢复性良好，其缺点是要用二甲基甲酰胺作溶剂，交联固化时有甲醛放出。

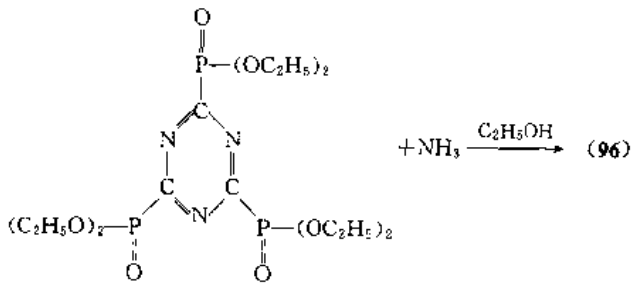
11.1.4. 2,4-二氨基-6-二乙氧膦氧基-1,3,5-三嗪(DAPT)[11.14~11.16]

DAPT [4230-55-1] (**96**) $C_7H_{14}N_5O_3P$，分子量为 247.20。



(**96**)

DAPT 由 2,4,6-三(二乙氧膦氧基)-1,3,5-三嗪与氨在乙醇中反应制得。



DAPT 与甲醛形成的衍生物可在织物上形成不溶于水的交联高聚物，经阻燃整理的织物含有 17.5%～20%的 DAPT 时，经 50 次水洗后仍能通过标准的垂直燃烧试验。

11.2. 硅　系[11.17~11.19]

硅系阻燃剂 SFR-100 系美国 General Electric 公司生产的一种硅酮聚合物阻燃剂。

SFR-100 可按类似于互穿聚合物网络(IPN)部分交联机理而结合入基材聚合物结构中，这种机理可大大限制硅添加剂的流动性，因而使它不致于迁移至被阻燃聚合物的表面。以 SFR-100 为基的添加系统还能改善聚烯烃表面的光滑性、机械性能、流变性能及加工性能。以 SFR-100 为阻燃剂时，只需低用量即可满足一般阻燃要求，并能保持基材原有的特性；而若采用高用量，则可赋予基材特别优异的阻燃性和抑烟性，使这类阻燃材料能用于防火安全要求非常严格而以前的阻燃体系不能适用的场所。

SFR-100 通常与一种或多种协同剂并用，这些协同剂有：ⅡA 族有机金属盐(如硬脂酸镁)，多磷酸铵(PPA)与季戊四醇的混合物，氢氧化铝等。它们既能与基材聚合物，又能与 SFR-100 树脂发生协同效应；它们不仅能提高这两种聚合的互渗性，而且能促进炭层的生成，进而阻止烟的形成和火焰的发展。

1990 年，SFR-100 已用于几种阻燃消费品，而且正在某些阻燃标准较高的设施上试用。SFR-100 与其他添加剂组成的复合系统，目前主要用于阻燃低密度聚乙烯、高密度聚乙烯、聚丙烯及乙烯-醋酸乙烯酯共聚物等。以 3%～8%的 SFR-100 及 17%的聚磷酰胺阻燃的聚烯烃具有 UL94 V-0 级的阻燃性，而材料物理-机械性能的恶化程度甚低。

11.3. 锡　系[11.20~11.25]

有多种无机锡化合物具有一定的阻燃作用和明显的抑烟作用，可用的有无水氧化锡 SnO_2、水合氧化锡 $SnO_2 \cdot xH_2O$ ($x=1\sim2$)、羟基锡酸钠 $Na_2Sn(OH)_6$、羟基锡酸盐 $MSn(OH)_6$ (M=Mg、Ca、Zn 等)及锡酸盐 $MSnO_3$ (M=Mg、Ca、Zn 等)，但其中最重要的是羟基锡酸锌 $ZnSn(OH)_6$ [12027-96-2]、锡酸锌 $ZnSnO_3$ [12036-37-2] 及水合氧化锡 $SnO_2 \cdot xH_2O$，这三者的主要性能列于表 11.1。

锡化合物的阻燃机理尚不十分明了，但它们可能同时在凝聚相及气相发挥作用。当它们与卤系阻燃剂并用，且卤/锡摩尔比至少为 4 时，锡化合物的作用类似锑化合物，即生成挥发性的卤化物，后者可进入气相阻燃。如所用锡化合物无水，则只会生成极少量挥发性的四卤化锡。但即使阻燃体系中不含卤化物或者卤/锑摩尔比小于 4，锡化合物仍可能在凝聚相中发挥阻燃作用。

表 11.1 几种锡阻燃剂的性能

项 目	$ZnSn(OH)_6$	$ZnSnO_3$	$SnO_2 \cdot xH_2O$
外观	白色粉末	白色粉末	白色粉末
分子量	286.12	232.07	177.72($x=1.5$)
锡含量,%	41	51	67($x\sim1.5$)
锌含量,%	22	28	
密度,g/cm³	3.4	4.25	
粒径,μm	1～10	1～10	1～10
分解温度,℃	180	>570	180

自1970年以来,锡化合物即作为一种协效剂用于含卤体系中以代替三氧化二锑,目前用于含卤不饱和聚酯、聚氯乙烯、以卤系阻燃剂阻燃的不饱和聚酯、尼龙、ABS、聚烯烃等。在上述体系中,以锡化合物代替三氧化二锑,可显著减少材料燃烧产物中的烟量及一氧化碳含量。

参考文献

[1.1] "Kirk-Othmer",4th ed.,vol.10,p.931,1993.

[1.2] "Ullmann",5th ed. vol. All, p. 123,1988.

[1.3] Clarke, F. B., "Proceedings of International Conference on Fire Safety through Chemical Technology", pp. 1～8, SPE and FRCA of USA, Westport, CT, March,1978.

[1.4] 薛恩钰等,《阻燃科学与应用》,17～18页,国防工业出版社,北京,1988年。

[1.5] 欧育湘,塑料技术,**12**(4),12(1992).

[1.6] 欧育湘,塑料技术,**14**(1),42(1994).

[1.7] Babrauskas, V. et al., "Fire Hazard Comparison of Fire-retarded and Non-fire-retarded Products", pp. 1～2, US National Institute of Technology and Standards(NITS), Maryland,1988.

[1.8] Karter, M. J. Jr., *NFPA J.*, **86**(5),32(1992).

[1.9] 北京晚报,2,(北京),(1995.1.7)。

[1.10] Lyons, J. W., "The Chemistry and Uses of Fire Retardants", chapt. 5, Wiley-Interscience, New York,1970.

[1.11] *Plastics Compounding*, **13**(2),47～48(1990).

[1.12] 同[1.1],pp.961～962,p.967.

[1.13] Price, D., Iddon, B., Wakefield, B. J., "Bromine Compounds", pp. 301～331, Elsevier Science Publishers, Amsterdam,1988.

[1.14] 王玉忠,《聚酯纤维阻燃化设计》,10～11页,四川科学技术出版社,成都,1994。

[1.15] 阻燃材料与技术,(1),64～66(1991)。

[1.16] 阻燃材料与技术,(4),21～25(1994)。

[1.17] 同[1.1],p.954.

[1.18] 于永忠,《阻燃材料手册》,43～45页,群众出版社,北京,1990年。

[1.19] 同[1.1],p.955.

[1.20] 骆介禹,阻燃材料与技术,(2),1～38(1989)。

[1.21] V. Shan,徐定宇等译,《塑料测试技术手册》,129～150页,中国石化出版社,北京。1991年。

[1.22] Briggs, P. J., "Proceedings of International Conference on Fire Safety", pp. 17～28, FRCA of USA, New Orleans, LA, March,1993.

[1.23] *Plastics Compounding*, **11**(6),6(1988).

[1.24] Feowll, A. J., 同[1.22],pp.205～212.

[1.25] ASTM D2863—87.

[1.26] Fenimore, C. P., Martin, F. J., *Modern Plastics*, **44**(3),141(1966).

[1.27] "UL94 Standard for Safety", Underwriters Laboratories, Inc. Northbrook, Ill., 1991.

[1.28] Editorial Board, *Modern Plastics International Encyclopedia Issue*,441～443(1990).

[1.29] Bhatnagar, S. K. et al., *Fire Mater.*, **16**, 141～151 (1992).

[1.30] "UL910 Standard for Safety", Underwriters Laboratories, Inc. Northbrook, Ill., 1985.

[1.31] ASTM E84—89a.

[1.32] ASTM E906—83.

[1.33] Smith, E. E., *J. Fire and Flammability*, **8**,309(1977).

[1.34] Brenden, J. J., 同[1.33], **6**,50(1975).

[1.35] 同[1.4],31～35页。

[1.36] 同[1.4],35～37页。

[1.37] Schultz, N., *Plastics Compounding*, **12**(1), 37～41 (1989).

[1.38] ASTM-E1354—90.

[1.39] Babrauskas, V., Peacock, R. D., "Proceedings of FRCA Fall Meeting", pp. 67～80, FRCA of USA New Orleans, LA,1990.

[1.40] 同[1.18],443～687页。

[1.41] 同[1.13],pp.322～323.

[1.42] International Market Research Firm Frost & Sullivan, "Report on Fire Retardant Chemicals Market in Western Europe",1989.

[1.43] International Market Research Firm Frost & Sullivan, "Report on Plastics additives Market in Western Europe",1989.

[1.44] Business Communications Co., Inc., "Business Opportunity Report: LC-004U Flame Retardant Chemicals", 1990.

[1.45] Green, J., 《来华讲学报告》,北京理工大学,北京,1995年。

[1.46] 同[1.1],p.934.

[1.47] Hanlon, L., *Plastics Compounding*, **14**(1), 48～57 (1991).

[1.48] Ainsworth, S. J., *Chem. Eng. News*, **70**,34(1992).

[1.49] Guest, R., "Proceedings of International Conference on Fire Safety", pp. 161～180, FRCA of USA, New Orleas, LA, March,1990.

[1.50] 西沢仁,ポリマダツニメト,**3**,66～80(1994).

[2.1] 同[1.13],pp.302～303.
[2.2] 同[1.1],p.934.
[2.3] 同[1.50].
[2.4] 同[1.45].
[2.5] 同[1.11].
[2.6] 欧育湘、王子平,阻燃材料与技术,(2),4～8(1993)。
[2.7] 欧育湘,塑料技术,**14**(3),16～29(1994)。
[2.8] 同[1.1],pp.939～941.
[2.9] Rhys,J.A.*Chem. Ind. London*,187(1969).
[2.10] Pitts, J. J., Scott, P. H. et al., *Cell. Plast.*, 635 (1970).
[2.11] Hastie,J.W.,"High Temperature Vapors",p.353,Academic Press,Inc.,New York,1975.
[2.12] Drews, M. J., "Proceedings of FRCA Spring Meeting",pp.55～57,pp.249～258,FRCA of USA, Lancaster,PA,1992.
[2.13] Brauman, S. K., Brolly, A. S., *J. Fire Retardant Chem.*, **3**,66(1977).
[2.14] Brauman,S.K.,*J. Fire Retardent Chem.*,**3**,117,138 (1976).
[2.15] Costa, L. Paganetto, G. et al., *J. Therm, Anal.*, 36 (1990).
[2.16] Gale, P. J., *Int. J. Mass Spectrum Ion Phys.*, **100**, 313～322(1990).
[2.17] Wagner,E.R.,Joensten,B.I.,*J. Appl. Polym. Sci.*, **20**,2143(1976).
[2.18] 同[1.4],144 页,155 页。
[2.19] US 4717776(1988).
[2.20] US 4778933(1988).
[2.21] US 5041687(1992).
[2.22] US 4740629(1988).
[2.23] GB 1436657(1976).
[2.24] 周庆海,阻燃材料与技术,(1),34～35(1992);(4)5～7 (1993)。
[2.25] Edenbaum, J., "Plastics Additives and Modifiers Handbook", p. 1025, Van Nostrand Reinhold, New York,1992.
[2.26] "Product Bulletin", Albemarle Corporation, Baton, Rouge,LA,USA,1992.
[2.27] "Product Bulletin",Dead Sea Bromine Corporation,Israel,1994.
[2.28] 欧育湘,塑料科技,(2),5～9(1994);(3),9～12 (1994);(4),17～21(1994);(5),1～3(1994)。
[2.29] US 4223369(1980).
[2.30] 同[1.1],p.964.
[2.31] 同[1.18],93 页。
[2.32] US 3382254(1968).
[2.33] US 4914212(1990).
[2.34] Pettigrew,F.A.,Read,J.S.,"Proceedings of the BBC Conference on Flame Retardancy",Business Communications Company,Inc.,Norwalk,CT,1992.
[2.35] Pettigrew,F.A. Landry,S.D. et al.,"Proceedings of Flame Retardandts'92 Conference",pp.156～167,Elsevier Science Publishers,London,1992.
[2.36] Uhlman,J.G.,"proceedings of the SPI 32nd Annual Technical Marketing Conference",pp.352～358,San Francisco,CA,1959.
[2.37] 王筱梅等,应用化学,**12**(4),43～47(1995)。
[2.38] US 50177728(1991).
[2.39] 同[1.18],91～93 页。
[2.40] 同[2.25],p.1026.
[2.41] Xu,Z.P.,Lu,Z.Z. et al.,"Proceedings of the 2nd Beijing International Symposium/Exhibition on Flame Retardants", pp. 99 ～ 106, Geological Publishing House,Beijing,1993.
[2.42] US 3507933(1970).
[2.43] Satoh,U.,同[1.22],pp.87～96.
[2.44] 同[1.1],p.962,p.966.
[2.45] 欧育湘,塑料技术,**10**(3),27～34(1990)。
[2.46] Wiseman,D.K.,*Plastics Compounding*,**17**(1),51～54 (1994).
[2.47] Kubo,M.,"Proceedings of the International Symposium on Flame Retardants",pp.89～94,International Academic Pubishers,Beijing,1989.
[2.48] Li,S.Y.,Zhang,C.Y.,同[2.41],pp.54～58.
[2.49] Gill, J. C., *Plastics Compounding*, **12**(5), 77 ～ 81 (1989).
[2.50] US 5112896(1992).
[2.51] Gill,J.C.,"Proceedings of FRCA Spring Meeting", pp.17～32,FRCA of USA,Lancaster,PA,1989.
[2.52] Burditt,N.A.,*Plastics Compounding*,**11**(5),51～55 (1988).
[2.53] Dong,S.,Ou,Y.X. et al.,同[2.41],pp.19～23.
[2.54] 同[2.25],p.1032.
[2.55] US 5043492(1991).
[2.56] Calewarts,S.E.,同[1.49],pp.227～237.
[2.57] Valange,B.M.,Calewarts,S.E. et al.,"Proceedings of Flame Retardants'90 Conference",pp.67～77,Elsevier Applied Science,London,1990.
[2.58] 刘汉虎,现代化工,**6**(2),65(1986)。
[2.59] 陶英丕等,阻燃材料与技术,(1),41(1990)。
[2.60] Liu,H.H.Wang,Q.J. et al.,同[2.47],pp.106～114.
[2.61] Wang,M.Yang,S.C. et al.,同[2.41],pp.87～92.
[2.62] 杨树仁,阻燃材料与技术,(5),1～4(1994)。
[2.63] Jay, T. A., *Plastics Compounding*, **3**(2), 30 ～ 33 (1980).
[2.64] 庞建军,阻燃材料与技术,(5),4～6(1993)。
[2.65] 同[1.18],94～95 页。
[2.66] 同[1.18],95～96 页。
[2.67] 欧育湘、李松岳,塑料技术,**13**(3),19～21(1993)。
[2.68] Peled,M. et al.,同[2.34].
[2.69] WP 8603508 Al(1986).

[2.70] US 3474067(1969).
[2.71] 同[1.1], pp. 967～969.
[2.72] 同[1.13]. pp. 322～323.
[2.73] 同[1.1]. pp. 970～972.
[2.74] Troitzsch, J., "Proceedings of the FRCA 1987 International Conference", pp. 141～150, Lancaster, PA, 1987.
[2.75] Mazac, C. J., "Proceedings of the 2nd Annual BBC Flammability Conference", Business Communications Corp. Inc., Norwalk, CT, 1991.
[2.76] Hardy, M. L., "Proceedings of the BBC Flammability Conference", Business Communications Corp. Inc., Norwalk, CT, 1992.
[2.77] McAllister, D. L., "Proceedings of the FRCA1989 Fall Meeting", pp. 173～182, Lancaster, PA, 1989.
[2.78] Lynam, D. R., "Proceedings of the FRCA 1991 Fall Meeting", pp. 23～32, Lancaster, PA, 1991.
[2.79] McAllister, D. L., "Proceedings of the FRCA 1992 Fall Meeting", pp. 29～40, Lancaster, PA, 1992.
[2.80] 同[1.45]。
[3.1] 同[1.1], p. 934.
[3.2] 同[1.50]。
[3.3] 同[1.45]。
[3.4] Markezich, R., 王世颖译,《全国无机阻燃剂及应用研讨会论文集》, 河北, 1991年。
[3.5] US 4053528(1977).
[3.6] 同[1.4], 166页。
[3.7] "Product Bulletin", Occidental Chemical Corporation, NY, USA, 1992.
[3.8] Markezich, R. L., "Proceedings of Flame Retardants' 87 Conference", London, 1987.
[3.9] Markezich, R. L., "Paper Presented at Flame Retardsnt'92 Conference", London, 1992.
[3.10] Markezich, R. L., Mundhenke, R. F., Aschbacher, D. G., "Proceedings of Flame Retardants' 94 Conference", London, 1994.
[3.11] Markezich, R. L., "Proceedings of at Flame Retardants'90 Conference", London, 1990.
[3.12] 同[1.18], 116页。
[3.13] 同[1.18], 117页。
[3.14] Stevenson D. R., 同[2.47], pp. 162～167.
[3.15] 同[1.18], 105～106页。
[3.16] 马世光,《塑料助剂手册》, 596页, 轻工业出版社, 北京, 1986年。
[3.17] Dingwen, W., 同[2.47], pp. 168～172.
[3.18] 同[1.18], 109～110页。
[3.19] 同[1.18], 108～109页。
[3.20] Prill, E., *J. Am. Chem.*, **69**, 62(1947).
[3.21] 同[1.1], p. 969.
[3.22] 西方化工华美有限公司, 技术资料: 海特酸。
[3.23] 同[1.18], 119～120页。
[4.1] 同[1.45].
[4.2] 同[1.1], p. 934.
[4.3] 同[1.14]。
[4.4] Hanlon, L., *Plastics Compounding*, **14**(1), 54～55(1991).
[4.5] Miller, B., *Plastics World*, (3), 49～51(1990); (3), 44～45(1992).
[4.6] Sherman, L. M., *Plastics Technology*, **41**(9), 26～28(1995).
[4.7] 同[1.4], 98～100页; 134～136页。
[4.8] 同[1.1], pp. 976～978.
[4.9] 同[1.2], p. 125.
[4.10] 同[1.18], 45～52页。
[4.11] Willard, J. J., Wondra, R. E., *Textile Res. J.*, **40**, 203～210(1970).
[4.12] Bakos, D. et al., *Fire & materials*, **6**(1), 10～12(1982).
[4.13] Suebsaeng, T. et al., *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **22**, 945(1984).
[4.14] Brauman, S. K., *J. Fire Ret. Chem.*, **7**, 61～68(1980).
[4.15] Avondo, G., Vovelle, C. et al, *Combust. Flame*, **31**, 7～16(1978).
[4.16] Brown, C. E., *J. Polym. Sci., Part A, Polym. Chem.*, **24**, 1297～1311(1986).
[4.17] Camino, G., Gvassie, N., *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **16**, 95～106(1978).
[4.18] Kresta, J. E., Frisch, K. C., *J. Cell. Plast.*, **11**, 68～75(1975).
[4.19] Piechota, H., *J. Cell. Plast.*, **1**, 186～199(1965).
[4.20] Anderson, J. J., *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **2**, 260～263(1963).
[4.21] Gouinlock, E. V., Porter, J. F. et al., *J. Fire Flamm.*, **2**, 206～218(1971).
[4.22] Rosser, W. A. Jr., Inami S. H. et al., *Combust. Flame*, **10**, 287(1966).
[4.23] McHale, E. T., *Fire Research Abstracts & Reviews*, **11**(2), 90(1969).
[4.24] Hastie, J. W., Bonnell, D. W., "Report NBSIR 80—2169", NBS, Washington, D. C., 1980.
[4.25] Hastie, J. W., *J. Research NBS-A, Physical and Chem.*, **77A**(6), 733～754(1973).
[4.26] Hastie, J. W., McBee, C. L., "Report NBSIR 75-741", NBS, Washington, D. C. 1975.
[4.27] Carnahan, J. et al., "Proceedings of 4th International Conf. Fire Safety", Product Safety Corp., San Francisco, CA, 1979.
[4.28] Miller, W. J., *Combust. Flame*, **13**, 210(1969).
[4.29] Morrison, M. E., Scheller, K., *Combust. Flame*, **18**, 3(1972).
[4.30] Lyons, J. W., *J. Fire Flamm.*, **1**, 302(1970).

[4.31] Lyons, J. W., "The Chemistry and Uses of Flame Retardants", pp. 20～24, Wiley-Interscience, New York, 1970.
[1.32] Paciorek, K. J. L. et al., *Am. Indust. Hygiene Assn. J.*, **39**(8), 633～639(1978).
[4.33] Benbow, A. W., Cullis, C. F., *Combust. Flame*, **24**, 217～230(1975).
[4.34] Batt, A. M., Appleyard, P., *J. Fire Sciences*, **7**(5), 338～363(1989).
[4.35] Kuryla, W. C., Papa, A. J. (eds.), "Flame Retardancy of Polymeric Materials", vol. 3, pp. 186～243, Marcel Decker, Inc., New York, 1975.
[4.36] Weil, E. D., "Paper Presented at 3rd Annual BCC Conference on Recent Advances in Flame Retardancy of Polymeric Materials, Stamford", CT, 1992.
[4.37] Green, J., *J. of fire Sciences*, **10**(Nov./Dec)., 470～487(1992).
[4.38] Yang, C. P., Lee, T. W., *J. Appl. Polym. Sci.*, **32**, 3005(1986).
[4.39] Yang, C. P., Lee, T. W., *J. Polym. Sci., Part A, Polymer Chem.*, **27**, 3551(1989).
[4.40] Aseeva, R. M., Zaikov, G. E. "Combustion of Polymer Materials", p. 232, p. 239, Hanser Publications, New York, 1985.
[4.41] Little, R. W., "Flameproofing Textile Fabrics", Reinhold Corporation, New York, 1947.
[4.42] Tesauro, G. C., Sello, S. B. et al., *Text. Res. J.*, **38**, 245(1968).
[4.43] Herdrix, J. E., Darker, G. L. et al., *J. Appl. Polym. Sci.*, **16**(41), 257(1972).
[4.44] Pandya, H. B., Bhagwat, M. M., *Text. Res. Ins.*, (July), 5(1981).
[4.45] Bhamagar, V. M. (ed), "Advances in Fire Retardant", vol. 1, Technomic Publishing Co., Westport, CT, 1972.
[4.46] US 4546117(1985).
[4.47] 同[1.4], 120～124 页。
[4.48] Liu, T. B., Song, X. B. 同[2.47], pp. 99～105.
[4.49] "Product Bulletin", Akzo Nobel Corporation, NY, USA, 1995.
[4.50] 同[1.1], p. 981.
[4.51] US 3041293(1962); US 4477600(1984); US 4794126(1988).
[4.52] Zeng, X. B., 同[2.41], pp. 112～118.
[4.53] Grace, O. M. et al., "Proceedings of Polyurethane's World Congress", Aschen, Germany, 1987.
[4.54] 同[1.1], pp. 981～982.
[4.55] Grook, J. W., Haggis, G. A., *J. Cell. Plast.*, (Mar./Apr.), 119～122(1969).
[4.56] Li. B., Han, Y. Z. et al. 同[2.41], pp. 87～92.
[4.57] US 4696963(1987).
[4.58] Prival, M. J. et al., *Science*, **195**, 76(1977).
[4.59] Blum, A., Ames, B. N., *Science*, **195**, 17(1977).
[4.60] US 3909484(1975).
[4.61] GB 1292878(1972).
[4.62] Moshkina, T. M., Pudovik, A. N., Zh. Obshch. Khimii, **32**, 1766ff(1962).
[4.63] US 3707586(1972).
[4.64] 陈宇, "硕士学位论文", 北京理工大学, 1996 年。
[4.65] US 3192242(1975).
[4.66] "Product Bulletin", Albright & Wilson Corporation, 1990.
[4.67] US 3896187(1975); US 3513644(1970).
[4.68] "Kirk-Othmer", 3rd ed., vol. 10, p. 405, 1980.
[4.69] Kmice, C. J., Albright, J. A., "Proceedings of American FRCA Meeting", Chicago, 川, 1977.
[4.70] US 3978167(1976).
[4.71] 欧育湘,《阻燃剂》, 111 页, 兵器工业出版社, 北京, 1997 年。
[4.72] US 2430569(1947); US 2407279(1946).
[4.73] Nametz, R., *Ind. Eng. Chem.*, **59**(5), 99～112(1967).
[4.74] US 3909484(1975).
[4.75] 同[3.16], 121～123 页。
[4.76] Buszard, D. L., *Chem. Ind. London*, (16), 610～615(1978).
[4.77] Nass, L. I., Heiberger, C. A. (eds), "Encyclopedia of PVC", 2nd ed., vol. 2, pp. 143～261, Marcel Dekker, Inc., New York, 1988.
[4.78] Lapp, T. W., "Report NTIS PB-251678", Midwest Research Institute, 1976.
[4.79] Lowenheim, F. A., Moran, M. K., "Faith, Keys and Clark's Industrial Chemical", 4th ed., pp. 849～853, John Wiley & Sons Inc., New York, 1975.
[4.80] GB 2215722(1989).
[4.81] Heaps, J. M., *Plastics London*, **33**(366), 410～413(1969).
[4.82] US 3919158(1975).
[4.83] Shankwalkar, S. G., Placek, P. G., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **31**, 1810～1813(1992).
[4.84] 同[1.1], pp. 958～986.
[4.85] Duke, A. J., *Chimia*, **32**(12), 457～463(1978).
[4.86] Nobile, E. R., Page, S. W., et al., *Bull. Envir. Contam. Toxicol.*, **25**, 755～761(1980).
[4.87] EP—356633(1990).
[4.88] Bikales, N. M. (ed.), "Encyclopedia of Polymer Science and technology", pp. 229～306, Wiley-Interscience, New York, 1975.
[4.89] 同[3.16], 123～137 页。
[4.90] Halpern, Y. et al., *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. & Dev.*, **23**, 233～238(1984).
[4.91] 张建民, 陈维顺, 青岛化工, (4), 1～11(1992)。

[4.92] Bonsignore, PV., Manhart, J. H., "Proceedings of 29th Annual Conference on Reinforced Plastics", pp. 23C, 1～8, Compos. Inst. SPE, 1974.
[4.93] Larsen, E. R., Ecker, E. L., *J. Fire Retardant Chem.*, **6**, 182～192(1979).
[4.94] GB 1503537(1978).
[4.95] US 4141387(1979).
[4.96] Weil, E. D., *J. Fire & Flamm./Fire Retardant Chem.*, **1**, 125～141(1974).
[4.97] EP-OS 138204(1985); EP-A 255381(1988).
[4.98] 同[1.1], p. 1011.
[4.99] US 3789091(1974); US 3849368(1974).
[4.100] US 3014956(1961).
[4.101] 同[1.1], p. 1007.
[4.102] FR 1395178(1965); FR1466744(1967).
[4.103] US 3374292(1968).
[4.104] Aenishanslin, R., Cuth, C. et al., *Text. Res. J.*, **39**(4), 375(1969).
[4.105] 同[1.14], 72页。
[4.106] 同[4.68], p. 407.
[4.107] 同[4.71], 129页。
[4.108] US 4287119(1981); US 4503178(1985); US 4613699(1986); US 4623687(1986).
[4.109] 同[1.18], 138～141页。
[4.110] 同[1.4], 141～142页, 228～230页。
[4.111] Guthrie, J. D., Drake, G. L., *Am. Dyest. Rep.*, **44**(10), 328(1955).
[4.112] Donaldson, D. J., Normand, F. L. et al., *Text. Res. J.*, **42**, 331(1972).
[4.113] Donaldson, D. J., Normand, F. L. et al., *Text. Ind. J.*, **137**(11), 104～107(1973).
[4.114] Donaldson, D. J., Normand, F. L. et al., *J. Coated Fabrs.*, **3**, 250(1974).
[4.115] Harper, R. J. Jr., Beninate, J. V., *Text. Chem. Color*, **20**(5), 29(1988).
[4.116] Trask, B. J., Beninate, J. V. et al., *J. Fire Sci.*, **2**, 236(1984).
[4.117] Vail, S. L., Daigle, D. J. et al., *Text. Res. J.*, **52**, 671, 678, 738, 751(1982).
[4.118] US 2983623(1961).
[4.119] GB 906314(1962); GB 938989(1963); GB 938990(1963).
[4.120] Beninate, J. V., Boylston, E. K. et al., *Am. Dyest. Rep.*, **57**(25), 981(1968).
[4.121] Donaldson, D. J., Daigle, D. J., *Text. Res. J.*, **39**(4), 362(1969).
[4.122] 同[1.1], p. 1010.
[4.123] 同[1.18], 158～159页。
[4.124] LeBlanc, R. B., Dicarlo, J. P. et al., *Text. Res. J.*, **40**, 177(1970).
[4.125] Papa, A. J., *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **9**(4), 478～496(1970).
[4.126] GB 954792(1964).
[4.127] US 3235517(1966).
[4.128] 同[1.1], p. 988.
[4.129] 同[4.68], pp. 410～411.
[4.130] US 3941752(1976); US 4033936(1977).
[4.131] DE-OS 2646218(1977).
[4.132] 同[1.14], 1～23页。
[4.133] 同[1.1], p. 980.
[4.134] Blum, K., Manzo, L. (eds.), "Neurotoxicology", pp. 423～444, Marcel Dekker, Inc., New York, 1985.
[4.135] DE/NBM 4006848(1984).
[4.136] Ulsamer, A. G. Osterberg, R. E. et al., *Clin. Toxicol.*, **17**(1), 103～131(1980).
[4.137] 同[1.1], p. 991.
[4.138] EPA, *Fed Regist.*, **57**(12), 2138～2159(1992).
[4.139] Lynn, R. K., et al., *Drug Metab. Disposition*, **9**(5), 434～441(1981).
[4.140] Herpol, C., *Fire and Materials*, **1**(2), 29～35(1976).
[4.141] Weil, E. D., Aaronson, A. M., "Proceedings of the Ist European Conference on Flammability and Fire Retardants", Technomic Publishing Co., Westport, CT, 1978.
[4.142] US 3869420(1975).
[4.143] Cleveland, L. et al., *Envir. Tox. Chem.*, **5**, 273～282(1986).
[4.144] Bengtsson, B. E. et al., *Envir. Tox. Chem.*, **5**, 853～861(1986).
[4.145] Boethling, R. S., Cooper, J. C., *Residue Reviews*, **94**, 49～95(1985).
[4.146] Frost, J. W., Los, S. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 2166～2171(1987).
[5.1] Taylor, D., "Proceedings of Fire Retardant Engineering Polymer and Alloys", pp. 133～142. FRCA of USA, Lancaster, PA, 1989.
[5.2] Staendeke, H., "Proceeding of American FRCA National Meetinal Meeting", Lancaster, PA, March, 1988.
[5.3] Lewin, M. et al. (eds). "Flame Retardant Polymeric Materials", vol. 5, pp. 113～176. Plenum Press, New York, 1978.
[5.4] 同[1.45]。
[5.5] 王秀芬等, 阻燃材料与技术, (3), 4～10(1994).
[5.6] Peters, E. N., *J. Appl. Polym. Sci.*, **24**, 1457～1464(1979).
[5.7] 欧育湘, 阻燃材料与技术, (1), 62(1992)。
[5.8] 同[1.18], 73～74页。
[5.9] 葛世成, 陈玉凤等, 阻燃材料与技术, (5), 1～3(1993)。
[5.10] 同[2.41], pp. 345～356.

[5.11] Guest, R., 同[1.49], pp. 161～168.
[5.12] Okisaki, F., 同[1.22], pp. 107～125.
[5.13] *Plastics Compounding*, **12**(3), 52(1989).
[5.14] 冯指南, 毛树标, 阻燃材料与技术, (3), 4～5(1992)。
[5.15] Shen, C. Y. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 62～67 (1969).
[5.16] 同[1.18], 81～83 页。
[5.17] Vandersall, H. J., *J. Fire Flammability*, **2**, 97～140 (1971).
[5.18] 同[5.1], pp. 183～202.
[5.19] 同[1.49], pp. 253～267.
[5.20] DE-OS 3720094(1988).
[5.21] US 4336182(1982); US 4504610(1985); US 4579894 (1986).
[5.22] Montaudo, G., Scamporrino, E. et al., *J. Polym. Sci.*, **21**, 3321～3331, 3361～3371(1983).
[5.23] 同[1.1], p. 979.
[5.24] 同[1.18], 74～81 页。
[5.25] Lewin, M., Sello, S. (eds.), "Handbook of Fiber Science and Technology: Chemical Processing of Fibers and Fabrics", vol. 2, part B, pp. 1～141, Marcel Dekker, Inc., New York, 1984.
[5.26] 同[4.35], vol. 5, pp. 1～65, 1979.
[5.27] Rowell, R. (ed.), "The Chemistry of Solid Wood", pp. 531～574, American Chemical Society, Washington D. C., 1984.
[5.28] *Chemical Week*, (April), 26～27(1992).
[6.1] 王传广, "硕士学位论文", 北京理工大学, 北京, 1995 年。
[6.2] Mount, R. A., 同[1.49], pp. 253～267.
[6.3] 欧育湘, 塑料科技, (3), 1(1992)。
[6.4] 欧育湘, 塑料技术, (5), 20～25(1995)。
[6.5] *Plastics Technology*, **41**(9), 21～28(1995).
[6.6] Miller, B., *Plastics World*, (1), 38～40(1995).
[6.7] 同[1.4], 264～265 页。
[6.8] 罗锐斌, "硕士学位论文", 北京理工大学, 北京, 1992 年。
[6.9] "Product Bulletin", Hoechst Celanese Corporation, 1992.
[6.10] Cicchetti, O. et al., "Proceedings of Flame Retardant' 93 Conference", pp. 53～66, London, 1993.
[6.11] "Product Bulletin", Montefluos Corporation, Italy, 1992.
[6.12] 罗锐斌, 欧育湘, 阻燃材料与技术, (6), 4～7(1995)。
[6.13] Luo, R. B., Ou, Y. X. et al., 同[2.41], pp. 59～64.
[6.14] 同[4.89].
[6.15] Hall, D. R. et al., "Proceeding of the First International Symposium on Fire Safety Science", pp. 421～430, Hemisphere Publishing, Washington, D. C., 1986.
[6.16] Ratz, R. et al., *J. Org. Chem.*, **26**, 1608～1616(1963).
[6.17] US 448093(1984).
[6.18] Lewin, M. et al. (eds), "Recent Advances in Flame Retardancy of Polymeric Materials", vol. II. pp. 94～101, Business Communication Co. Inc., Norwark, CT, 1992.
[7.1] 同[1.1], pp. 936～939.
[7.2] 同[1.4], 176～178 页。
[7.3] 徐利时, 锡矿山科技, (4), 34～38(1992)。
[7.4] 同[1.18], 55～57 页。
[7.5] Schwarz, R. T., "Proceedings of International Conference on Fire Safety Advances in High Performance Plastics Products", pp. 65～69, SPE and FRCA of USA, San Antonio, Texas, March, 1994.
[7.6] Myszak, E. A. Jr., "Use of Submicron Inorganic Flame Retardant in Polymeric Systems", PQ Corporation, Valley Forge, PA, 1991.
[7.7] Sheldon, A, 同[1.39], p. 1.
[7.8] *Plastics World*, (3), 50(1990).
[7.9] "Pvoduct Bulletin", M & T Chemicals Inc., 1982.
[7.10] 欧育湘, 湖南有色金属, 7(4), 231～235(1991)。
[7.11] "Product Bulletin", Amspec Corporation, Gloucester, NJ, USA, 1990.
[7.12] 单桃云, 锡矿山科技, (1,2), 21～23(1994)。
[7.13] US 3873451(1975); US 3994825(1976); US 4017418 (1977); US 4022710(1977).
[7.14] 同[1.4], 181～182 页。
[7.15] 皇际商, 湖南有色金属, 7(4), 240～244(1991)。
[7.16] 李蓉晖, 锡矿山科技, (4), 7～9(1995)。
[7.17] 申初云, 锡矿山科技, (1), 9～15(1995)。
[7.18] 李蓉晖, 锡矿山科技, (1,2), 17～20(1994)。
[7.19] 梁玉平, 锡矿山科技, (1,2), 24～28(1993)。
[7.20] 汪承恭, 锡矿山科技, (2), 1～3(1993)。
[7.21] 刘伯龙, 锡矿山科技, (4), 10～14(1992)。
[7.22] 同[1.1], p. 939.
[7.23] 同[1.4], 183 页。
[8.1] 同[1.1], p. 943.
[8.2] Horn, W. E., Stinson, J. M., 同[7.5], pp. 91～95.
[8.3] 申云飞, 阻燃材料与技术, (2), 27～32(1992)。
[8.4] Anabuki, H., 同[2.22], p. 97～106.
[8.5] Green, D. W. et al., "Proceedings of the 46th Annual Conference of SPI Composites Institute", session 7-E, P. 1, Washington, D. C., 1991.
[8.6] Snyder, C. A., Cook, T. R., "Proceedingo of the 36th Annual Conference of SPI Composites Institute", session 13-C, p. I, Washington, D. C. 1981.
[8.7] Green, D. W., "Proceedings of the 49th Annual Conference of SPI composites Institute", session 3-D, p. 1, Washingtion, D. C. 1994.
[8.8] Kirschbaum, G., 同[1.49], pp. 53～74.
[8.9] 同[1.1], p. 944.
[8.10] Qianwen, X., Jinwang, R., 同[2.47], pp. 332～336.
[8.11] Snyder, C. A., *Plast. Compounding*, **8**(1), 41(1985).

[8.12] Keating, L. et al., *Plast. Compounding*, **9**(1), 40 (1986).
[8.13] Molesky, F., "Paper Presented at the Polyolefins IV International Conference", Huston, Texas, 1991.
[8.14] Keating, J. Z., *Plastics Compounding*, **3**(4), (1980).
[8.15] 同[1.2], p. 137.
[8.16] 同[1.11].
[8.17] 同[1.18], 61～67页。
[8.18] Molesky, F., "Paper Presented at the the 1st BCC Annual Conference on Recent Advances Flame Retardancy of Polymeric Materials", Stamford, CT, 1990.
[8.19] 李克民, 阻燃材料与技术, **1**(1), 20～23(1989)。
[8.20] 李克民, 阻燃材料与技术, (1), 8～10(1994)。
[8.21] "Technical Bulletin", Solem Corporation, USA, 1993.
[8.22] 李大立, 阻燃材料与技术, (2), 1～3(1993)。
[8.23] Keating, L. et al., *Plastics Compounding*, **9**(1), 40～44 (1986).
[8.24] Miyata, S., *Applied Polymers Sciences*, **25**, 415～425 (1980).
[8.25] 陈建荣等, 阻燃材料与技术, **1**(1), 24～27(1989)。
[8.26] kemin, L. et al., 同[2.47], pp. 95～98.
[9.1] 同[1.1], p. 941.
[9.2] Shen, K. K., *Plastics Compounding*, **8**(5), 66～76 (1985).
[9.3] United States Borax and Chemicals Corporation, "Service Bulletin", 2B in Epoxy System, CA, 1989.
[9.4] 同[1.1], p. 942～943.
[9.5] Shen, K. K., Griffen, T. S., "Fire and Polymer, ACS Symposium Series 245", p. 157, American Chemical Society, Washington, D. C. 1990.
[9.6] Byrne, G. A., Gardiner, D., Holmes, F. H., *J. Appl. Chem.*, **16**, 81(1966).
[9.7] 同[1.18], 83～85页。
[9.8] "Technical Data Sheet IC-18a", United States Borax and Chemicals Corporation, CA, 1993.
[9.9] "Technical Data Sheet FB 415-111992", United States Borax and Chemicals Corporation, CA, 1992.
[9.10] Miller, B., *Plastics World*, (3), 48～52(1990).
[9.11] 杨汉定等, 《全国无机阻燃剂及其应用研讨会论文集》, 75～77页, 河北, 1991年。
[9.12] United States Borax and Chemicals Corporation, "Service Bulletin, ZB in Unsaturated Polyester and Vinyl Esters", CA, 1981.
[9.13] Shen, K. K., "Proceedings of the International Conference of FRCA of USA", San Antonia, Texas, March, 1989.
[9.14] Shen, K. K., *Plastics Compounding*, **11**(6), 26～34 (1988).
[9.15] EP-A, 207734(1987).
[9.16] GB 2140325A(1984).
[9.17] 天津化工研究院编, 《化工产品手册·无机化工产品》, 60～61页, 化学工业出版社, 北京, 1991年。
[9.18] 同[1.1], 942.
[9.19] Finn, J. A., "Paper Presented at the 6th International Symposium on Flammability and Flame Retardants", Nashville, Tenn., 1979.
[9.20] 同[9.17], 41页。
[9.21] 王箴, 《化工辞典》, 第二版, 642页, 化学工业出版社, 北京, 1985年。
[9.22] 同[1.4], 3页。
[9.23] 同[1.18], 137页。
[10.1] Harmathy, T. Z., *Fire Technology*, **19**, 31(1983).
[10.2] 欧育湘, 塑料技术, **14**(1), 42～48(1994)。
[10.3] kracklauer, J. J., Sparkes, C. J., *Plast. Eng.*, **11**(6), 57(1974).
[10.4] Doerge, H. P., Wismer, M., *J. Cell. Plast.*, **8**, 311 (1972).
[10.5] Vandersall, H. L., *J. Fire Flammability*, **2**, 97 (1971).
[10.6] Papa, A. J., *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **11**, 379 (1972).
[10.7] Quinn, E. J., Ahlstrom, D. H. et al., *Polym. Prepr*, **14**(2), 1022(1973).
[10.8] O'Mara, M. M., *Polym. Prepr*, **14**(2), 1028(1973).
[10.9] Imhof, L. G., Stueben, K. C., *Polym. Eng. Sci.*, **13**(2), 146(1973).
[10.10] Church, D. A., Moore, F. W., *Plast. Eng.*, **31**, 36 (1975).
[10.11] Moore, F. W., Ference, R. A., "Paper Presenteel at the 12th International Conference on Fire Safety", Millbrae, CA, Jan. 1987.
[10.12] Kroenke, W. J., *J. Appld. Polym. Sci.*, **26**, 1167, **1191**(1981).
[10.13] US 3956231(1976), Moore, F. W..
[10.14] US 4129540(1978), Kroenke, W. J..
[10.15] Skinner, G. A. et al., *Fire and Materials*, **1**, 154 (1976).
[10.16] US 3900441(1975), King, T. Y..
[10.17] US 4053451(1977); US 4053454(1977); US 4053455 (1977).
[10.18] 欧育湘, 塑料技术, **12**(4), 12～17(1992)。
[10.19] 同[9.17], 480～484页。
[10.20] "Product Bulletin", Climax Performance Materials Corportion, USA, 1990.
[10.21] Moore, F. W., Tsigdinos, G. A., "Proceedings of International Symposium on Flamm. and Flame Retardants", p. 160, Technomic Press, Westport, CT. 1979.
[10.22] Moore, F. W. et al., "Polymer Additives", p. 125. Plenum Publishing, New York, 1984.
[10.23] Moore, F. W. et al., *J. Vinyl Tech.*, **3**, 139(1981).

[10.24] Nametz, R. C., *Plast. Compounding*, **2**(1), 31(1979); **7**(1), 26(1984).
[10.25] Touval, I., *Plast. Compounding*, **8**(1), 106(1985).
[10.26] Kaplan, H. K., "Combustion Toxicology, Principles and Test Methods", Technomic Press, Lancastes, PA, 1983.
[10.27] US National Bureau of Standards, "Further Development of a Test Method for the Assessment of the Acute Inhalation Toxicity of Combustion Products", NBSIR 82-2532, 1982.
[10.28] Augustyn, E. J., Schwarcz, J. M., "Paper Presented at the 35th SPE ANTEC Meeting", Mortreal, USA, 1977.
[10.29] Clements, W. R., Huang, J. M. G. et al., "Paper Presented at the Japan Conference on Polymers and Plastics", Tokyo, Japan, 1980.
[10.30] 同[9.21], 13页。
[10.31] Kracklauer, J. J., Sparkes, C. J., "Paper presented at the 32nd Annual Technical Conference of the SPE", San Francisco, CA, 1974.
[10.32] Lawson, D. F., *J. Applied Polymer Science*, **20**, 2183 (1976).
[10.33] Deets, G. L., Lee, Y. C., *J. Fire and Flamm.*, **10**, 41 (1979).
[11.1] Flippo, P., 同[7.5], pp. 107～111.
[11.2] 罗锐斌, 塑料技术, **12**(1), 20(1992)。
[11.3] 曾益芬, 精细化工, **4**(2), 42(1987)。
[11.4] 杨雄麟, 现代化工, **11**(4), 51(1991)。
[11.5] 温占玺, 化学世界, (1), 14(1990)。
[11.6] 李明威, 精细化工信息, **20**, 24(1985)。
[11.7] 邓永贵, 青岛化工学院学报, **10**(3), 117(1989)。
[11.8] 刘霞, 阻燃材料与技术, (1), 24(1990)。
[11.9] Chance, L. H., Timpa, J. D., *Textile Research Journal*, **47**(6), 418(1977).
[11.10] Timpa, J. D., Chance, L. H., *Am. Dyest. Rep.*, **68** (6), 60(1979).
[11.11] Chance, L. H., *Journal of Applied Polymer Science*, **26**, 2959(1981).
[11.12] Chance, L. H., Timpa, J. D., *J. Chem. Eng. Data*, **22** (1), 116(1977).
[11.13] Timpa, J. D., Chance, L. H., *J. Fire Retard. Chem.*, **5**, 93(1978).
[11.14] US 3654274(1972).
[11.15] Chance, L. H., Moreau, J. P., *Am. Dyest. Rep.*, **60** (2), 34(1971).
[11.16] Moreau, J. P., Chance, L. H., *Am. Dyest. Rep.*, **59** (5), 37, 64(1970).
[11.17] 欧育湘, 李松岳, 塑料技术, **13**(2), 9～13(1993)。
[11.18] Huber, M. S., 同[1.49], pp. 237～245.
[11.19] Flick, E. W., "Plastics Additives", 2nd ed., p. 333, Noyes Publications, NJ, USA, 1993.
[11.20] Touval, I., *J. Fire Flamm.*, **3**, 130(1972).
[11.21] Cusack, P. A., Killemeyer, J., 同[9.5], p. 189.
[11.22] Paul, D., "Paper Presented at the 3rd Annual BCC Conference on Recent Advances in Flame Retardancy of Polymeric Materials", Stamford, CT, May, 1992.
[11.23] Chaplin, D., 同[1.49], pp. 75～81.
[11.24] 同[1.1], p. 945.

基本参考文献

1. Flick, E. W., "Plastics Additives", 2nd ed., pp. 280～359, Noyes Publications, Park Ridge, 1993.
2. Hancox, N. L., Mayer, R. M., "Design Data for Reinforced Plastics", pp. 170～194, Chapman and Hall, London, 1994.
3. Hughes, C. C., "The Additive Guide", Wiley Interscience, Chichester, 1987.
4. American Sociery of Plastics Engineer, "Additives", Society of Plastics Engineer, New York, 1975.
5. Seymour, R. B., "Additives for Plastics", Academic Press, Mew York, 1978.
6. Stepck, J., "Additives for Plastics", Springer-Verlag, new York, 1983.
7. Edenbaum, J., "Plastics Additives and Modifiers handbook", pp. 1017～1088, Van Nostrand Reinhold, New York, 1992.
8. Gächter, R., "Plastics Additives Handbook", Hanser Publishers, Munich, 1990.
9. Mark, H. F., "Handbook of Olefins", pp. 685～705, Marcel Dekker, Inc., New York, 1993.
10. Ou Yuxiang (ed.), "Proceedings of the 2nd Beijing International Symposium/Exhibition on Flame Retardants", Geological Publishing House, Beijing, 1993.
11. Ou Yuxiang (ed.), "Proceedings of the International Symposium on Flame Retardants", International Academic Publishers, Beijing, 1989.
12. American Fire Retardant Chemicals Association (FRCA), "Proceedings of International Conference on Fire Safety", FRCA, Lancaster, PA, March 1994, March 1993, March 1990.
13. Price, D., Iddon, B. et al., "Bromine Compounds", Elsevier Science Publishers, Amsterdam, 1988.
14. Jean-Roger Desmurs (ed.), "Advances in Organobromine Chemistry I and Ⅱ", Elsevier Science Publishers, Amsterdam, 1991 and 1993.
15. 于永忠主编, 《阻燃材料手册》, 群众出版社, 北京, 1990年。
16. 薛恩钰等, 《阻燃科学及应用》, 国防工业出版, 北京, 1988年。
17. 欧育湘, 《阻燃剂》, 兵器工业出版社, 北京, 1997年。

zutoujuhewu

阻透聚合物 Barrier Polymers

唐赛珍 中国轻工业信息中心

1. 透过性和阻透性概念 …… 1084
1.1. 透过性 …… 1084
1.2. 阻透性 …… 1085
2. 影响阻透性的主要因素 …… 1085
2.1. 聚合物结构 …… 1085
2.1.1. 官能团 …… 1085
2.1.2. 堆砌度、结晶度与分子取向 …… 1086
2.2. 填充剂与其他添加剂 …… 1086
2.3. 环境因素 …… 1087
2.3.1. 湿度 …… 1087
2.3.2. 温度 …… 1087
2.4. 透过物的性质 …… 1087
2.5. 透过性预测 …… 1088
3. 阻透性能的测定 …… 1088
3.1. 氧 …… 1088
3.2. 水蒸气 …… 1089
3.3. 二氧化碳 …… 1089
3.4. 有机物 …… 1089
4. 高阻透聚合物材料 …… 1089
4.1. 乙烯-乙烯醇共聚物 …… 1090
4.1.1. 一般性能 …… 1090
4.1.2. 阻透性 …… 1091
4.1.3. 保香性 …… 1093
4.1.4. 加工与应用 …… 1093
4.1.5. 卫生与环境保护 …… 1094
4.2. 偏(二)氯乙烯共聚物 …… 1094
4.2.1. 一般性能 …… 1094
4.2.2. 阻透性 …… 1094
4.2.3. 加工与应用 …… 1095
4.2.4. 卫生与环境保护 …… 1095
4.3. 腈类聚合物 …… 1096
4.3.1. 一般性能 …… 1096
4.3.2. 阻透性 …… 1096
4.3.3. 加工与应用 …… 1097
4.3.4. 卫生与环境保护 …… 1097
4.4. 聚酰胺 …… 1097
4.4.1. 一般性能 …… 1097
4.4.2. 阻透性 …… 1097
4.4.3. 加工与应用 …… 1098
4.4.4. 高阻透聚酰胺的发展 …… 1099
4.5. 聚酯 …… 1102
4.5.1. 一般性能 …… 1102
4.5.2. 阻透性 …… 1102
4.5.3. 加工与应用 …… 1102
4.5.4. 新型聚酯的发展 …… 1103
4.5.5. 卫生与环境保护 …… 1104
4.6. 高密度聚乙烯 …… 1105
4.6.1. 一般性能 …… 1105
4.6.2. 阻透性 …… 1105
4.6.3. 表面处理与其他阻透技术 …… 1105
4.7. 其他 …… 1107
4.7.1. 聚乙烯醇 …… 1107
4.7.2. 硬质聚氯乙烯 …… 1108
5. 阻透聚合物的应用 …… 1108
5.1. 商品包装对包装材料性能的要求 …… 1108
5.1.1. 对阻透性的要求 …… 1108
5.1.2. 对物理、化学等其他性能的要求 …… 1109
5.2. 在食品包装中的应用 …… 1109
5.2.1. 共混物和合金 …… 1110
5.2.2. 复合薄膜 …… 1110
5.2.3. 多层复合容器 …… 1110
5.2.4. 无菌包装 …… 1110
5.3. 在非食品包装方面的应用 …… 1112
参考文献 …… 1112

阻透聚合物是一种具有阻透功能的材料，主要用于保护性包装，也即用以保护食品或其他如电子元件等的体系使之与环境隔绝。它可限制物质由环境传递到这些体系中，或限制物质从这些体系中损失，或者二者皆具有[1]。

阻透聚合物的研究开发可追溯到20世纪70年代，但直到近十多年来，随着食品工业的迅速发展，进而要求提供保质、保鲜、保风味及延长贮藏时间、降低成本的高阻透包装材料，它才在食品包装工业和非食品包装工业方面获得迅速发展和广泛应用。

1. 透过性和阻透性概念

1.1. 透过性[2~7]

透过是指物质（水、气等）由材料结构中的透过，本文指气体或其他物质透过聚合物的实际质量的传递。进行传质时，其两侧必须有浓度差、压力差、电位差或温度差等作为驱动力。如透过物质是气体、水蒸气体系时，传质的驱动力是材料两侧的压力或分压差，透过速率取决于材料横断面上的分压力；如材料两侧是浓度不同的溶液时，其驱动力则是浓度差。透过性是表征小分子如水、气体及其他低分子化合物透过高分子材料的难易程度的性质。亲水高分子膜对水常常是可透过的，而疏水高分子膜对水则不能透过。

透过是一种多级的过程，以气体分子透过包装用聚合物薄膜为例，分子先在薄膜表层吸附，再在薄膜中溶解膨润，然后在薄膜中沿浓度梯度扩散，最后在薄膜的另一侧解吸逸出。在驱动力恒定时，聚合物薄膜的透过性一方面取决于气体在膜中的溶解度参数，另一方面取决于气体在膜中的扩散系数。气体的透过如图1所示[8]。

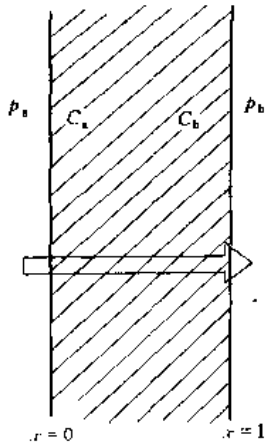


图1 气体的透过

C_a—膜中（$x=0$的点）的气体浓度；

C_b—膜中（$x=1$的点）的气体浓度；

p_a—膜外的气体的压力；p_b—膜外的气体的压力

聚合物薄膜的透过性可用菲克（Fick）和亨利（Henry）定律定量描述[5]。

气体或水蒸气透过聚合物薄膜的速率取决于薄膜横断面上的分压力梯度。在某给定温度时，下面的关系式一般是成立的，至少是近似成立的。

$$q=P(p_1-p_2)/L$$

式中 q——扩散速率；

P——透过系数，通常称透过率；

p_1、p_2——分别代表薄膜两侧的气体压力；

L——薄膜厚度。

如果气体或水蒸气在薄膜中稳态透过，根据菲克（Fick）第一定律，则：

$$q=-D(\delta_C/\delta_X)$$

式中 D——扩散系数；

δ_C/δ_X——沿薄膜厚度方向的浓度梯度。

对气体-聚合物体系，透过率P和溶于聚合物中的气体浓度C之间一般符合亨利定律，因此：

$$C=SP$$

式中 C——扩散分子的浓度；

S——溶解度参数。

从而 $$P=DS$$

由此，透过率取决于扩散系数和溶解度参数的相互作用。

表1 25℃时，气体和水蒸气对常用聚合物的透过率及相应的扩散系数和溶解度参数[9]

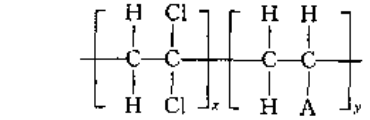
聚合物	透过物	$P\times10^{15}$kg/(m·kPa·s)	$D\times10^{12}$ m²/s	$S\times10^{4}$kg/(m³·kPa)
尼龙6	氮气	0.023	0.025	0.94
聚对苯二甲酸乙二醇酯	氮气	0.063	0.13	0.48
聚氯乙烯	二氧化碳	0.52	0.21	2.5
三氟氯乙烯与偏氯乙烯共聚物	氮气	0.85	0.36	2.4
聚异丁烯	氮气	3.1	4.5	0.69
	二氧化碳	77	5.8	13
氯丁橡胶	氮气	11	25	0.44
天然橡胶	氮气	76	110	0.69
	二氧化碳	1900	110	18
	正丙烷	2500	21	120
高密度聚乙烯	氮气(30℃)	1.9	360	0.0054
	氧气(30℃)	5.4	22	0.25
	氮气(30℃)	1.7	12	0.14
	二氧化碳(30℃)	31	16	2.0
低密度聚乙烯	异丁烯(30℃)	680	4.7	140
	正己烷(30℃)	6200	2.5	2500
	水	540	23	24

多种气体和水蒸气在常用聚合物中的透过率（P）、扩散系数（D）和溶解度参数（S）如表 1 所示。一般说来，大气的溶解度较低，并遵循亨利定律，但能自由地扩散通过固体聚合物的无定形区域。聚合物的透过性通常随温度增加而增大，个别聚合物则随结晶度增加而降低。

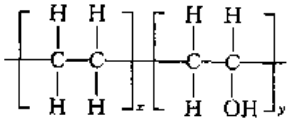
1.2. 阻透性[2,3,10]

阻透性通常指阻止气体、液体透过聚合物的性能。当评价包装领域某一特定聚合物结构的阻透性能时，需要考虑许多因素。虽然上述透过性是非常重要的一个因素，但至少还应考虑以下几个有关的重要问题：食品与聚合物间的化学与物理作用；聚合物薄膜吸收或损耗食品或饮料的特殊香味或其他组分的程度以及聚合物薄膜中，能通过扩散迁移进入到被包装物内并引起其味道或气味变化的小分子化合物及添加剂的残留量等等。聚合物薄膜的阻透性主要取决于其化学结构及形态，各种聚合物由于分子结构的差异而具有不同的阻透性。优良的阻透聚合物需具备下列条件：(1) 带极性官能团，如氰基、酯基、氯、氟或酰氨基等；(2) 具有高刚性链；(3) 化学惰性；(4) 对称、有序、结晶或定向紧密的链-链堆砌；(5) 链间有某些连接键或引力；(6) 高的玻璃化温度等。

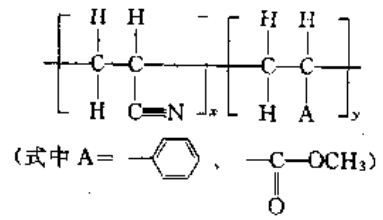
某些主要阻透聚合物的结构式如图 2 所示[3]。



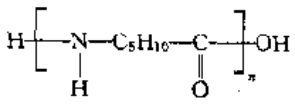
偏氯乙烯共聚物



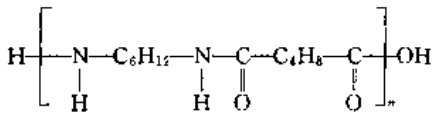
EVOH（乙烯-乙烯醇共聚物）



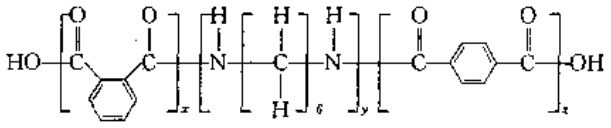
PAN（腈类共聚物）



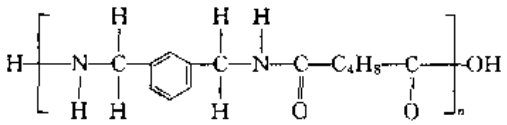
PA6（聚酰胺 6）



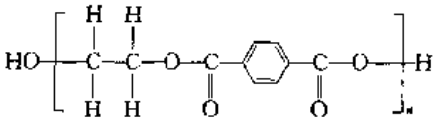
PA66（聚酰胺 66）



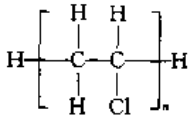
Selar PA3426（Selar 聚酰胺 3426）



PA MXD6（聚酰胺 MXD6）



PET（聚对苯二甲酸乙二醇酯）



PVC（聚氯乙烯）

图 2　某些主要阻透聚合物的结构式

2. 影响阻透性的主要因素[2,4,5,16]

气体或液体的透过速率受多种因素影响，主要影响因素有聚合物的结构、填充剂与其他添加剂、环境因素及透过物的性质等。

2.1. 聚合物结构

2.1.1. 官能团

聚合物母体主链和链上官能团的极性对阻透性有很大影响，含羟基的高极性聚合物（如纤维素类或聚乙烯醇）阻气性极佳，但阻水性很差，这是由于分子链与链间的氢键结合而形成对 OH 基团的强亲和力所致。另一方面，非极性聚合物（如聚乙烯）阻水性优良，而阻气性差。在分子链中引入极性原子或取代基，将使气体的透过率低于无极性取代基者。这是由于这些结构会产生强烈的链间的吸引力，因此限制了链的移动，不利于透过所致。表 2 为碳链聚合物的取代基对氧透过率的影响。

由表 2 可以看出，侧基取代基为氢的聚乙烯和聚丙烯，其氧的透过率最高，带—OH 基的聚乙烯醇和带—CN基的聚丙烯腈的氧透过率最低。

又如以水作为透过分子，水是由氢键连接起来，以缔合体形式存在的，这种缔合体的大小取决于温度、溶质、

聚合物种类。如聚合物是憎水性的，那么水的缔合体变大，则水的透过率变低，而聚合物如带有—COOH、$—NH_2$、—OH、—CHO等中等程度极性基团时，它们与水分子作用，破坏水的缔合体，则水的透过率高。

表2 不同取代基（X）对碳链聚合物$+CH—CHX+_n$的氧透过率的影响[2,10]

X	氧透过率① $(m^3·m)/(m^2·d·PPa)$	X	氧透过率① $(m^3·m)/(m^2·d·PPa)$
OH	<0.04	CH_3	583
CN	0.16	C_6H_5	1653
Cl	31	H	1865
F	59	$COOCH_3$	66.9

① 测定条件为23℃，0% RH(相对湿度0%，下同)。

2.1.2. 堆砌度、结晶度与分子取向[2,5,10,11]

聚合物的主链结构与链堆砌的紧密度、结晶度对氧气的透过率有密切关系。如主链结构有序堆砌，就可形成晶体，而成为透过性低或不能透过的结构。因此结晶度越高，阻透性越好。小分子对于高序堆砌致密的结构通常具有低的透过率，结晶度高的聚合物膜通常比非结晶膜的透过性要低，亦即气体阻透性高。然而并不是所有的结晶性聚合物都是阻气性好的阻透材料，因为结晶聚合物以及能够成为结晶体的聚合物实际上只是无定形聚合物和结晶体结合而成的半结晶体，其无定形部分是不致密的，以致气体仍然可以通过，但通道可能是曲折的。由气体分子对不同结晶度聚合物膜的溶解度参数的测定表明，扩散分子的溶解度参数只与膜中无定形部分的含量成正比，表明透过是在膜的非晶区域内发生的。这是由于非晶区域中链的堆砌密度小，自由体积大，在其中，分子链的活动性比结晶区大得多。因此，结晶度增加就等于减少了可透过分子的非晶区域，加长了通过膜的曲折的输送路程。

通过改变分子取向和结晶性以改进聚合物的阻透性已愈来愈引起人们注意。在个别情况下，半结晶聚合物的分子取向可大大降低透过性[11]。

聚合物薄膜的拉伸取向通常是用来改进力学性能，但在某些情况下，也可以导致阻透性能的提高。聚合物分子取向实际上只对结晶度产生影响，拉伸有利于分子有序排列，提高结晶度。如果聚合物链在形成和冷却过程中受到拉伸，则可导致高的结晶度。由于晶体是整齐排列，更加有序，因此会使扩散通道更为曲折，从而可提高阻透性。另外，聚合物薄膜的透过性可由于厚度不同而增加或减少。在阻透包装中，随聚合物类型和取向度的不同，有的可降低气体透过率10%～15%，在某些情况下，可降低50%以上。表3为不同聚合物及结晶度对氧透过率的影响。

表3 不同聚合物及结晶度对氧透过率的影响[10]

聚合物	结晶度，%	氧透过率① ×3.886$(cm^3·\mu m)/(m^2·d·kPa)$
低密度聚乙烯(LDPE)	50	1865
高密度聚乙烯(HDPE)	75	427
聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)(A)	10	39
聚对苯二甲酸乙二醇酯(B)	50	19
聚对苯二甲酸乙二醇酯(C)	50(取向)	12
无规聚丙烯(PP)(A)	低结晶度	971
等规聚丙烯(B)	较高结晶度	583
等规聚丙烯(C)	取向	389

① 测定条件为23℃，50% RH。

由表3可以看出，HDPE比LDPE结晶度高，减少了允许氧透过的区域，从而提高了阻透性；PET（C）增加了取向，产生了更加弯曲的透过通道，也提高了阻透性；PP（A）为无规型，甲基在许多不同位置上，因此堆砌松散，阻透性低；PP（B）为等规型，具较高的结晶度，甲基都在相同位置上，堆砌整齐，从而阻透性较高；PP（C）为整齐定向排列的结晶体，扩散通道更加弯曲，从而具有较好的阻透性。

2.2. 填充剂与其他添加剂[2,10,12]

添加剂和改性剂的化学性质对聚合物阻透性有很大影响。在聚合物制造或改性过程中，使用添加剂后，常常会由于聚合物链变疏松而降低了阻透性。例如硬PVC，氧的透过率为$31.1\times10^{-10}(m^3·\mu m)/(cm^2·d·bar)$（1bar=$1.0\times10^5$Pa），而增塑的PVC为$582.6\times10^{-10}$。又如聚酰胺是阻氧性较好的聚合物，与阻氧性较差的HDPE掺混，可制得阻透性良好的材料。

聚合物中添加填料时，根据填料与聚合物母体的粘附性和相容性，可增加或降低聚合物的透过性。实验表明，聚乙烯中加入15%经处理的可增强对聚乙烯粘附力的碳酸钙时，氧的透过作用约降低50%。若加入等量的未经处理的碳酸钙时，氧的透过率大有增加。

此外，混入一定比例方英石的聚乙烯塑料包装袋，在一定条件下可保持袋内湿度70%～95%。当袋内水分过剩时，填料可吸收水蒸气并向袋外释放，而当包装袋内水分太少时，吸收了水蒸气的填料又可向袋内释放水分，使之达到贮存的湿度要求[13]。

不同填料对聚合物阻透性的影响也不同，图3表示了添加铝、云母和滑石粉的乙烯-乙烯醇共聚物EVOH［乙烯含量44%（摩尔）］的氧透过率[12]。

Ube工业公司工程塑料市场部采用添加矿物微粒的改性方法，开发了阻氧性优良的薄膜级聚酰胺。当添加矿

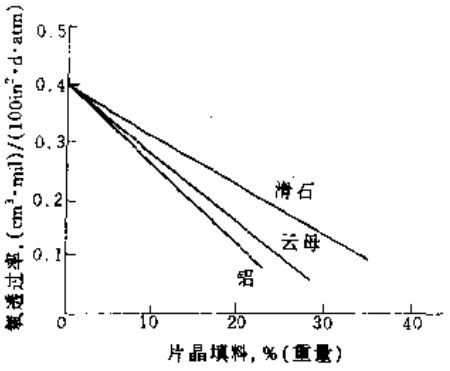


图 3　片状填料添加量对 EVOH 氧透过率的影响

1mil=2.54×10⁻⁵m；1in=2.54×10⁻²m；

1atm=1.1013×10⁵Pa

物微粒 2%时可提高阻氧率 5%，添加 4%时可提高 1 倍；同时，热变形温度可高达 140～145℃，薄膜的耐穿刺性、光泽度也有所提高，但柔韧性有所下降。

2.3.　环境因素

2.3.1.　湿　度[3,10]

许多聚合物，特别是高极性聚合物，它们的气体阻透性受环境中湿度的影响很大。在大气中(或与水溶液接触时)，由于吸收水蒸气，聚合物被水溶胀或增塑，使主链松弛，而使阻气性降低，另一方面，由于水可通过氢键与聚合物极性基团反应，而降低阻透性。含最普通的极性基团羟基和酰氨基的聚合物，它们的气体阻透性受湿度影响很大，便是一个典型的实例，见表 4。另外，酯基和氨基虽也属极性基团，但由于它们的阻透性不取决于氢键，因此湿度对阻透性的影响不大或无影响。

表 4　湿度对聚合物氧透过率的影响[10]

聚合物	氧透过率(23℃)，×3.886(cm³·μm)/(cm²·d·kPa)	
	0% RH	95% RH
PVA	0.039	>97
EVOH	0.066	12
聚酰胺 6	5.8	10
赛璐玢	0.66	>19①

① 50% RH。

2.3.2.　温　度[3]

平衡时，透过率 P 与温度的关系遵循阿累尼乌斯(Arrhenius)方程：

$$P=P_0\exp(-E_p/RT)$$

式中　P_0——是给定透过物-聚合物对（pair）的常数；

E_p——透过驱动能，12～130kJ；

R——气体常数；

T——热力学温度。

透过性和温度的关系起因于扩散系数(D)和溶解度参数（S）的温度的相关性。可分别由下列方程式表示：

$$D=D_0\exp(-E_d/RT)$$

$$S=S_0\exp(-\Delta H_{sol}/RT)$$

式中　D_0，S_0——常数；

E_d——扩散驱动能；

ΔH_{sol}——聚合物中透过物溶解热。

由此得出 3 指数因素的相互关系，以下式表示：

$$E_p=E_d+\Delta H_{sol}$$

图 4 为透过率（P）随温度变化的曲线，温度范围取玻璃化温度（T_g）附近。聚合物如 PVDC 和聚烯烃，当温度高于其 T_g 时，每升高 1 度，可增加氧透过率约 10%；聚合物如 EVOH 和 PET，当温度低于其 T_g 时，每升高 1 度，氧透过率增加约 5%[3]。

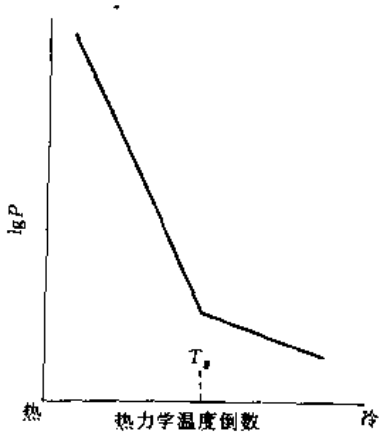


图 4　透过率（P）与温度的关系

2.4.　透过物的性质[2,5,7]

聚合物材料的阻透性除受自身结构的影响外，还与透过物分子的性质有很大关系。气体分子的直径愈小，透过愈快，如 H_2、O_2、N_2、CO_2 分子直径依次增大，则扩散系数依次减小。某些低分子蒸气透过聚合物材料的能力也有同样关系；但烷烃中的甲烷、乙烷、丙烷、正丁烷分子透过聚合物材料的能力随碳原子数增多而增大，这是由于烷烃在聚合物材料中的溶解度随碳原子个数增加而增大的缘故。液体对聚合物材料的透过性取决于 3 种因素：(1) 分子大小，小分子(戊烷）＞大分子（癸烷)；(2) 分子形状，流线型（对二甲苯）＞膨体形（邻二甲苯)[7]；(3) 分子极性，在透过极性聚合物时，高极性分子（苯胺）＞非极性分子（甲苯)。

透过物通过聚合物材料的透过率取决于它在聚合物中的溶解度及该物质分子大小和聚合物空隙间的相互关系。至于香味和香气，是由微小粒子组合，它们与不同母体中相关组分的相对吸附、溶解和解吸特性会使情况变得更复杂化。而且某些有机透过物还会使聚合物基体溶胀，发生变形，并影响透过物的扩散程度。

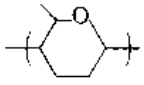
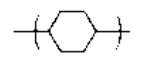
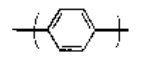
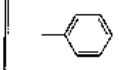
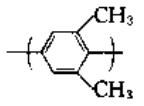
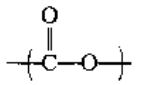
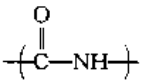
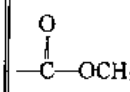
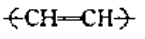
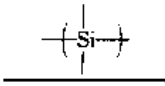
2.5. 透过性预测[2,3]

低分子量气体如氧、氮、二氧化碳对许多聚合物的透过性可以进行合理预测，因为它们的扩散系数与其形态关系不大，这些分子中的每一种分子的溶解度参数在不同的聚合物中变化也不大，因此只需要了解透过物大小和聚合物结构中空洞大小之间的关系便可。大分子如香精、香料和溶剂等透过性的合理预测则不容易做到，因为扩散系数会由于透过物的形态而复杂化，而且一些特定的透过物的溶解度参数会随聚合物的不同而有较大的变化。

此外，在大多数聚合物中，扩散和溶解两种性质是相互对立的，这一点也给透过性的预测带来相当大的难度。

60年代，M. Salame 研究发明了一种比较简单的可表征聚合物结构和透过性关系的实验方法[14]。该方法是根据聚合物和透过物的分子结构推导出一个 Permachor 值，如表5所示，再通过一个简单的方程式将此值换算成

表5 聚合物主链段、支链和取代基的 Permachor 值[2]

主链段、支链和取代基	Permachor 值	主链段、支链和取代基	Permachor 值
主链段		支链和取代基	
	40/N	—CH_3	6/N
	−100/N	—C_2H_5	−18/N
	−36/N	—C_3H_7	−102/N
	70/N		42/N
	130/N	—Cl	110/N
	−6/N	—C≡N	180/N
	163/N	—OH	260/N
	360/N		88/N
	18/N	—OCH_3	76/N
	−106/N	—$OCOCH_3$	76/N

注：N＝用于计算 Permachor 值的主链段单元的总数，如 PP N＝2，PET N＝7。

透过率。由此可对氧、氮和二氧化碳在聚合物中的透过率进行预测。该实验方法称 Permachor 法。

利用给定聚合物结构的 Permachor 值，可按下式计算出氧的透过率：

$$P=(4.0\times10^{-7})\exp(-0.115\pi)$$

式中 P——O_2 的透过率(25℃)，$(cm^3\cdot cm)/(cm^2\cdot d\cdot Pa)$；

π 聚合物的 Permachor 值。

在一定的变化范围内，氮、氧和二氧化碳的透过率平均比例为 1∶4∶14，由此利用该平均比例关系，氮和二氧化碳的透过率可以通过氧的 Permachor 方法估算出来。

$$N_2:P=(9.7\times10^{-8})\exp(-0.115\pi)$$

$$CO_2:P=(1.4\times10^{-6})\exp(-0.115\pi)$$

此外，还应将其他一些因素，如水的增塑作用、定向效应等考虑在内。

采用 Permachor 值预测水对不同聚合物透过率的相似方法也取得了进展。此外，外延的 Permachor 法也可预测有机物对特殊聚合物的透过率。事实上，Salame 于60年代初已利用 PE 及 PVC 瓶进行过88种液体有机化合物的透过率试验，并用 Permachor 值进行了计算[15]。

3. 阻透性能的测定[2,6]

测量气体或液体对聚合物的透过率或扩散速率有许多方法，一些为 ASTM 标准检测方法，一些是新的和正在开发中的方法。

3.1. 氧

(1) 测压池法 测压池法 (manometer cell method)[16]是 ASTM D 1434—82 规定的方法，也是广泛用来测量透氧聚合物基体的方法。该检测方法可以用于测量氧透过塑料薄膜、复合物、涂层纸或涂敷织物的恒定速率值。测试是在试样两侧保持一定压差条件下进行的。

(2) Dow 透过池法[2] 该方法是测量气体透过性最普通的方法，试验时，首先在池中将待测的聚合物薄膜除去各种挥发成分，如水等，以免干扰测试的准确性。测定时，在池下游抽真空，以一定压力从上游送进待测气体，直至与聚合物材料达到平衡；下游保持真空状态，然后开始进行试验。池下游填充水银，当透过发生时，由于透过的气体使压力上升，水银位下降，由此便可测出透过率。

(3) Ox-Tran 法 该方法用美国现代控制公司 (Modern Controls, Inc.) 开发的一种氧透过测试装置 (Ox-Tran 100) 进行[2]。与 Dow 法相比，此法的测定时间较短。

3.2. 水蒸气

(1) 重量分析计法　测定水蒸气对聚合物的透过率(MVTR)通常采用重量分析计的方法。一种是美国 ASTM E 96 标准方法[17]。该法采用一个铝杯盛满水后，用一个待测材料制的盖盖上（加密封圈或盖上后用蜡密封），然后在标准温度和湿度下将杯倒置存放，测量一定时间间隔的重量损失。也有用由待测材料制的盖覆盖容器，在 38℃、相对湿度 90%环境条件下，通过测量透过试样盖进入干燥容器内的水蒸气移动速度，测定其水透过率的。ASTM E 96 方法操作较简单，测试时间较短，被认为是最佳方法，但其缺点是有些铝杯有微孔，有些盖密封不严，而出现漏损现象，使可靠性受到影响。另一种方法是以待测聚合物制得的容器盛水，密封后测定重量损失的方法[2]。该法测试结果比较可靠，但其缺点是只适用于那些易于加工成容器的聚合物材料，而且由于器壁具有相当厚度且透过率较低，因此测试持续时间较长。

(2) Permatran-W 测试仪法[2,3]　该法是采用美国现代控制公司开发的一种测定水蒸气透过率的 Permatran-W 测试仪的方法。是将薄膜试样夹持在饱和盐水上部使达到所需湿度，再将干燥空气吹送过薄膜的另一侧，并通过红外扫描器测量气体中水的浓度。该法速度快，而且能测量薄至 0.025mm 的薄膜的阻透性。

3.3. 二氧化碳[3]

二氧化碳透过率的测量方法有多种多样，但简单的方法是采取美国现代控制公司开发的透过物-C 仪器[3]。

3.4. 有机物[2,3,18]

有机物包括有机物气体，如香味、香气和有机物液体，如溶剂等。

有机物气体透过性的测定可采用火焰电子检测器的气相色谱分析方法。此外，前述 P、D 和 S 的数学计算方法也适用于香味。但试验中的变量除温度和湿度外，还必须包括香味的浓度以及抗香味的反应。而且必须注意：(1) 由于扩散系数相当低，达到稳定的时间长，仪器必须有长时间的稳定响应，或有时必须采用较薄的薄膜或提高温度以加速试验。(2) 溶解度参数通常较高，从而会减少透过物分子的传输或使薄膜发生变化。采用薄的薄膜或定量传输其他的透过物能有助于测试。

有机物液体的透过性可将该液体盛入由待测聚合物制成的容器，测定其重量损失。

稀溶液吸收现象，即聚合物表面从溶液（食品、饮料等）中吸收化学物质的现象，也是一个非常值得注意的因素[2,9]。这种现象可能会影响到产品的味道、气味或功效。测试方法是将用于研究的有机化合物溶解在水中或水与醇的混合液中［低含量，约 1g/kg (1000ppm)］，然后放在待测聚合物制得的容器内，并进行密封，在 49℃下贮存 30 天（相当于在 23℃下贮存 1 年）后，打开容器，测量有机物的损失量，即为被聚合物吸收的量。测试结果表明，阻透性好的聚合物，有机化合物的吸收也少，见表 6[2,9]。

表 6　有机化合物吸收试验

有机化合物	在不同聚合物所制容器中的重量损失，%			
	LDPE	PVC	PET	ACN
己烷	100	5	2	<1
辛烷	95	10	2	2
二戊烯	98	15	3	<1
柠檬醛	83	30	12	4
薄荷酮	95	60	3	<1
苯	85	65	10	3
氯甲烷	99	20	9	5
香芹酮	80	40	4	<1
茴香脑	100	75	25	<1
薄荷醇	30	25	<1	<1
丙酮	35	20	10	2
辛醇	35	25	5	<1
水杨酸甲酯	69	20	7	<1
2-丙醇	10	5	2	1
乙醇	5	2	2	2s

注：测试条件为 49℃下放置 30 天。

在所有的透过性的测定中，必须有充分时间使之达到平衡，否则将导致错误。达到平衡的时间随测定方法、聚合物类别、样品厚度和温度的不同而不同。

为明了阻透聚合物的透过率，明确其计量单位十分必要；关于其英制与法定单位的换算，可见文献[3,19]。

4. 高阻透聚合物材料[2]

所谓高阻透聚合物材料通常指对透过物或通过聚合物母体的物质分子流动有高阻尼作用的材料。该阻尼作用包括阻止气体、液体通过聚合物的流动，以及阻止有机物气体通过聚合物时的吸收和扩散。

M. Salame 通过对气体、液体或有机物蒸气在很敏感的产品包装中扩散情况的研究[20~22]，用下列透过极限给出了一个对高阻透聚合物的定性描述：

(1) 对气体的阻透性　在 23℃，正常湿度下，薄膜两侧压力降或推动力梯度为 101kPa (1atm)，表面积 645cm²，厚度 0.025mm 的聚合物材料每天的氧透过量 (gas transmission) 小于 10cm³。

(2) 对水的阻透性　于低的相对湿度空气中，表面积 645cm²，厚度 0.025mm 的聚合物材料，在其下游一侧，于 38℃下，与水直接接触，水的透过量每天不超过 7g。

表7 阻透聚合物及其透过率[2,23]

聚合物种类	组成及形态	商品名称	透过率		
			$O_2$①	$CO_2$①	H_2O②
乙烯-乙烯醇共聚物(EVOH)	含32%乙烯	EVAL-EP-F	0.039	0.179	50
	含44%乙烯	EVAL-EP-E	0.354	1.593	19
聚偏(二)氯乙烯(PVDC)	均聚物	Saran Wrap	5.1	18	
偏(二)氯乙烯共聚物	偏(二)氯乙烯和氯乙烯共聚物		0.583	2.914	3
聚丙烯腈	均聚物		0.4	1.2	
丙烯腈共聚物					
ANS	70%丙烯腈和30%苯乙烯共聚物	Lopac	3.9	12	80
AMB	90%共聚物(74%丙烯腈和26%甲基丙烯酸酯)与10%丁二烯接枝	Barex	4.3	12	80
ASB	90%共聚物(74%丙烯腈和26%苯乙烯)与10%丁二烯接枝	Cycopac	4.3	16	
纤维素类聚合物			0.5	1.2	
热塑性聚酯	聚对苯二甲酸乙二醇酯		20～39	47～99	59～160
	取向聚酯		8.94	24.87	
聚酰胺(PA)	聚酰胺6,聚酰胺66	Nylon	20	35	130
	聚酰胺6,聚酰胺9	Nylon	22	47	
	聚酰胺MXD 6③	Nylon MXD6	3.05		
	聚酰胺MXD 6与聚酰胺6共混		18	47	205
聚氯乙烯(PVC)	均聚物		31～59	71～157	40
聚烯烃(PO)	高密度聚乙烯		433	1180	5
	低密度聚乙烯		1890	5900	15
	聚丙烯		590	1770	9

① 测定条件:23℃,0% RH;单位:$(m^3\cdot\mu m)/(cm^2\cdot d\cdot PPa)$。

② 测定条件:40℃,90% RH;单位:$(g\cdot 30\mu m)/(m^2\cdot d)$。

③ 测定条件:20℃,0% RH;单位:$(mL\cdot 20\mu m)/(m^2\cdot d\cdot atm)$,1atm=101.3kPa。

(3) 对有机物的阻透性 在23℃下,有机物和聚合物至少接触6个月,通过吸附或扩散,有机物损失量低于5%。

对有机物的阻透性往往随有机物和聚合物的不同而变化。但已发现,透气率和透水率低的聚合物材料通常也表现出低的有机物吸附性。当用于包装食品或饮料时,对高阻透聚合物的额外要求是,被包装物不管任何方式,经过与聚合物材料内壁的相互作用后,其气味、味道不应受到任何影响。

二氧化碳的透过率是定义高阻透聚合物的另一重要因素。特别是用于充气饮料包装时更是如此。几乎所有聚合物材料的二氧化碳透过量是氧的3～4倍,但阻氧性好的聚合物不一定对二氧化碳的阻透性也好。

从广义而言,所有聚合物都具有某种程度的阻透性,但没有一种是十全十美的。所以当一种聚合物可限制某物质移动,足以满足对其透过性的特定应用要求时,它就是该物质的阻透聚合物[5]。此外,实际应用中对高阻透聚合物既要求具有优异的阻气性能,又要求有很好的防水性能,而这些要求对于单层材料是很难达到的,因此,往往通过多层复合材料来实现。

表7为已商品化的阻透聚合物及其透过率。表中水蒸气透过率测定时,两侧压力差为101.3kPa (1atm);下文中,有关水蒸气透过率的数据均如此。

4.1. 乙烯-乙烯醇共聚物

乙烯-乙烯醇共聚物(EVOH)是乙烯和醋酸乙烯共聚物(EVA)的水解产物。在已生产的聚合物中,聚乙烯醇的气体透过率最低,即具有最高的气体阻透性,但是它是水溶性的,并难于加工,因此其应用受到一定影响。EVOH结合了聚乙烯的易加工性和乙烯醇聚合物的优异的气体阻透性,因此它不仅具有良好的加工性,而且对气体、香味、香气、溶剂等也有优异的阻透性,是一种优良的阻透聚合物。

EVOH共聚物早在1972年即由日本Kuraray公司开始生产和销售(商品名EVAL),80年代以后,日本Nippon Gohsei公司(商品名Soarnel)、美国EVAL公司(商品名EVALCA),欧洲Solvy公司也相继生产[23～26]。

4.1.1. 一般性能

EVOH是乙烯和乙烯醇的无规共聚物,其结构式

如下：

$$\text{—}(\text{CH}_2\text{—CH}_2)_m\text{—}(\text{CH}_2\text{—CH})_n\text{—}$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad |$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad \text{OH}$$

EVOH 中，乙烯单体含量一般为 29%～48%（摩尔），熔体指数 0.7～20g/10min，密度 1.13～1.21g/cm³，熔点 158～189℃。

EVOH 具有较高的强度、弹性、表面硬度、耐磨性和耐候性，并具有强的抗静电性及耐油性和耐有机溶剂性，在 20℃下浸入油和各种溶剂中一年后，其重量增加百分率分别为：沙拉油中 0.1%，环己烷、二甲苯、石油醚、苯和丙酮中 0%，乙醇中 2.3%，甲醇中 12.2%，因此适用于油性食品、食油、矿物油、农药以及有机溶剂的包装材料。另外 EVOH 是所有市售高阻透聚合物中热稳定性最高的一种，因而在加工过程中产生的废料可以再生利用。

4.1.2. 阻透性

EVOH 是一种优良的阻透聚合物。在干燥或相对湿度不高的状态下，它的气体透过率非常低，能有效地阻止气体，特别是氧气，进入包装内容物内。因此，它常作为共挤材料的阻透层，用于包装食品、饮料和易被氧气侵蚀的物品，以延长被包装物的贮存寿命。在充入氮气或二氧化碳等充气包装技术的情况下，EVOH 能保持这些气体，使之有效地发挥保护产品的作用。表 8 比较了日本 EVOH 共聚物（EVAL）与其他阻透聚合物的气体透过率。

表 8　EVAL 及其他聚合物的气体透过率[23]

$(cm^3\cdot\mu m)/(m^2\cdot d\cdot kPa)$

聚合物	气体透过率(25℃,0% RH)		
	O_2	N_2	CO_2
EVAL,EP-F 级产品	0.039	0.004	0.179
EVAL,EP-E 级产品	0.354	0.031	1.593
PVDC	0.583	0.047	2.914
尼龙 6	6.916	2.720	46.238
PET	8.937	1.787	24.867

EVOH 的阻氧性能与共单体的含量、环境条件、层结构及加工处理方式有很大关系。

（1）共单体含量　乙烯-乙烯醇共聚物是一种高度结晶体，其性质在很大程度上取决于两种单体的浓度比。当乙烯含量增加时，阻氧性降低，防潮性能提高，加工性能改善。但乙烯含量超过 50%（摩尔）时，阻氧性则会严重受损。图 5、表 9 表示了共聚物组成与阻透性能的关系，所用试验方法为 ASTM D 1413。

（2）环境[25,27,28]　EVOH 的阻透性能与所处环境的湿度有很大关系，如图 6 所示。此外，其透氧性（干态）随温度的升高而增大，温度从 20℃增加到 35℃时，氧透过量增加 3 倍多。在 EVOH 分子结构中，有大量的氢键，从而降低了链段的活动能力，使得气体难以扩散。但又由于 EVOH 分子结构中存在羟基，而具亲水性和吸水性。当 EVOH 吸收一定量的水分后，水对 EVOH 起增塑作用，氢键的键合能力下降。在较低和适中的相对湿度下，虽然氧的透过率已开始增加，但仍具有非常好的阻氧性能。甚至在相对湿度为 60%时，氧透过率增加速度仍是缓慢的。但当相对湿度高于 80%时，EVOH 层的含水量

表 9　乙烯含量对阻透性的影响[23]

性　能	乙烯含量,%(摩尔)		
	32	38	44
氧透过率,$(cm^3\cdot\mu m)/(m^2\cdot d\cdot kPa)$			
23℃,0% RH	0.039		0.066
23℃,50% RH	0.074		0.117
23℃,95% RH	0.299		0.225
水蒸气透过率(38℃,90% RH),$(g\cdot mm)/(m^2\cdot d)$	1.5	0.55	0.27

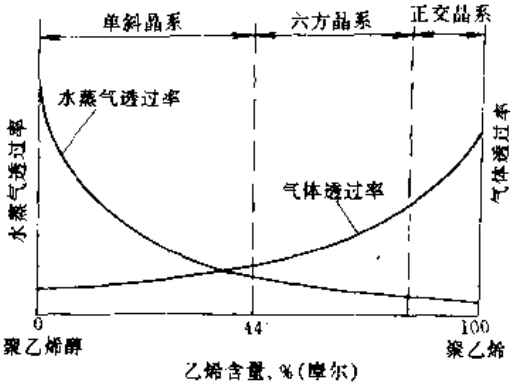


图 5　共聚物组成与阻透性的关系[23]

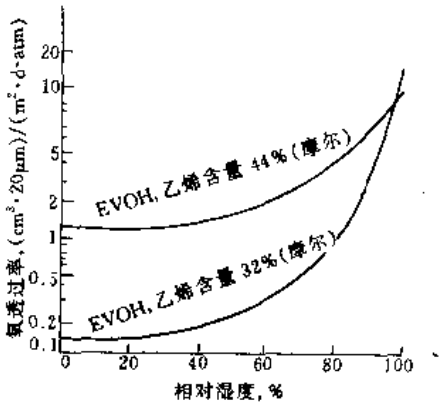


图 6　EVOH 的氧透过率与环境相对湿度（20℃）的关系[27]

1atm=101.3kPa

表10 含EVAL阻透层复合薄膜的氧透过率(20℃),(mL·15μm)/(m²·d·atm)

薄膜组成			内部,100% RH				内部,10% RH			
外层 (20μm)	中间层 (10μm)	内层 (50μm)	外部,65% RH		外部,80% RH		外部,65% RH		外部,80% RH	
			中间层RH,%	中间层氧透过率	中间层RH,%	中间层氧透过率	中间层RH,%	中间层氧透过率	中间层RH,%	中间层氧透过率
PP	EVAL-F	LDPE	79	0.7	88	1.8	43	0.2	52	0.2
PP	EVAL-F	PP	75	0.6	86	1.3	49	0.2	60	0.3
PET	EVAL-F	PP	72	0.5	84	1.1	54	0.2	66	0.4
PA	EVAL-F	LDPE	67	0.4	81	0.8	62	0.3	77	0.6
PS	EVAL-F	LDPE	68	0.4	82	0.9	61	0.2	75	0.6
PP	EVAL-E	LDPE	79	3.6	88	5.6	43	1.5	51	1.7
PA	EVAL-E	LDPE	68	2.5		4.2	60	2.1	74	3.1

注:1atm=101.3kPa。

较高,EVOH被增塑,使其玻璃化温度低于室温,EVOH变得柔软,氧气透过率迅速增加,几乎不能有效地阻止气体透过。

但是,以高阻湿性聚合物如聚烯烃等与之进行多层复合,或采用水蒸气透过率大的聚合物作为外层,聚烯烃作为内层复合,可以控制阻透层环境中的相对湿度,从而可制得具有良好阻氧性的多层制品。

阻透层环境的相对湿度可以按下式计算得到,由此可以通过图6查得该相对湿度下阻透层的透氧率[27]。

$$RH_2=\frac{RH_1(L_2/P_2+2L_3/P_3)+RH_3(L_2/P_2+2L_1/P_1)}{2(L_2/P_2+L_3/P_3+L_1/P_1)}$$

式中 RH_1——外层环境的相对湿度;

RH_2——阻透层环境的相对湿度;

RH_3——内层环境的相对湿度;

L_1——外层的厚度;

L_2——阻透层的厚度;

L_3——内层的厚度;

P_1——外层的水蒸气透过率;

P_2——阻透层的水蒸气透过率;

P_3——内层的水蒸气透过率。

另根据日本Kuraray公司经验[20],在采用EVAL为阻透层的复合薄膜时,将内部的相对湿度设定为100%(相当于高含水食品)和10%(相当于干燥食品)两种情况,将外部环境设定为相对湿度65%(通常大气湿度)和80%(大气为高湿度时)两种情况,然后对以上四种情况组合算出了中间EVAL层环境的相对湿度,从而求出与这些湿度相对应的氧透过率,如表10所示。

由表10可以看出,包装高含水食品时,如果外侧使用水蒸气透过量大的PA薄膜,则能保持EVAL的高阻气性。另一方面,对干燥食品,在外侧使用水蒸气透过量小的PP薄膜,就能保持EVAL的高阻气性。

(3) 层结构[27] 以EVOH作为阻透层的复合材料,其结构通常为聚烯烃/粘接层/EVOH/粘接层/聚烯烃的对称型结构。在高温蒸煮时,聚烯烃的阻水能力适中,水分易透过到EVOH层中;蒸煮结束,冷却至室温后,聚烯烃便恢复原有阻水能力。这样,EVOH层中的水分不易挥发,会严重影响阻透性能。解决的办法主要采用非对称型结构或用水蒸气透过率大的聚合物作为外层。以氧气透过率降低至最低点的时间为例,在以PP为外层的非对称结构中,需要40天,而以PET为外层,仅需5天。图7示出外层分别为PP和PET的容器结构与氧透过率的关系。所用条件为:于120℃下蒸煮(以分计的时间段),再于20℃、65% RH下贮存(以天计的时间段)。

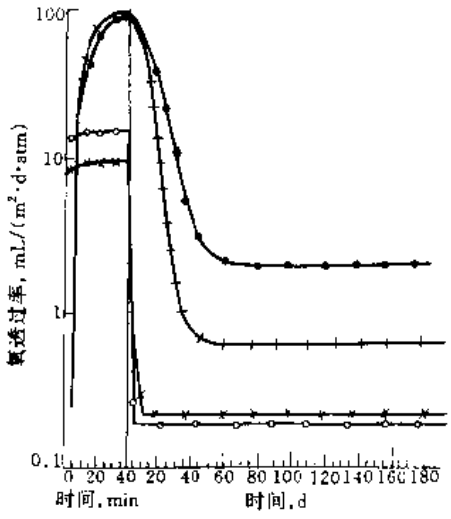


图7 蒸煮和贮存中,外层树脂对氧透过率的影响[27]

●—PP 150μm, EVOH 20μm, PP 150μm;

——PP 210μm, EVOH 20μm, PP 90μm;

×—PP 150μm, EVOH 20μm, PET 150μm;

○—PP 210μm, EVOH 20μm, PET 90μm

1atm=101.3kPa

(4) 加工处理[13,27,30,31] EVOH的阻透性与加工处理也有较大关系,通过拉伸或热处理,能进一步提高阻氧

性（见表 11）。

表 11　经拉伸或热处理的氧透过率变化[29]

拉　伸	热处理℃	氧透过率，(mL·20μm)/(m²·d·atm)			
		EVAL-F 型		EVAL-E 型	
		20℃ 0% RH	20℃ 100% RH	20℃ 0% RH	20℃ 100% RH
无	无	0.16	52	1.5	15
无	140	0.13	14	1.2	8
单向拉伸(2倍)	无	0.15	41	1.4	14
单向拉伸(2倍)	140	0.12	5	1.2	4
双向拉伸(2×2倍)	无	0.15	40	1.4	14
双向拉伸(2×2倍)	140	0.12	3	1.2	3

注：1atm=101.3kPa。

由表 11 可以看出：

① 仅进行热处理能提高阻气性，特别在高湿度下更为显著；

② 拉伸和热处理结合能明显提高高湿度下的阻气性，双向拉伸比单向拉伸的效果更好。

4.1.3. 保香性

EVOH 的保香性十分优异，在复合结构中，一方面能较长久地保持包装内容物的香味和香气，另一方面又能防止不良气味从外部侵入。

90 年代以来，由于聚烯烃作为容器内层基材时会吸附内容物的香味成分，特别是橙汁的香味，而向包装外迁移，致使品质劣化，美国采用了 EVOH 作为容器内层，它不会吸附香气，而能保持果汁香味不变，因此获得迅速发展。此外，采用 EVOH 作为中间阻氧层，还可防止维生素破坏。美国 IP 公司和 CPC 公司的容器结构为 LDPE/纸/粘接剂/EVOH/粘接剂/EVOH 及 HDPE/粘接剂/EVOH/粘接剂/EVOH。表 12、表 13 分别表示几种聚合物对橙汁香气成分的吸收和透过情况以及有 EVOH 的复合膜对不同香料的保香性。

表 12　几种聚合物对橙汁香味（*d*-苧烯）的吸收和透过[28]

聚　合　物	透过率 (g·20μm)/(m²·d)	吸收相对值①
LDPE	1510	1100
PP	1500	
EVA(7% VAc)②	2240	
EVOH[乙烯含量 32%(摩尔)]	0.05	3

① 在一定条件下，聚合物中吸收量/溶液中成分量。

② VAc 为醋酸乙烯。

表 13　EVOH 复合薄膜对不同香料的保香性[23]

薄膜结构	厚度 μm	漏失香味天数			
		香草香料	薄荷醇香料	天芥花香料	樟脑
PET/EVOH-EF-E/PE	12/15/50	>30	>30	30	>30
OPP/EVOH-EF-F/PE	18/15/50	30	>30	27	>30
PET/EVOH-EF-F	12/15	15	25	27	>30
OPA/EVOH-EF-F	12/15	2	>30	27	30
PET/PE	12/15	2	16	5	>30
OPA/PE	15/50	2	20	5	28

注：OPP 为经拉伸聚丙烯，OPA 为经拉伸聚酰胺。

4.1.4. 加工与应用

（1）加工　EVOH 是热塑性共聚物，很容易在传统的设备上加工。适用的加工工艺包括挤出、共挤出、双向拉伸、热成型、共挤吹塑、共挤涂布、层压和注塑等。制品有单层薄膜、双向拉伸薄膜、多层薄膜、片材、容器、层压制品、注塑品等。

在多层结构中，EVOH 作为阻透层有 3 种加工形式：与其他树脂共挤；EVOH 薄膜层压在其他基材上；用作各种基质薄膜或容器的涂层。

EVOH 对大多数聚合物的附着力很差，为克服这一缺点，需采用特殊的粘接树脂。但对于尼龙，EVOH 无需使用粘接树脂就可以很好地粘附到其上。市售的粘接树脂有三井石油化工公司的“Admer”，三菱石油化学公司的“Plexur Norchem Modic”，杜邦公司的“Bynel”等。

（2）应用　EVOH 共聚物吸湿性强，易影响其阻气性，因此通常很少单层使用，而是采用多层结构的方式。美国、日本主要用于食品，如调味品（酱油）、番茄沙司、果子冻、汁液、肉类产品、乳酪制品等的包装。非食品方面包括溶剂、化妆品、药品、农药等的包装。近年来，采用 PP/EVOH/PP 多层结构制得的硬质容器越来越广泛用作玻璃和金属容器的替代品。表 14 为 EVOH 多层结构的应用[28]。

表 14　EVOH 的多层结构及应用

结　构	制造方法	用途(被包装物)
PET/EVOH/EVA	共挤流延	加工肉、天然奶酪
PA/EVOH/PA/离子键聚合物	共挤流延	加工肉、天然奶酪
OPP/EVA/EVOH/EVA	共挤流延	加工肉、天然奶酪
LLDPE/EVOH/LLDPE	共挤吹塑	瘦肉
PP/EVOH/PP	共挤中空吹塑	蛋黄酱、番茄沙司、沙拉、调料、农药
HDPE/EVOH	共挤中空吹塑	蛋黄酱、番茄沙

续表

结　构	制造方法	用途(被包装物)
		司、沙拉、调料、农药
LDPE/纸/EVOH/PP/离子键聚合物	共挤贴合	无菌包装
LDPE/EVOH/LDPE	共挤成型	化妆品、药品
EVOH/LDPE	共挤成型	化妆品、药品
OPP/EVOH/LDPE	层合	茶汁、调味品、快餐
PP/EVOH/PP	热成型	酸乳汁、果汁、蒸煮蔬菜、水果
PS/EVOH/PE	热成型	酸乳汁、果汁、蒸煮蔬菜、水果

EVOH价格较昂贵，在设计多层结构时，必须根据应用要求，从阻氧性、阻氧层厚度、层状的合理结构以及回收利用等方面充分考虑，以提高经济性，使之有利于推广应用。

4.1.5. 卫生与环境保护[23]

EVOH共聚物已获得美国食品与药物管理局(FDA)的批准，可按美国联邦食品、药物和化妆品法令第177.1360，C.F.R.21的规定与食品直接接触。该项规定EVOH可用于除高温蒸煮外的所有场合。此外，也已获美国农业部批准，EVOH薄膜可直接用于与肉类和家禽接触的各种场合。

EVOH废弃物易回收再生利用，燃烧时，不会产生有害气体，是一种环境适应性优良的材料。欧、美、日等国用EVOH取代PVDC的趋向已日益明显。

4.2. 偏(二)氯乙烯共聚物[30~32]

偏(二)氯乙烯的均聚物(PVDC)及共聚物对气体、水分及大多数香味、香气具有优良的阻透性，对各种化学品具有耐应力开裂特性。此外，还能在较苛刻条件下进行热灌装及蒸煮处理，从而在高阻透包装材料方面得到了广泛应用。90年代初，全世界需要量约100kt，而其中用于阻透包装材料，如PVDC涂层、多层薄膜、多层容器等方面的约50kt[5]。主要生产国家和公司有美国的Dow化学，商品名Saran；Morton Chemical，商品名Serfen；W. R. Grace，商品名Daran；Union Oil Chemicals，商品名Amsco Res；欧洲的ICI，商品名Haloflex；BASF，商品名Diofan；Solvay & Cie SA，商品名Ixan；Scott-Bader，商品名Polyidene；日本的旭化成，商品名萨甫；吴羽化学，商品名吴羽纶；三菱油化，商品名第奥芳等。

偏(二)氯乙烯单体可用乳液法或悬浮法进行聚合。乳液聚合物可直接做为胶乳应用，也可经凝结、脱水、干燥后制成粉状树脂，供溶液涂敷或熔融加工用[另见聚偏(二)氯乙烯及其共聚物]。

4.2.1. 一般性能

偏(二)氯乙烯均聚物的熔点约203～205℃，与分解温度接近，在210℃时，开始迅速分解，因而难以加工。市售商品主要是分别与氯乙烯、丙烯酸酯或丙烯腈的共聚物，这些共单体可使共聚物的熔点降低至140～175℃，使之易于熔融加工[33]。

偏(二)氯乙烯共聚物的结构式如下：

$$\text{-}(CH_2\text{—}CCl_2)_m\text{-}(CH_2\text{—}CHX)_n\text{-}$$

式中X=Cl，—$COOCH_3$，—CN。

市售共聚物的分子量范围大约为65000～150000。化学及物理特性在很大程度上取决于偏(二)氯乙烯的含量，在大多数的产品中，其含量为72%～92%(重量)。偏(二)氯乙烯分子的轴对称，使分子链紧密堆砌，并在总体结构中有25%～45%(体积)的晶体生成[32]。

偏(二)氯乙烯共聚物通用典型配方中添加2%～10%的增塑剂，而高阻透性的配方中，则很少或完全没有增塑剂，只有0.5%～1.0%的稳定剂、着色剂等[33]。

4.2.2. 阻透性[32]

偏(二)氯乙烯共聚物的阻透性和力学性能取决于分子的化学组成、分子取向度及取向方向。其气体阻透性随共聚物中偏(二)氯乙烯含量的增加和结晶度的提高而提高(见图8)，而拉伸强度则随取向度的提高而增大。23℃时，透氧率为0.0021～0.0025$(cm^3\cdot\mu m)/(m^2\cdot d\cdot kPa)$，二氧化碳透过率为0.0040～0.0049$(cm^3\cdot\mu m)/(m^2\cdot d\cdot kPa)$，水蒸气透过率在38℃和90% RH条件下为0.056～0.164$(g\cdot\mu m)/(m^2\cdot d)$[30]。许多有机溶剂对偏(二)氯乙烯共聚物的透过率也非常低，例如环己烷只有10^{-3}～10^{-4} $(g\cdot mil)/(100in^2\cdot d)$[32] (1mil=$2.54\times10^{-5}$ m，1in=2.54×10^{-2}m)。

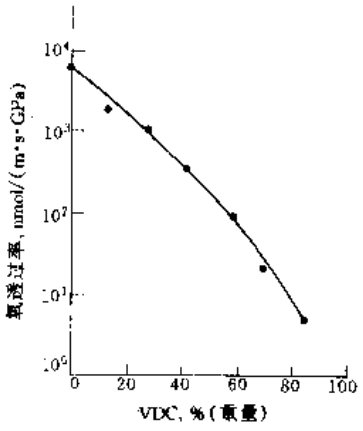


图8 偏(二)氯乙烯与丁腈共聚物的氧透过率

此外，其气体透过性还随薄膜加工取向方式而变化[26]，如 23.5℃、65% RH 条件下，压塑和挤出流延薄膜的氧透过率均为 5.08×10^{-4}(mL·μm)/(m²·d·atm)，而双向拉伸薄膜则增加为 7.62×10^{-4}(mL·μm)/(m²·d·atm)(1atm=101.3kPa)。

表 15、表 16 为偏(二)氯乙烯与丙烯酸甲酯共聚物薄膜及偏(二)氯乙烯涂层膜的阻透性。

表 15　偏(二)氯乙烯与丙烯酸甲酯共聚物薄膜的阻透性[32]

性　　能	普通薄膜	多层薄膜
氧透过率(23℃,50% RH) (cm³·μm)/(m²·d·kPa)	3.1～4.3	0.31
水蒸气透过率(38℃,90% RH) (g·mm)/(m²·d)	0.079	0.02
使用温度,℃	−18～135	−18～135
热封温度,℃	121～149	121～149

表 16　偏(二)氯乙烯涂层膜(烘干)的阻透性[32]

性　　能	高阻透层用乳液涂层①	高封合强度用乳液涂层②	聚合物溶液流延而得③
氧透过率(23℃) (cm³·μm)/ (m²·d·kPa)	0.132～0.388	0.388	0.058～0.27
水蒸气透过率 (38℃,90% RH) (g·μm)/(m²·d)	0.019～0.024	0.022～0.059	0.007～0.035
最低热封温度,℃	132	82	104～129

① 由分散液流延在 PET 薄膜上。

② 市售的品种。

③ 在 23～25℃时，以 65%四氢呋喃和 35%甲苯混合液为溶剂，配成固体含量小于 20%的溶液，流延而成。

表 17 例示某些有机化合物对两种偏(二)氯乙烯共聚物薄膜与聚乙烯薄膜透过率比较。

表 17　某些有机化合物对偏(二)氯乙烯共聚物薄膜及聚乙烯薄膜的透过率

(25℃),(g·μm)/(m²·d·kPa)

材　　料	透　过　率		
	d-苧烯	正庚烷	苯乙烯
偏(二)氯乙烯-氯乙烯共聚物阻透性薄膜	0.155	0.691	0.138
偏(二)氯乙烯-氯乙烯共聚物普通薄膜(Saran)	7.6	2.76	25.9
高密度聚乙烯薄膜	1469	821	190

4.2.3.　加工与应用[32～35]

偏(二)氯乙烯聚合物根据用途可分为熔融加工级和涂料级两种。

(1) 熔融加工级　熔融加工级主要有偏(二)氯乙烯与氯乙烯或丙烯酸酯的共聚物，最常用的为粒径 200～300μm 的粉末，近年来，粒径 2.5mm 的颗粒状树脂也已得到应用；可以采用一般的热塑性塑料加工方法如注塑、挤出、吹塑、共挤等加工成膜(片)、容器，也可采用骤冷辊平挤加工法成型。由于市售共聚物的熔体强度低，难以支承熔流，因此，在拉伸或挤出加工前，必须将其骤冷至熔点以下；此外，也可以采用与熔体强度大的另一种材料进行多层复合加工的方法。在偏(二)氯乙烯共聚物熔融加工过程中，要保持其熔体温度低于 200℃，以免分解。加工设备，特别是与热聚合物接触的部位，应采用耐腐蚀性合金，如镍合金或高级合金钢，以免受氯离子的腐蚀；这些部位还应避免采用重金属如铁、铜、锌等，以免聚合物被催化分解。此外，设备设计中应尽可能缩短聚合物在设备内的滞留时间，并防止聚合物挂料。

(2) 涂料级　涂料级包括乳液型和溶剂型两种。乳液型涂料是偏(二)氯乙烯与丙烯酸甲酯或甲基丙烯酸甲酯共聚物的水分散体系，适用于涂布塑料、纸及纸板。涂布方法与用于薄膜(片)的溶剂型涂布方法相似。市售的乳液含水量约 50%(重量)，乳液中固体微粒直径的标准范围为 0.08～0.25μm。

溶剂型涂料主要基料是偏(二)氯乙烯与丙烯腈或甲基丙烯酸甲酯的共聚物或它们的均聚物的共混物。采用的溶剂主要有四氢呋喃、丁酮、甲苯等。适用基材主要为赛璐玢和其他塑料薄膜。

(3) 双向拉伸级　日本 Asahi 化学公司开发了一种由偏(二)氯乙烯与丙烯酸酯共聚物制取的双向拉伸薄膜，由于经过定向拉伸，因此对气体和水分具更高的阻透性，适用于必须进行蒸煮消毒及在潮湿环境下贮存食品的包装。

(4) 用途　偏(二)氯乙烯共聚物对气体和石油有优越的阻透性，此外，还具有保香性和优良的耐化学品性能，这些特点使之在包装材料中占有重要的地位，尤其在食品包装方面占绝对优势。

偏(二)氯乙烯与氯乙烯共聚物可制成单层薄膜、多层膜、片材以及涂层等，用于食品，如鲜肉、熟肉、火腿、香肠、奶酪以及家禽等的包装，以与外界湿气及某些气体隔绝，而保持食品风味、香味及组分。在大多数情况下，采用复合结构；但有些药物包装可全部采用偏(二)氯乙烯共聚物薄膜，如 Saran Wrap。这种高阻透性材料还可加工为刚性包装容器，用以包装挥发性物质，或用以隔绝外界气体和湿气，适用于灌装-封口包装以及塑料罐封装等。

4.2.4.　卫生与环境保护

关于应用中与食品接触的偏(二)氯乙烯共聚物，美

国已有法规[36]。含约10%～27%（重量）氯乙烯的共聚物的卫生性能应符合美国联邦食品、药品、化妆品法规中的有关条款。该法规中涉及偏(二)氯乙烯共聚物的部分如下。

(1) 作为单独的，或涂在基材上的与食品接触的表面，或作为多层结构中的非食品接触层。

与丙烯酸甲酯［含量小于15%（重量）］的共聚物，最高使用温度121℃。

与丙烯酸甲酯［含量小于2%（重量）］和甲基丙烯酸[含量小于6%(重量)]的共聚物最高使用温度121℃，厚度在0.05mm以下，此外，还必须满足对某些萃取物的限制。

(2) 可以满足对某些萃取物限制的涂层：

偏(二)氯乙烯与各种单体的共聚物可用做聚烯烃薄膜的涂层。

偏（二）氯乙烯与丙烯酸、丙烯腈、丙烯酸甲酯、丙烯酸-2-硫代乙酯或其他单体的共聚物可用做尼龙薄膜的涂层。

偏（二）氯乙烯与丙烯酸、丙烯酸甲酯的共聚物，可用做聚碳酸酯薄膜的涂层。

(3) 用做阻透层的能与食品分开的粘接剂，或用做干食品包装中的粘接剂。

(4) 用做纤维基材的涂层：

偏(二)氯乙烯与各种单体的共聚物可作为与水性食品及脂肪性食品接触的纸及纸板的成分，所形成的结构应能满足对某些萃取物的限制。

偏(二)氯乙烯共聚物可作为与干食品接触的纸及纸板的成分。

(5) 偏(二)氯乙烯与氯乙烯共聚物组成的涂层适用于包装新鲜的柑橘类水果。

(6) 偏(二)氯乙烯与各种单体的共聚物涂层用于PET塑料时，必须满足对某些萃取物的限制，在温度低于121℃时，可用于非酒精食品。

但是随着近年来环保问题的呼声日烈，偏(二)氯乙烯均聚物及共聚物作为高阻透材料或阻透层的应用在欧洲已开始受到制约，并逐渐被EVOH取代。

4.3. 腈类聚合物

腈类聚合物(nitrile polymers)通常指含氰基的聚合物。含49%氰基的聚丙烯腈是一种无定形聚合物，玻璃化温度较低（T_g=87℃），阻气性好，并能耐多种溶剂。但该聚合物分解温度为220℃，低于熔融加工所需温度，因此不能熔融加工，故在包装领域无工业价值。为制得既能保持聚丙烯腈的高阻氧性和耐化学性，又易于熔融加工，可适应包装需要的聚合物，工业上通过与其他能赋予熔融加工性能的单体共聚而制得高阻透共聚物。已工业生产的这类共聚物包括美国General Electric公司生产的70%丙烯腈和30%（重量）苯乙烯共聚物（商品名Lopac）；Du Pont公司生产的94%（74%丙烯腈和26%苯乙烯）共聚物和6%丁基橡胶接枝共聚物（商品名为Vicobar），欧洲Schio、BP Chemical公司的90%（74%丙烯腈和26%甲基丙烯酸酯）共聚物和10%丁基橡胶接枝共聚物（商品名Barex），后者是目前商业上可供应的高腈共聚物[2,3,37]。

4.3.1. 一般性能[38]

高腈共聚物的化学组成为约70%（重量）的丙烯腈单体，20%～30%的苯乙烯或甲基丙烯酸酯共单体，以及0%～20%的丁基橡胶（用以改进冲击强度）。

高腈共聚物的结构式为：

$$\leftarrow CH_2CHCN\rightarrow_m \leftarrow CH_2CHX\rightarrow_n$$

式中 X =  、$COOCH_3$。

高腈共聚物具有良好的力学性能，屈服拉伸强度52～689MPa。屈服伸长率3%～5%，弯曲模量2772～3443MPa。在455kPa以下，以甲基丙烯酸酯作共单体的共聚物热变形温度为71～77℃，以苯乙烯为共单体者为82～93℃。高腈共聚物还具有良好的耐酸、耐稀碱、耐液态烃及四氯化碳和三氯乙烷等氯代烃的性能，酯类和高级酮类对由其制得的容器也无影响。

高腈共聚物的性能受共单体的物理、化学特性及其结构的影响。不同的共单体和不同的共单体含量所得共聚物的挠曲温度可低于60℃或高于100℃。共单体如烷基丙烯酸酯会导致较低的挠曲温度和熔融粘度，而极性或刚性较强的共单体如苯乙烯等，则会产生刚性较高和耐热性好的共聚物[2]。

一般说来，苯乙烯含量10%～40%的高腈共聚物的固态性能，如非晶性、玻璃化温度、刚性，与聚苯乙烯和苯乙烯/丙烯腈共聚物相似。

4.3.2. 阻透性

高腈共聚物具有优良的阻透性能。在23℃和50% RH条件下，橡胶改性的高腈塑料薄膜的氧和二氧化碳透过率分别为3.1～6.2$(cm^3\cdot\mu m)/(m^2\cdot d\cdot kPa)$和6.2$(cm^3\cdot\mu m)/(m^2\cdot d\cdot kPa)$，水蒸气为1.97～2.95$(g\cdot\mu m)/(m^2\cdot d)$。在物理性能要求较高的单层结构包装材料所用的各种聚合物中，它具有最佳的阻气性和耐化学性。在多层结构的包装材料中，其阻气性仅次于EVOH和PVDC。由于氰基的极性，高腈共聚物对水有亲合力，对水蒸气的阻透性低于非极性的聚烯烃，但其极性又使它能够耐非极性溶剂。

丙烯腈共聚物对气体和水的阻透性与共聚物中氰基的含量有很大关系，当丙烯腈含量超过60%时，气体的透过性下降很快，这主要是由于聚丙烯腈为多晶型，所以

高腈共聚物也必然会有某些结晶性或分子晶格的缘故。此外，水透过性也有不寻常表现。当丙烯腈含量为 26% 时，水的透过率高于聚苯乙烯，这主要是由于水在共聚物中比在聚苯乙烯中的溶解度大。按透过率公式 $P=DS$，当溶解度上升时，如扩散系数 D 不能补偿的话，则 P 增加。当共聚物中氰基含量增加时，由于氰基的键合，链的刚性加强，D 开始降低，当减少量的影响超过溶解度增大的影响时，P 下降（曲线成为抛物线，向下）。

高腈共聚物对有机物也具有很好的阻透性。见表 18。

表 18　有机液体对高腈共聚物的透过率[2]

(kg · cm) / (km² · d)

聚合物	25℃时液体的直接透过率		
	乙　醇	庚　烷	醋酸乙酯
Lopac	<20	<20	<20
Barex	25	<20	20
Cycopac	<20	<20	20
PET	28	<20	61
PVC	<20	<20	

4.3.3.　加工与应用[37,38]

高腈共聚物的加工特点是由于它没有明显的熔点，因而加工时加于聚合物的剪切能量要尽量小。可采用注塑、挤塑和中空吹塑成型加工，加工温度为 203～215℃。其主要应用领域是食品与非食品包装，包括薄膜、半硬片材、注塑和中空吹塑容器等。

高腈共聚物与聚烯烃的多层吹塑复合薄膜具较好的加工性、密封性、耐化学品性和气体阻透性，主要用于香料、医疗器械和日用化学品的包装。与铝箔层合的复合薄膜则可用于各种食品包装及石油钻探岩芯的包装等[39]。高腈共聚物的拉伸薄膜在日本已实现了商品化，用于玻璃饮料瓶的安全收缩包装。

半硬片主要以泡罩包装形式包装肉类和乳酪。80 年代末以来更向一次性医疗器械的包装发展。由于它不仅具有优异的气体阻透性、透明性和适宜的硬度，而且可以用环氧乙烷或 γ 射线灭菌，因此具有较大的市场潜力。

中空吹塑容器可耐化学品，小瓶主要用注吹法生产，用于校正液、指甲油和化妆品等的包装；中型瓶用挤吹法生产，用于杀虫剂和其他农用化学品以及燃料添加剂等的包装；大型瓶（大于 500mL）越来越多地采用注拉吹方法生产，不仅可大大提高耐冲击性，而且可以减薄瓶壁。

也可采用与其他聚合物共挤出的方法生产薄膜、薄片和瓶等，其中，与聚烯烃共挤出的产品具有优良的阻气性、防水性、密封性和经济性，最具商业意义。与聚丙烯共挤出产品的热畸变温度提高，从而可在微波炉等较高温度环境中使用。以丁腈橡胶改性的丙烯腈-甲基丙烯酸酯共聚物的共挤吹塑瓶可耐化学品，成本低，性能好，已实现工业化生产[40]。在共挤塑中，粘接层通常采用苯乙烯-异戊二烯或苯乙烯-丁二烯的嵌段共聚物。

4.3.4.　卫生与环境保护

70% 丙烯腈和 30% 苯乙烯的高腈共聚物最初开发是用于含二氧化碳的饮料包装容器，后来由于丙烯腈单体毒性等问题的发现[41]，美国 FDA 禁止其用于饮料包装；但允许继续用于非饮料食品直接和间接接触的包装，灌装和贮存温度不得超过 65.5℃。由于当时丙烯腈和苯乙烯共聚物主要是用于含二氧化碳饮料的包装，因此，在 FDA 禁用法规出台后，该共聚物实际上停止了生产。然而 1984 年，FDA 又修正了它对高腈共聚物在饮料包装问题上的立场[37,42]，并于 1986 年做出关于高腈共聚物成品容器中残留丙烯腈单体的检出极限应小于 0.16×10^{-3}mg/kg (0.16ppb) 的决定[37]。此外，FDA 批准的另一标准是丙烯腈共聚物仅作为多层结构中的阻透层，不与饮料直接接触。德国的高腈共聚物制品的安全标准规定：饮料容器中，丙烯腈单体残留量为 1mg/kg (1ppm)，非饮料食品容器为 5mg/kg (5ppm)[38]。

4.4.　聚酰胺

聚酰胺或称尼龙，是一类可熔融加工的热塑性塑料（另见聚酰胺），大多数聚酰胺是半结晶聚合物，结晶度可通过成核反应过程加以控制。

4.4.1.　一般性能

普通聚酰胺通常多作为中等阻透性基材用于多层结构包装制品。无定形聚酰胺 Selar PA 和聚酰胺 MXD 6 具有优异的阻氧性能而被称为高阻透聚合物。

一般来说，聚酰胺在较宽的温度范围内具有高强度、低温韧性、一定硬度、耐磨、低摩擦系数和良好的热稳定性；可耐烃类、芳香族及脂肪族溶剂、普通汽车用油类和燃料及制冷剂等，但不耐强酸、强碱和酚；在 50℃以上的热水中逐渐水解，长期暴露于紫外线下会导致降解反应[43]。

由于酰氨基团的氢键结合及高结晶度，聚酰胺为有韧性的高熔点热塑性材料；脂肪族链的可挠曲性又允许对其薄膜进行拉伸取向，从而可进一步提高强度。随着脂肪族链的增长，其熔点、拉伸强度、水吸收性将减小，而伸长率和冲击强度则增加。这些都决定了聚酰胺的较好的综合性能[44]。

4.4.2.　阻透性

(1) 温度、湿度的影响　聚酰胺对气体、油、脂肪和

香气、香味具有良好的阻透性。但气体的透过性与环境湿度和温度关系很大。表19和图9、图10例示了用DIN 53380方法测定的聚酰胺6薄膜的各种气体透过率与湿度和温度的关系（1bar=0.1MPa，1cmHg=1.33kPa）。

表19　聚酰胺6薄膜的气体透过率（30℃）[45]

气体	相对湿度，%	透过率，$\times10^{-11}$(mL·cm)/(cm²·s·cmHg)
O_2	0	0.38
N_2	0	0.10
CO_2	0	0.53①
CO_2	0	1.0～1.6
CO_2	44	1.7
CO_2	95	2.9

① 测定温度为20℃。

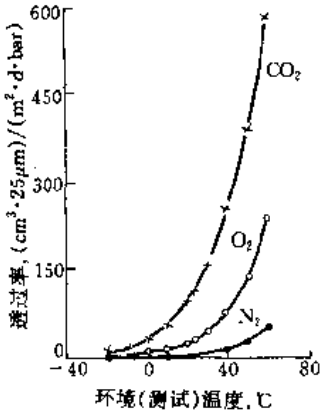


图9　环境温度对聚酰胺6薄膜（25μm）透气性的影响[46]

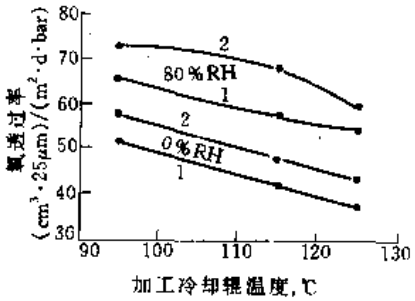


图10　加工冷却温度和环境湿度对聚酰胺6薄膜（25μm）透氧性的影响[47]
1—成核的PA6；2—非成核的PA6

由图10可以看出膜厚（25μm）相同，加工冷却辊温度相似时，成核的聚酰胺6薄膜的透氧率较非成核的低，另外，周围环境对其透氧率有很大影响，当相对湿度80%时，其透氧率较0%相对湿度时大。由图9也可看出，环境温度对透气性影响更大，由于低温时具有良好的阻透性，故有利于它在低温（2～7℃）食品包装方面的应用。

所有聚酰胺都会从环境中吸收水分，其吸水率取决于湿度、结晶度、温度和制品厚度等。在不同条件下，其吸水率和吸水速度不同。聚酰胺吸水后，会发生尺寸变化，影响力学性能和气体阻透性。在40℃，90% RH环境条件下，厚25μm的聚酰胺6（1030品级）薄膜的水蒸气透过率为5.6(g·mm)/(m²·d)，厚27μm的聚酰胺66(2030品级)薄膜为4.65(g·mm)/(m²·d)[46]。

（2）拉伸取向的影响　聚酰胺6薄膜通过拉伸取向，不仅可以大大提高强度、柔韧性，而且也可使阻气性和阻湿性得到改善。这是由于取向作用而增加了大分子取向度、聚合物的紧密堆砌度以及结晶度的缘故（见表20）。

聚酰胺薄膜在包装应用中的主要缺点是在不同环境条件下，其吸水速度不同，而且吸水后，会发生尺寸变化，也会影响力学性能。另外，其水蒸气透过率高。

4.4.3.　加工与应用

从综合性能考虑，聚酰胺是一种很好的工程塑料，从其强度和低透氧性来看，又是很好的包装材料。在大多数的包装中，它主要以薄膜形式使用。聚酰胺可用多种方法加工，但在包装领域，主要是采用挤出吹塑、流延、双向拉伸、多层共挤吹塑及多层共挤流延等。未拉伸薄膜强韧，具有良好的耐热性、耐寒性、耐低温冲击性、耐穿刺性、阻气性、耐油性、耐化学药品性，使用温度范围较宽，但吸湿性大，热封性差，故多与聚烯烃等制成复合膜。其产品多用于食品包装（主要经深拉真空成型用于包装火腿、香肠、肉类、水产品以及奶酪等），具有保香、耐蒸汽消毒和低温保存性好等特点。据报道，复合膜可用于真空包装烹调过的整个龙虾，保质期可达两年半。还可用于包装火腿（进行真空包装并可在包装中烹调）[44]。用聚偏（二）氯乙烯涂敷，可改进其对氧、湿气及紫外光的阻透性能。

双向拉伸薄膜通过取向，可进一步提高强度、韧性和阻透性，但主要缺点也是阻湿性和热封性差，故仍需与聚烯烃复合使用；应用时，不能采用深拉成型加工。这些薄膜可用来包装奶酪、新鲜肉和加工肉、调味品、冷冻食品等。另外，还被用于干燥产品和液体产品的包装箱衬袋[47]。在包装熟肉、烤花生仁、熏鱼等方面，取向拉伸聚酰胺薄膜可与双向拉伸PET薄膜竞争。

聚酰胺薄膜的良好综合性能很适用于保护运输和贮存期间的已经消毒的医疗器械，因此医疗包装是聚酰胺薄膜新的和正在发展的应用领域。此外，聚酰胺和聚烯烃在特定工艺下掺混后制得的中空容器，不仅具有优良的冲击强度和韧性，而且对烃类化合物具有良好的阻透性能，适用于燃料汽油罐以及洗涤剂、蜡等的工业用容器，近年来获得迅速发展。

表 20　拉伸与未拉伸聚酰胺薄膜（25.4μm）的性能[44]

性　能	试验方法	聚酰胺 6		聚酰胺 66	聚酰胺 6/66
		双向拉伸	未拉伸	未拉伸	未拉伸
拉伸强度,MPa	ASTM D 882,纵向	220.7	82.8	61.2	110.3
	ASTM D 882,横向	220.7	69.0	62.1	110.3
伸长率,%	ASTM D 882,纵向	90	400	300	400
	ASTM D 882,横向	90	400	300	400
吸水率(24h),%	ASTM D 570	7～9	9	8	9
使用温度,℃		−60～130	−46～121	−73～260	−6～116
氧透过率,(mL·μm)/(m²·d·kPa)	ASTM D 1434				
23℃,0% RH		4.7	10.1	13.6	19.4
23℃,95% RH		13.6	13.6	62.2	19.4
水蒸气透过率(38℃,90% RH)(g·mm)/(m²·d)		6.7	7.1	7.5	12.2

4.4.4.　高阻透聚酰胺的发展

鉴于普通聚酰胺的分子结构和化学特性，通常把它视为中阻透聚合物。随着包装材料的高阻透性要求，已开发了一些高阻透聚酰胺，较具代表性的是无定形聚酰胺 Selar PA 和半结晶型聚酰胺 MXD6。

(1) 无定形聚酰胺[5,48,49]　无定形聚酰胺是美国 Du Pont 公司开发成功的，商品名 Selar PA，已在包装行业成功应用。

Selar PA 是一类具有优异阻透性能的无定形聚酰胺，它是由脂肪族二胺或芳族二胺和芳族二酸或脂肪族二酸缩聚而成。已开发出多种用于合成无定形聚酰胺的二胺和二酸[49]。

具代表性的 Selar PA 是亚甲基二胺和间苯二甲酸的缩聚物，其中已工业化的是六亚甲基二胺和间苯二甲酸的缩聚物，结构式如 (1)。

在 Selar PA 无定形聚酰胺系列中，重点研究了亚甲基二胺中脂肪链长度(即亚甲基数量)对聚合物透氧性的影响。试验中，通过 DSC 差示扫描量热计，可观察到二亚甲基二胺和三亚甲基二胺分别与间苯二甲酸缩聚物的结晶熔点。因此，仅测量了四至十亚甲基二胺分别与间苯二甲酸缩聚物的氧透过性，结果表明，在相同的温度条件下，氧对它们的透过性随二甲基数的增加而增大，不同湿度情况下，除四亚甲基二胺外，干态的透氧性均比湿态高，如表 21 所示。

另外，80 年代日本已上市的 Selar-RB 牌号有 RB 215、RB 223 和 RB 300、RB 901，均具有优良的阻烃类化合物透过性，主要与 HDPE 共混制作容器用于农药、汽油、药品和香料、食品等包装[48]。

表 21　无定形聚酰胺系列的氧透过率[48]

聚　合　物	氧透过率,(mL·mil)/(100in²·d·atm)	
	干　态	80% RH
四亚甲基二胺/间苯二甲酸	0.4	0.5
五亚甲基二胺/间苯二甲酸	1.2	0.9
六亚甲基二胺/间苯二甲酸	1.9	1.2
七亚甲基二胺/间苯二甲酸	3.9	2.9
八亚甲基二胺/间苯二甲酸	7.0	4.1
九亚甲基二胺/间苯二甲酸	11.3	7.8
十亚甲基二胺/间苯二甲酸	12.8	11.1

注：1mil=2.54×10⁻⁵m，1in=2.54cm，1atm=101.3kPa。

a. 性能　无定形聚酰胺的某些性能与聚碳酸酯类似，透明并耐高温，而且与聚烯烃一样，易加工成型。其主要性能如下（1kgf/cm²=98.0665kPa）：

密度　119kg/m³（ASTM D 1505）

熔点　无（无定形）

玻璃化温度　127℃（ASTM D 3418）

热变形温度　126℃（4.6kgf/cm²）（ASTM D 648）

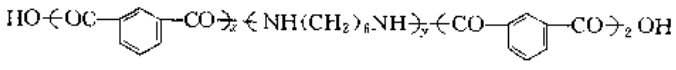
123℃（18.4kgf/cm²）（ASTM D 648）

弯曲模量　27900kgf/cm²（50% RH，23℃，ASTM D 790）

此外，无定形聚酰胺还具有优良的耐化学腐蚀性，在一般情况下，可耐脂肪族、芳香族烃类，高级醇类和低浓度低级醇类的腐蚀，因此适用于多种化学品包装。

无定形聚酰胺具有优异的阻透性，见表 22。

由表 22 可以看出，在潮湿状态下，无定形聚酰胺的阻气性大大超过聚酰胺6，显示了它在高湿条件下阻气



(1)

表 22 无定形聚酰胺与聚酰胺 6 和聚碳酸酯的透过性[50]

性 能	聚酰胺 6	Selar PA	聚碳酸酯
水蒸气透过率(90% RH,38℃)(g·mil)/(100in²·d)	25	1.2	9.7
氧透过率,(mL·mil)/(100in²·d·atm)			
0% RH,23℃	3.6	2.5	260
80% RH,23℃	7.0	1.2	
CO_2透过率(mL·mil)/(100in·d·atm)			
0% RH	4.7	4.5	780
80% RH	8.0	2.8	

注:1in=2.54cm,1mil=2.54×10⁻⁵m,1atm=101.3kPa。

性优异的特点。氧及二氧化碳对它的透过率随湿度增加而降低,也即阻气性随湿度增加而增加。这一点与普通聚酰胺性质相反,而对包装材料来说,是一个极其可贵的性能,因为一般的食品包装材料要求相对湿度在 50%～80%时其阻气性不下降。上表还表明,无定形聚酰胺的水蒸气透过率很低,为包装油炸脆性小吃食品创造了良好条件。此外,它的拉伸强度和模量与聚酰胺 6 相近,热变形温度高,适于用作热灌装及蒸煮灭菌作业中的包装材料。

无定形聚酰胺与其他阻透聚合物的阻氧性与相对湿度和温度的关系如图 11、图 12 所示。由图 11 可以看出,在低湿度时其阻氧性不及 EVOH,但在高湿度时 EVOH 阻氧性迅速下降,而无定形聚酰胺阻氧性反而增加,因此可以用作单层或多层复合包装材料。由图 12 可以看出,无定形聚酰胺的透氧性随温度的增高而增大。

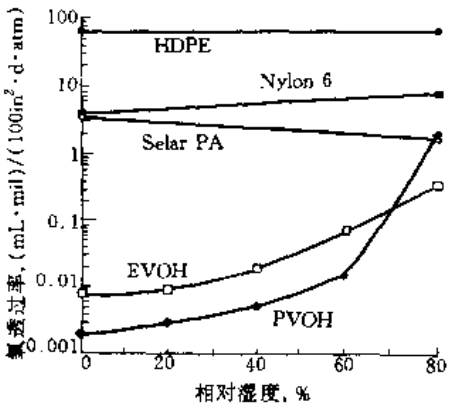


图 11 各种阻透聚合物的氧透过率与相对湿度的关系[48]
1mil=2.54×10⁻⁵m;1in=2.54cm;1atm=101.3kPa

此外,无定形聚酰胺 Selar-RB 对溶剂也具有优异的阻透性,见表 23[50]。

b. 加工与应用 无定形聚酰胺在温度高于 204℃时逐渐软化,在温度达 240℃时,保持良好的熔体强度和延伸性,可加工成 20～250μm 厚的薄膜。另外,根据无定形聚酰胺的流变学特性曲线,其剪切应力随剪切速率提高而增大,且完全符合热塑性塑料流变学特性的变化规律。因此,其加工方法非常广泛,并可采用常规设备,例如可用挤出吹塑法制取单层膜,挤出流延法制取膜和片材,也可用注塑、吹塑及注拉吹法制取容器等。

无定形聚酰胺可以加工成多种制品,用于软质、半软质和硬质包装。早期产品主要应用于非食品包装方面,如化妆品、卫生间用品、杂用和某些化学药品包装等。后来,由于无定形聚酰胺具有很高的阻气性和典型的保香性,可延长贮藏寿命,现已广泛用于调味品、婴儿食品、"沙拉"食品、果汁、酒类以及化学品、农药、汽油等的包装。

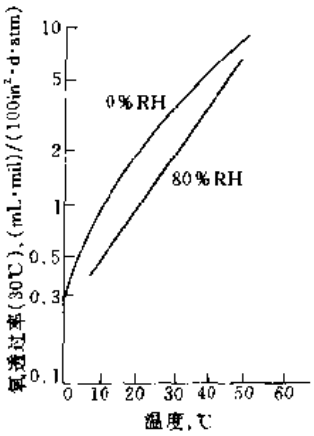


图 12 无定形聚酰胺的氧透过率与湿度的关系[49]
1mil=2.54×10⁻⁵m;1in=2.54cm;1atm=101.3kPa

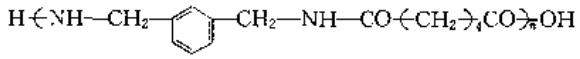
表 23 Selar-RB 与其他塑料容器的溶剂透过率,%(重量)

溶 剂	Selar-RB 215 容器	PVC 容器	含 EVOH 多层容器	PAN 容器	HDPE 容器
甲苯	0.05	F	0.07	0.07	28.0
二甲苯	0.03	F	0.02	0.06	15.0
己烷	0.06	6.06	0.08	0.93	60.0
邻二甲苯	0.34	F	0.05	F	20.0
二氯乙烷	0.10	F	0.04	1.74	3.0
醋酸乙酯	0.13	O	0.02	5.85	4.0
醋酸异丁酯	0.00	F	0.03	0.13(C)	2.6
醋酸丁酯	0.02	F	0.01	0.19	3.7
醋酸异丙酯	0.01	F	0.03	0.19	2.4
水杨酸甲酯	0.02	F	0.01	0.11	5.1
丁醇	0.02	0.18	0.07	0.03	0.2
丁酮	0.23	F	0.02	F	2.8
甲基异丁基酮	0.01	F	0.12	0.09	1.8
四氢呋喃	0.11	F	0.01	0.01(C)	24.1
环己烷	0.00	F	0.01	F	0.6

注:1. 试验条件 50℃,28 天,容器体积 50mL。
2. C 为发生微裂,O 为白浊化,F 为发生龟裂。

(2) 聚酰胺 MXD6　聚酰胺 MXD6 由美国 California Research Corp. 于 50 年代开发[50]，当初仅用作纤维。以后日本东洋纺丝和三菱瓦斯公司开发出具有高刚性的材料[3]，与聚酰胺 6 和 66 相比，它具有更好的力学性能、气体阻透性和宽广的加工温度范围，可进行共注塑或共挤出加工，已开发用于包装薄膜、片材和容器等。

MXD6 是由间二甲基二胺和己二酸缩聚合成的一种半结晶型聚酰胺，其结构式如下：



a. 阻透性　MXD6 的最大特点是对气体的阻透性很好，氧的透过率远小于聚酰胺 6 和 66[51]，且对湿度的敏感性小，可以在高湿环境下使用。见图 13 和表 24。

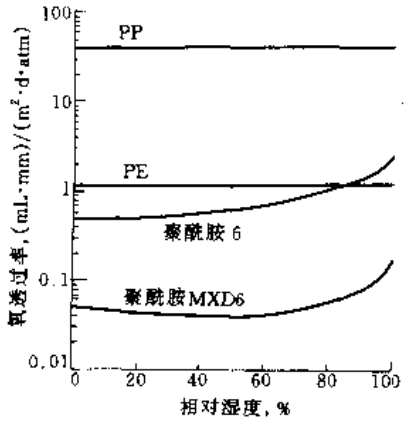


图 13　MXD6 氧透过率与相对湿度的关系[51]

表 24　MXD6 薄膜与其他薄膜的氧透过率[52]

薄膜种类	氧透过率 (mL·20μm)/(m²·d·atm)①	
	20℃,0% RH	20℃,100% RH
MXD6 拉伸膜	3.05	7.5
EVOH(乙烯 32%)膜	0.12	25.0
EVOH(乙烯 44%)膜	0.80	10.0
聚酰胺拉伸膜	20.0	360
涂覆 PVDC 的聚酰胺 6 膜	7.0	7.0
PET 拉伸膜	75.0	75.0
PP 拉伸膜	20.0	2000
涂覆 PVDC 的 PP 膜	11.0	

① 1atm=101.3kPa。

b. 热稳定性　MXD6 的另一特点是其热稳定性优于其他阻透聚合物（见图 14，图中，聚酰胺 MXD6：260℃，EVOH：210℃，PVDC：180℃，PAN：210℃），从而有利于废弃物的回收利用。

c. 加工性　MXD6 的成型温度与聚烯烃、聚酯等相近，因此易于与它们共挤成型，制造多层共注拉吹塑多层瓶、共挤多层薄膜等。它与 PET 共注拉吹塑的瓶子，能

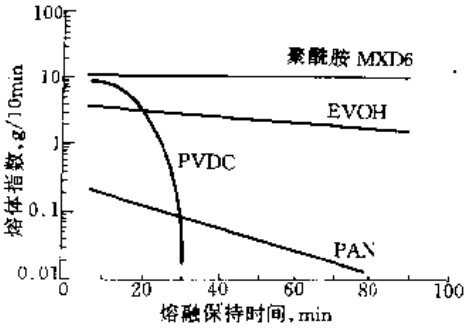


图 14　聚酰胺 MXD6 的热稳定性[51]

大大改进对氧和二氧化碳的阻透性；见图 15 和图 16（图 15 中，饮料保存条件为 20℃，瓶内侧相对湿度 100%，瓶外侧相对湿度 65%，图 16 的瓶内外侧相对湿度同图 15，瓶容积均为 1500mL）。

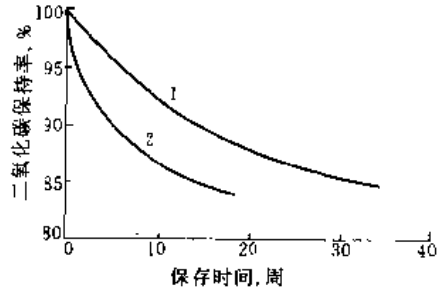


图 15　碳酸饮料保存期的二氧化碳保留率[51]
1—PET/MXD6 多层瓶（厚 330μm/20μm）；
2—PET 瓶（厚 350μm）

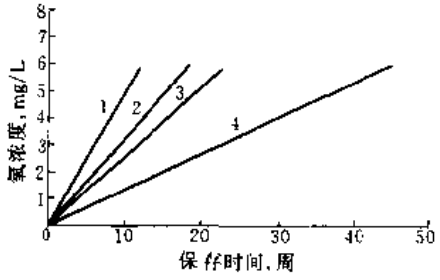


图 16　保存时间、温度与瓶内氧浓度的变化[51]
1—PET 瓶(厚 350μm),30℃,2—PET 瓶(厚 350μm),20℃；
3—PET/MXD6 多层瓶（厚 321μm/29μm），30℃；
4—PET/MXD6 多层瓶（厚 321μm/29μm），20℃

未拉伸 MXD6 薄膜由于吸水和加热而白化，但与聚酰胺 6 共混后（添加聚酰胺 6 20%左右），可抑制白化现象，试验结果证明，若采用非相容性共混方法，可获得透明度、力学性能和阻透性均优的薄膜，这对包装材料很为适宜。

d. 应用　由于聚酰胺 MXD6 具有优良的阻气性、耐刺穿性、透明性、可印刷性、耐热性以及环境适应性，

正发展为PVDC和拉伸聚酰胺薄膜的替代材料。与聚酰胺6的共挤多层拉伸膜及共混非拉伸薄膜可用于肉食、果品及奶酪的包装以及蒸煮包装袋。与聚酰胺6共挤薄膜的氧透过率比采用阻透EVOH的多层共挤薄膜小，积累氧透过量低，见图17（蒸煮处理30min，于23℃、80% RH条件下测定）。

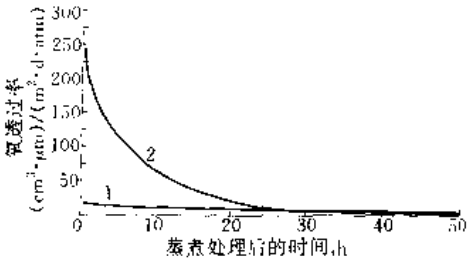


图17　蒸煮处理后氧透过率的变化[51]

1—MXD6与聚酰胺6共混物(70/30)/PP(厚20μm/70μm)；

2—PP/EVOH/PE（厚30μm/20μm/40μm）

1atm=101.3kPa

4.5. 聚　酯

聚酯在60年代由英国Calice Printers公司开发，用于合成纤维。70年代以来，美国Du Pont、英国ICI公司等相继大规模生产，并开发了薄膜、片材、瓶子、注射用制品等用途。80年代，随着双向拉伸聚酯饮料瓶以及无定形聚酯（APET）和结晶聚酯（CPET）的开发，及在罐头和托盘等方面的应用，特别是共聚酯的开发，及与PET共混技术的开发，可制得耐热性更高、阻透性更好的容器之后，聚酯在包装领域获得了飞速发展。PET在包装材料上的成功应用主要是由于它的韧性、透明度、可取向性、二氧化碳阻透性以及它的经济性和环保适应性。

4.5.1. 一般性能

聚酯是二元醇和二元酸的缩聚反应产物。在包装领域中应用广泛并具代表性的是聚对苯二甲酸乙二醇酯（PET），它由对苯二甲酸和乙二醇进行缩聚而得（另见聚酯）。

PET的结构式为：

$$OH\text{-}\left(CH_2\text{—}CH_2\text{—}OOC\text{—}C_6H_4\text{—}COO\right)_n H$$

PET分结晶型和无定形两种。普通PET熔点大约250℃，结晶度高的PET为270℃[52]。

在室温下，PET耐漂白剂、氧化剂和大多数普通溶剂及油等，同时也能耐弱碱，但在强碱作用下易发生某种程度的分解，分解程度取决于碱的温度、浓度和作用时间。

PET具有良好的透明度和光泽，质轻，强度、韧性和抗震性良好。以其制取的瓶子质量只有同型号玻璃瓶的$^1/_{10}$。PET比其他聚合物具有更高的韧性，抗震性比玻璃要高得多。灌装碳酸饮料后的PET瓶（容积1.9L），内部气压一般为414kPa，把它们从3m高处跌落到水泥地上，约90%完好无损[2]。

4.5.2. 阻透性

在各种阻透聚合物中，PET对氧和二氧化碳的阻透性居中，见表25。但它具有优异的香味和香气的阻透性能，从而用作碳酸气饮料瓶可保存饮料中的二氧化碳含量而不变味。但阻氧性随湿度增加而稍有降低。

表25　PET与其他聚合物的阻透率[27]

聚合物	透过率		
	$O_2$①	$CO_2$①	水②
聚乙烯醇	0.04④	0.12④	7900
聚偏(二)氯乙烯	0.4	1.2	1.9
丙烯腈/苯乙烯共聚物	3.9	12	200
聚酰胺6,9,610	22	47	240
聚酯(PET)	20～39	47～79	80～160
聚氯乙烯	31～59	79～157	80～120
高密度聚乙烯	433③	1180③	20

① 测定条件为23℃，100% RH；单位为（$m^3 \cdot m$）/（$m^2 \cdot d \cdot kPa$）。

② 测定条件为38℃，100% RH；单位为（$kg \cdot cm$）/（$km^2 \cdot d$）。

③ 测定条件为23℃，0% RH。

4.5.3. 加工与应用

聚酯包括均聚物和共聚物两种（按严格的定义，均聚物大多数属改性均聚物），主要采用注吹或注拉吹的方法生产容器，约70%～80%是用于含二氧化碳饮料的包装，已近全部地占据2L不回收容器的市场；1.5L、1L、0.5L和更小的PET瓶也已得到广泛认可。此外，也用于包装葡萄酒、食品、化妆品、洗涤剂、医药品等。西欧有些国家，如英国，还用来包装啤酒。

增长速度最快的最新应用是要求在高温（82℃以上）下罐装的食品或饮料（如纯果汁、高果汁含量的饮料、某些等渗透压和运动饮料、浓缩果汁）的包装等。热罐装或用于第二次再灌装（refill）需清洗、消毒、灭菌的PET瓶不仅要满足经受高温的要求，还必须有良好的力学性能。由Krupp Corpoplast公司首创的热定型技术，可满足上述要求，并已获专利权。据资料[53]介绍，热定型技术的要点包括以下几方面。

（1）瓶子结构的协调　在瓶体周围需要有“凸凹区域”，这些区域是为了补偿热灌装后冷却而在瓶内形成的真空。热灌装瓶凹陷的底部应为肋状，以加固底部。

(2) 瓶颈部分的热稳定性　将瓶颈部分进行处理，使呈现白色的结晶状，这样能提高其玻璃化温度到98℃，使之适应于热灌装操作。

(3) 原材料的选择　PET均聚物和共聚物均可选用，但其特性粘数应为0.70～0.85。另外，原料的晶化性能也极为重要，因为由热产生的结晶程度以及形成的晶粒形态和结构对容器的热稳定性有很大影响，因此必须注意选用材料的特性、拉伸强度、拉伸温度、结晶时间和合成时所用的催化剂等。

(4) 工艺　此处所指工艺主要是指能控制晶化程度"K值"和晶粒形态结构，从而能生产出热稳定瓶子的标准工艺，主要包括以下3个步骤和特点。

a. 在低压下，将经过调整后的瓶坯进行拉伸吹塑，模具温度约155℃。

b. 在高压下成型瓶子，所需时间比一般瓶子要长，以提高结晶效果。

c. 从拉伸棒的通风口吹出冷却空气，对瓶子进行冷却。

此外，还可采用平挤或管膜法制造非拉伸膜片或通过双向拉伸制取双向拉伸薄膜，主要用于包装和用做电容器绝缘材料以及X射线片、录音、录像磁带等。近年来获得快速发展的是挤出或共挤出片材，经热成型并结晶化制取冷冻食品和熟食品的包装容器，用于烘烤炉、微波炉加热的托盘。这种制品的特点是可防止烹调和使用过程中变形。

均聚物由于没有足够的熔体强度，不适宜用挤出吹塑法加工，但加入适宜的共聚酯共混，可改善垂直定位挤出吹塑工艺中的熔体强度，主要用于泡罩包装用片材。此外，由于美国FDA已批准了某些共聚酯可与食品接触，因此，共聚酯在用于不含二氧化碳的饮料、食用油和维生素制品等的包装方面具有较大的市场潜力，研究开发特别活跃，已工业化生产的实例有[53]：

日本三菱汽化公司采用MXD6与PET复合的多层阻透性PET瓶。

美国Owens-Illinois公司开发的一种盛装饮料及碳酸饮料的高阻透PET瓶，它是用间苯二甲酸、对苯二甲酸、乙二醇和1,3-二(2-羟基乙氧基)苯的共聚酯为外层，PET为内层，中间粘接层为间苯二甲酸、乙二醇和1,3-二(2-羟基乙氧基)苯的共聚酯制成的瓶，这种瓶子的最大特点是采用阻透性的共聚酯为外层和粘接层，从而更有效地提高了对氧和二氧化碳的阻透性。此外还具有热灌装时不产生层间剥离的优点和较宽的适用温度(>90℃)。因此适用于挤出吹塑、注射吹塑和拉伸吹塑、热定型等多种工艺成型。

日本三井石化公司开发的阻透PET瓶是采用由间苯二甲酸和对苯二甲酸、1,3-二(2-羟基乙氧基)苯及乙二醇合成的共聚酯与PET共混、造粒、双向拉伸吹塑而成。共聚酯的比例若小于5%(重量)，达不到提高制品阻透性的目的。共聚酯含量增加，二氧化碳透过率降低，即阻透性提高，见表26。

表26　共混PET瓶与PET瓶的二氧化碳透过率[53]

性　能	PET/共聚酯					
	100/0	80/20	60/40	50/50	40/60	20/80
二氧化碳透过率 (mL·m)/(m²·d·atm)	8.7	5.3	4.3	4.0	3.5	2.9

注：1atm=101.3kPa。

由表26可明显看出，共混PET瓶的二氧化碳阻透能较PET瓶提高约0.5～2倍。

日本东洋制罐公司开发的一种多层复合阻透PET瓶，其结构是，内层为PET，外层为由对苯二甲酸、间苯二甲酸、1,3-二(2-羟基乙氧基)苯和乙二醇合成的共聚酯，中间粘接层为PET和共聚酯的混合物。此瓶的阻透性随共聚酯的含量增加而提高，但当共聚酯超过60%时，阻透性不再增加。此种瓶的阻氧性较PET瓶约高4～7倍，同时跌落强度亦提高约4～5倍，主要用于盛装可口可乐和某些饮料。

日本三菱树脂公司开发的阻透PET瓶是用50%～80%(重量)的PET和20%～50%(重量)的由间苯二甲酸、对苯二甲酸、乙二醇合成的共聚酯混合制成。共聚酯中，间苯二甲酸的含量一般为20%～40%(摩尔)，若小于20%，阻透性降低，若大于40%则强度下降。其阻透性明显优于PET瓶，主要用于饮料包装。

日本三井石化公司采取美国Owens-Illinois公司的专利技术生产由对苯二甲酸、间苯二甲酸和乙二醇合成的共聚酯，主要用于饮料和汁料的包装。

此外，欧洲80年代发表专利，用PET和EVOH[2%～20%(重量)]共混物，与PET、EVOH以三层共挤吹塑双向拉伸方法制得的瓶，具有优异的阻透性[54]。

4.5.4.　新型聚酯的发展

(1) 聚萘二甲酸乙二醇酯　90年代以来开发的聚萘二甲酸乙二醇酯(PEN)受到很大关注。与PET相比，PEN的阻氧性、紫外线阻透性、耐热性和力学性能均优，玻璃化温度较高，已用于容器及8mm录像带基材。其性能见表27，结构式如下：

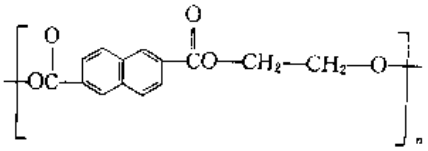


表 27 PEN 和 PET 双向拉伸薄膜的性能[55]

性 能	PEN	PET
氧透过率(30℃,68% RH),(mL·mil)/(100in²·d·atm)	1.6	6.1
二氧化碳透过率(30℃,0% RH),(mL·mil)/(100in²·d·atm)	6.0	31.0
水蒸气透过率(38℃,90% RH),(mL·mil)/(100in²·d)	0.52	1.85
杨氏模量,psi×10⁵	8.1	5.3
拉伸强度,psi×10³	36.0	33.7
耐水解性,h	200	50
玻璃化温度,℃	121	78

注：1mil=2.54×10⁻⁵m，1in=2.54×10⁻²m，1atm=101.3kPa，1psi=6.895kPa。

以 PEN 和 PET 共混料生产的双向拉伸吹塑瓶，当 PEN 含量增加时，氧的透过率降低，见图 18。PEN 共混既改进了阻透性，又可改进耐热性。采取共混方法，已制得了能满足热处理的耐热 PET 瓶。荷兰 Skillpack 公司已商品化生产 PET/PEN 共混的热灌装广口瓶。当前问题是价格昂贵，随着价格降低，PEN 将是高阻透性和耐热性瓶的理想材料。

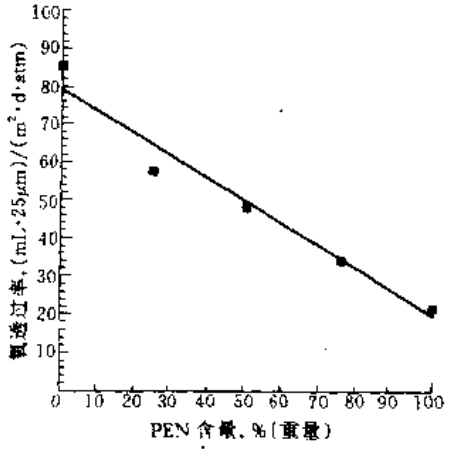


图 18 PET/PEN 共混料双向拉伸瓶（2L）的氧透过率（30℃，90% RH）[56]
1atm=101.3kPa

(2) Selar PT Selar PT 是美国杜邦公司开发成功的改性聚酯，它不仅具备聚酯所有的物理性能和阻透性能，如对氧气和香味的阻透性，而且具有很强的韧性，水蒸气阻透性也可与 PET 相媲美。它最值得注意的性能是耐溶剂性，其耐烯烃类溶剂性比高密度聚乙烯（HDPE）大 100 倍，因此可以取代金属罐来装鞋油、汽车防护产品、清漆、胶粘剂等等。Selar PT 的阻氧性虽是聚酰胺的 $^1/_{10}$，但比一般聚烯烃高 10～15 倍，水蒸气阻透性与 PET 相当，在香味阻透性方面比聚乙烯好，但较聚酰胺或普通聚酯稍差。

Selar PT 可以采用吹塑或流延的方法加工成单层或多层薄膜或片材，即使是单层结构，其阻透性能也很好。由于其热封性优，因此制袋也无需加热封层。它已广泛用于工业用袋，特别是要求阻气味、阻溶液透过的阻透性包装。

Selar PT 已开发了 6 个品级，其中 3 个已符合美国 FDA 规定的标准，另 3 个则可用于工业和非食品包装。

(3) 热塑性共聚酯[51] 由一个以上二元醇和/或一个以上的二元酸合成的共聚酯，其分子链不如均聚物规整，因此结晶趋向较小。共聚酯有结晶型的，有非结晶的，也有二者兼具者。它具有与 PET 良好的相容性、优良的阻透性等。

a. PCTA 共聚酯是由环己基二甲醇和对苯二甲酸以及根据需要，用别的酸部分取代对苯二甲酸所形成的聚合物。与 PET 相比，它具有较低的可萃取性，更好的耐热性、低温冲击强度和水解稳定性；主要用于流延薄膜、片材及热成型托盘。PCTA 薄膜具有极好的透明度，低温韧性和高撕裂强度，并耐化学品。美国食品与药物管理局（FDA）已经认可（FDA 规范 21 CFR 177.1240），该种共聚酯可用作接触食品的包装材料。美国农业部也许可用作肉禽类包装材料。

b. PETG 共聚酯是众多共聚酯中的另一个典型，它由环己基二甲醇与对苯二甲酸和乙二醇制得，是一种二元醇改性的聚合物，通常保留非晶性，因此透明性好，无色，并且具有很高的刚性、硬度和良好的韧性，包括低温韧性。可采用注塑、中空吹塑和挤出法加工，主要用于食品和非食品包装用透明瓶、包装膜、药品泡罩包装、医药设备包装、化妆品容器、机器护罩等。该材料符合 FDA 标准，可与食品接触。

c. PCTG 是环己基二甲醇与对苯二甲酸的缩聚物用二元醇改性而得的共聚酯，具有优良的物理特性、耐化学品性和透明度，可挤出薄膜、片材和注塑制品等，也可与其他聚酯（如聚碳酸酯）共混或填充玻璃纤维、云母等，以满足食品包装的要求。

4.5.5. 卫生与环境保护[52,56,57]

(1) 1977 年 5 月 15 日美国 FDA 颁布的 21 CFR 177.1630 号规范，对食品包装使用的聚酯做了规定。PET 均聚物和共聚物必须符合该法规的要求。

(2) 根据美国 FDA 规范 21 CFR177.1630，允许 PET 热塑性均聚物和共聚物用于与食品接触的制品。

(3) FDA 研究结果表明：聚酯瓶代替金属易拉罐和玻璃瓶时，损坏的数量减少，聚酯塑料废弃物焚烧处理不会发生污染问题，聚酯废弃物在垃圾场中不会对地表和地下水造成威胁。

(4) 用水模拟饮料的萃取试验表明，进入软饮料的对苯二甲酸小于 10×10^{-9}g/g (10ppb)，萃取进入饮料的乙二醇小于 20×10^{-9}g/g (20ppb)。

4.6. 高密度聚乙烯[58]

高密度聚乙烯 (HDPE) 是聚乙烯的一个品种 (另见聚烯烃)，是一种结晶度高，非极性的热塑性聚合物。它的阻气性差，但具有优良的阻水蒸气透过性，因此在阻水性方面，它也可称为阻透聚合物。

4.6.1. 一般性能

HDPE 的结构式为 $+CH_2-CH_2+_n$。通过不同密度、分子量、分子量分布的 HDPE 和不同添加剂的适当结合，可生产出性能上达到最佳平衡的不同用途的产品。

HDPE 主要为均聚物，也有为改进某些性能而加入少量 1-丁烯、1-己烯或 1-辛烯共单体的共聚物。均聚物的密度、刚度、阻透性和熔点高于共聚物，但抗环境应力开裂性较差。密度高者力学强度 (如拉伸强度、刚度和硬度)、热性能 (如软化点和热变形温度) 及阻透性较好；密度较低者，冲击强度和耐环境应力开裂性较好[58]。

HDPE 可耐大多数生活和工业用化学品，不吸湿，并且具有良好的水蒸气阻透性，可用于包装。中等分子量及高分子量 HDPE 具有良好的抗冲击性，在常温甚至低温下仍保持不变。

4.6.2. 阻 透 性

HDPE 分子结构简单，堆砌紧密，是没有偶极-偶极相互作用的聚合物，很少溶于水，且具有低的水蒸气透过率，但阻气性差。见表 28、表 29。

表 28　几种聚合物的水蒸气透过率[3]

聚　合　物	水蒸气透过率(38℃，90% RH) nmol/(m·s)
PVDC	0.005
HDPE	0.095
PP	0.16
LDPE	0.35
PET	0.45
PVC	0.55
EVOH(乙烯 32%，40℃)	0.95
腈类聚合物	1.5
聚酰胺 6	2.7
PC	2.8

4.6.3. 表面处理与其他阻透技术

在某些情况下，表面性质与聚合物本体一样，对阻透性也起关键性作用，例如 PE，由于它几乎没有极性，因此对非极性液体 (如烃类) 的阻透性很差；但是如通过氟化或磺化表面处理，将氟加到表面或接近表面的聚合物链上，由于氟的体积大并具有极性，所以烃类很难进入聚合物，从而提高了 PE 对液体烃类的阻透性。但氧分子比烃分子小许多，因此氟化处理对阻止氧的透过不起作用。

表 29　几种聚合物的气体透过率[3]

聚　合　物	气体透过率，nmol/(m·s·Gpa)		
	O_2	N_2	CO_2
PVDC	0.02～0.30	0.001～0.07	0.1～1.5
EVOH			
干	0.014～0.095		
100% RH	2.2～1.1		
聚酰胺 MXD6	0.30		
腈类聚合物	1.8～2.0		6～8
聚酰胺 6	4～6		20～24
无定形聚酰胺 (Selar PA 3426)	5～6		
PET	6～8	1.4～1.9	30～50
HDPE 1400	200～400	80～120	1200～1400
PP	300～500	60～100	1000～1600

另外，80 年代中期以来，国外为了提高 HDPE 容器对汽油及其他液体烃类的阻透性，开发了共挤多层吹塑成型技术、“共混层状”技术、部分多层成型技术、表面熔合阻透技术等。

(1) 磺化处理技术[59]　该技术简称 D.C. 法，由美国 Dow Chemical 公司发明，技术比较成熟，已用于工业化生产。该处理法是在 HDPE 塑料油箱或溶剂瓶内部，用加热的三氧化硫气体处理，然后用氨水或氢氧化钠进行中和，再经水洗、干燥。磺化可以与中空吹塑成型一并进行，也可在中空成型后，作为一个单独工序进行。经磺化处理的 HDPE 汽油箱 [容积 0.473L (1pint)，壁厚 0.625mm] 与同体积、同壁厚的未经处理的 HDPE 汽油箱比较，在 −4.4℃下，汽油损耗分别为 0.002g/d 和 0.759g/d，经过处理，可减少损失 370 多倍。

磺化处理工艺与采用的聚合物类型(结晶度)和透过物有关，例如，由 HDPE 制造的汽油箱或罐，通常要求的磺化度相当于三氧化硫 0.1～1mg/cm²；而用于氯甲烷或其他卤代低级烃的容器，则要求较高磺化度，相当于三氧化硫 1.5～20mg/cm²；但如容器采用 PP 制造，则磺化度可低至相当于三氧化硫 0.015mg/cm²，仍然有效。

为了适应更多的用途，如全塑热水瓶和带真空绝缘层的平片泡沫板，磺化后，可接着进行金属化还原处理；特别是结合采用高阻透聚合物涂饰金属化表面的小缺陷时，透过性的降低会获得惊人的效果。

(2) 氟化处理技术[60]　该技术简称 U.C.C. 法，由美国 Union Carbide 公司开发成功。已用于工业化生产。

该法在HDPE容器中，采用氟化处理，对降低烃类溶剂的透过性效果很好。对甲苯而言，经氟化处理（50℃）的HDPE容器，比未经处理的，透过性可降低两个数量级。也即对甲苯的阻透性提高100倍。见表30。另外，氟化处理对抑制盛满烃类溶剂的HDPE容器的变形或条状瘪陷也同样有效。氟化处理还可减少容器对溶剂的吸附，从而保护了容器的力学性能。

表30 氟化处理对HDPE容器的甲苯透过性的影响[60]

容　　器	甲苯失重率 g/d	甲苯透过率，(mL·cm)/(cm²·s·cmHg)①
未处理HDPE容器		
室温	1.3	2.2×10^{-7}
50℃	7.2	3.7×10^{-7}
经氟化处理的HDPE容器		
室温	<0.01	$<2.2\times10^{-9}$
50℃	0.08	4.5×10^{-9}

① 1cmHg=1.33kPa。

上述氟化处理是不连续处理技术，后经美国Air Products & Chemicals公司研究开发了氟化和中空吹塑连续成型法，即HDPE容器在1%浓度的氟（气体）中吹塑成型。该法简称A.P.法。

(3) 共挤多层吹塑技术[61] 根据不同应用性能的要求，多层吹塑塑料容器可以选择不同材料和不同厚度的结构层，包括基层、功能层、粘接层（如图19～图21所示），使之阻氧、防潮、保味以及防止包装内容物透过等。此外，还可以用回收再生料作为中间层，以进一步降低成本。该种容器在工业产品包装方面正在逐步取代金属容器。其中PA（EVOH）/粘接层/HDPE（PP）结构的多层复合塑料容器常用于盛装溶剂、汽油、化肥和农药，以防透过和散味。日本塑料汽车油箱多采用之。PP（或HDPE）/粘接层/PA多层复合容器表面具有光泽，正在化妆品和医药包装领域中推广应用。多层结构的塑料容器主要采用共挤吹塑法成型。根据层数要求，可以由2～7台挤出机向一个共挤机头加料，并通过该机头挤出多层型坯（空心管），此型坯进入垂直安置的模具后，送入空气进行吹塑，形成最终需要的容器形状。

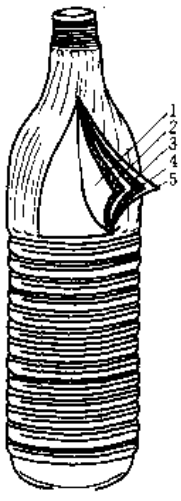


图19 五层吹塑瓶

1—基层；2、4—粘接层；3—阻透层；5—混有回收料的基层

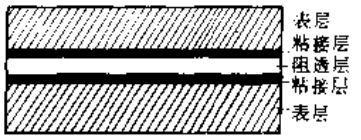


图20 对称五层阻透共挤片材结构[31]

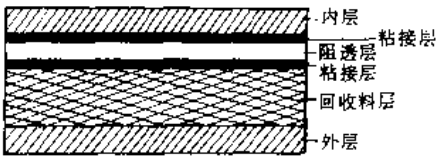


图21 含回收料的阻透片材结构[31]

多层成型技术工艺复杂、设备费用高，而且产品用后难以回收，因此受到一定程度的限制。

(4) "共混层状"技术[3,62] "共混层状"技术是80年代美国Du Pont公司开发成功的，已向世界主要国家和地区几十家公司出让技术许可证。该专利技术采用原料为10%～15%（重量）无定形聚酰胺Selar-RB 215和85%～90% HDPE混合物。前者对烃类（如二甲苯）具很好的阻透性能，对氧也具中等阻透性，而HDPE对二甲苯和氧的阻透性却很差。但如采用特殊工艺将HDPE与聚酰胺共混，则在HDPE基体中带有阻透聚合物的层状结构，从而具有极优的阻透性。通过该特殊工艺能显著改进PE对烃类的阻透性能（为未改性PE的200倍以上）。其改性效果类似多层共挤体系，但设备简单，仅由一台单螺杆挤出机即可完成。采用层状结构技术已可制备出大小型容器，它们都具有良好的物理性能和对烃类燃料及含醇类燃料的良好阻透性。

有机溶剂对层状结构容器的透过性（失重）与容器原料的共混组成及所装溶剂品种均有较大的关系；60℃下，不同混合比的共混层状容器（1L）的透过性如表31所示［在60℃下用ASTM D 2694规定方法测试，结果用重量损失表示，单位为（g·mil）/d，1mil=2.54×10^{-5}m］。

(5) 部分多层成型技术[63] 该技术是日本松下公司和日本制钢所共同开发的，主要产品是塑料油箱，具有防汽油透过性能，其结构以部分多层为特点，即塑料油箱主体的中间部位采用了含聚酰胺阻透层的多层结构，而其

表 31　HDPE 与 Selar-RB 共混层状容器(1L)的透过性[62]

内容物	Selar-RB 含量,%①				Selar-RB 含量,%②			
	0	4	8	12	0	4	8	12
二甲苯	557		1.03	0.73	544		0.83	0.79
甲苯	689	16.7	4.50	2.1	638		3.8	
己烷	52.9	0.28	0.013	0.007	47.2	0.18	0.009	0.005
四氢呋喃	36.9	6.0	2.15	1.05	35.4	5.33	1.5	0.67

① Selar-RB 薄壁容器（重量 55g）。

② Selar-RB 厚壁容器（重量 70g）。

余部分是 HDPE 单层结构[63]，该法的优点是既能满足防汽油透过的要求，又能将价高的阻透聚合物用量大大降低，同时由于需要回收的飞边中基本没有或只有很少的聚酰胺，因此有利于回收和降低成本。而且由于上下截断部分是单层，因此强度较高，主要用于制造油箱。

(6) 几种阻透技术的综合评价　以上各种对烃类的阻透技术各有优缺点，由于各国国情不同，应用发展水平和进度也不尽相同，表 32 为其中几种技术的综合评价[64]。

表 32　几种阻透技术的综合评价

阻透技术	力学特性	阻透性	经济效益	实用性	环境效益	技术的适用性	投资	易处理性	总评（除投资外）
氟处理技术	4	4	3.5	4	2	4	高	4	25.5
磺化处理技术	3	3	2	4	2	4	高	1	19
“层状”技术									
<1L 容器	4								
1～5L 容器	3	3	4	3	4	4	低	4	24～26
>5L 容器	2								
多层成型技术									
<1L 容器	4								
1～5L 容器	3	4	3	2	4	2	高	4	21～23
>5L 容器	2								
涂层技术	0	4	2	2	2	4	高	1	15

注：单项最高分应为 4 分，总评最高分应为 28 分（投资一项除外）。

4.7. 其　他

4.7.1. 聚乙烯醇[15]

聚乙烯醇(PVA)是一种具有高阻气性的聚合物。由于它是水溶性的，且难于加工，因此在塑料方面的应用受到一定的限制，发展也受到较大影响，过去只有美国 Air Products & Chemicals 公司生产水溶性聚乙烯醇薄膜，商品名称“Vinex”。90 年代以来，日本合成化学工业公司开发出一种可熔融成型并具水溶性、生物降解性的新型 PVA 树脂，商品名为“Ecomate Ax”。

(1) 一般性能　PVA 的结构式如下：

$$\text{—}(\text{CH}_2\text{—CH})_n\text{—}$$
$$\quad\quad\quad\text{OH}$$

聚乙烯醇强度大，撕裂强度、冲击强度、穿刺强度等性能优异，光泽度、透明度高，长期放置不会变黄；由于其分子结构中有 OH 极性基团存在，因此抗静电性能良好，而且耐化学药品性、耐油性优。

(2) 阻透性　聚乙烯醇的双向拉伸薄膜对氧、氮、二氧化碳等气体的阻透性极佳。如表 33 所示。当相对湿度小于 90%时，其阻氧性较其他塑料薄膜更为优异，如图 22 所示（1mil=2.54×10 ^{5}m，1atm=101.3kPa）。

表 33　几种塑料薄膜的透气率，mL/(m²·d·atm)

材　料	厚度 μm	透　气　率		
		O_2	N_2	CO_2
PVA(Bovlon)	14	0.3	0.04	0.95
OPA	15	32	15	240
PET	12	50	13	160
OPP	20	1400	600	10500

注：测试条件为 20℃，0% RH。1atm=101.3kPa。

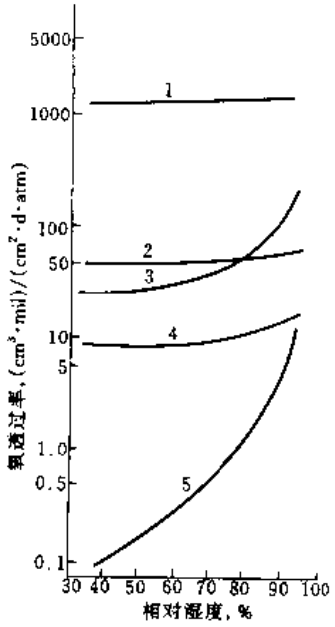


图 22　Bovlon 及几种塑料薄膜的氧透过率与湿度的关系

1—拉伸聚丙烯(20μm)；2—PET(12μm)；3—拉伸聚酰胺(15μm)；4—有 PVDC 涂层的拉伸聚丙烯(20μm)；5—Bovlon(14μm)

Bovlon 的保香性及防止内容物升华的性能极佳，特别是对香草醛、鸡血石、绿茶、咖啡等的保香性均达 30 天

以上。

(3)加工与应用 PVA的熔点和分解温度大致相同，薄膜生产采用一般加工成型方法难度大，所以只能采取特殊方法加工。90年代初，日本合成化学工业有限公司开发了可熔融成型的新型PVA树脂，该树脂熔点为199℃，可在214～230℃成型，超过240℃才分解。可采用挤出、吹塑、注塑等工艺。产品的水溶性、耐药品性、阻气性、透明度等均十分突出，可用于涂布复合、成型容器及包装材料。该公司还开发了一种以特殊工艺生产出来的经增塑的纯PVA双向拉伸薄膜，商品名"Bovlon"，具有优异的阻透性及其他多种优良性能(见上文)，因此，在世界范围的食品包装领域中，倍受青睐。

4.7.2. 硬质聚氯乙烯

聚氯乙烯(PVC)是一种通用性热塑性塑料，具有许多优良性能，用途十分广泛(另见聚氯乙烯)。特别是不加或少加增塑剂的硬质PVC制品，除具有强度高、耐冲击性好、抗湿及耐化学品腐蚀和适合机械化包装等优点外，还具有良好的阻透性，是理想的包装材料之一。

硬质PVC的气体和水蒸气透过率处于中等水平，如表34所示[2]。

表34 PVC和几种高阻透聚物的透过率

聚合物	透过率		
	氧	二氧化碳	水蒸气
聚偏(二)氯乙烯	0.4	1.2	7.9
腈类共聚物			
Lopac	3.9	12	200
Cycopac	4.3	16	200
聚三氟氯乙烯(Kel-F)	13	47	12
PET	20～39	47～79	80～160
聚酰胺	22	47	240
PVC	31～59	79～157	80～120

注：1. O_2和CO_2气体测试条件为23℃，100% RH；单位为$(m^3 \cdot m)/(m^2 \cdot d \cdot PPa)$。

2. 水蒸气的测试条件为38℃，100% RH；单位为$(kg \cdot cm)/(km^2 \cdot d)$。

硬质PVC可以采用压延、挤出、吹塑、挤吹及挤拉吹、热成型等加工成型方法生产薄膜、片材、容器等，可广泛用于食品(糕点、饼干、果脯、干鲜蔬菜)、饮料、药品(外包装盒、药片泡罩包装)、五金、玩具等的包装。

饮料包装中，包装材料的透氧性和二氧化碳的逸出量、水分的损失量等都对包装内容物的质量有较大的影响，硬质PVC的这些性能仅次于前述的高阻透聚合物，而优于许多通用性塑料，如表35所示。

表35 高阻透聚合物瓶中的氧增重率以及二氧化碳和水的失重率[2]，%

聚合物	氧增重率	二氧化碳失重率	水失重率
丙烯腈-苯乙烯共聚物(Lopac)	<0.1	<1.0	0.9
丙烯腈-甲基丙烯酸酯共聚物+橡胶(Barex)	0.1	<1.0	1.1
丙烯腈-苯乙烯共聚物+橡胶(Cycopac)	0.1	1.2	0.9
聚酰胺(Trogamid T)	0.4	4.5	1.0
PET	0.3～0.9	6～18	0.4～0.7
聚酰胺6,9	0.5	5.0	1.1
PVC	0.7～1.3	8～15	0.4～0.6

5. 阻透聚合物的应用

5.1. 商品包装对包装材料性能的要求

商品包装是生产上的重要环节，随着商品经济的发展，更具重要意义。为获得良好的包装效果，包装材料必须具备以下性能：卫生性、保护性、可操作性、简便性、商品性、经济性等，其中尤以保护性最为重要，即在产品的流通、贮存及使用期间，既能保护商品免受环境的影响，保证包装内容物不致劣化、腐败、变质、变形、损耗和香味走失等，又能起到装潢、美化、提高商品附加值的作用，因此对包装材料的要求包括以下3个方面：(1) 物理和化学方面，要求包装材料具有耐热性、耐寒性、耐候性、防水防潮性、耐油性以及抗氧化和抗粉尘等性能；(2) 力学性能方面，包装材料和结构应能承受冲击、振动、摩擦与压力等外力，而不致损伤、破损和变形；(3) 生物方面，应能防虫、防霉、防鼠及防止细菌造成的变质和腐烂。

5.1.1. 对阻透性的要求

许多商品，特别是高品质的食品和饮料，由于包装或保管不善，往往引起腐烂变质，造成巨大的经济损失。食品采用普通塑料制品包装时，氧会透过包装物被食品吸收，通常使食品发生不可恢复的化学变化，例如动物或植物脂肪会被光或微量杂质活化并与氧反应，变成醛和酸而腐烂产生恶臭味[5]。鲜果蔬菜如采用一般包装，则无法在包装内部形成各自独立的"微气候"(低氧、高二氧化碳、适宜的温度)，从而鲜果蔬菜会失水、干枯、皱缩和组织受损，而且由于氧的透入又会助长包装内部细菌孳生蔓延，而使鲜果蔬菜腐烂。对充气饮料来说，二氧化碳损失16%就很容易觉出饮料变味，而对于啤酒，如其中仅存在百万分之一的氧，就可使它的香味发生变化。

非食品类，如汽油、化妆品、化学品、溶剂、农药等，对包装材料的阻透性的要求则主要是防止低分子物，包括香味、香气的外逸散失。

因此，对包装材料，特别是用于食品、饮料的包装材料，对阻透性的要求是至关重要的，主要要求是防止氧的透入，以免商品氧化、变质、变味和变色；防止水蒸气的透过，以免商品受潮、霉变或生锈；防止二氧化碳和香味、香气的外逸，以免商品变味和损失等等。其中对于食品包装，阻氧性是上述阻透功能中最重要的一种。但不同材料对环境影响的敏感程度也是十分不同的，而要求成功地储藏各类商品时，对其阻透性的要求也相应不同。另外，由于许多食品和药品在干态或湿态情况下显示不同程度的稳定性，因此对水蒸气的阻透性的考虑也是十分重要的。不同食品和饮料一年贮存期对包装材料阻透性的要求如表 36 所示[1]。

表 36　不同食品和饮料一年贮存期(25℃)对阻透性的要求

食品或饮料	估算的最大允许氧增量 mg/kg	估算的最大允许水增量或失重，%(重量)	是否需对高油阻透	是否需对高挥发有机物阻透
罐装牛奶、肉类	1～5	−3	是	
儿童食品	1～5	−3	是	是
啤酒、淡啤酒、酒	1～5①	−3		是
速溶咖啡	1～5	+2	是	是
罐头蔬菜、汤、空心面	1～5	−3		
罐头水果	5～15	−3		是
坚果快餐	5～15	+5	是	
干食品	5～15	+1		
果汁	10～40	−3		是
二氧化碳填充饮料	10～40	−3		是
油、煎油饼	50～200	+10	是	
沙棘菜	50～200	+10	是	是
果酱、泡菜、醋	50～200	−3		是
花生酱	50～200	+10	是	

① 要求二氧化碳损失小于其总量的 20%。

随着食品工业的发展以及材料科技的进步，对阻透包装材料的要求已不仅仅限于阻透性单一功能，而是进一步发展为选择透过性 (selectively permeable) 的功能，也即根据包装内容物的要求，只允许需要的气体分子透过或只允许不需要的气体分子逸出，而建立一个适宜的环境。这类材料称为高功能性阻透包装材料。日本对之进行了许多研究[65,66]，并发表了许多专利。

5.1.2.　对物理、化学等其他性能的要求

成功的包装材料，特别是食品、饮料的包装材料，除应具优良的阻透性外，其力学性能、防蠕变性、热稳定性、透明度、易加工性、层间剥离强度等均应满足包装要求。

力学性能对食品和非食品包装都同样重要，因为包装容器、瓶子或包装薄膜、袋、片、盒等必须有足够的能力承受加工及罐装过程产生的应力并能耐运输过程中各种环境应力和撞击，避免变形、损伤或破碎。防蠕变性或冷流（常温蠕变）对充碳酸气饮料的包装尤为重要，因为它们在罐装过程，要经受长期的高内压，如冷流性能 (cold flow properties) 较高，则瓶子会变形，而由此造成的压力损失远大于渗透所造成的损失。热稳定性和易加工性即要求其能承受热处理加工、热罐装、再罐装、巴氏灭菌加工处理等，也是十分重要的，因为部分包装物常处于高温下罐装、充填，或在其后，在高温下进行灭菌消毒处理。图 23 表示了 EVOH、PVDC 和 PAN 3 种阻透聚合物的热性能。

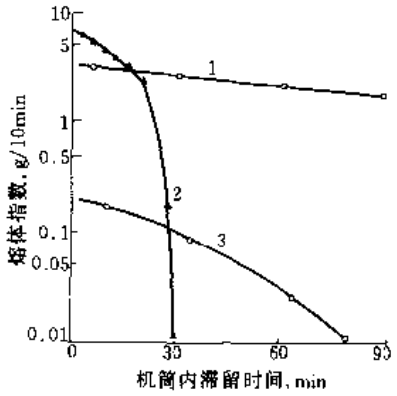


图 23　3 种阻透聚合物的热性能[25]
1—EVOH (EVAL-F)，温度 210℃；
2—PVDC (Saran 5253)，温度 180℃；
3—PAN (Barex 210E)，温度 210℃

5.2.　在食品包装中的应用

80 年代以来，随着食品工业的迅速发展，特别是传统食品、风味食品、方便食品、保健食品、绿色食品的兴起，对包装材料的性能，特别是阻透性，有了更高的要求，而且阻透聚合物的开发和应用又为食品工业保质、保风味、延长贮存时间提供了物质基础，从而加速了阻透聚合物的发展并获得了越来越广泛的应用。

但是任何一种阻透聚合物都不是十全十美的包装材料，绝大多数阻透聚合物的阻气性很好，但阻水性差。特别是 EVOH 和聚酰胺 6、聚酰胺 66 的阻氧性受环境中的湿度影响很大；PVDC 阻氧性优异，但热稳定性又较差；有的聚合物不易加工或价格昂贵。因此，在实用中，阻透聚合物很少单独或单层应用，而往往通过两种或两种以上的聚合物共混或合金化，或多层复合以补偿或抵消某些性能上的不足，提高实用性、经济性、扩大应用范围。如以少量的 EVOH 与其他聚合物共混，可以提高聚合物

对气体、香味的阻透性和耐油、耐有机溶剂的性能，而聚合物的力学性能并不降低，同样添加少量特定聚合物与EVOH共混，则可提高EVOH的可加工性。

5.2.1. 共混物和合金[87]

两种或两种以上的聚合物共混或合金化的主要关键是它们的相容性，而衡量它们能否相容则取决于其溶解度参数，表37列出了几种阻透聚合物的溶解度参数。

表37 几种阻透聚合物的溶解度参数

聚合物	溶解参数值
聚酰胺MXD6	13.0
聚酰胺6	12.7
聚酰胺66	12.7
聚酰胺11	10.9
EVOH [乙烯含量32%（摩尔）]	17.5
EVOH [乙烯含量44%（摩尔）]	15.8
PVDC	9.8～12.2

（1）EVOH/聚酰胺合金 EVOH/聚酰胺6、聚酰胺12合金是加少量聚酰胺6、聚酰胺12到EVOH中，可提高EVOH的柔软性，改善取向性，而不降低原有的阻氧性。这种合金用于拉伸吹塑瓶、热成型片材和共拉伸制品非常有利。例如，PP/EVOH/PP结构片材，采用固相压力成型工艺进行热成型时，阻透层采用90%（重量）EVOH与10%（重量）聚酰胺的合金，可使热成型温度降至150℃，而且克服了EVOH结构片材在150℃下难于拉伸的缺点。这种合金在美国和日本已有商品问世，如Du Pont公司的“Selar OH MF”，日本Kuraray公司的“EVEAL EPS”和Gohosei Chemical公司的“Soanol TS”。

（2）EVOH和PET合金 80% EVOH与20% PET的合金，可以改善PET的阻透性而其力学性能不受到损害。选择乙烯含量较高的EVOH，可以提高阻氧性能。

（3）PVDC/聚酰胺合金 PVDC脆性温度较高，通常在0℃以上，因此它在低温下的力学性能较差，用之制得的包装材料在低温环境下跌落时容易发生破裂，使其应用范围受到较大制约。为解决低温脆性的缺点，除采用多层复合结构外，另一主要方法是用VDC共聚物（与氯乙烯的共聚物，组成比80∶20）与具有优异低温强度的聚合物如聚酰胺制成合金，则可改善其低温性能，且基本上保持了原有的阻透性。

（4）聚酰胺MXD6/PA 6合金 这种合金具有良好的阻气性，较高的拉伸强度，良好的加工性和热稳定性，可用以制造包装薄膜。用含量大于80%（重量）的MXD6和聚酰胺的合金生产的非拉伸薄膜或用含量大于40%（重量）的MXD6和聚酰胺6的合金生产的拉伸薄膜，其阻氧性（23℃，薄膜厚度20μm）可以达到10mL/（m^2·d·atm）（1atm=101.3kPa），与用PVDC为涂层的聚酰胺薄膜的阻氧性相当。

5.2.2. 复合薄膜[29,35]

引起食品质量发生变化的因素是多方面的，人们从实践中往往采用以下几个措施来解决：减少微生物的污染，降低水分的活性，降低pH值，降低氧的浓度，提高二氧化碳浓度，降低食品贮藏温度，加入抑制微生物生长的物质，进行高温杀菌等。

为了使上述措施得以实现，可根据不同应用要求，选用各种结构的复合薄膜。用于食品包装的复合膜，一般由阻气层、防潮层及热封层等组成。根据不同要求，通常有二层、三层、四层、五层等不同特性的复合薄膜（不包括粘接层）供选择。如油炸点心、已加工肉类、酱类、咸菜类、绿茶等遇氧易氧化变质的食品包装，必须采用具有高阻氧性、防潮性、保香性及防异味侵入的阻透层的复合薄膜。而对于容易吸潮变质的干性食品与粉状食品，一般要求采用透湿量不超过1～2g/（m^2·d）的复合薄膜，见表38。

表38列出的各种复合薄膜的加工方法有熔融挤出复合、干式复合、共挤出复合、热熔复合、湿式复合等，其中以熔融挤出复合为主，干式和共挤出复合次之。

多层复合结构薄膜的阻透性可以用下列方程式计算[107]：

$$\frac{L_1}{P_1}+\frac{L_2}{P_2}+\frac{L_3}{P_3}+\cdots\cdots=\frac{L_1}{P_T}$$

式中 L_1，L_2，L_3——各层厚度；

P_1，P_2，P_3——各层的透过率；

L_1，P_T——整个复合薄膜的相应值。

5.2.3. 多层复合容器

随着食品、饮料工业的迅速发展，对含阻透层的多层复合容器的需求也在不断增长。多层复合容器的结构和特性与复合薄膜大同小异，但其加工成型方法差异较大。最常用的方法有两种，一种方法为共挤出含阻透层的多层片材，然后通过热成型或固态压力成型制成杯、盘、碗、盒、罐等各种容器。表39示出了常见共挤出片材的结构、性能及用途。另一方法是用共挤吹塑成型法制成瓶、桶、罐等（参见4.6.3.）。目前用共挤工艺生产的容器主要用于番茄酱、果汁及其他对氧敏感的产品的包装。

5.2.4. 无菌包装

近十多年来，无菌包装是食品包装领域中发生的最重大变革之一。它的出现及广泛应用，使传统贮存于电冰箱中的果汁、牛奶、甜品、点心等可以在室温下贮存；从而降低了包装成本，提高了包装质量，增强了产品的市场

表 38　含阻透层复合包装材料的结构、特性和用途[65,66]

结　构	特　性	用途(被包装物)
PT/PE,OPP/PE	防潮、密封性好	干燥食品、方便面、粉末调味品
OPP/CPP,KOPP/CPP	防潮、耐油	快餐食品、油点心、糖
PET/PE,PET/CPP,PA/PE	耐油、耐蒸煮杀菌、阻气	菜、冷冻食品、果酱、糕点、液体汤料
KOPP/CPP,KOPP/PE	阻气、耐油	油炸点心、油炸快餐、肉食品
KPET/PE,KPA/PE,KPA/CPP	阻气、耐蒸煮、耐寒	酱油、腌菜、液体汤料、肉食品、海产品、冷冻食品
PET/Al/CPP,PA/Al/CPP,PET/PA/CPP	遮光、耐热、坚韧、耐水	蒸煮食品(120℃杀菌)、软罐头、烤鱼片
PET/PE/CPP,PET/PE/EVA,OPP/PVA/PE	耐水、阻气、耐寒	海产品、乳制品、干粉末食品、酱菜、点心
PET/PVDC/PE,OPP/EVOH/PE,OPA/EVOH/PE	阻气、阻湿、耐寒、防霉、长期保存性好	冷冻食品、火腿、香肠、番茄酱
OPA/PVDC/PE	阻氧、防潮	蛋糕、高级点心
OPP/PVDC/PE	耐油	
PET/Al/PE,LDPE/Al/PE	阻气、良好的热封性及粘接性	果汁饮料
纸/PE/Al//PET	热封性好、耐化学腐蚀	药品
PP/EVOH/PP,LDPE/纸/EVOH/EVOH,HDPE/EVOH/EVOH	阻气、保香、防潮	食品、乳制品
OPP/EVOH/Al/PE,OPP/EVOH/CPP	阻气、防潮	绿茶
PE/PVA/PE,PET/PE,PE/PA/PE	阻气、防霉、防潮	粮食

注：PT--玻璃纸；OPP--定向聚丙烯；CPP—流延聚丙烯；KPA—PVDC 涂敷的 PA；KOPP--PVDC 涂敷的 OPP；KPET—PVDC 涂敷的 PET；Al—铝箔；OPA—定向 PA；PVA—聚乙烯醇。

表 39　常见共挤出片材的结构、性能及用途[68]

结　构	性　能	用　途
PS/阻透层/PS	可热成型和机械加工，对水或光具阻透性	包装牛奶、奶油食品、点心、果酱、奶酪、药品
PS/阻透层/PE	可热成型，耐化学品腐蚀，对水、气体具阻透性	包装果汁、药品、果酱、蛋黄酱、高脂肪食品
PP/阻透层/PE	热成型较难，具较好的韧性、光泽及阻气性	包装果汁、高脂肪食品
PS/阻透层/PP	可热成型，具较高的阻水和阻气性，耐热性好	用于热灌装
PE/阻透层/PE	阻水、阻气性好，具良好的韧性，可中空成型或热成型	包装牛奶、果汁以及其他液状食品
PET/PE	具阻透性及适当的耐挠曲开裂性	用于箱中袋、包装酒、果汁、番茄酱等
PP/阻透层/PP	具良好的阻气性、防潮性及耐热性	用于热灌装、热食品包装容器

竞争能力。

国际上的无菌包装按用途和用量通常分为无菌袋式大包装和无菌小包装两大类，主要均采用含阻透层的多层复合材料或多层共挤出材料。目前世界上很多人认为 PVDC 和 EVOH 是阻透性能好的材料。无菌袋式大包装具有代表性的是美国 Cherry-Schollecor 公司的产品，主要是 PET 膜和铝箔的复合材料，广泛用于包装水果和蔬菜的浓缩汁或酱类，其容量一般从数公斤到 200kg，大容量的甚至可达 1000kg。无菌小包装主要供市场上零售用，主要有盒式和杯式两种，盒式以瑞典 Lealer 公司的“利乐包”为代表，其材料为纸塑复合；杯式以法国 Erca 公司的“埃卡包”为代表。无菌杯式小包装采用的材料最复杂，分为杯体、杯盖和商标材料。杯体采用 5～7 层多层共挤片材。第一层 PP 层是剥离层，加工中，当成卷的材料进入无菌通道入口处时，PP 层由机器剥开，使接触食品的 PE 层表面干净无菌地进入无菌通道。盖材结构与杯材相似，既有可剥离的保护层，又有起保鲜作用的阻透层，还有易拉饮料口及印刷装潢等，其刚性与强度远低于杯体材料，但柔韧性好，可采用共挤、层压等工艺成型。杯体和杯盖材料的内面因经过了熔融共挤时的高温，所以可杀菌和保持无菌状态。无菌包装过程是在无菌状态下，先进行杯体成型，再在室温下将用过氧化氢杀菌或短时间高温杀菌的食品装入，然后进行无菌密封等步骤。见图 24。

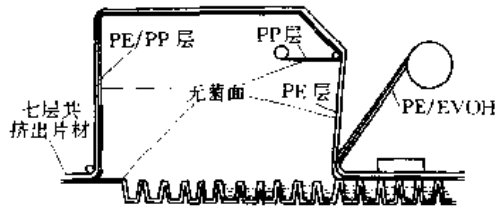


图 24 共挤出片材的无菌包装图[68]

片材结构：PS/粘接层/EVOH/粘接层/LDPE/PP/LDPE
杯体材 盖材

5.3. 在非食品包装方面的应用

阻透聚合物在非食品类，如化妆品、家用或工业用化学品、涂料、溶剂、汽油、医药、农药等的包装方面的应用受到较大重视，并获得了迅速发展。上述用途对包装材料的主要要求是具耐油性、耐溶剂性、保香性以及对内容物的阻透性。通常采用防潮性优良的HDPE和具中等阻透性的PET瓶或膜，农药包装则主要采用聚丙烯腈类单层瓶或加有其他阻透层的多层共挤吹塑瓶。汽油箱或罐过去多采用HDPE制造，由于HDPE与烃类化合物具相容性，因此存在渗油的缺点，近来年随着防汽油渗透指标的日趋严格，各国对提高汽油箱及有机溶剂的阻透性进行了大量研究开发工作（参见4.6.）。

综上所述，虽然目前阻透聚合物的生产数量还很有限，但这是一种高新技术，能按照特定的阻透要求而设计分子结构的分子工程学将会使更多的阻透材料出现，以满足食品及非食品阻透包装市场的需求。

参考文献

[1] Koros, W. J., in Koros, W. J. (ed.), "Barrier Polymers and Structures", chapter 1, pp. 1～21, American Chemical Society, Washington, D. C., 1990.

[2] "Kirk-Othmer", 3rd ed., vol. 3, pp. 480～502, 1978.

[3] "Kirk-Othmer", 4th ed., vol. 3, pp. 931～962, 1992.

[4] Weinkauf, D. H., Paul, D. R., in Koros, W. J. (ed.), "Barrier Polymers and Structures", chapter 3, pp. 60～91, American Chemical Society, Washington, D. C., 1990.

[5] Fishman, D. H., *Plastics World*, (5), 67～74 (1995).

[6] Combelliek, W. A., "Barrier Polymers", in Kroschwitz, J. I. (ed.), "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering", vol. 2, pp. 178～192, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1985.

[7] 成都科技大学《高分子物理》编写组，《高分子物理》，355～358页，成都科技大学出版社，成都，1990。

[8] 本吉 正信等編，"プテスチック配合剤の理論と実際"，p. 93，日本，1971.

[9] C. Hall 著，王佩云等译，《聚合物材料》，124～126页，中国轻工业出版社，北京，1985。

[10] Salame, M., in Bakker, M. (ed.), "The Wiley Encyclopedia of Packaging Technology", pp. 49～54, John Wiley & Sons, New York, 1986.

[11] Weinkauf, D. H., Paul, D. R., in Koros, W. J. (ed.), "Barrier Polymers and Structures", chapter 3, pp. 60～91, American Chemical Society, Washington, D. C., 1990.

[12] Bissot, T. C., in Koros, W. J. (ed.), "Barrier Polymers and Structures", chapter 11, pp. 225～238, American Chemical Society, Washington, D. C., 1990.

[13] Tsai, B. C., Wachtel, J. A., in Koros, W. J. (ed.), "Barrier Polymers and Structures", chapter 9, pp. 192～202, American Chemical Society, Washington, D. C., 1990.

[14] Salame, M., *Polymer Preparation, American Chemical Society, Div. Polymer Chem.*, (8), 137 (1967).

[15] 白雪峰编译，国外塑料，**10** (1)，43～48 (1992)。

[16] ASTM D 1434—82.

[17] ASTM E 96—80.

[18] Masos, R. C., Delassus, P. T., Strandburg, G., Howell, B. A., *Tappi Journal*, (6), 163～168 (1992).

[19] 塑料包装，(2)，24，26 (1996)。

[20] Salame, M., *Polym. Sci. Technol.*, **6**, 275 (1974).

[21] Salame, M., Temple, E. J., *Adv. Chem. Ser.*, (135), 61 (1974).

[22] Salame, M., *Package Eng.*, **17** (8), 61 (1972).

[23] Foster, R. H., in Bakker, M. (ed.), "The Wiley Encyclopedia of Packaging Technology", pp. 270～275, John Wiley & Sons, New York, 1986.

[24] 中国塑料增刊，(3)，52～53 (1996)。

[25] 猪狩 恭一郎，*PACKPIA*，(2)，36～43 (1993).

[26] Shastri, R., Rodhrs, H. C., Brown, C. N., Dollinger, S. E., in Koros, W. J. (ed.), "Barrier Polymers and Structures", chapter 12, pp. 240～250, America Chemical Society, Washington, D. C., 1990.

[27] 王敏，塑料，(3)，3～7 (1989)。

[28] Wachtel, J. A., Tsai, B. C., Farrell, C. J., *Plastics Engineering*, **45** (2), 41～42 (1985).

[29] 穆子，塑料信息快报，(5)，6～11 (1993)。

[30] 韩昌泰，塑料，(2)，53～56 (1985)。

[31] "Kirk-Othmer", 3rd ed., vol. 23, pp. 764～798, 1983.

[32] Brown, W. E., in Bakker, M. (ed.), "The Wiley Encyclopedia of Packaging Technology", pp. 692～696, John Wiley & Sons, New York, 1986.

[33] 中国塑料增刊，(3)，87 (1996)。

[34] Bicerano, J. et al., in Koros, W. J. (ed.), "Barrier Polymers and Structures", chapter 6, American Chemical Society, Washington, D. C., 1990.

[35] Brown, W. E., in Agranoff, J. (ed.), "Modern Plastics Enyclopedia 1985—1986", vol. 62 (10A), pp. 99～100, McGraw-Hill, Inc., 1985.
[36] Brown, W. E., Delassus, P. T., *Polymer Plastics Technology Engineering*, **14** (2), 171 (1980).
[37] McCaul, J. P., in Bakker, M. (ed.), "The Wiley Encyclopedia of Packaging Technology", p. 474, John Wiley & Sons, New York, 1986.
[38] 中国塑料增刊, (3), 25 (1996)。
[39] US 4505161 (1985), Hunt, P. K., Walssia, F. J. (Standard Oil Ohio).
[40] McCaul, J. P., "The Economics of Coextrusion", in Plastic Container Conference, Society of Plastics Engineering, Nov. 11, 1985.
[41] Salame, M., Nemphos, S. P., in Wharton, (ed.), "Environmental Impact of Nitrile Barrier Containers, LC #73-91416", pp. 21～28, 1973.
[42] Fed. Regist., 49, 36, 637, Title 21, part 177 (Sept. 19, 1984).
[43] 中国塑料增刊, (3), 25～27 (1996)。
[44] Tubridy, M. F., Sibilia, J. P., in Bakker, M. (ed.), "The Wiley Encyclopedia of Packaging Technology", pp. 477～482, John Wiley & Sons, New York, 1986.
[45] 龙克铖, 塑料工业简讯, (4), 22～37 (1986)。
[46] H. Shurter 著, 周杉棠译, 国外塑料, (3), 34～38 (1990)。
[47] May, D., *Pap. Film Foil Converter*, **58** (1), 46 (1982).
[48] Krizan, T. D., Cobur, J. C., Blatz, P. S., in Koros, W. J. (ed.), "Barrier Polymers and Structures", chapter 5, pp. 111～125, American Chemical Society, Washington, D. C., 1990.
[49] 刘秀兰编译, 塑料, **17** (1), 45～46 (1988)。
[50] 田中　睦浩, プラスチックス, **47** (9), 37～41 (1996).
[51] 難波　宽行, *JPI Journal*, **33** (4), 328～332 (1995).
[52] 中国塑料增刊, (3), 37～39 (1996)。
[53] 刘秀兰, 塑料, **17** (3), 3～5 (1988)。
[54] 乐嘉文洋行有限公司提供, 食品工业, (12), 20～22 (1996).
[55] 葛良　忠彦, *JPI Journal*, **33** (4), 308～313 (1995).
[56] Myets, J., *MPI*, **23** (12), 30 (1993).
[57] Neumann, E. H., in Bakker, M. (ed.), "The Wiley Encyclopedia of Packaging Technology", pp. 512～514, John Wiley & Sons, New York, 1986.
[58] 中国塑料增刊, (3), 44～45 (1996)。
[59] Wolles, A. E., in Koros, W. J. (ed.), "Barrier Polymers and Structures", chapter 14, pp. 266～279, American Chemical Society, Washington, D. C., 1990.
[60] Hobbs, J. P., Naned, M. A., Campion, B. A., in Koros, W. J. (ed.), "Barrier Polymers and Structures", chapter 15, pp. 280～294, American Chemical Society, Washington, D. C., 1990.
[61] 黄汉雄, 塑料加工应用, (3), 27～37 (1992)。
[62] Subramanian, P. M., in Koros, W. J., (ed.) "Barrier Polymers and Structures", chapter 13, pp. 252～265, American Chemical Society, Washington, D. C., 1990.
[63] 牟爱茹, 塑料, (2), 41, 42 (1990)。
[64] プラスチックス エ··ジ, (10), 154 (1988).
[65] 吉井　詢二, *PACKPIA*, (6), 84～88 (1994).
[66] 広瀬　和彦, 包装技術, (4), 13～17 (1995).
[67] 王敏译, 塑料包装, (2), 49～56 (1992)。
[68] 许春兰, 塑料, (2), 49～52 (1985)。

zu'an he zu'anjiekangyao

组胺和组胺拮抗药 Histamine and Histamine Antagonists

李仁利 北京医科大学药学院

1. 组胺 …… 1116
1.1. 组胺的存在 …… 1116
1.2. 组胺的生理作用 …… 1116
1.2.1. 对心血管系统的作用 …… 1116
1.2.2. 对平滑肌的作用(血管平滑肌除外) … 1117
1.2.3. 对胃液分泌的作用 …… 1117
1.3. 组胺的化学 …… 1117
1.3.1. 组胺的合成 …… 1117
1.3.2. 组胺的解离及互变异构 …… 1117
1.3.3. 组胺的构象 …… 1117
1.4. 组胺的医疗用途 …… 1118
1.4.1. 胃分泌功能的检查 …… 1118
1.4.2. 麻风病的辅助诊断 …… 1118
1.4.3. 肾上腺嗜铬细胞瘤的早期诊断 …… 1118
2. 组胺拮抗药 …… 1118
2.1. H_1 受体拮抗药 …… 1118
2.1.1. 概述 …… 1118
2.1.2. 乙二胺类 …… 1128
2.1.2.1. 芬苯扎胺 …… 1128
2.1.2.2. 曲吡那敏 …… 1128
2.1.2.3. 美吡拉敏 …… 1129
2.1.2.4. 氯吡拉敏 …… 1129
2.1.2.5. 末齐拉敏 …… 1129
2.1.2.6. 西尼二胺 …… 1129
2.1.2.7. 希司咯定 …… 1129
2.1.3. 氨基烷基醚类 …… 1130
2.1.3.1. 苯海拉明 …… 1130
2.1.3.2. 溴马秦 …… 1130
2.1.3.3. 卡比沙明 …… 1130
2.1.3.4. 苯甲海明 …… 1130
2.1.3.5. 氯马斯汀 …… 1130
2.1.3.6. 司他斯汀 …… 1131
2.1.3.7. 依巴斯汀 …… 1131
2.1.4. 烷基胺类 …… 1131
2.1.4.1. 非尼拉敏 …… 1131
2.1.4.2. 扑尔敏 …… 1131
2.1.4.3. 溴苯那敏 …… 1132
2.1.4.4. 二甲茚定 …… 1132
2.1.4.5. 曲普利啶 …… 1132
2.1.4.6. 阿伐斯汀 …… 1132
2.1.5. 哌嗪类 …… 1133
2.1.5.1. 桂利嗪 …… 1133
2.1.5.2. 羟嗪 …… 1133
2.1.5.3. 西替利嗪 …… 1133
2.1.5.4. 奥沙米特 …… 1133
2.1.6. 三环类 …… 1133
2.1.6.1. 异丙嗪 …… 1133
2.1.6.2. 吡拉沙嗪 …… 1134
2.1.6.3. 甲地嗪 …… 1134
2.1.6.4. 异西喷地 …… 1134
2.1.6.5. 美喹他嗪 …… 1134
2.1.6.6. 匹美噻吨 …… 1134
2.1.6.7. 赛庚啶 …… 1134
2.1.6.8. 氯苯西泮 …… 1135
2.1.6.9. 酮替芬 …… 1135
2.1.6.10. 氮雷他定 …… 1135
2.1.6.11. 阿扎他定 …… 1135
2.1.6.12. 美海屈林 …… 1136
2.1.7. 其他类 …… 1136
2.1.7.1. 安他唑琳 …… 1136
2.1.7.2. 特非那定 …… 1136
2.1.7.3. 阿司咪唑 …… 1136
2.1.7.4. 氮卓斯汀 …… 1137
2.1.7.5. 盐酸左卡巴斯汀 …… 1137
2.2. H_2 受体拮抗药 …… 1137
2.2.1. 概述 …… 1137
2.2.2. 西咪替丁 …… 1140
2.2.3. 雷尼替丁 …… 1141
2.2.4. 法莫替丁 …… 1141
2.2.5. 乙眹罗沙替丁 …… 1141
2.2.6. 尼扎替丁 …… 1142
参考文献 …… 1142

组胺早于1907年即已合成，但当时并不知其具有何种生理作用，至1910年才发现组胺具有很强的平滑肌收缩作用，并认为它可能是导致过敏性反应的化学介质。在此基础上开始了组胺拮抗药的寻找，于1933年发现第一个具有抗组胺作用的化合物。又经过近10年的努力，于1942年第一个有临床实用价值的药物安妥根（antergan）问世。经过近30年的研究，抗组胺药物发展为包括乙二胺类、氨基烷基醚类、烷基胺类、哌嗪类、三环类及其他类几种结构类型。

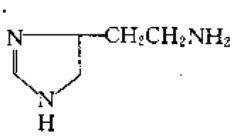
组胺具有多种生理作用，其中一部分作用如对支气管、肠道、子宫等平滑肌的收缩作用，增加毛细血管的通透性等可被抗组胺药所拮抗，而另一部分作用如对胃酸分泌的刺激作用，大剂量时的血管舒张作用等则不能被抗组胺药所拮抗。根据这种现象，许多学者提出组胺在体内可能存在两种受体，即所谓H_1受体和H_2受体。经过10几年的努力，1977年发现第一个在临床使用的H_2受体拮抗剂西咪替丁（cimetidine），自此以后发展成一类H_2受体拮抗剂。

近来，H_1受体拮抗药着重于没有中枢镇静作用的药物的研究，发现了一些有效的药物。H_2受体拮抗药的研究正处于方兴未艾的程度。1983年提出的H_3受体，目前尚未发现其在治疗上的意义，虽已发现一些H_3受体激动剂和拮抗剂，但目前仅作为药理学的工具药，故在此不列专项介绍。

组胺和组胺拮抗药在作用机制、构效关系研究所取得的成绩，对于我们从分子水平上了解药物的作用提供了丰富的知识。

1. 组 胺

组胺（histamine）[51-45-6]（1），$C_5H_9N_3$，分子量111.15，2-（4-咪唑基）乙胺[2-（4-imidazolyl）ethylamine]，为易潮解的无色针状结晶（自氯仿中），熔点83～84℃，沸点209～210℃，易溶于水、乙醇及热氯仿，微溶于乙醚。药用常用其磷酸盐。



(1)

组胺于1907年由Windaus合成[1]，而其生理作用则由Barger和Dale[2]及Kutscher[3]分别于1910年发现。他们由各种麦角制剂中分离出组胺，并提出组胺是产生过敏现象的化学介质。1927年Best和Dale[4]从新鲜的肝脏和肺脏中分离到组胺才认识到它是体内存在的一种组分。由于组胺是引起荨麻疹和过敏性鼻炎的主要原因，也是参与调节胃酸分泌的物质，并具有多种生理作用，且广泛存在于自然界，因此，从发现其生理作用以后直到现在，组胺吸引了许多化学家、生物化学家和药理学家的极大兴趣，对组胺的化学方面，生理作用方面进行了大量的研究工作。

1.1. 组胺的存在

组胺广泛存在于植物、低等动物和哺乳动物之中[5]。哺乳动物的皮肤、肠道粘膜和肺脏中含组胺的浓度很高。周围神经的交感神经节后纤维中的含量特别高，其含量甚至超过去甲肾上腺素。

体内的组胺以两种形式存在，即贮存状态的组胺和诱导产生的组胺。在哺乳动物组织中，组氨酸在某些情况下被激活的脱羧酶脱羧形成组胺。生成的组胺主要贮存于肥大细胞（mast cell）或血液中的嗜碱细胞中[6]。肥大细胞分布很广，多见于小血管周围。在肥大细胞和嗜碱细胞中，组胺是与亚细胞颗粒相结合。一般认为组胺侧链上的伯氨基与肥大细胞中肝素的磺酸基以离子键形式相结合。肝素中葡萄糖醛酸的羧基也可以离子键与组胺相结合[7]。有证据表明亚细胞颗粒中含有锌，可以单独地或与肝素一起与组胺形成络合物[8]。结合状态的组胺在细胞质中可以避免代谢破坏[9]。过敏性反应（抗原与抗体结合的免疫反应）或其他物理、化学的刺激，对肥大细胞或嗜碱细胞造成损伤，使与亚细胞颗粒相结合的组胺释放出来，引起一系列的病理生理效应。一部分生成的组胺未贮存于细胞中，即称为诱导产生的组胺，或称新生态组胺。它在体内很快就会经代谢酶的作用而失活或不经代谢而排泄，故产生的生理作用微弱[9]。

1.2. 组胺的生理作用

在发生抗原-抗体反应时，组织便释放出组胺引起一系列的过敏性反应，或称变态反应（anaphylaxis），包括哮喘、枯草热、荨麻疹、过敏性鼻炎、血管神经性水肿等。此外，组胺还可刺激胃酸和其他一些外分泌腺的分泌。组胺引起的过敏性症状可被早年发现的抗组胺药所拮抗。免疫球蛋白E（IgE）可抑制组胺的释放，甚至一些IgE的合成肽段也可抑制组胺的释放[10]，从而迅速控制过敏性的症状。抗组胺药不能拮抗组胺的刺激胃酸分泌的作用，根据这种现象许多学者提出在体内可能存在两种受体。1972年Black等人证实确有两种组胺受体存在。能被早年发现的抗组胺药所拮抗的受体称组胺H_1受体，另一种受体，与胃酸分泌有关的受体称组胺H_2受体[11]。

组胺的生理作用表现在以下几个方面。

1.2.1. 对心血管系统的作用

组胺对血管的作用不仅因动物种属的差异而不同，而且对不同部位的血管也有不同的作用。如对家兔和大鼠等啮齿类动物的小动脉呈现收缩作用，使血压升高，而对人则可舒张小动脉、毛细血管和小静脉，使皮肤潮红、

血压下降[12]。组胺的血管舒张作用在很大程度上依靠血管内皮素的存在[13]。组胺通过作用于 H_2 受体减慢房室传导而引起心律失常[14]。

1.2.2. 对平滑肌的作用（血管平滑肌除外）

组胺使支气管平滑肌收缩，大量时可引起呼吸困难。豚鼠的回肠和支气管平滑肌对组胺具有特别敏感的作用。低浓度的（10^{-9}～10^{-11}mol/L）内皮素-1（endo-thelin-1）可加强豚鼠支气管对组胺的敏感性[15]。组胺对多种动物的子宫也可引起收缩，但对大鼠的子宫则为弛缓作用。对人的子宫无论妊娠与否均不明显[16]。对膀胱、胆囊及瞳孔平滑肌几乎没有影响。据认为组胺激活 H_1 受体使平滑肌收缩，激活 H_2 受体则使平滑肌舒张[17]。

1.2.3. 对胃液分泌的作用

组胺对胃液分泌有高度的选择性，在不足以使血压下降的小剂量的组胺时能显著促进胃液的分泌。对人、组胺使胃酸及胃蛋白酶的分泌都增加。胃粘膜中有组胺存在，其含量的变化与胃酸分泌有关[17]。成年大鼠若以牛奶喂食，发现可刺激前列腺素 E_2（PGE_2）的生成，降低组胺的释放，从而抑制胃酸的分泌[18]。

组胺的作用机制可能是它能改变细胞原浆膜对无机离子的通透性，如 Na^+ 和 Ca^{2+} 的通透性，使细胞内游离钙的浓度提高，影响肌肉的张力[19]。组胺的一些作用如刺激胃液的分泌和心肌的收缩等均伴随有环磷酸腺苷（c-AMP）浓度的提高。因此推测组胺是通过对 H_2 受体影响腺苷环化酶的作用使 c-AMP 浓度增高而发挥作用[20]。c-AMP 可以调节离子的通透性，同时 Ca^{2+} 也可以调节与环核苷合成和降解有关酶的活性[21]。

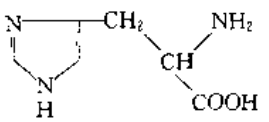
由于免疫组织化学技术[22]及放射自显影技术的应用[23]才确证组胺为一种神经递质。研究显示在哺乳动物脑组织中，组胺能神经通路的组织形态与去甲肾上腺素的十分类似，但其功能尚需进一步研究。

1983 年在脑组胺传出神经元突触前膜中发现具有抑制组胺游离、合成的自身受体。这种受体的药理学特性与 H_1 和 H_2 受体不同，被命名为 H_3 受体[24]。H_3 受体属于自身调节受体。对 H_3 受体的激动剂及拮抗剂的广泛研究表明，H_3 配体的结构要求与 H_1 和 H_2 受体配体不同，进一步支持了 H_3 受体的存在[25]。H_3 受体激动剂及拮抗剂具有潜在的药用价值，可能发展为一类新型药物[26]。目前 H_3 受体激动性及拮抗剂仅作为药理学的工具药应用。

1.3. 组胺的化学

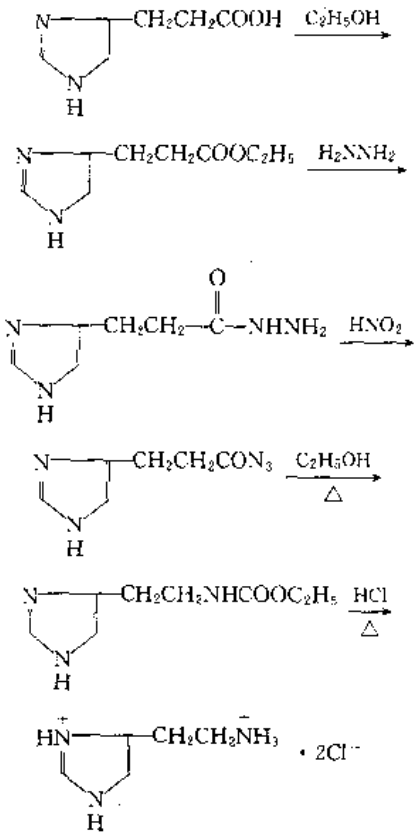
1.3.1. 组胺的合成

组胺在体内系由组氨酸经组氨酸脱羧酶或 L-氨基酸脱羧酶的作用生成。反应如式（1）所示。



(1)

组胺最早于 1907 年由 Windaus 合成[2]，其方法如式（2）所示。



(2)

此外还有自二氨基丙酮[27]、L-谷氨酸[28,29]及丁炔二醇[30]为原料的合成方法。这些方法均无应用价值。药用组胺为其磷酸盐，系由组氨酸经微生物脱羧制备[31]。

1.3.2. 组胺的解离及互变异构

组胺的解离及互变异构如图 1 所示。组胺的咪唑环部分可以发生互变异构现象。分子中有 3 个碱性基团，故有 3 个解离常数。其第一解离常数 $pK_{a_1}=5.80$，相当于咪唑环中一个—NH 解离为单正离子化合物（2）、（3）；第二解离常数 $pK_{a_2}=9.40$，为侧链氨基解离为非质子化合物（4）、（5）；而第三解离常数 $pK_{a_3}=14$，为咪唑环中另一个—NH 解离形成组胺的阴离子（6）。组胺的完全质子化体为双正离子化合物（7）。在生理环境中（pH=7.4）组胺有 96%以单质子体存在[32]。

1.3.3. 组胺的构象

组胺的构象如图 2 所示。组胺分子中有一个乙胺的侧链，由于单链的自由旋转性使其成为一个构象易变性

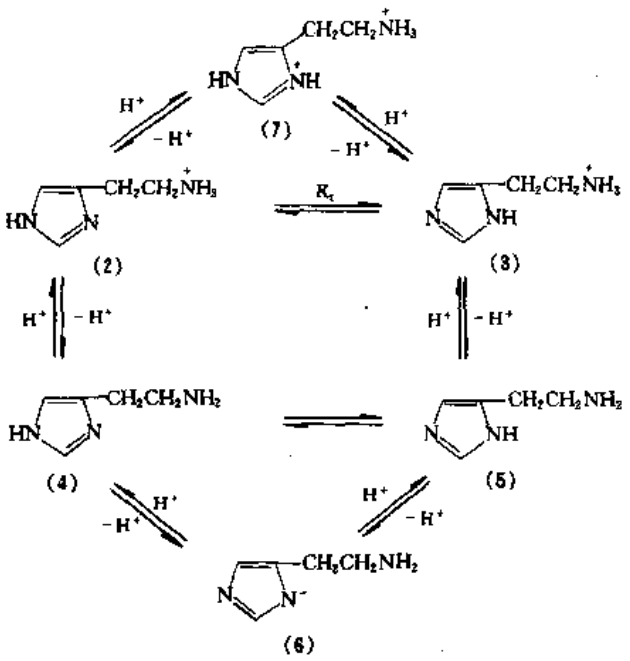
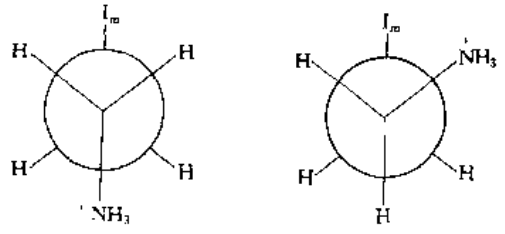


图 1 组胺的解离和互变异构

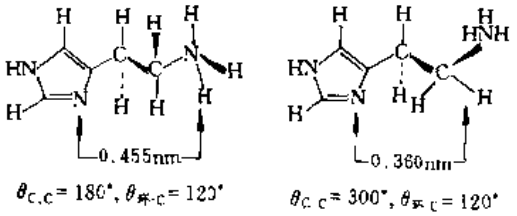
很大的分子。但是由于咪唑环与氨基的空间位阻使各构象异构体的能量有较大的差别，而以分子内能最低的构象异构体存在的可能性较大。应用推广的 Hückel 法(EHT)对组胺构象进行量化计算，结果认为组胺可以反式(trans)和扭曲式(gauche)两种构象存在的可能性大，而以反式构象稍稳定，两者能量之差仅为 1kcal/mol (1kcal=4.1840kJ)[33]。此结果与在水溶液中测定组胺的 NMR 取得的结果相似[33,34]。应用其他量化方法的计算结果与 EHT 法不同，认为单正离子体主要以扭曲式构象存在，而双正离子体主要以反式构象存在[33,35,36]。尽管其他量化方法的计算要比 EHT 方法精确些，但在水溶液中 NMR 测定的结果应该是可信的。



I_m = 咪唑环

图 2 组胺的构象

通过组胺受体(H_1 和 H_2)激动剂构效关系的研究认为组胺是以单正离子型与受体结合[37~38]。但组胺不可能以同一种形式既与 H_1 受体结合又与 H_2 受体结合。根据 4-甲基组胺为选择性 H_2 受体激动剂，而 2-甲基组胺为选择性 H_1 受体激动剂[11]，并根据它们的构象研究认为反式构象为与 H_1 受体相结合的构象[40]。因此，估计组胺的单正离子以扭曲型构象与 H_2 受体相结合。Kier 根据分子轨道法对组胺构象的计算表明，组胺能以两种占优势的构象存在。Kier 设想，H_1 受体要求激动剂的环上氮与侧链氮的距离为 0.455nm，而 H_2 受体的要求为 0.360nm[41]。但是根据 H_1 和 H_2 两种受体拮抗剂构效关系的研究表明：选择性作用于 H_1 受体和 H_2 受体的条件并非如此简单。Kier 的组胺构象式如图 3 所示。



$\theta_{C,C}=180°, \theta_{环-C}=120°$ $\theta_{C,C}=300°, \theta_{环,C}=120°$

图 3 Kier 的组胺构象式

1.4. 组胺的医疗用途[42]

1.4.1. 胃分泌功能的检查

空腹皮下注射 0.25～0.5mg 组胺，然后化验胃酸，若仍无胃酸分泌即可诊断为真性胃酸缺乏症。

1.4.2. 麻风病的辅助诊断

用 1∶1000 磷酸组胺溶液 0.1mL 在病损处皮内注射，观察有无三重反应(注射处先因毛细血管扩张出现红斑；然后由于毛细血管通透性增加，红斑位置上形成一小肿块；最后引起小动脉扩张，在肿块四周出现红晕)，如因麻风病而周围神经受损，出现不完整的三重反应，结合临床表现诊断是否为麻风病。

1.4.3. 肾上腺嗜铬细胞瘤的早期诊断

当怀疑患肾上腺嗜铬细胞瘤但血压尚正常的早期患者，在注射组胺后，则肾上腺髓质瘤受其刺激而大量释放肾上腺素而致血压升高，提示有肾上腺嗜铬细胞瘤的可能。此试验有一定危险性，需慎用。

2. 组胺拮抗药

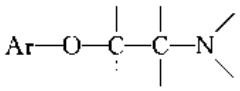
2.1. H_1 受体拮抗药

2.1.1. 概 述

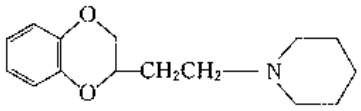
1927 年 Lewis 发现细胞在受到损伤或发生抗原-抗体反应时都会释放出组胺[43]。Dale 在 1929 年发现用组胺注射于动物体内时，所引起的主要症状与过敏性反应有许多相似之处[44]。因而指出过敏反应是抗原-抗体发生相互作用时释放出组胺的结果。现在所知，引起过敏性

反应的物质尚有 5-羟色胺（5-HT）、缓激肽（bradykinin）、前列腺素 E_2（PGE_2）、$F_{2\alpha}$（$PGF_{2\alpha}$）、过敏性慢反应物质（slow-reacting substance of anaphylaxis，SRS-A）等，主要为组胺。

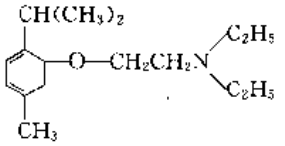
人们为了寻找具有对抗组胺作用的药物而进行了广泛的筛选和研究。1933 年 Foureau 和 Bovet 发现 2-（*N*-哌啶乙基）-1，4-苯并二氧六环（吡并生）（**8**）在动物试验中有抗组胺的作用[45]。（**8**）为肾上腺素能阻滞剂，在合成的一系列肾上腺素能阻滞剂中发现凡具有



结构的化合物均具有抗组胺的作用，其中以 F_{929}（**9**）的作用较强，但因毒性较大未能在临床上应用[46]。

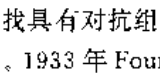


（**8**）



（**9**）

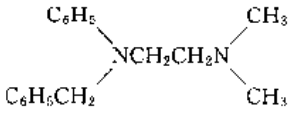
以电子等排体—NH— 代替醚键中之—O—，1942 年 Halpern 在一系列化合物中发现 *N*-苄基-*N*-苯基-*N'*，*N'*-二甲基乙二胺［芬苯扎胺（phenbenzamine）］（**10**）的抗组胺作用较强，为第一个在临床上有应用价值的组胺拮抗药。随后高效低副作用的 H_1 受体拮抗药陆续被发现，发展为乙二胺类、氨基烷基醚类、烷基胺类、三环类、哌嗪类等 H_1 受体拮抗药。这些结构类型的组胺拮抗药可以结构式（**11**）加以概括。Ar'、Ar 可以是芳环或芳杂环，其中一个可通过次甲基与 X 相连；Ar 和 Ar' 两个环不在同一平面上；X 可以是 CO、N、C 或 X—C$^{\alpha}$，可被



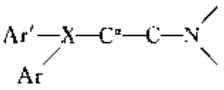
代替；



多与二甲基相连，或成环如环胺或杂环；Ar' 与 Ar 可以通过 Y 成环，Y 可以是—CH_2—、杂原子（S，O，—NH—）或—CH_2—杂原子，以使 Ar 和 Ar' 不在同一平面上，否则抗组胺作用大减。芳环中心与脂肪胺氮原子间的距离大约为 0.5～0.6nm。Ar 或 Ar' 中的苯环上若代以卤素（氯、溴）、甲基、甲氧基等取代基常可增强抗组胺作用。一些组胺拮抗药均具有不同程度的中枢镇静和思睡的副作用，认为这是由于组胺拮抗药进入中枢神经系统与脑组织中的 H_1 受体相互作用的结果[47]。



（**10**）

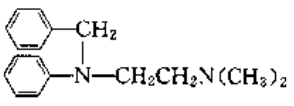
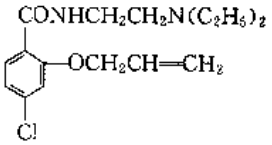
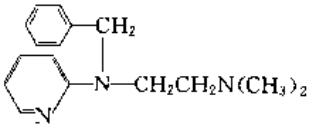


（**11**）

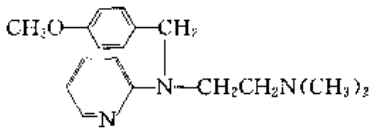
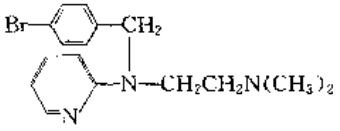
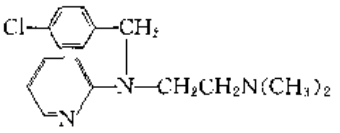
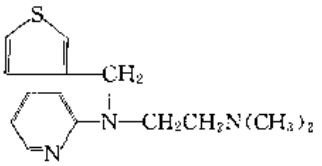
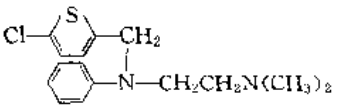
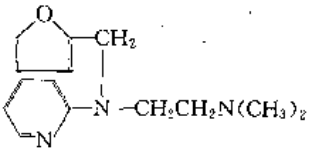
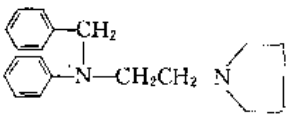
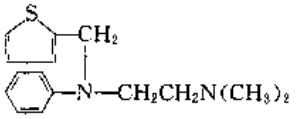
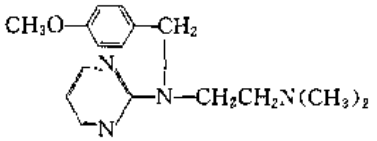
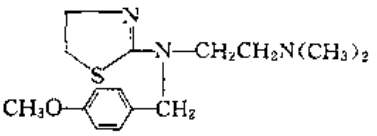
近年来 H_1 受体拮抗剂的研究着重于发现没有中枢镇静副作用的化合物[48]。已经有一些新的抗组胺药在临床上应用。它们的化学结构虽也包括芳环，侧链及第三胺 3 个部分，但并不严格符合（**11**）式。在分子结构中增加了亲水性部分或增强了碱性中心的碱性，使不易于达到中枢部位，因此减轻了中枢镇静的副作用。

可能在临床上使用的和临床常用的 H_1 受体拮抗剂列于表 1，其中仅扑尔敏、苯海拉明（盐酸盐）及桂利嗪（作为血管扩张药）收载于 1990 版中国药典[1124]。

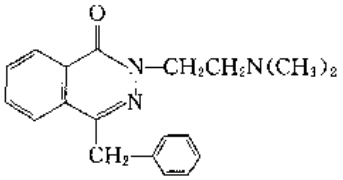
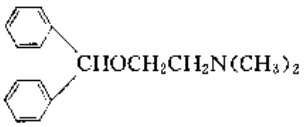
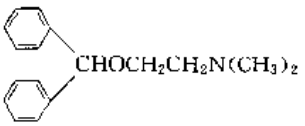
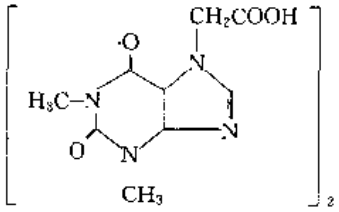
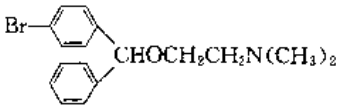
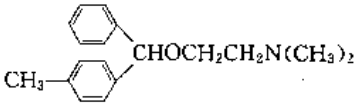
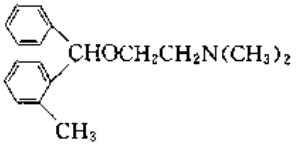
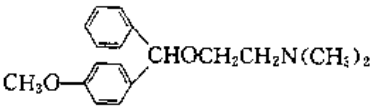
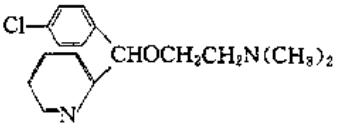
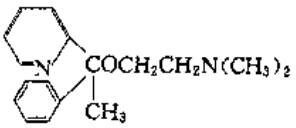
表 1　可能在临床使用及临床常用的 H_1 受体拮抗药

名　　称	CAS 登录号	结　构　式	结构式编号	发现年代	参考文献
1. 乙二胺类					
芬苯扎胺（phenbenzamine） 商品名安妥根（Antergan）	［961-71-7］		（**10**）	1942	［49］
阿洛拉胺（alloclamide）	［5486-77-1］		（**12**）	1963	［50］
曲吡那敏（tripelennamine） 商品名吡苄明（Pyribenzamine）	［91-81-6］		（**13**）	1946	［51］

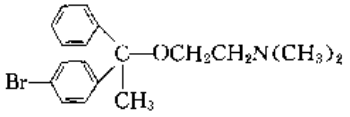
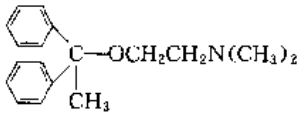
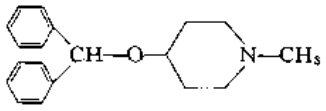
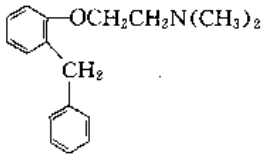
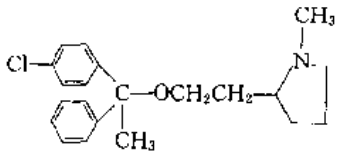
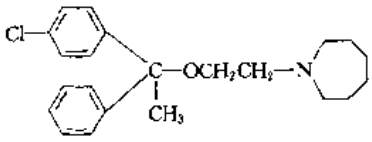
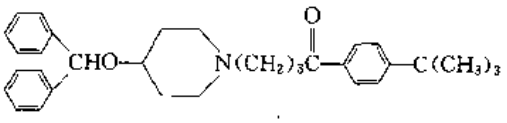
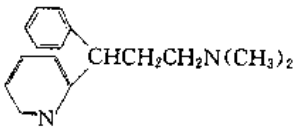
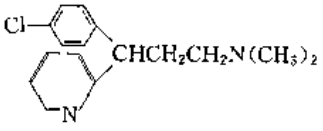
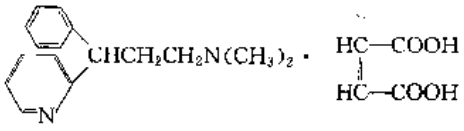
续表

名　　称	CAS登录号	结　构　式	结构式编号	发现年代	参考文献
美吡拉敏(pyrilamine) (mepyramine) 商品名新安妥根(Neoantergan)	[91-84-9]		(14)	1944	[52]
溴曲吡那敏(*p*-bromotripelennamine)	[531-09-9]		(15)	1949	[53]
氯吡拉敏(chloropyramine)	[59-32-5]		(16)	1949	[53]
西尼二胺(thenyldiamine)	[91-79-2]		(17)	1947	[54]
氯吡啉(chloropyrilene) (chlorothen)	[148-65-2]		(18)	1947	[55]
美沙呋林(methafurilene)	[531-06-6]		(19)	1948	[56]
希司喀定(histapyrrodine)	[493-80-1]		(20)	1951	[57]
美沙芬林(methaphenilene)	[493-28-7]		(21)	1947	[55]
宋齐拉敏(thonzylamine)	[91-85-0]		(22)	1949	[58]
佐拉敏(zolamine)	[553-13-9]		(23)	1952	[59]

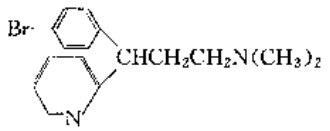
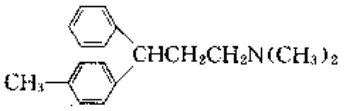
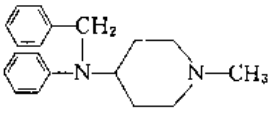
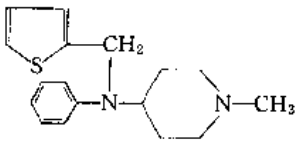
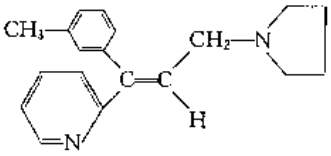
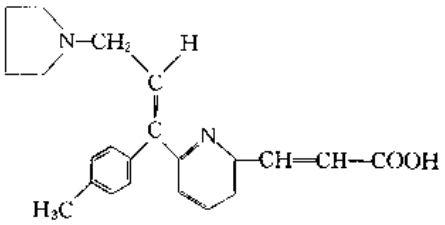
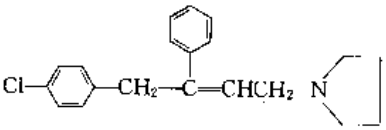
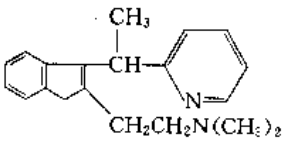
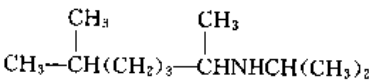
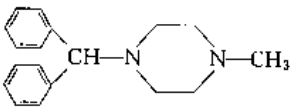
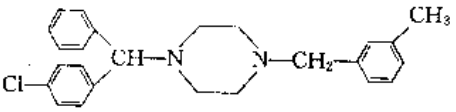
续表

名　　称	CAS 登录号	结　构　式	结构式编号	发现年代	参考文献
他拉斯汀（talastine）	[16188-61-7]		(24)	1957	[60]
2. 氨基烷基醚类					
苯海拉明（diphenhydramine）	[58-73-1]		(25)	1946	[61]
倍坦诺丁（bietanautine）	[6888-11-5]	 · 	(26)	1960	[62]
溴马秦（bromazine）（bromodiphenhydramine）	[118-23-0]		(27)	1950	[63]
甲苯海明（*p*-methyldiphenhydramine）	[19804-27-4]		(28)	1950	[64]
奥芬那君（orphenadrine）	[83-98-7]		(29)	1955	[65]
甲氧拉敏（medrylamine）	[524-99-2]		(30)	1949	[66]
卡比沙明（carbinoxamine）	[486-16-8]		(31)	1952	[67]
多西拉敏（doxylamine）	[469-21-6]		(32)	1948	[68]

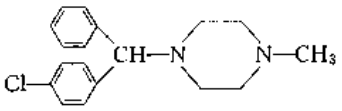
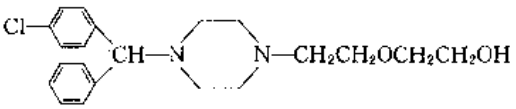
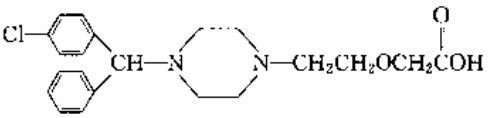
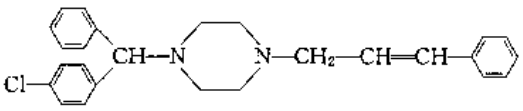
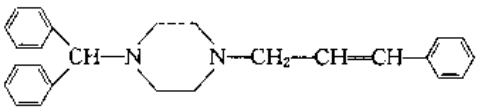
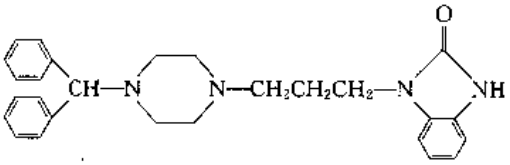
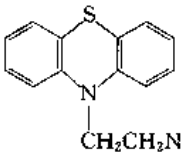
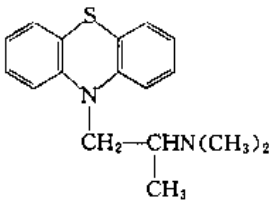
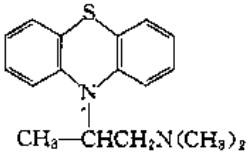
续表

名 称	CAS登录号	结 构 式	结构式编号	发现年代	参考文献
恩布拉敏 (embramine)	[3565-72-8]		(33)	1959	[69]
苯甲海明 (mephenhydramine)	[3572-74-5]		(34)	1949	[70]
二苯拉林 (diphenylpyraline)	[147-20-6]		(35)	1949	[71]
苯托沙敏 (phenyltoloxamine)	[92-12-6]		(36)	1949	[72]
氯马斯汀 (clemastine)	[15686-51-8]		(37)	1961	[73]
司他斯汀 (setastine)	[64294-95-7]		(38)	1976	[74]
依巴斯汀 (ebastine)	[90729-43-4]		(39)	1985	[75]
3. 烷基胺类					
非尼拉敏 (pheniramine)	[86-21-5]		(40)	1948	[76]
氯苯那敏 (chlorphenamine)	[132-22-9]		(41)	1949	[77]
(扑尔敏) (chlorpheniramine maleate)	[113-92-8]		(41A)		

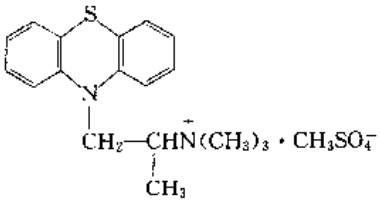
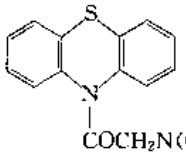
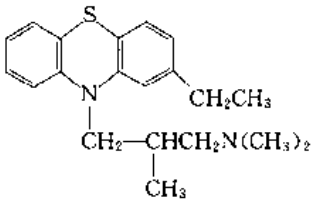
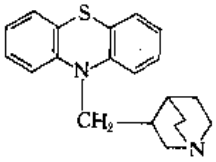
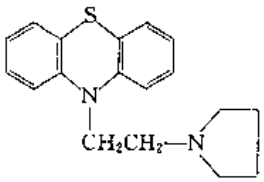
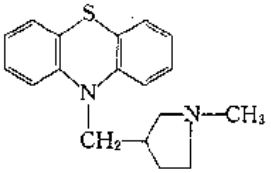
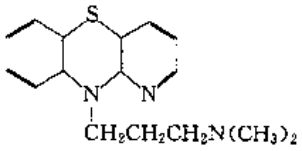
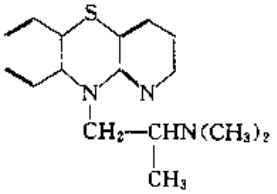
续表

名　　称	CAS 登录号	结　构　式	结构式编号	发现年代	参考文献
溴苯那敏（brompheniramine）	[86-22-6]		(42)	1952	[78]
托普帕敏（tolpropamine）	[5632-44-0]		(43)	1955	[79]
巴米品（bamipine）	[4945-47-5]		(44)	1954	[80]
西那利定（thenalidine）	[86-12-4]		(45)	1954	[81]
曲普利啶（triprolidine）	[486-12-4]		(46)	1954	[82]
阿伐斯汀（acrivastine）	[87848-99-5]		(47)	1983	[83]
吡咯他敏（pyrrobutamine）	[91-82-7]		(48)	1952	[84]
二甲茚定（dimethindene）	[5636-83-9]		(49)	1960	[85]
美创 S（metron S）	[13946-02-6]		(50)	1960	[86]
4. 哌嗪类					
赛克力嗪（cyclizine）	[82-92-8]		(51)	1953	[87]
美克洛嗪（meclozine）（meclizine）	[569-65-3]		(52)	1951	[88]

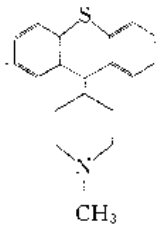
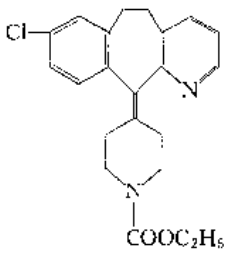
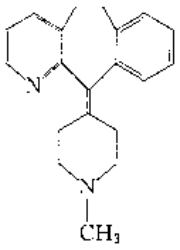
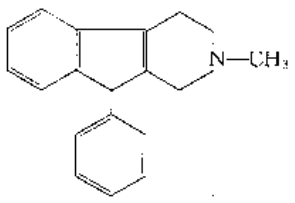
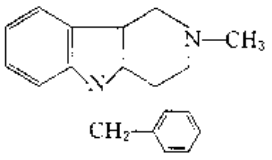
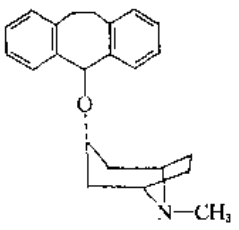
续表

名 称	CAS登录号	结 构 式	结构式编号	发现年代	参考文献
氯环力嗪(chlorcyclizine)	[82-93-9]		(53)	1949	[89]
羟嗪 (hydroxyzine)	[68-88-2]		(54)	1957	[90]
西替利嗪 (cetirizine)	[83881-51-0]		(55)	1982	[91]
氯西尼嗪 (clocinizine)	[298-55-5]		(56)	1959	[92]
桂利嗪 (cinnarizine)	[298-57-7]		(57)	1959	[93]
奥沙米特 (oxatomide)	[60607-34-3]		(58)	1977	[94]
5. 三环类					
芬乙嗪 (fenethazine)	[522-24-7]		(59)	1945	[95]
异丙嗪 (promethazine) 商品名非那根 (phenergan)	[60-87-7]		(60)	1946	[96]
异丙美沙嗪 (isopromethazine)	[303-14-0]		(61)	1946	[97]

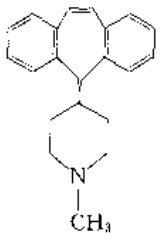
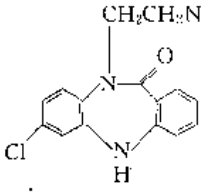
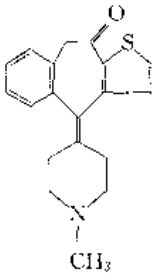
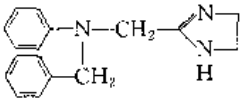
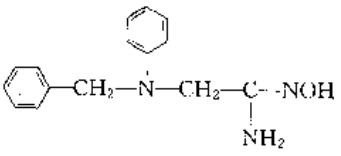
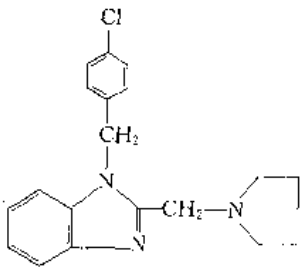
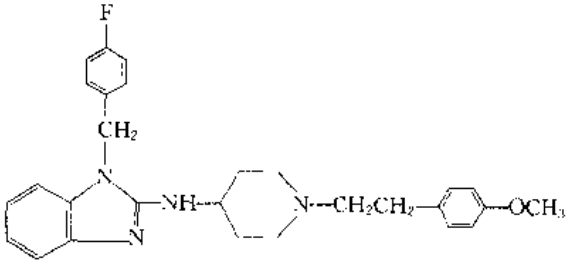
续表

名　　称	CAS 登录号	结　构　式	结构式编号	发现年代	参考文献
甲硫噻丙胺（thiazinamium metilsulfate）	[58-34-4]		(62)	1950	[98]
阿希斯坦（ahistan）	[518-61-6]		(63)	1954	[99]
乙异丁嗪（ctymemazine）	[523-54-6]		(64)	1958	[100]
美喹他嗪（mequitazine）	[29216-28-2]		(65)	1970	[101]
吡拉沙嗪（pyrathiazine）	[84-08 2]		(66)	1948	[102]
甲地嗪（methdilazine）	[1982-37-2]		(67)	1959	[103]
丙硫喷地（prothipendyl）	[303-69-5]		(68)	1960	[104]
异西喷地（isothipendyl）	[482-15-5]		(69)	1957	[105]

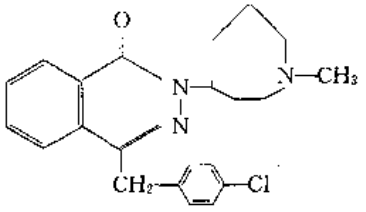
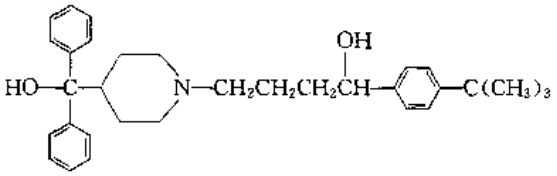
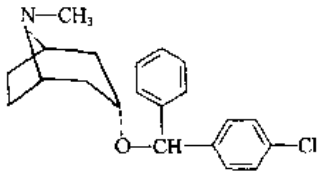
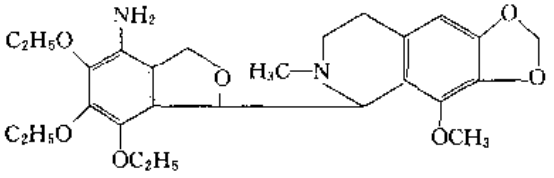
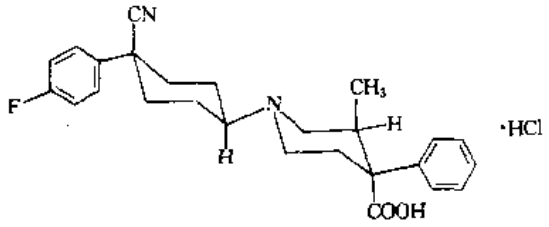
续表

名　　称	CAS登录号	结　构　式	结构式编号	发现年代	参考文献
匹美噻吨（pimethixene）	[314-03-4]		(70)	1963	[106]
氯雷他定（loratadine）	[29294-75-5]		(71)	1981	[107]
阿扎他定（azatadine）	[3964-81-6]		(72)	1963	[108]
苯茚胺（phenindamine）	[82-88-2]		(73)	1949	[109]
美海屈林（mebhydroline）	[524-81-2]		(74)	1954	[110]
地普托品柠檬酸盐（deptropine citrate）	[2169-75-7]		(75)	1960	[111]

续表

名　　称	CAS 登录号	结　构　式	结构式编号	发现年代	参考文献
赛庚啶（cyproheptadine）	[129-03-3]		(76)	1951	[112]
氯苯西泮（clobenzepam）	[1159-93-9]		(77)	1962	[113]
酮替芬（ketotifen）	[34580-13-7]		(78)	1971	[114]
6. 其他类					
安他唑啉（antazoline）	[91-75-8]		(79)	1946	[115]
西托肟（cetoxime）	[25394-78-9]		(80)	1962	[116]
克立咪唑（clemizole）	[442-52-4]		(81)	1952	[117]
阿司咪唑（astemizole）（息斯敏）	[68844-77-9]		(82)	1979	[118]

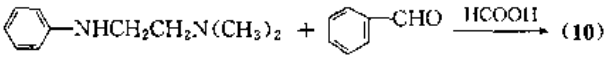
续表

名 称	CAS登录号	结 构 式	结构式编号	发现年代	参考文献
氮䓬斯汀 (azelastine)	[58581-89-8]		(83)	1972	[119]
特非那定(terfenadine)	[50679-08-8]		(84)	1973	[120]
氯苯托品 (clobenztropine)	[5627-46-3]		(85)	1957	[121]
曲托喹啉 (tritoqualiue)	[14504-73-5]		(86)	1972	[122]
盐酸左卡巴斯汀 (levocabastine hydrochloride)	[79547-78-7]		(87)	1986	[123]

2.1.2. 乙二胺类

2.1.2.1. 芬苯扎胺 芬苯扎胺 (phenbenzamine) [961-71-7] (**10**)，$C_{17}H_{22}N_2$，分子量254.36。*N*,*N*-二甲基-*N*′-苯基-*N*′-苯甲基-1,2-乙二胺(*N*,*N*-Dimethyl-*N*′-phenyl-*N*′-phenylmethyl-1,2-ethanediamine)，商品名安妥根 (Antergan)。为液体，沸点179～180℃/0.93kPa (7mmHg)，相对密度 d_{25}^{25} 1.019，n_D^{25} 1.5794。其单盐酸盐为晶形固体，熔点210～211℃，易溶于水，可溶于乙醇。

其制法[125]如式 (3) 所示。



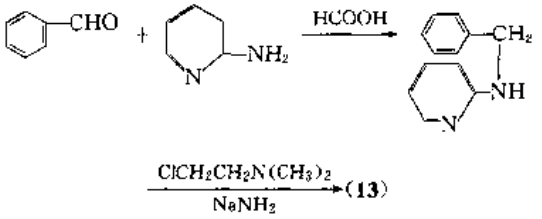
(3)

芬苯扎胺具有组胺 H_1 受体拮抗作用，为第一个应用于临床的抗组胺药，由于其毒副作用较大，现已不用。

2.1.2.2. 曲吡那敏 曲吡那敏 (tripelennamine) [91-81-6] (**13**)，$C_{16}H_{21}N_3$，分子量255.35。*N*,*N*-二甲基-*N*′-苯甲基-*N*′-2-吡啶基-1,2-乙二胺 (*N*,*N*-Dimethyl-*N*′-phenylmethyl-*N*′-2-pyridinyl-1, 2-ethanediamine)，商品名吡苄明 (Pyribenzamine)。为黄色油状液体，具胺臭，沸点138～142℃/13.3Pa (0.1mmHg)，

沸点 193～205℃/2.67kPa（20mmHg），n_D^{25} 1.5759～1.5765，与水可混合，盐酸盐熔点 192～193℃。

其制法[51]如式（4）所示。

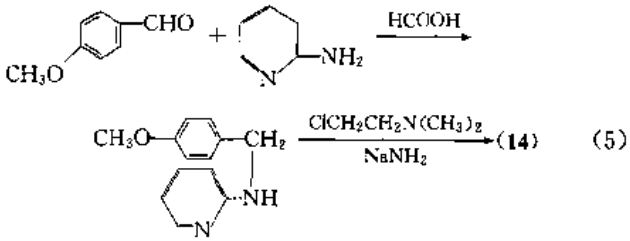


(4)

其抗组胺作用略强于苯海拉明，思睡及口干等副作用较轻。

2.1.2.3. 美吡拉敏　美吡拉敏（mepyramine，pyrilamine）[91-84-9]（**14**），$C_{17}H_{23}N_3O$，分子量 285.38。*N*-［（4-甲氧基苯基）甲基］-*N'*，*N'*-二甲基-*N*-（2-吡啶基）-1,2-乙二胺（*N*-［（4-methoxyphenyl）methyl］-*N'*，*N'*-dimethyl-*N*-2-pyridinyl-1,2-ethanediamine），商品名为新安妥根（Neoantergan）。为油状液体，沸点 201℃/0.67kPa（5mmHg）、168～172℃/8.0Pa（0.06mmHg），n_D^{25} 1.5760～1.5765，盐酸盐为晶形固体，熔点 143～143.5℃，极易溶于水。

其制法[52]如式（5）所示。

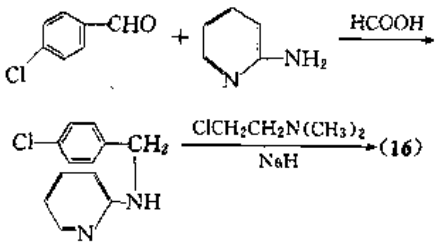


(5)

其组胺 H_1 受体拮抗作用比安妥根明显加强，而思睡等副作用较弱，临床上用于各种过敏症，预防呕吐、恶心等。

2.1.2.4. 氯吡拉敏　氯吡拉敏（chloropyramine）[59-32-5]（**16**），$C_{16}H_{20}ClN_3$，分子量 289.82。*N*-［（4-氯苯基）甲基］-*N'*，*N'*-二甲基-*N*-（2-吡啶基）-1,2-乙二胺（*N*-［（4-chlorophenyl）methyl］-*N'*，*N'*-dimethyl-*N*-2-pyridinyl-1,2-ethanediamine）。又名氯吡苄明（chloropyribenzamine）。为淡黄色粘稠油状液体，沸点 154～155℃/27Pa（0.2mmHg），盐酸盐为固体，熔点 172～174℃，溶于水、乙醇、氯仿，不溶于乙醚。

制法[126]如式（6）所示。

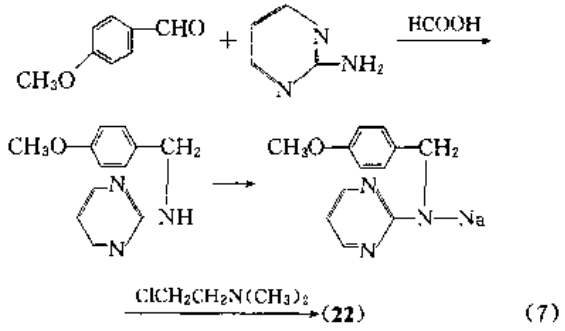


(6)

由于氯的引入增强了抗组胺作用并降低了副作用，用于治疗过敏性鼻炎、枯草热、支气管性哮喘及过敏性皮炎等过敏症。

2.1.2.5. 宋齐拉敏　宋齐拉敏（thonzylamine）[91-85-0]（**22**），$C_{16}H_{22}N_4O$，分子量 286.37。*N*-［（4-甲氧基苯基）甲基］-*N'*，*N'*-二甲基-*N*-（2-嘧啶基）-1,2-乙二胺｛*N*-［（4-methoxylphenyl）methyl］-*N'*，*N'*-dimethyl-*N*-（2-pyrimidinyl）-1,2-ethanediamine｝。为油状液体，沸点 185～187℃/0.29kPa（2.2mmHg），不溶于水，溶于氯仿，盐酸盐为白色结晶性粉末，熔点 173～176℃，极易溶于水，溶于乙醇、氯仿，几乎不溶于乙醚。

制法[127]如式（7）所示。

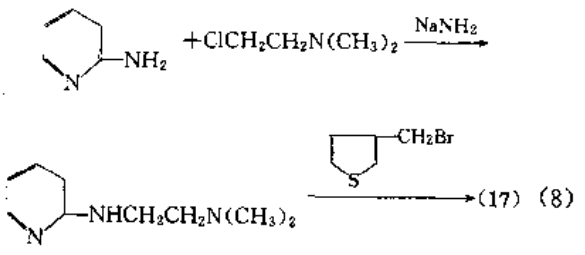


(7)

其抗组胺作用弱于美吡拉敏，而与曲吡那敏相当，但毒副作用低于曲吡那敏。临床用于过敏性反应。

2.1.2.6. 西尼二胺　西尼二胺（thenyldiamine）[91-79-2]（**17**），$C_{14}H_{19}N_3S$，分子量 261.38。*N*，*N*-二甲基-*N'*-（2-吡啶基）-*N'*-（3-噻吩基甲基）-1,2-乙二胺［*N*，*N*-dimethyl-*N'*-2-pyridinyl-*N'*-（3-thienylmethyl）-1,2-ethanediamine］。为油状液体，沸点 169～172℃/0.13kPa（1.0mmHg），n_D^{20} 1.5915，不溶于水，溶于氯仿。盐酸盐为白色结晶性粉末，熔点 169.5～170℃，有苦味，易溶于水，微溶于乙醇。

制法[128]如式（8）所示。

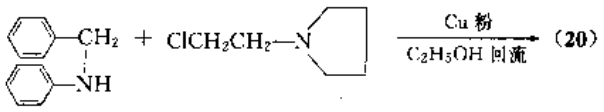


(8)

具组胺 H_2 受体拮抗作用，临床用为抗过敏药，作用时间较短，疗效不及异丙嗪。

2.1.2.7. 希司咯定　希司咯定（histapyrrodine）[493-80-1]（**20**），$C_{19}H_{24}N_2$，分子量 280.40。*N*-苯基-*N*-苯基甲基-1-四氢吡咯基乙胺（*N*-phenyl-*N*-phenylmethyl-1-pyrrolidineethanamine）。为油状液体，沸点 198～205℃/0.13kPa（1.0mmHg），盐酸盐熔点 196～197℃，可溶于水。

制法[57]如式（9）所示。



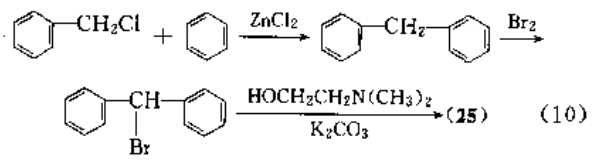
(9)

希司咯定为组胺 H_1 受体拮抗药，用于治疗过敏性反应，并有局麻作用。

2.1.3. 氨基烷基醚类

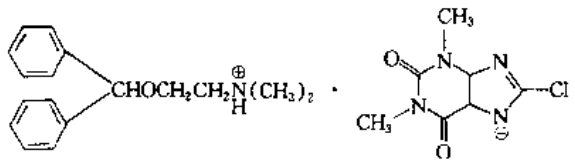
2.1.3.1. 苯海拉明 苯海拉明(diphenhydramine)[58-73-1](**25**)，$C_{17}H_{21}NO$，分子量 255.35。2-二苯基甲氧基-*N*,*N*-二甲基乙胺（2-diphenylmethoxy-*N*,*N*-dimethylethanamine）。为油状液体，沸点 150～156℃/0.27kPa(2.0mmHg)，盐酸盐为结晶性粉末，熔点 166～170℃，有苦味，极易溶于水、乙醇、氯仿，难溶于苯及乙醚，见光色泽逐渐变深。

制法[129]如式（10）所示。



(10)

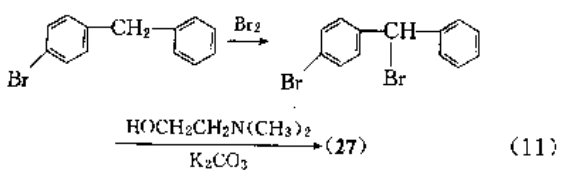
为组胺 H_1 受体拮抗药，能对抗组胺对血管、胃肠道和支气管平滑肌的作用，用于治疗过敏性反应，思睡及中枢抑制副作用较强。为克服其缺点，与具有中枢兴奋作用的噻吟衍生物结合成盐，其中 8-氯茶碱盐为茶苯海明，又名乘晕宁（dimenhydrinate）(**88**)，广泛用于晕动症。



(**88**)

2.1.3.2. 溴马秦 溴马秦(bromazine)[118-23-0](**27**)，$C_{17}H_{20}BrNO$，分子量 334.28。2-[(4-溴苯基)苯基甲氧基]-*N*,*N*-二甲基乙胺(2-[(4-bromophenyl)phenylmethoxy]-*N*,*N*-dimethylethanamine)。又名溴苯海明(bromodiphenhydramine)。盐酸盐为白色或淡黄色结晶性粉末，熔点 144～145℃，微香，味极苦，易溶于水、乙醇，不溶于乙醚和石油醚。

制法[63]如式（11）所示。

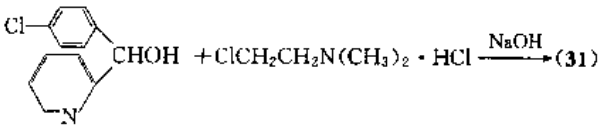


(11)

由于溴的引入使拮抗组胺 H_1 受体的作用比苯海拉明强约两倍，副作用降低，其临床用途与苯海拉明相似，用于治疗过敏性反应。

2.1.3.3. 卡比沙明 卡比沙明(carbinoxamine)[486-16-8](**31**)，$C_{16}H_{19}ClN_2O$，分子量 290.80。2-[(4-氯苯基)-2-吡啶基甲氧基]-*N*,*N*-二甲基乙胺(2-[(4-chlorophenyl)-2-pyridinylmethoxy]-*N*,*N*-dimethylethanamine)。外消旋体为油状液体，沸点 158～162℃/13Pa(0.1mmHg)，盐酸盐为白色结晶性粉末，熔点162～164℃(分解)，溶于水，马来酸盐熔点 117～119℃，味苦，极易溶于水、乙醇、氯仿，难溶于乙醚。

制法[67]如式（12）所示。

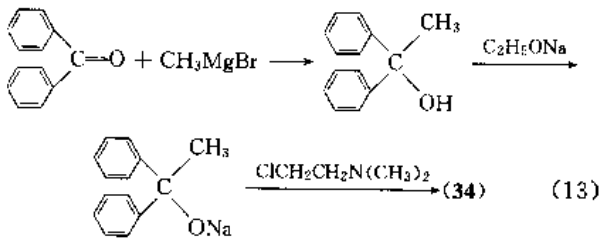


(12)

为组胺 H_1 受体拮抗药，用于抗过敏性反应，没有抗胆碱能的作用，起效快，作用持久。其 L-型（左旋体）为高活性的异构体，称左卡比沙明(levocarbinoxamine，rotoxamine)，*d*-酒石酸盐商品名 Twiston，口服比阿司咪唑强约 100 倍。

2.1.3.4. 苯甲海明 苯甲海明(mephenhydramine)[3572-74-5](**34**)，$C_{18}H_{23}NO$，分子量 269.37。2-(1,1-二苯基乙氧基)-*N*,*N*-二甲基乙胺[2-(1,1-diphenylethoxy)-*N*,*N*-dimethylethanamine]。为油状液体，沸点 129～136℃/20Pa(0.15mmHg)，盐酸盐为结晶性粉末，熔点 168℃。

制法[70]如式（13）所示。

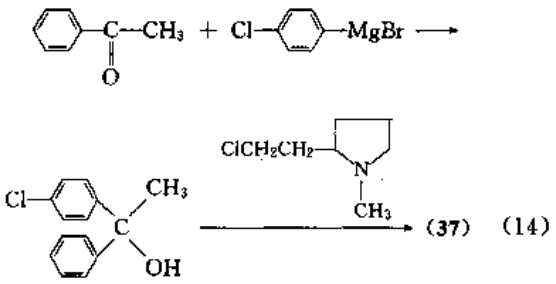


(13)

在二苯乙氧基的次甲基上引入一个甲基，组胺 H_1 受体拮抗作用加强，但副作用并未明显减弱，临床用为抗过敏药。

2.1.3.5. 氯马斯汀 氯马斯汀(clemastine)[15686-51-8](**37**)，$C_{21}H_{26}ClNO$，分子量 343.89。2-(2-[1-(4-氯苯基)-1-苯基乙氧基]乙基)-1-甲基四氢吡咯[2-(2-[1-(4-chlorophenyl)-1-phenylethoxy]ethyl)-1-methylpyrrolidine]。为油状液体，沸点 154℃/2.7Pa(0.02mmHg)，$[\alpha]_D^{20}$ +33.6°。盐酸盐为固体，熔点 152～155℃。酸性反丁烯二酸盐，熔点 177～178℃，$[\alpha]_D^{21}$ −16.9°。

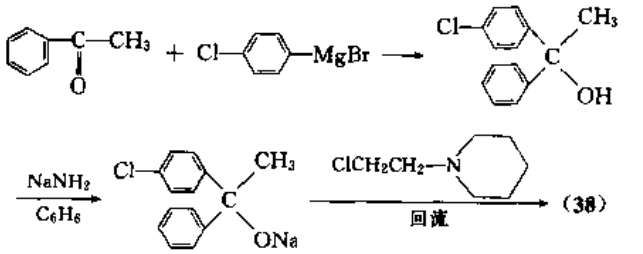
制法[73]如式（14）所示。



以酸性顺丁烯二酸盐应用于临床。为作用很强的组胺 H_1 受体拮抗剂，其作用比扑尔敏约强 10 倍，比氯苯那敏强约 4 倍。分子中有两个手性中心，其中（*R*，*R*）和（*R*，*S*）两个非对映异构体的 H_1 受体拮抗作用最强。氯马斯汀的起效快，作用持久，约可持续 10h。临床用为抗过敏药，没有中枢镇静作用。

2.1.3.6.　司他斯汀　司他斯汀(setastine)[64294-95-7]（**38**），$C_{22}H_{28}ClNO$，分子量 357.92。1-（2-［1-(4-氯苯基）-1-苯基乙氧基］乙基）六氢-1*H*-氮杂䓬［1-(2-[1-(4-chlorophenyl)-1-phenylethoxy]ethyl)hexahydro-1*H*-azepine］。盐酸盐为结晶性固体，熔点 170～171℃。

制法[74]如式（15）所示。

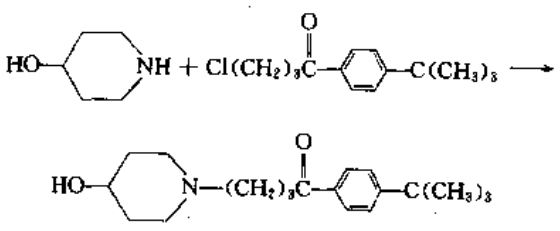


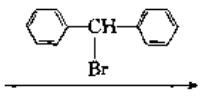
（15）

司他斯汀在结构上与氯马斯汀相似，其抗组胺 H_1 受体的作用也相似，可用于治疗过敏性反应，无中枢镇静的副作用。

2.1.3.7.　依巴斯汀　依巴斯汀 (ebastine)[90729-43-4]（**39**），$C_{32}H_{39}NO_2$，分子量 469.67。1-［4-（1,1-二甲基乙基）苯基］-4-［4-（二苯基甲氧基）-1-哌啶基］-1-丁酮（1-［4-（1,1-dimethylethyl）phenyl］-4-［4-(diphenylmethoxy)-1-piperidinyl］-1-butanone）。富马酸盐为结晶性粉末，熔点 197～198℃。

制法[75]如式（16）所示。





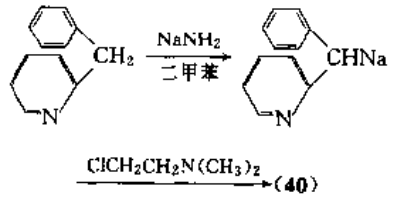
（16）

依巴斯汀为长效组胺 H_1 受体拮抗剂，日服一次，没有中枢镇静副作用，用于治疗过敏症，其抗组胺活性据报告为其代谢的羧酸产物。与布洛芬做成复方制剂可用作镇痛消炎剂并缓解过敏及感冒症状[130]。

2.1.4.　烷基胺类

2.1.4.1.　非尼拉敏（pheniramine）［86-21-5］（**40**），$C_{16}H_{20}N_2$，分子量 240.34。*N*,*N*-二甲基-γ-苯基-2-吡啶丙胺（*N*,*N*-dimethyl-γ-phenyl-2-pyridinepropanamine）。其马来酸盐的商品名为屈米通（Trimeton）（从前）。非尼拉敏为微黄色油状液体，有胺臭，沸点 181℃/1.7kPa（13mmHg）、135℃/67Pa（0.5mmHg），n_D^{25} 1.5519～1.5521，不溶于水，溶于稀酸、乙醇、氯仿、乙醚等有机溶剂。马来酸盐为结晶性粉末，熔点 107℃，极易溶于水、乙醇，微溶于乙醚。

制法[131]如式（17）所示。

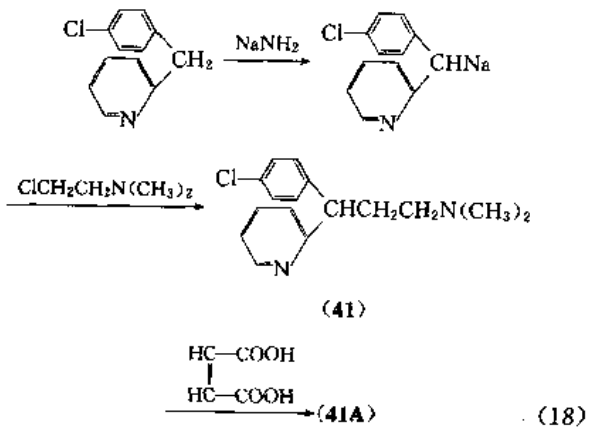


（17）

非尼拉明的抗组胺 H_1 受体的作用不如曲吡那敏强，但毒性低，其治疗指数比曲吡那敏大 4 倍。曾作为抗过敏药用于临床。

2.1.4.2.　扑尔敏　扑尔敏（chlorpheniramine maleate）［113-92-8］（**41A**），$C_{20}H_{23}ClN_2O_4$，分子量 390.85。γ-(4-氯苯基)-*N*,*N*-二甲基-2-吡啶丙胺马来酸盐［γ-(4-chlorophenyl)-*N*,*N*-dimethyl-2-pyridine propanamine maleate］。商品名氯屈米通（Chlor-Trimeton）。为结晶性粉末，熔点 130～135℃，UV_{max}（H_2O）262nm（$E_{1cm}^{1\%}$ 147），易溶于水及乙醇，微溶于苯和乙醚。

制法[131]如式（18）所示。

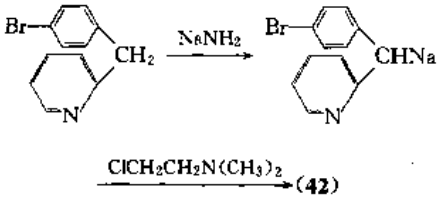


（18）

扑尔敏为作用很强的组胺 H_1 受体拮抗剂，比非尼拉敏强约50倍，且作用持久。对中枢的镇静作用较弱，为常用的抗过敏药，其 *S*-构型异构体的作用比 *R*-型强，但临床应用其外消旋体，未进行拆分。

2.1.4.3. 溴苯那敏 溴苯那敏(brompheniramine)[86-22-6](**42**)，$C_{16}H_{19}BrN_2$，分子量 319.24。*γ*-(4-溴苯基)-*N*,*N*-二甲基-2-吡啶丙胺[*γ*-(4-bromophenyl)-*N*,*N*-dimethyl-2-pyridine propanamine]。为微黄色油状液体，有胺臭，沸点 147～152℃/27Pa(0.5mmHg)，易溶于稀盐。马来酸盐为结晶性粉末，熔点 132～134℃，易溶于水，略溶于乙醇。

制法[131]如式（19）所示。

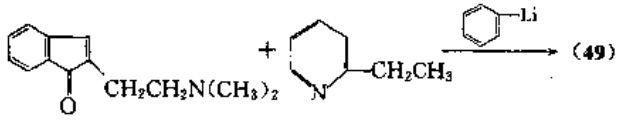


(19)

抗组胺 H_1 受体的作用与扑尔敏相当，可用为抗过敏药。

2.1.4.4. 二甲茚定 二甲茚定（dimethindene）[5636-83-9]（**49**），$C_{20}H_{24}N_2$，分子量 292.42。*N*,*N*-二甲基-3-[1-（2-吡啶基）乙基]-1*H*-茚-2-乙胺（*N*,*N*-dimethyl-3-[1-(2-pyridinyl) ethyl]-1*H*-indene-2-ethanamine）。为油状液体，沸点 165～175℃/27Pa(0.5mmHg)。马来酸盐为白色结晶性粉末，有特殊气味，熔点 159～161℃，溶于水、乙醇、氯仿，几乎不溶于乙醚。马来酸盐左旋体，熔点 128～130℃，$[\alpha]_D^{25}$ −166.8°（乙醇）。

制法[85]如式（20）所示。

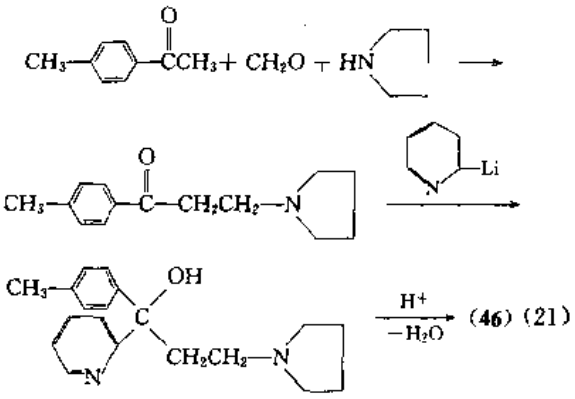


(20)

二甲茚定的抗组胺 H_1 受体作用很强，强于扑尔敏，口服剂量仅为 3～6mg/d，其止痒效果显著。

2.1.4.5. 曲普利啶 曲普利啶(triprolidine)[486-12-4]（**46**），$C_{19}H_{22}N_2$，分子量 278.40。（*E*）-2-[1-(4-甲基苯基)-3-(1-四氢吡咯基)-1-丙烯基]吡啶[(*E*)-2-[1-(4-methylphenyl)-3-(1-pyrrolidinyl)-1-propenyl] pyridine]。为结晶性固体，熔点 59～61℃，UV_{max}（乙醇）236、285nm（ε 15300，6800）。盐酸盐单水合物，熔点 116～118℃，UV_{max}（乙醇）235、283nm（ε 15000，7400），可溶于水、乙醇及甲醇。

制法[82]如式（21）所示。

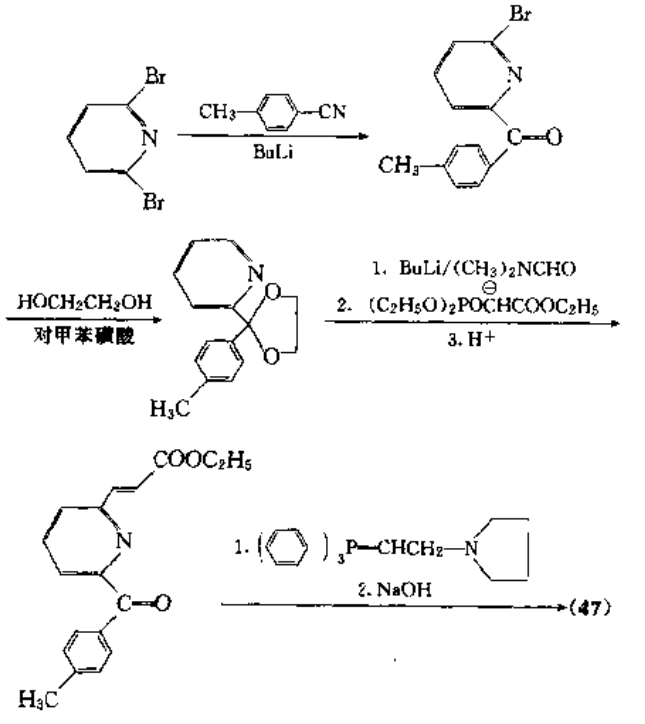


(21)

其抗组胺 H_1 受体作用比 *Z*-型异构体强约 2000 倍。曲普利啶的抗组胺作用约相当于扑尔敏，起效快，不良反应较少，作用时间可持续 12h，剂量为 5～7.5mg/d，临床用作抗过敏药。

2.1.4.6. 阿伐斯汀 阿伐斯汀（acrivastine）[87848-99-5]（**47**），$C_{22}H_{24}N_2O_2$，分子量 348.44，（*E*,*E*）-3-(6-[1-(4-甲基苯基)-3-(1-四氢吡咯基)-1-丙烯基]-2-吡啶基)-2-丙烯酸[(*E*,*E*)-3-(6-[1-(4-methylphenyl)-3-(1-pyrrolidinyl)-1-propenyl]-2-pyridinyl)-2-propenoic acid]。为结晶性固体，熔点 222℃（分解）。

制法[132]如式（22）所示。



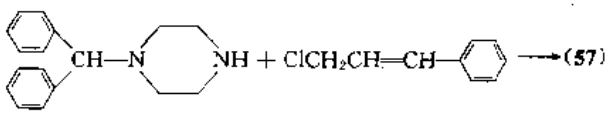
(22)

在曲普利啶分子中引入丙烯酸基增强了其亲水性，故大大降低了其对中枢的镇静作用。阿伐斯汀与曲普利啶相比，抗组胺 H_1 受体的作用较低[133]，但副作用显著降低。临床用为抗过敏药。

2.1.5. 哌嗪类

2.1.5.1. 桂利嗪　桂利嗪 (cinnarizine) [298-57-7] (**57**)，$C_{26}H_{28}N_2$，分子量 368.52。1-二苯基甲基-4-(3-苯基-2 丙烯基)哌嗪[1-diphenylmethyl-4-(3-phenyl-2-propenyl) piperazine]。为结晶性固体，熔点 168℃，其盐酸盐熔点 192℃ (分解)，水中溶解度为 2mg/100mL。

制法[93]如式 (23) 所示。

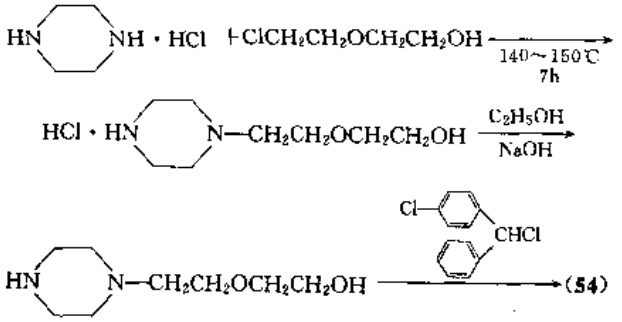


(23)

桂利嗪具有中等强度的抗组胺作用，同时具有钙离子通道阻断作用，使平滑肌舒张，用为美尼尔病及予防晕动。

2.1.5.2. 羟嗪　羟嗪 (hydroxyzine) [68-88-2] (**54**)，$C_{21}H_{27}ClN_2O_2$，分子量 374.91。2-[2-(4-[(4-氯苯基)苯基甲基]-1-哌嗪基)乙氧基]乙醇 (2-[2-(4-[(4-chlorophenyl) phenylmethyl-1-piperazinyl) ethoxy] ethanol)。为油状液体，沸点 220℃/27Pa (0.5mmHg)，二盐酸盐为结晶性固体，熔点 193℃，有苦味，易溶于水，水溶液对强紫外光不稳定。

制法[134]如式 (24) 所示。

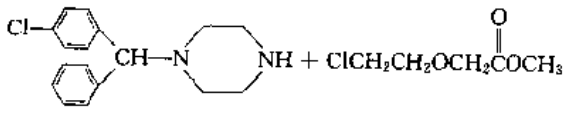


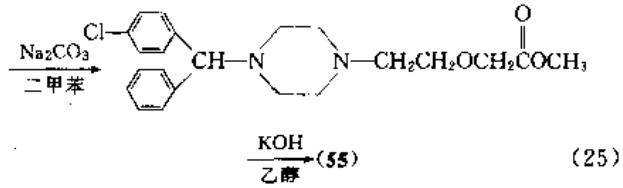
(24)

羟嗪具有组胺 H_1 受体拮抗作用，由于它具有中枢镇静作用，故主要用为抗抑郁药。其体内代谢产物主要为西替利嗪。

2.1.5.3. 西替利嗪　西替利嗪 (cetirizine) [83881-51-0] (**55**)，$C_{21}H_{25}ClN_2O_3$，分子量 388.88。2-[2-(4-[(4-氯苯基)苯基甲基]-1-哌嗪基)乙氧基]乙酸 (2-[2-(4-[(4-chlorophenyl) phenyl methyl]-1-piperazinyl) ethoxy] acetio acid)。为结晶性粉末，熔点 110～115℃，可溶于乙醇，其二盐酸盐熔点 225℃。

制法[91]如式 (25) 所示。



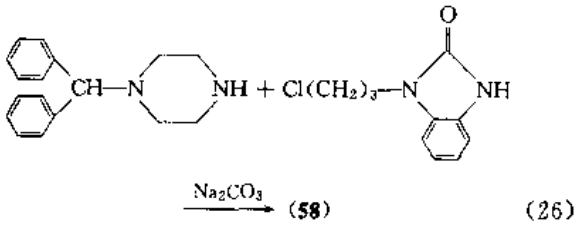


(25)

西替利嗪为羟嗪的体内代谢物，比羟嗪的极性大，故难于透过血脑屏障，几乎没有中枢镇静作用。具有很强的组胺 H_1 受体拮抗作用。临床用为抗过敏药，作用时间持久，日服一次。

2.1.5.4. 奥沙米特　奥沙米特 (oxatomide) [60607-34-3] (**58**)，$C_{27}H_{30}N_4O_2$，分子量 426.54。1-[3-(4-二苯基甲基-1-哌嗪基)丙基]-1,3-二氢-2*H*-苯并咪唑-2-酮 (1-[3-(4-diphenylmethyl-1-piperazinyl) propyl]-1,3-dihydro-2*H*-benzimidazol-2-one)。为结晶性粉末，熔点 153℃。

制法[94]如式 (26) 所示。



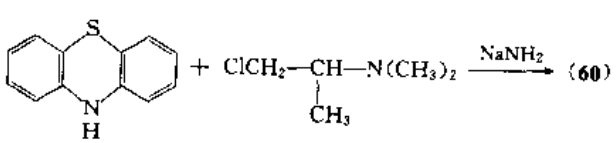
(26)

奥沙米特的组胺 H_1 受体拮抗作用比桂利嗪强，临床用于食物引起的过敏及过敏性哮喘、荨麻疹、鼻炎等，作用时间较长，日服 2 次。与布洛芬做成复方制剂，可用为消炎镇痛和缓解过敏性反应[130]。

2.1.6. 三环类

2.1.6.1. 异丙嗪　异丙嗪 (promethazine) [60-87-7] (**60**)，$C_{17}H_{20}N_2S$，分子量 284.43，*N*,*N*-α-三甲基-10*H*-吩噻嗪-10-乙胺 (*N*,*N*,α-trimethyl-10*H*-phenothiazine-10-ethanamine)。为固体，熔点 60℃，沸点 190～192℃/0.40kPa (3mmHg)。其盐酸盐的商品名为非那根 (Phenergan)，熔点 230～232℃，UV_{max} (H_2O) 249、297nm (ε 28770，3400)。极易溶于水，可溶于乙醇、氯仿，几乎不溶于丙酮、乙醚、乙酸乙酯。

制法[135]如式 (27) 所示。



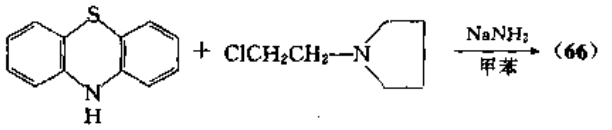
(27)

具有很强的组胺 H_1 受体拮抗作用，豚鼠使用 10～20mg/kg 可对抗 1500～1600 倍致死剂量的组胺[96]。有明显的中枢镇静作用，抗胆碱作用亦强，防晕动症效果较好，并有安定、镇吐等作用。8-氯茶碱盐用以防止妊娠呕

吐及晕动症。

2.1.6.2. 吡拉沙嗪 吡拉沙嗪(pyrathiazine)[84-08-2](66)，$C_{18}H_{20}N_2S$，分子量296.43。10-[2-(1-四氢吡咯基)乙基]-10*H*-吩噻嗪(10-[2-(1-pyrrolidinyl)ethyl]-10*H*-phenothiazine)。为棕色油状液体，沸点222～226℃/0.27kPa(2mmHg)、142～146℃/13Pa(0.1mmHg)。盐酸盐为固体，熔点200～201℃，溶于水及乙醇。

制法[102]如式(28)所示。

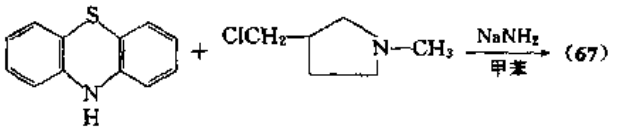


(28)

其组胺H_1受体拮抗作用比异丙嗪弱约10倍，与曲吡那敏相仿，但毒副作用较低。临床用为抗过敏药及防止晕动和术后呕吐。

2.1.6.3. 甲地嗪 甲地嗪(methdilazine)[1982-37-2](67)，$C_{18}H_{20}N_2S$，分子量296.43。10-[(1-甲基-3-四氢吡咯基)甲基]-10*H*-吩噻嗪(10-[(1-methyl-3-pyrrolidinyl)methyl]-10*H*-phenothiazine)。盐酸盐为固体，熔点187～189℃。

制法[136]如式(29)所示。

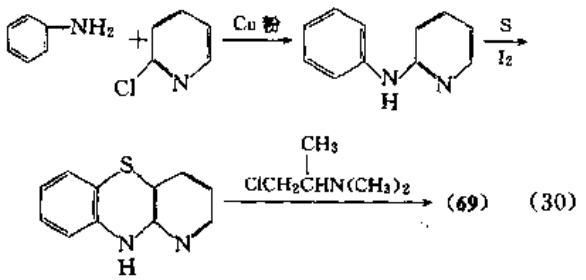


(29)

其组胺H_1受体拮抗作用与扑尔敏相近，中枢镇静作用弱，为吩噻嗪类抗组胺药中思睡副作用最轻的。对于组胺引起的微细血管通透性改变有显著抑制作用。用于过敏性鼻炎、哮喘、枯草热、荨麻疹等。

2.1.6.4. 异西喷地 异西喷地(isothipendyl)[482-15-5](69)，$C_{16}H_{19}N_3S$，分子量285.41。10-(2-二甲基氨基-2-甲基乙基)-10*H*-吡啶并[3,2-*b*][1,4]苯并噻嗪(10-(2-dimethylamino-2-methylethyl)-10*H*-pyrido[3,2-*b*][1,4]benzothiazine)。盐酸盐为白色细微结晶性粉末，熔点222～223℃(乙腈中结晶)，溶于水、乙醇、氯仿，不溶于乙醚。

制法[105]如式(30)所示。

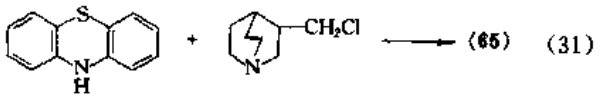


(30)

其组胺H_1受体拮抗作用比异丙嗪强约5倍，且中枢镇静作用较轻。用于荨麻诊、鼻炎、哮喘、过敏性皮炎、皮肤瘙痒等。

2.1.6.5. 美喹他嗪 美喹他嗪(mequitazine)[29216-28-2](65)，$C_{20}H_{22}N_2S$，分子量322.47。10-(1-氮杂双环[2,2,2]辛-3-基甲基)-10*H*-吩噻嗪[10-(1-azobicyclo[2,2,2]oct-3-ylmethyl)-10*H*-phenothiazine]。为结晶性固体，熔点130～131℃，甲烷磺酸盐熔点211～215℃。

制法[137]如式(31)所示。

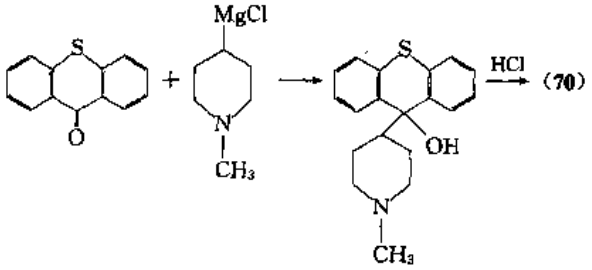


(31)

组胺H_1受体拮抗作用较强而中枢镇静作用弱于异丙嗪。

2.1.6.6. 匹美噻吨 匹美噻吨(pimethixene)[314-03-4](70)，$C_{19}H_{19}NS$，分子量293.43。1-甲基-4-(9*H*-噻吨-9-亚基)哌嗪[1-methyl-4-(9*H*-thioxanthene-9-ylidene)piperazine]。为结晶性固体，熔点120～121℃。

制法[138]如式(32)所示。

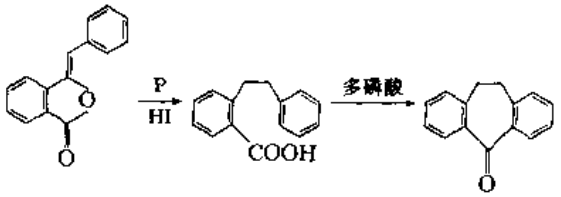


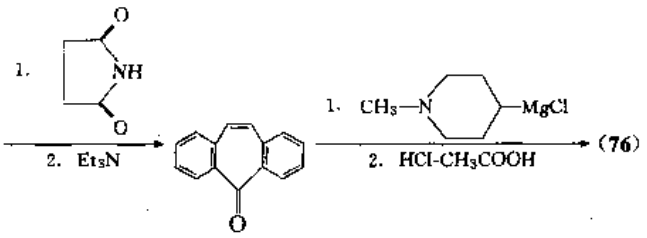
(32)

匹美噻吨具有抗组胺H_1受体、抗5-羟色胺、抗缓激肽及抗胆碱的作用，可作为抗过敏药用，但具有一定的中枢镇静作用。

2.1.6.7. 赛庚啶 赛庚啶(cyproheptadine)[129-03-3](76)，$C_{21}H_{21}N$，分子量287.40。4-(5*H*-二苯并[a,d]环庚烯-5-亚基)-1-甲基哌啶[4-(5*H*-dibenzo-[a,d]cycloheptен-5-ylidene)-1-methylpiperidine]。为白色或淡黄色结晶性粉末，无臭，味微苦，熔点112.3～113.3℃，可溶于乙醇、水、氯仿，几乎不溶于乙醚。盐酸盐含1.5个结晶水，熔点252.5～253.5℃(分解)，UV_{max}(0.1mol/L $\frac{1}{2}H_2SO_4$)224、285nm，极易溶于甲醇，易溶于氯仿、乙醇，可溶于水，几乎不溶于乙醚。

制法[113]如式(33)所示。



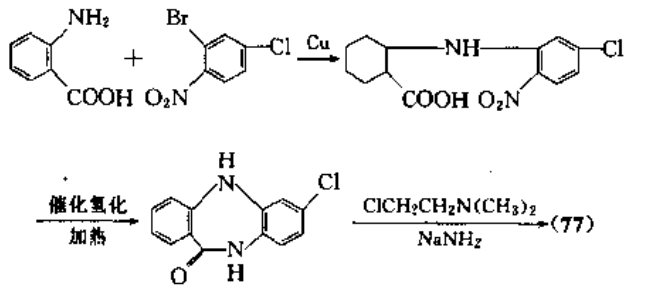


(33)

其抗组胺 H_1 受体的作用较扑尔敏、异丙嗪强，并具有轻中度的抗 5-羟色胺及抗胆碱能作用。临床上用于抗过敏性反应，如荨麻疹、过敏性或接触性皮炎、皮肤瘙痒等。

2.1.6.8.　氯苯西泮　氯苯西泮(clobenzepam)[1159-93-9](**77**)，$C_{17}H_{16}ClN_3O$，分子量 315.80。7-氯-10-(2-二甲基氨基)乙基-5,10-二氢-11*H*-二苯并[b,e][1,4]二氮杂䓬-11-酮{7-chloro-10-(2-dimethylamino)ethyl-5,10-dihydro-11*H*-dibenzo[b,e][1,4]diazepin-11-one}。为无色棱晶，熔点 165～166℃，UV_{max}(乙醇) 230nm，易溶于乙醇、丙酮。盐酸盐熔点 225～233℃。

制法[113]如式 (34) 所示。

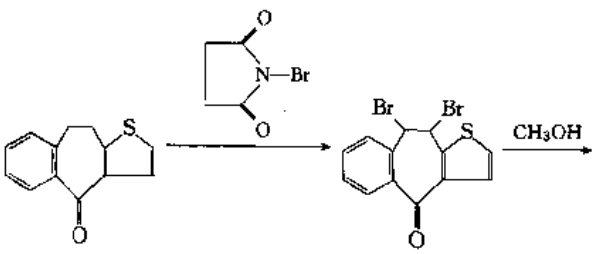


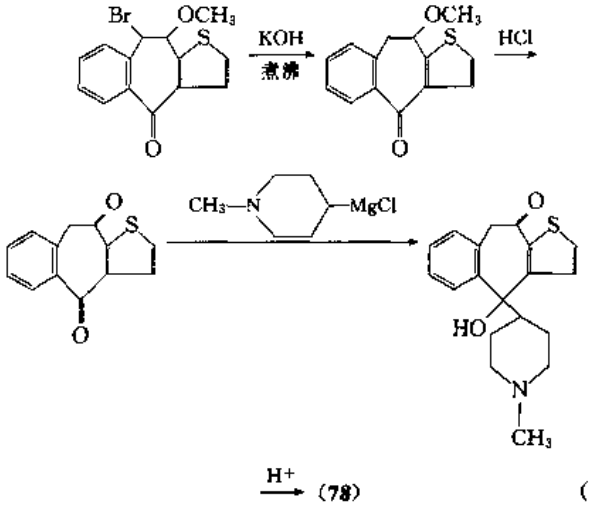
(34)

氯苯西泮为强效组胺 H_1 受体拮抗剂，用于治疗过敏性反应。

2.1.6.9.　酮替芬　酮替芬(ketotifen)[34580-13-7](**78**)，$C_{19}H_{19}NOS$，分子量 309.42。4,9-二氢-4-(1-甲基-4-哌啶亚基)-10*H*-苯并[4,5]环庚[1,2-*b*]噻吩-10-酮{4,9-dihydro-4-(1-methyl-4-piperidylidene)-10*H*-benzo[4,5]cyclohepta[1,2-*b*]thiophen-10-one}。为微黄色结晶性粉末，熔点 152～153℃，味苦，富马酸盐熔点 192℃(分解)。

制法[139]如式 (35) 所示。



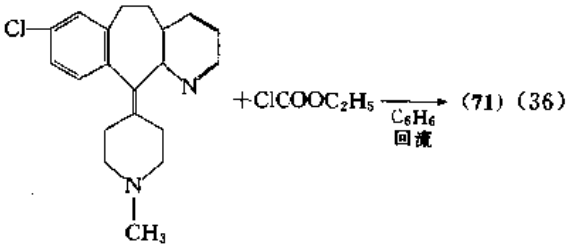


(35)

酮替芬为非竞争性组胺 H_1 受体拮抗药，具有弱的抗 5-羟色胺[133]、抗慢反应物质 (SRS-A) 的作用。临床上用为抗过敏药，治疗过敏性支气管哮喘。

2.1.6.10.　氯雷他定　氯雷他定(loratadine)[79794-75-5](**71**)，$C_{22}H_{23}ClN_2O_2$，分子量 382.89。4-(8-氯-5,6-二氢-11*H*-苯并-[5,6]环庚[1,2-*b*]吡啶-11-亚基)-1-哌啶羧酸乙酯[4-(8-chloro-5,6-dihydro-11*H*-benzo-[5,6]cyclohepta[1,2-*b*]pyridin-11-ylidene)-1-piperidine carboxylic acid ethyl ester]。为结晶性粉末，熔点 134～136℃。

制法[107]如式 (36) 所示。

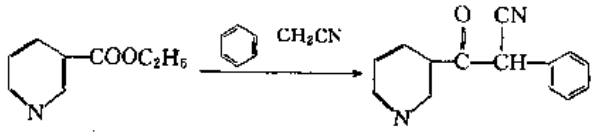


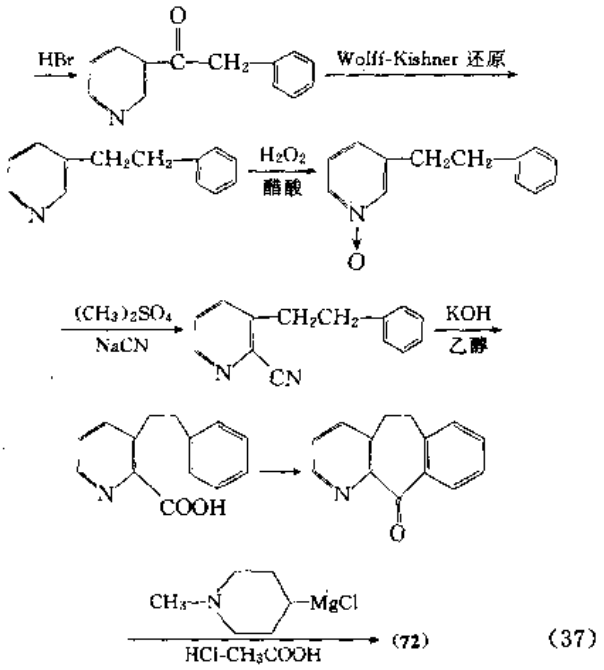
(36)

氯雷他定为强效组胺 H_1 受体拮抗剂，没有中枢抑制作用和抗胆碱作用。口服起效快，临床用为抗过敏药。

2.1.6.11.　阿扎他定　阿扎他定(azatadine)[3964-81-6](**72**)，$C_{20}H_{22}N_2$，分子量 290.41。6,11-二氢-11-(1-甲基-4-哌啶亚基)-5*H*-苯并[5,6]环庚[1,2-*b*]吡啶{6,11-dihydro-11-(1-methyl-4-piperidylidene)-5*H*-benzo-[5,6]cyclohepta[1,2-*b*]pyridine}。为结晶，熔点 124～126℃。顺丁烯二酸盐为白色结晶性粉末，熔点 152～154℃，溶于水、乙醇、氯仿、甲醇和二甲基甲酰胺，不溶于乙醚。

制法[108]如式 (37) 所示。



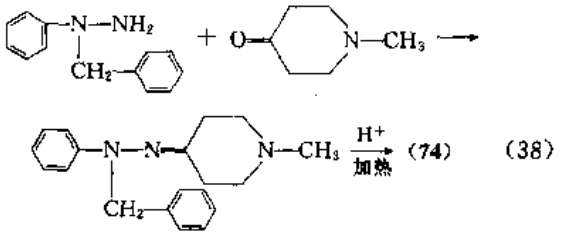


(37)

阿扎他定的抗组胺 H_1 受体作用强于赛庚啶，中枢抑制作用轻微，用为抗组胺药，应用治疗过敏性鼻炎的作用优于非尼拉明。

2.1.6.12. 美海屈林 美海屈林(mebhydroline)[524-81-2](**74**)，$C_{19}H_{20}N_2$，分子量 276.38。2-甲基-5-苯基甲基-2,3,4,5-四氢-1*H*-吡啶并[4,3-*b*]吲哚(2-methyl-5-phenylmethyl-2,3,4,5-tetrahydro-1*H*-pyrido-[4,3-*b*]indole)。为白色结晶性粉末，熔点 95℃，沸点 207～215℃，极易溶于甲醇、乙醇、丙酮、氯仿，微溶于乙醚，几乎不溶于水。1,5-萘二磺酸盐熔点 280℃(分解)，溶于水、乙醇。

制法[110]如式 (38) 所示。



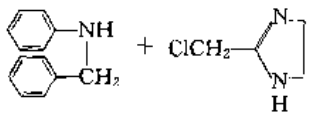
(38)

美海屈林的组胺 H_1 受体拮抗作用时间长，但不及异丙嗪，镇静作用弱。临床用于过敏性反应，如荨麻疹、枯草热、血管神经性水肿、皮肤瘙痒等。

2.1.7. 其他类

2.1.7.1. 安他唑啉 安他唑啉(antazoline)[91-75-8](**79**)，$C_{17}H_{19}N_3$，分子量 265.35。4,5-二氢-*N*-苯基-*N*-苯基甲基-1*H*-咪唑-2-甲胺(4,5-dihydro-*N*-phenyl-*N*-phenylmethyl-1*H*-imidazole-2-methanamine)。为结晶性粉末，熔点 120～122℃，盐酸盐熔点 237～241℃，UV_{max} 242nm($E_{1cm}^{1\%}$ 495～515)，易溶于水及乙醇，几乎不溶于乙醚、苯、氯仿。

制法[140]如式 (39) 所示。

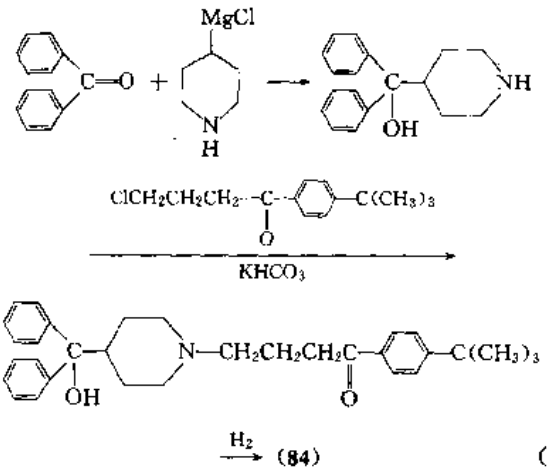


(39)

安他唑啉的抗组胺 H_1 受体作用弱于苯茚扎胺，但刺激性小，以盐酸盐或磷酸盐应用于眼、耳、鼻的过敏症。

2.1.7.2. 特非那定 特非那定(terfenadine)[50679-08-8](**84**)，$C_{32}H_{41}NO_2$，分子量 471.68。α-[4-(1,1-二甲基乙基)苯基]-4-(羟基二苯基甲基)-1-哌啶丁醇 {α-[4-(1,1-dimethylethyl) phenyl]-4-(hydroxy diphenyl methyl)-1-piperidinebutanol}。为结晶性固体，熔点 146.5～148.5℃。

制法[120]如式 (40) 所示。

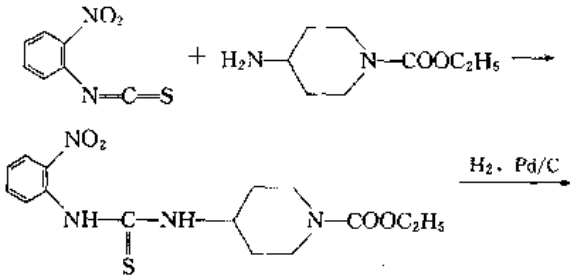


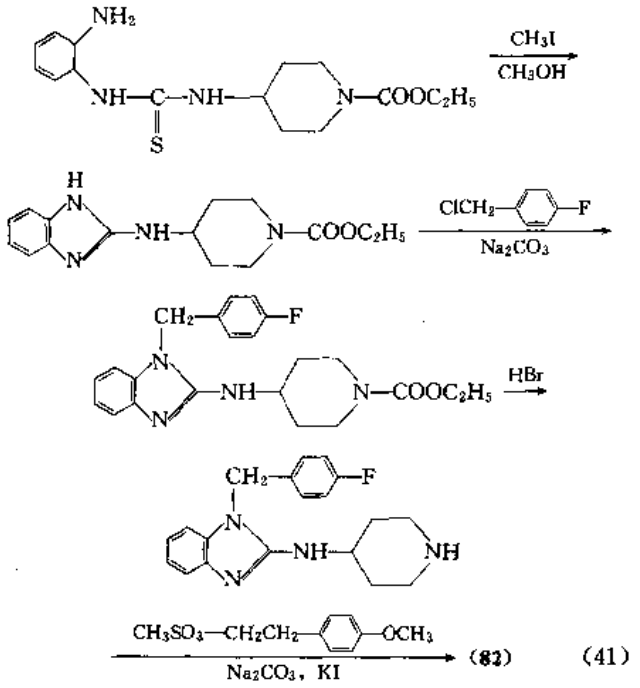
(40)

特非那定为选择性强的中等强度的组胺 H_1 受体拮抗剂，没有明显的中枢镇静作用和抗胆碱能作用。旋光异构体 *R* 和 *S* 对中枢及周围组织的 H_1 受体亲和力没有明显的差别[141]，故临床上用外消旋体。可用于治疗过敏性反应，如鼻炎、支气管哮喘等。与布洛芬作成复方制剂可用于消炎镇痛并缓解过敏性症状[130]。

2.1.7.3. 阿司咪唑 阿司咪唑(astemizole)[68844-77-9](**82**)，$C_{28}H_{31}FN_4O$，分子量 458.58。1-(4-氟苯基)甲基-*N*-(1-[2-(4-甲氧基苯基)乙基]-4-哌啶基)-1*H*-苯并咪唑-2-胺[1-(4-fluorophenyl)methyl-*N*-(1-[2-(4-methoxyphenyl)ethyl]-4-piperidinyl)-1*H*-benzimidazole-2-amine]。商品名息斯敏。为固体，熔点 149.1℃。

制法[118]如式 (41) 所示。



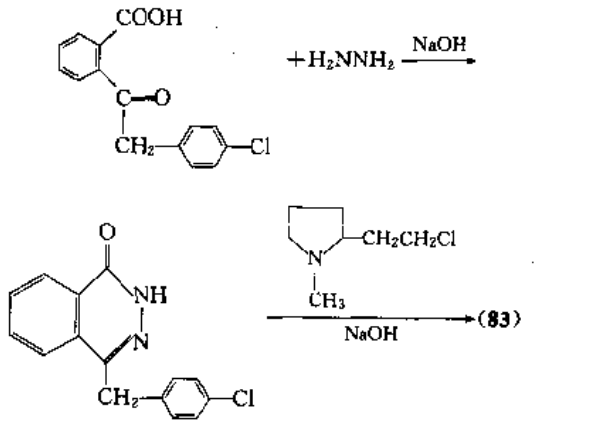


(41)

阿司咪唑为强效 H_1 受体拮抗剂，作用时间长，口服后 96h 仍有活性[133]，但一般每天服药 1 次。没有明显的镇静作用，临床用于抗过敏性反应，预防哮喘、枯草热和荨麻疹等。本品还具有中等强度的 5-羟色胺拮抗作用。

2.1.7.4. 氮䓬斯汀　氮䓬斯汀 (azelastine) [58581-89-8](**83**)，$C_{22}H_{24}ClN_3O$，分子量 381.90。4-(4-氯苯基)甲基-2-(六氢-1-甲基-1*H*-氮䓬-4-基)-1(2*H*)-酞嗪酮 [4-(4-chlorophenyl) methyl-2-(hexahydro-1-methyl-1*H*-azepin-4-yl)-1(2*H*)-phthalazinone]。为油状液体，溶于二氯甲烷，单水合物为结晶。单盐酸盐熔点 225～229℃，可溶于乙醇。

制法[142]如式(42)所示。

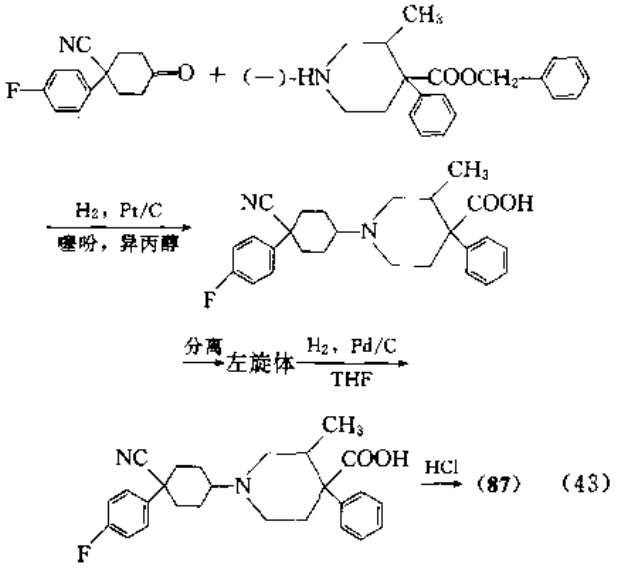


(42)

氮䓬斯汀具有强效 H_1 受体拮抗作用和微弱的抗胆碱能作用及中度 5-羟色胺、白介素 C_4 和 D_4 及血小板活化因子(PAF)受体拮抗作用[143]。临床用于抗过敏性反应，如支气管哮喘、过敏性鼻炎等。

2.1.7.5. 盐酸左卡巴斯汀　盐酸左卡巴斯汀 (levocabastine hydrochloride) [79547-78-7] (**87**)，$C_{26}H_{30}ClFN_2O_2$，分子量 456.99。(－)-1-[4-氰基-4-(4-氟苯基)环己基]-3-甲基-4-苯基哌啶-4-羧酸{(－)-1-[4-cyano-4-(4-fluorophenyl) cyclohexyl]-3-methyl-4-phenyl-piperidine-4-carboxylic acid}。盐酸盐熔点 298～299℃。

制法[123]如式 (43) 所示。



(43)

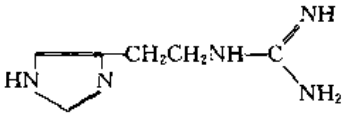
盐酸左卡巴斯汀为强效 H_1 受体拮抗剂，没有抗胆碱能和抗 5-羟色胺的作用，起效快，作用持久，口服比阿司咪唑强约 100 倍[143]。临床用为抗过敏药，可用于过敏性结膜炎和过敏性鼻炎。

2.2. H_2 受体拮抗药

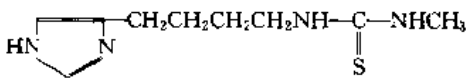
2.2.1. 概　述

50 年代初期即开始研究拮抗组胺刺激胃酸分泌作用的药物。经过广泛筛选和对组胺结构的系统改造，均未能得到有效的药物。70 年代初发现胍基组胺 (**89**) 具有部分拮抗胃酸分泌的作用后，H_2 受体拮抗剂的研究才取得了突破。比较胍基组胺与组胺的结构，认为可能是咪唑环上碱性侧链延长导致部分拮抗作用的出现，于是继续延长侧链，1972 年报道了一类具有拮抗组胺引起的胃酸分泌作用而没有 H_1 受体拮抗作用的化合物，其中丁咪胺 (burimamide) (**90**) 的作用最强[144]，但口服吸收不佳。对丁咪胺的结构进一步改造，于侧链中引入硫原子并于咪唑环上引入甲基得到甲硫咪胺 (metiamide) (**91**)[145]。其抗组胺引起的胃酸分泌作用加强，且口服易被吸收。在临床试验中发现少数病人的粒细胞减少。尽管停药后可以恢复[146]，但也影响其在临床上的应用。经研究认为这种毒性与硫脲部分有关，而以生物电子等排体氰基胍代替硫脲导致第一个在临床上使用的西咪替丁 (cimeti-

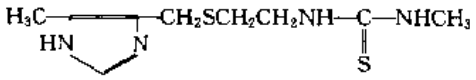
dine)(92)的发现[147]。在西咪替丁结构的基础上，从杂环部分及侧链部分进行广泛的结构改造，陆续发现雷尼替丁(ranitidine)(93)[148]、法莫替丁(famotidine)(94)[149]等H_2受体拮抗作用更强的化合物。它们抑制由组胺引起的胃酸分泌作用比西咪替丁分别强4.5和6.5倍，均为临床上应用的重要H_2受体拮抗药。对西咪替丁



(89)



(90)



(91)

的侧链改变，导致盐酸依汀替丁(etintidine)(95)的出现，其活性比西咪替丁强2倍。以杂环代替西咪替丁的氰胍基，其中奥美替丁(oxmetidine)(96)为强效H_2受体拮抗剂[150]。同样，以杂环代替雷尼替丁侧链中硝基乙烯二氨基部分导致强效H_2受体拮抗剂多奈替丁(donetidine)(97)、盐酸鲁匹替丁(lupitidine hydrochloride)(98)的发现[151]。兰替丁(lamtidine)(99)、乙酰罗沙替丁(roxatidine acetate)(100)、唑替丁(zaltidine)(101)、咪芬替丁(*mifentidine*)(102)、必斯芬替丁(bisfentidine)(103)等的合成，使现有的H_2受体拮抗剂的化学结构变得多种多样，也改变了对这类药物的结构要求的认识。这类药物的结构要求远不像以前所认为的那样严格。现可以用下式来概括现有大多数的H_2受体拮抗剂的结构[150]：



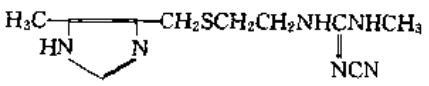
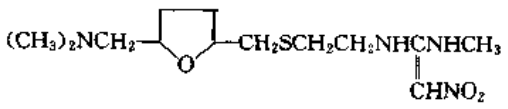
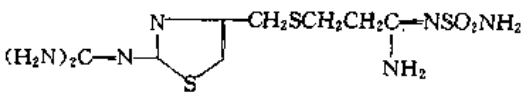
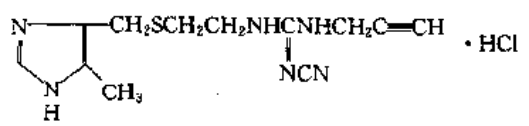
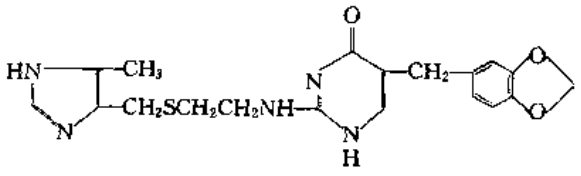
也就是两个π-体系由一个柔性链相连，其中氢键结合的π-体系可以是环状的也可以是开链的。两个π体系间的柔性链有时也可以是芳香环。

H_2受体拮抗剂至今仍是一个很活跃的研究领域，新的有效药物还将不断出现。上述H_2受体拮抗剂，多数尚处于临床试验阶段。临床上使用的及处于临床试验的H_2受体拮抗剂如表2所示，其中硫替丁因能引起实验动物组织的癌变而停止实验[133]。

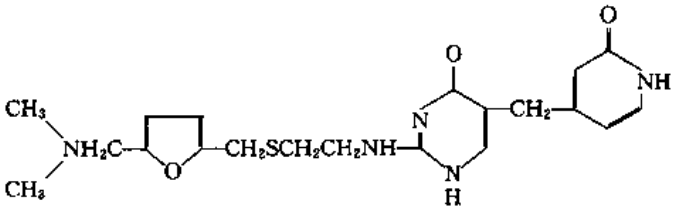
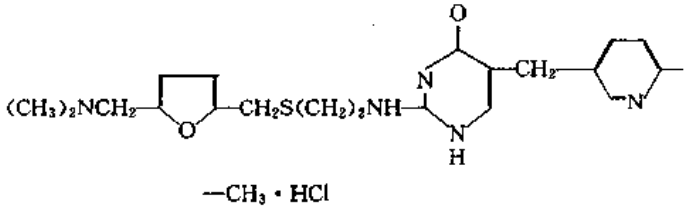
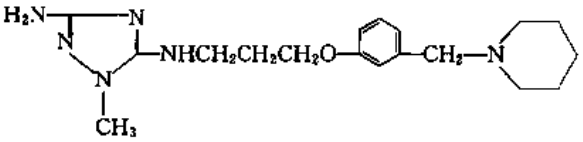
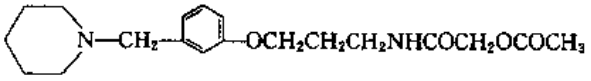
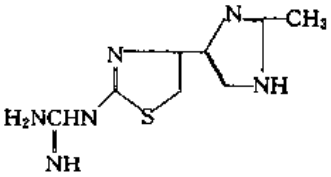
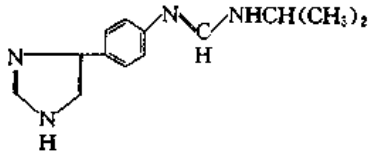
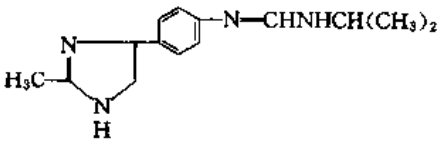
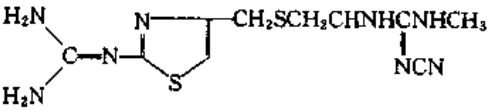
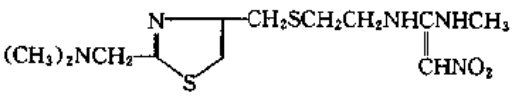
中国药典1990版收载的H_2受体拮抗药仅西咪替丁及盐酸雷尼替丁两种[124]。

临床应用及临床试验中的组胺H_2受体拮抗药列于表2。

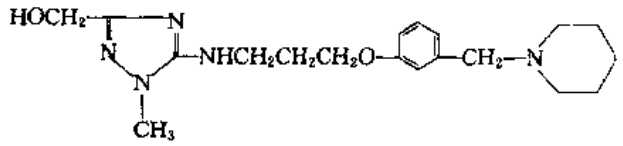
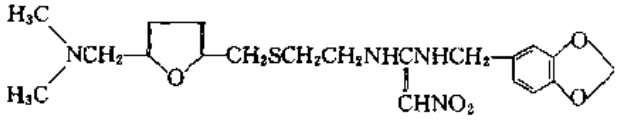
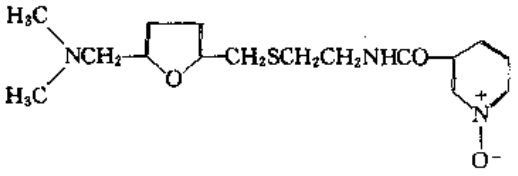
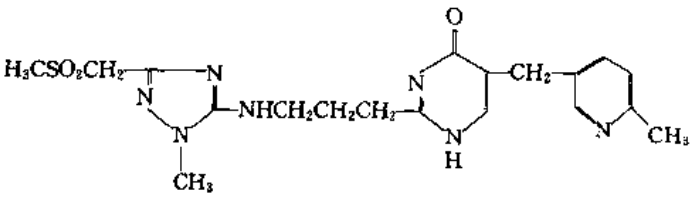
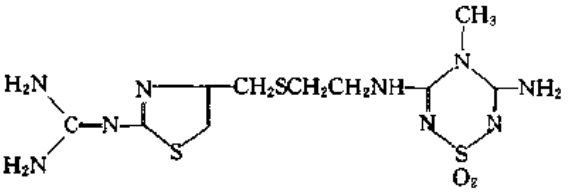
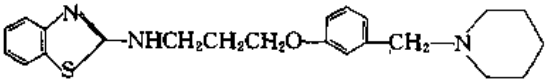
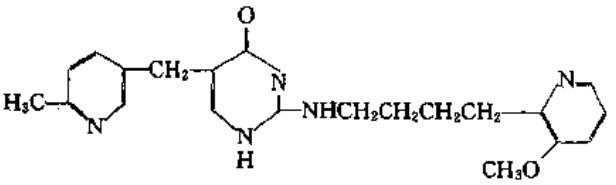
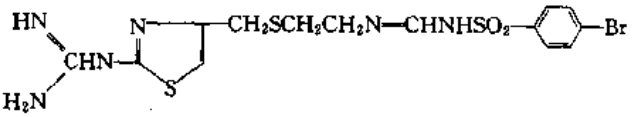
表2 临床应用及临床试验中的组胺H_2受体拮抗药

名 称	CAS登录号	结 构 式	结构式编号	发现或上市年代	参考文献
西咪替丁(cimetidine)	[51481-61-9]		(92)	1977	[147]
雷尼替丁(ranitidine)	[66357-35-5]		(93)	1979	[148]
法莫替丁(famotidine)	[76824-35-6]		(94)	1985	[149]
盐酸依汀替丁(etintidine hydrochloride)	[71807-56-2]		(95)	1979	[151]
奥美替丁(oxmetidine)	[72830-39-8]		(96)	1980	[152]

续表

名　称	CAS 登录号	结　构　式	结构式编号	发现或上市年代	参考文献
多奈替丁 (donetidine)	[99248-32-5]		(97)	1980	[153]
盐酸鲁匹替丁 (lupitidine hydrochloride)	[72716-75-7]		(98)	1980	[153]
兰替丁 (lamtidine)	[73278-54-3]		(99)	1983	[154]
乙酰罗沙替丁 (roxatidine acetate)	[78628-28-1]		(100)	1981	[155]
唑替丁 (zaltidine)	[85604-00-8]		(101)	1983	[156]
咪芬替丁 (mifentidine)	[83184-43-4]		(102)	1984	[157]
必斯芬替丁 (bisfentidine)	[96153-56-9]		(103)	1985	[158]
硫替丁 (tiotidine)	[69104-14-8]		(104)	1979	[159]
尼扎替丁 (nizatidine)	[76963-41-2]		(105)	1983	[160]

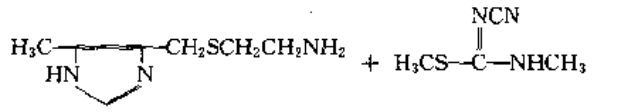
续表

名　称	CAS登录号	结　构　式	结构式编号	发现或上市年代	参考文献
洛克替丁 (loxtidine)	[76956-02-0]		(106)	1985	[161]
尼培替丁 (niperotidine)	[84845-75-0]		(107)	1983	[162]
雷索替丁 (ramixotidine)	[84071-15-8]		(108)	1983	[163]
舒福替丁 (sufotidine)	[80343-63-1]		(109)	1982	[164]
妥伐替丁 (tuvatidine)	[91257-14-6]		(110)	1984	[165]
佐兰替丁 (zolantidine)	[104076-38-2]		(111)	1988	[166]
艾可替丁 (icotidine)	[71351-79-6]		(112)	1979	[167]
乙溴替丁 (ebrotidine)	[100981-43-9]		(113)	1986	[168]

2.2.2. 西咪替丁

西咪替丁 (cimetidine) [51481-61-9] (**92**)，$C_{10}H_{16}N_6S$，分子量 252.34。*N*-氰基-*N'*-甲基-*N''*-(2-[(5-甲基-1*H*-咪唑-4-基)甲基]硫代乙基)胍[*N*-cyano-*N'*-methyl-*N''*-(2-[(5-methyl-1*H*-imidazol-4-yl)methyl]thioethyl)-guanidine]。商品名泰胃美(Tagamet)。为结晶性粉末，有特殊气味，味苦，熔点141～143℃。37℃时水中溶解度为1.14%(重量)，加入稀盐酸可增加水溶度。

制法[169]如式（44）所示。



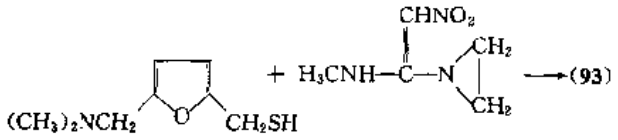
（44）

西咪替丁为竞争性 H_2 受体拮抗剂，可抑制由组胺引起的胃酸分泌，且可防止应激状态下的胃粘膜出血和胃粘多糖成分减少。临床用于治疗十二指肠溃疡，中断用药后复发率较高。长期使用可引起男性轻微的性功能障碍和乳房发育、妇女乳溢以及引起精神紊乱等副作用。使用前应确疹病人无胃肠道癌，因用药后可掩盖癌症的一些症状。

2.2.3. 雷尼替丁

雷尼替丁（*ranitidine*）[66357-35-5]（**93**），$C_{13}H_{22}N_4O_3S$，分子量 314.41。*N*-[2-(5-二甲基氨基甲基-2-呋喃基)甲基硫代乙基]-*N'*-甲基-2-硝基-1,1-乙烯二胺(*N*-[2-(5-dimethylaminomethyl)-2-furanylmethylthioethyl]-*N'*-methyl-2-nitro-1,1-ethenediamine)。商品名 Zantac。为结晶性粉末，熔点 69～70℃，带有特殊气味，味苦，可溶于水，乙醇中略溶，不溶于氯仿、乙醚。

制法[170]如式（45）所示。



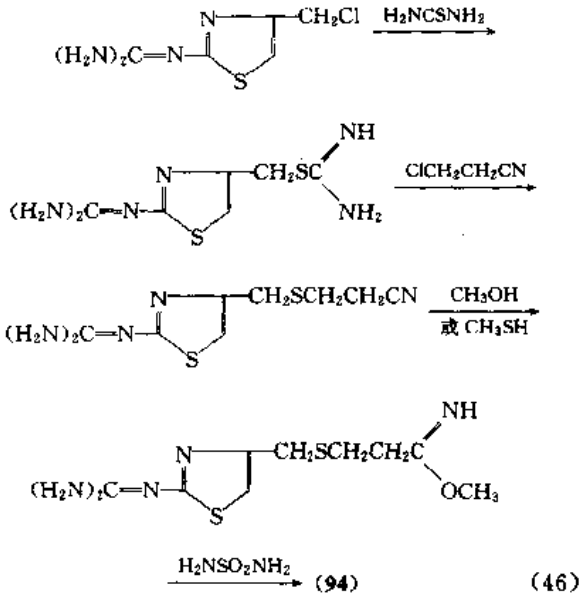
（45）

雷尼替丁为竞争性 H_2 受体拮抗剂，对 H_1 受体及胆碱能受体无抑制作用。其抑制胃酸分泌的强度约为西咪替丁的 4～10 倍，且副作用小，治疗消化道的作用优于西咪替丁。临床用于治疗十二指肠溃疡及胃溃疡，中断服药后复发率较高。大鼠实验中发现，雷尼替丁可增加消化道中 H^+、K^+-ATP 酶的量及活性，这可能是中断用药引起胃酸反弹的原因[171]。用药前需检查病人是否患有胃肠道癌症。

2.2.4. 法莫替丁

法莫替丁（famotidine）[76824-35-6]（**94**），$C_8H_{15}N_7O_2S_3$，分子量 337.43。3-[[2-[(氨基亚氨基甲基)氨基]-4-噻唑基]甲基]硫代]-*N*-(氨基磺酰基)丙基脒{3-[[[2-[(aminoimino methyl)amino]-4-thiazolyl]methyl]thio]-*N*-(aminosulfonyl)propanimidamide}。因结晶条件不同有 A 型和 B 型两种结晶，熔点分别为 167～170℃和 159～162℃[172]。

制法[149]如式（46）所示。



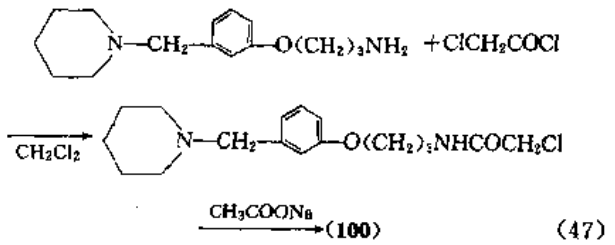
（46）

法莫替丁为竞争性 H_2 受体拮抗剂，选择性作用强，抑制组胺引起的胃酸分泌作用比西咪替丁强约 40 倍（狗），作用持续时间长约 1.3～1.5 倍，没有西咪替丁的抗雄激素作用。临床用于治疗十二指肠溃疡、胃溃疡，吻合口溃疡，偶有药疹、便秘或腹泻、呕吐及肝功能异常等现象。

2.2.5. 乙酰罗沙替丁

乙酰罗沙替丁（roxatidine acetate）[78628-28-1]（**100**），$C_{19}H_{28}N_2O_4$，分子量 348.44。2-乙酰氧基-*N*-(3-[3-(1-哌啶基甲基)苯氧基]丙基)乙酰胺[2-acetyloxy-*N*-(3-[3-(1-piperidinyl methyl) phenoxy] propyl) acetamide]。为固体，熔点 59～60℃，盐酸盐熔点 145～146℃。

制法[173]如式（47）所示。



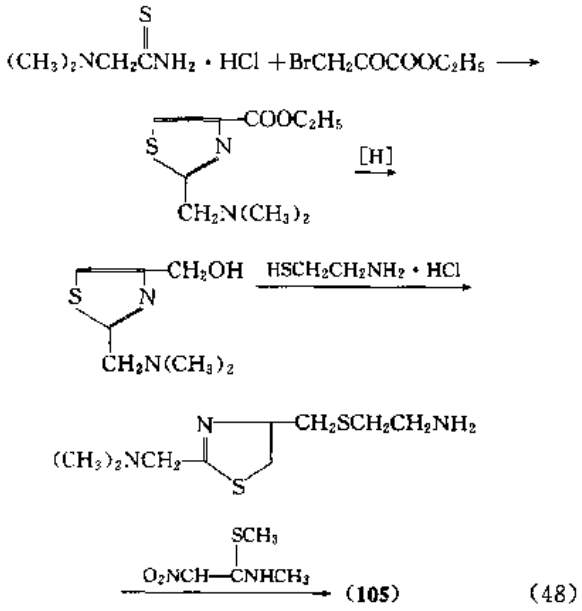
（47）

乙酰罗沙替丁为组胺 H_2 受体竞争性拮抗剂，作用强度为西咪替丁的 1.6～6.2 倍。静脉注射或口服对海登海因氏胃小狗由组胺、五肽胃泌素及卡巴胆碱引起的胃酸分泌有抑制作用。其抑制作用为剂量依赖性的。本品口服能抑制大鼠的由半胱胺引起的十二指肠溃疡形成，而西咪替丁则无明显的抑制作用。临床上用于胃溃疡、十二指肠溃疡、卓-艾二氏综合征等。偶见过敏性皮疹、瘙痒、嗜酸性粒细胞增多、白细胞减少、便秘、腹泻、恶心、腹部胀满感、SGOT 及 SGPT 升高等。

2.2.6. 尼扎替丁

尼扎替丁（nizatidine）[76963-41-2]（**105**），$C_{12}H_{21}N_5O_2S_2$，分子量 331.45。*N*-[2-(2-二甲基氨基甲基-4-噻唑基)甲基硫代乙基]-*N'*-甲基-2-硝基-1,1-乙烯二胺（*N*-[2-(2-dimethylaminomethyl-4-thiazolyl)methylthioethyl]-*N'*-methyl-2-nitro-1,1-ethenediamine）。为结晶性固体，熔点 130～132℃，可溶于乙醇、乙酸乙酯。

制法[174]如式（48）所示。



(48)

尼扎替丁为选择性 H_2 受体拮抗剂，动物实验表明能抑制基础胃酸分泌及由组胺、胃泌素与食物等刺激引起的胃酸及胃蛋白酶的分泌，作用比西咪替丁强 4.8～17.8 倍。抗实验性溃疡作用比西咪替丁强 3～4 倍，与雷尼替丁相似。口服一次作用可持续 8h 以上。临床上用于十二指肠溃疡、良性胃溃疡，可预防十二指肠溃疡的复发。荨麻疹、瞌睡及出汗等不良反应的发生率较高，其他反应尚有头痛、虚弱、胸痛、咽炎、咳嗽、瘙痒、腹泻、肌痛、鼻炎、肝酶上升等。对孕妇及儿童的安全性尚待确定。

与泡腾剂如碱金属的碳酸氢盐和柠檬酸一起作成制剂可使胃灼热、胃酸等症状立即缓解并有延效作用[175]。其他 H_2 受体拮抗剂如西咪替丁、雷尼替丁、法莫替丁均可制成泡腾剂。

参考文献

[1] Windaus, A., Voget, W., *Chem. Ber.*, **40**, 3691(1907).

[2] Barger, G., Dale, H. H., *J. Physiol.* (*London*), **40**, 38 (1910); *J. Chem. Soc.*, **97**, 2592(1910).

[3] Kutscher, F., *Centr. Physiol.*, **24** 163(1910).

[4] Best, C. H. et al., *J. Physiol.* (*London*), **62**, 397(1927).

[5] Vugman, I. et al., in Eichler, O. et al. (eds), "Handbook of Experimental Pharmacology", vol. XVIII, part 1, p. 81, Springer-Verlog, New York, 1961.

[6] Katz, G., *Proc. Soc. Exptl. Biol. Med.*, **49**, 272(1942).

[7] Green, J. p., Day, M., *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, **103**, 334 (1963).

[8] Kerp. L., *Int. Arch. Allergy Appl. Immunol.*, **22**, 112 (1963).

[9] Green, P. J., in Burger, A. (ed.), "Medicinal Chemistry", 3rd ed., part II, p. 1635, John Wiley & Sons Inc., New York, 1970.

[10] Nio Noriki et al., "Pept. Chem.", 29th, pp. 421～424, 1991(pub. 1992); *CA*, **117**, 109894e.

[11] Black, J. W. et al., *Nature*(*London*), **236**, 385(1972).

[12] Dale, H. H., *Lancet*, **1**, 1179, 1233, 1285(1929).

[13] Kristic, M. K. et al., *Arch. Int. Physiol. Biochem. Biophys.*, **100**, 101(1992).

[14] Levi, R. et al., *Eur. J. Pharmacol.*, **30**, 328(1975).

[15] Kanazaqa Hiroshi et al., *Biochem. Biophys. Res. Commun.*, **187**, 717(1992).

[16] Eyre, P., *Brit. J. Pharmacol.*, **48**, 321(1973).

[17] Douglas, W. W., in Gilman, A. G. et al. (eds), "The Pharmacological Basis of Therapeutics", p. 610, Macmillan Publishing Co. Inc., New York, 1980.

[18] Ducros, R. et al., *J. Pediatr. Gastroenterel. Nutr.*, **15**, 20 (1992); *CA*, **117**, 170142z.

[19] Weber, A. M., Murray, M., *Physiol. Rev.*, **53**, 612 (1973).

[20] Greengard, P., *Nature*, **260**, 101(1976).

[21] Beaven, M. A., in Karger, S. (ed.), "Histamine", Its role in physiological and pathological processes, Basel, 1978.

[22] Wilcox, B. J., Seybold, V. S., *Neurosci. Lett.*, **29**, 105 (1982).

[23] Palocies, J. M. et al., *Neuroscience*, **6**, 15(1981).

[24] Arrang, J. M. et al., *Nature*, **302**, 832(1983).

[25] Schwartz, J. C. et al., "Histamine and Histamine Antagonists", in Uvnas, B. (ed.), "Handbook of Experimental Pharmacology", vol. 97, p. 214, Springer-Verlag, Berlin, 1991.

[26] Leurs, R., Timmerman, H., in Jucker, J. (ed.), "Progress in Drug Research", vol. 39, pp. 127～165, Birkhaeuser Verlog, Basel-Boston-Berlin, 1992.

[27] Pyman, F. L., *J. Chem. Soc.*, **99**, 668(1911).

[28] Akabori, S., *Ber.*, **66**, 151(1933).

[29] Akabori, S., Numano, S., *Bull. Chem. Japan*, **11**, 214 (1936).

[30] Fraser, M. M., Raphael, R. A., *J. Chem. Soc.*, 226 1952.

[31] Ackermann, D., *Z. Physiol. Chem.*, **65**, 504(1910).

[32] Paiva, T. B. et al., *J. Med. Chem.*, **13**, 689(1970).

[33] Ganellin, C. R. et al., *J. Med. Chem.*, **16**, 600(1973).

[34] Nam, N. S. et al., *J. Med. Chem.*, **16**, 470(1973).

[35] Pullman, B., Port, J., *Mol. Pharmacol.*, **10**, 360(1974).
[36] Green, J. P. et al., *Med. Soc. Endocrunol.*, **60**, 727 (1971).
[37] Ganellin, C. R., in Roberts, G. C. K. (ed.), "Drug Action at Molecular Level", p. 24, MaCmillan Press, Ltd., London, 1977.
[38] Ganellin, C. R., Durant, G. J., in Wolff, M. E. (ed.), "Burger's Medicinal Chemistry", 4th ed., part Ⅱ, pp. 487～545, John Wiley & Sons Inc., New York, 1981.
[39] Walter, L. A. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 2771(1971).
[40] Ganellin, C. R. et al., *J. Med. Chem.*, **16**, 616(1973).
[41] Kier, L. B., *J. Med. Chem.*, **11**, 441(1968).
[42] 黄量主编,《中国医学百科全书·药物学与药理学》,77页,上海科学技术出版社,上海,1988年。
[43] Lewis, T., "The Blood Vessels of Human Skin and Their Responses", Shaw & Sons Ltd., London, 1927.
[44] Dale, H. H., *Lancet*, **1**, 233(1929).
[45] Foureau, E., Bovet, D., *Arch. Int. Pharmacodyn. Ther.*, **46**, 178(1937).
[46] Bovet, D., Staub, A. M., *C. R. Soc. Biol.*, **124**, 547 (1937).
[47] Uzan, A. et al., *J. Pharm. Pharmacol.*, **31**, 701(1979).
[48] Casy, A. F., in Born G. R. V. et al. (eds), "Handbook of Experimental Pharmacology", vol. 97, pp. 549～570, Springer-Verlag, Berlin, 1991.
[49] Halpern, B. N., *Arch. Inst. Pharmacodyn.*, **68**, 339 (1942).
[50] Fr M1973(1963), Laboratories de Recherches Mauvernay; *CA*, **60**, 13196b.
[51] Huttrer, C. P. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **68**, 1999 (1946).
[52] Bovet, D. et al., *C. R. Soc. Biol.*, **138**, 99(1944).
[53] Vaughan, J. R., Jr. et al., *J. Org. Chem.*, **14**, 228 (1949).
[54] Weston, A. W. *J. Am. Chem. Soc.*, **69**, 980(1947).
[55] Clapp, R. C. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **69**, 1549(1947).
[56] Vaughan, J. R., Anderson, G. W., *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 2607(1948).
[57] GB 659730, (Badische Anilin & Soda-Fabrik); *CA*, **46**, 8680g.
[58] Schwartz, E., Reicher, J., *Ann. Allergy*, **7**, 320(1949).
[59] Saijo, S., *J. Pharm. Soc. Japan*, **72**, 1009(1952).
[60] Lenke, D., *Arzneimittel-Forsch.*, **7**, 678(1957).
[61] Rieveschl, G. R., Jr., Huber, W. F., "Abstr. 109th Meet. Am. Chem. Soc.", p. 50k, 1946.
[62] US 2942000(1960), Mizier, M.; *CA*, **54**, 22505c.
[63] US 2527963(1950), Rieveschl, Geo., Jr.; *CA*, **45**, 2156d.
[64] US 2527962(1950), Rieveschl, G. R., Jr..
[65] Bijlsma, U. G. et al., *Arzneimittel-Forsch.*, **5**, 72(1955).
[66] Barac, G., *C. R. Soc. Biol.*, **143**, 550(1949).
[67] US 2606195(1952), Tilford, C. H., Shelton, R. S.; *CA*, **47**, 7552i.
[68] Tilford, C. H. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 401(1948).
[69] Novak, L., Protiva, M., *Coll. Czech. Chem. Commun.*, **24**, 3966(1959).
[70] Protiva, M. et al., *Chem. Listy*, **43**, 257(1949).
[71] US 2479843(1949), Knox, L. H., Kapp, R.; *CA*, **44**, 1144a.
[72] Cheng, L. C. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **71**, 60(1949).
[73] FR M1313 Med. (1961), Jucker, E., Ebnother, A.; *CA*, **58**, 11331g.
[74] DE 2528194(1976), Beck, I. et al.; *CA*, **85**, 46439h.
[75] EP-A 134124(1985), Prieto Soto, J. m. et al.; *CA*, **103**, 104852r.
[76] LaBelle, A., Tislow, R., *Fed. Proc.*, **7**, 236(1948).
[77] Tislow, R. et al., *Fed. Proc.*, **8**, 338(1949).
[78] Sperber, N. et al., *J. Pharm. Soc. Japan*, **72**, 1529 (1952).
[79] DE 925468(1955), Bockmühl, M. et al.; *CA*, **48**, 10764f.
[80] US 2683714(1954), Kallischnigg, R. (Knoll AG Chemische Fabriken).
[81] GB 717227(1954), Stoll, A., Bourquin, J. P.; *CA*, **50**, 2684f.
[82] GB 719276(1954), Adamson, D. W.; *CA*, **50**, 1090b.
[83] EP-A 85959(1983), Coher, G. G., Findlay, J. W. A..
[84] Lee, H. M. et al., *Proc. Soc. Exp. Biol. Med.*, **80**, 458 (1952).
[85] Heubner, C. F. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 2077 (1960).
[86] Ota, Y. et al., *Yakugaku Zasshi*, **80**, 1153(1960).
[87] US 2630435(1953), Baltzly, R., Castillo, J. C., *CA*, **54**, 2786i.
[88] Morren, H. G. et al., *Bull. Soc. Chim. Belges*, **60**, 282 (1951).
[89] Hamlin, K. E. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **71**, 2731 (1949).
[90] Morren, H. G. et al., *Ind. Chim. Bele.*, **22**, 409(1957); *CA*, **52**, 12874a.
[91] EP-A 58146(1982), Baltes, E. et al.; *CA*, **98**, 34599r.
[92] GB 809760(1959), (Laboratoria Pharmaceutica Dr. C. Janssen, N. V.), *CA*, **54**, 2379a.
[93] US 2882271(1959), Jassen, P. A. J.; *CA*, **54**, 9971e.
[94] De Beule, R. et al., *Acta Allergol.*, **32**, 278(1977).
[95] Halpern, B. N., *J. Am. Med. Assoc.* **129**, 1219(1945).
[96] Halpern, B. N., Ducrot, R., *C. R. Soc. Biol.*, **140**, 361 (1946).
[97] Charpentier, P., *Compt. Rend.*, **225**, 306(1947).
[98] GB 641452 (1950), Société des Usines Chimiques Rhône-Poulenc; *CA*, **45**, 2511i.
[99] US 2694705(1954), Cusic, J. W.; *CA*, **49**, 15980a.

[100] US 2837518(1958), Jacob, R. M., Robert, J. G.; *CA*, **52**, 16382d.
[101] GB 1941534(1970), Cavalla, J. F., White, A. C..
[102] Reid, W. B. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 3100(1948).
[103] Weikel, J. H., Lish, P. M., *Pharmacologist*, **1**, 64 (1959).
[104] US 2943086(1960), Yale, H. L., Bernstein, J.; *CA*, **54**, 22688f.
[105] Von Schlichtegroll, A., *Arzneimettel-Forsch.*, **7**, 237 (1957).
[106] GB 942876(1963), (Sandoz Ltd.); *CA*, **61**, 1841g.
[107] US 4282233(1981), Villani, F. J.; *CA*, **95**, 203761h.
[108] US 3366635(1968), Villani, F. J.; *CA*, **69**, 10372m.
[109] US 2470108(1949), Plati, J. T., Wenner, W.; *CA*, **43**, 5808f.
[110] GB 721171(1954), (Farbenfabriken Bayer AG); *CA*, **50**, 2685d.
[111] Harms, A. F., Nauta, W. Th., *J. Med. Chem.*, **3**, 57 (1960).
[112] Cope, A. C., Fenton, S. W., *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 1673(1953).
[113] Ackermann, H. et al., *Med. Exptl.*, **6**, 205(1962); *CA*, **57**, 11827f.
[114] DE 2111071(1971), Bourquin, J. P..
[115] Bourgain, J. B., *Schwerz. Med. Wochenschr*, **76**, 296 (1946).
[116] GB 895495(1962), Beun, F. R. et al.; *CA*, **57**, 13673b.
[117] Jerchel, D. et al., *Ann.*, **575**, 162(1952); *CA*, **47**, 2752c.
[118] EP-A 5318; US 4219559(1979), Janssens, C. J. E. F. et al..
[119] US 3813384(1974), Vogelsang et al..
[120] Carr, A. A., *Pharmacologist*, **15**, 221(1973).
[121] GB 769282(1957), Fromer, S.; *CA*, **51**, 16552f.
[122] Bini, A. et al., *Arch. Int. Pharmacodyn. Ther.*, **196** (suppl.), 291(1972).
[123] Awouters, F. et al., *Drug Dev. Res.*, **8**, 95(1986).
[124] 中华人民共和国卫生部药典委员会编,《中华人民共和国药典·一九九〇年版·二部》,化学工业出版社·人民卫生出版社,北京,1990年。
[125] GB 604680 (1949), (Société des usines Chimiques Rhône-Poalenc); *CA*, **43**, 682b.
[126] US 2607778(1952), Phillip, R. F., Cates, E. M.; *CA*, **47**, 3884g.
[127] US 2465865(1949), Friedman, H. L., Tolstoouhov, A. V.; *CA*, **43**, 6244d.
[128] Campaigen, E., LeSuer, W. M., *J. Am. Chem. Soc.*, **71**, 333(1949).
[129] US 2421714(1947), Rieveschl, G. R., Jr..
[130] PCT Int. Appl. WO 9205783(1992), Gates, T. N. et al.; *CA*, **117**, 33702t.
[131] US 2567245(1951), Sperber, N. et al.; *CA*, **46**, 4574a.
[132] Findley, J. W. A., *J. Pharm. Sci.*, **73**, 1339(1984).
[133] 张其楷,国外医学·药学分册,**21**,1(1994)。
[134] BE 523899-903, Morren, H. G.; *CA*, **53**, 18071i.
[135] US 2530451(1950), Charpentier, P.; *CA*, **45**, 3428c.
[136] Wu, Y. H., Feldkamp, R. F., *J. Org. Chem.*, **26**, 1529 (1961).
[137] DE 2009555(1970), Gueremy, G. et al..
[138] GB 942876(1963), Sandoz, Ltd.; *CA*, **61**, 1841g.
[139] Waldvogel, E. et al., *Helv. Chim. Acta*, **59**, 866(1976).
[140] US 2449241(1948), Miescher, K., Klarer, W.; *CA*, **43**, 692d.
[141] Zhang, M. Q. et al., *Biorg. Med. Chem. Lett.*, **1**, 387 (1991); *CA*, **117**, 39776s.
[142] Tasake, K., Akagi, M., *Arzneim. Forsch.*, **29**, 488 (1979).
[143] Saxena, A. K., Saxena, M., in Jucker, E. (ed.), "Progress in Drug Research", vol. 39, pp. 35～126, Basel-Boston-Berlin, Birkhaeuser Verlag, 1992.
[144] Black, J. W. et al., *Nature*, **236**, 385(1972).
[145] Black, J. W. et al., *Agents Actions*, **3**, 133(1973).
[146] Forrest, J. A. H. et al., *Lancet*, **1**, 392(1975).
[147] Durant, G. J. et al., *J. Med. Chem.*, **20**, 901(1977).
[148] Bradshaw, J. et al., *Br. J. Pharmacol.*, **66**, 464(1979).
[149] EP-A 128736 (1985), Hirata Yasufami, Yanagisawa Isao; *CA*, **102**, 166735t.
[150] Van der Goot, H. et al., in Born, G. V. R. et al. (eds), "Handbook of Experimental Pharmacology", pp. 573～748, Berlin, Springer Verlag, 1991.
[151] US 4157347 (1979), Crenshaw, R. R., Luke, G. M.; *CA*, **91**, 123422a.
[152] EP-A 4793(1980), Brown, T. H.; *CA*, **92**, 94426t.
[153] EP-A 3677(1980), Brown, T. H., Ife, R. J.; *CA*, **92**, 76539c.
[154] DE-OS 2917026 (1980), Clitherow, et al.; *CA*, **92**, 181197n.
[155] EP-A 24510(1981), Shibata, K. et al.; *CA*, **95**, 80465e.
[156] US 4374843(1983), La Mattina, J. L., Lipinski, C. A.; *CA*, **98**, 198205k.
[157] EP-A 53407(1982), Cereda, E. et al.; *CA*, **97**, 162399s.
[158] EP-A 131973 (1985), Biette, G. et al.; *CA*, **102**, 185082u.
[159] DE-OS 2817078 (1979), Yellin, T. O. et al.; *CA*, **90**, 87452d.
[160] US 4382090(1983), Pioch, R. P.; *CA*, **99**, 43548w.
[161] EP-A 18565 (1981), Clitherow, J. W. et al.; *CA*, **94**, 192345b.
[162] BE 894093(1983), (Ausonia Farmaceutici SRL); *CA*, **98**, 102277w.
[163] EP-A 60182 (1983), Nisato, D., Boveri, S.; *CA*, **98**, 34508k.

[164] FR Demande 2477150(1982), Clitherow, J. W. et al.; *CA*, **96**, 35271y.
[165] EP-A 104611 (1984), Ross, B. C. et al.; *CA*, **101**, 72765e.
[166] Calcutt, C. R. et al., *Br. J. Pharmacol.*, **93**, 67(1988).
[167] US 4154834 (1979), Brown, T. H. et al.; *CA*, **91**, 123751g.
[168] EP-A 159012 (1986), Foguet, R. et al.; *CA*, **104**, 148861t.
[169] GB 1397436(1974), Durant, G. J. et al.; *CA*, **80**, 146158j.
[170] US 4128658 (1978), Price, B. J. et al.; *CA*, **108**, 129770u.
[171] Kubo, K. et al.; *Ther. Res.*, **13**(suppl. 1), 177(1992).
[172] EP-A 256747(1988), Bod, P. et al.; *CA*, **108**, 192770u.
[173] Ueda, Ihuo et al.; *Chem. Pharm. Bull.*, **38**, 3035 (1990).
[174] US 4382090(1983), Pioch, R. P.; *CA*, **99**, 43548w.
[175] EP-A 492247(1992), Paulos, M. A.; *CA*, **117**, 76532e.

G suan
G 酸　G-acid
见萘衍生物。

H suan
H 酸　H-acid
见萘衍生物。

J suan
J 酸　J-acid
见萘衍生物。

X shexianfenxi
X 射线分析　X-ray Analysis
见分析方法；X 射线技术。

X shexian jishu

X射线技术 X-ray Technology

邵美成 北京大学化学系

1. **综述** …… 1148
2. **X射线的本质、产生与机理** …… 1148
2.1. X射线的本质 …… 1148
2.2. X射线产生的条件 …… 1149
2.3. 产生X射线的两种机理 …… 1149
2.4. X射线管 …… 1150
2.4.1. 靶 …… 1150
2.4.2. 聚焦 …… 1150
2.4.3. 功率 …… 1150
2.5. 提高X射线源质量的若干因素 …… 1150
2.5.1. 单色化问题 …… 1150
2.5.2. 射线束的准直化与准直器 …… 1151
2.5.3. 稳定管压、管流及其他 …… 1151
3. **X射线与物质的相互作用** …… 1151
3.1. X射线的几何光学 …… 1151
3.2. X射线的物理光学 …… 1151
3.2.1. 光电吸收 …… 1152
3.2.2. 荧光效应 …… 1152
3.2.3. 相干散射 …… 1152
3.2.4. 非相干散射 …… 1152
3.2.5. X射线的偏振化因子 …… 1152
3.2.6. 原子散射因子 …… 1153
3.3. 晶体的X射线衍射效应及原理 …… 1153
3.3.1. 一般概念 …… 1153
3.3.2. 晶体的衍射方向与衍射强度 …… 1153
4. **单晶X射线衍射结构分析技术** …… 1156
4.1. 概述 …… 1156
4.2. 基本原理与主体技术 …… 1156
4.3. 优质单晶的获得 …… 1156
4.4. 晶体学初步鉴定 …… 1157
4.4.1. 晶体学数据 …… 1157
4.4.2. 空间群确定与衍射系统消光 …… 1157
4.5. 衍射数据的收集 …… 1157
4.5.1. 回转法与回摆法 …… 1157
4.5.2. 魏森贝格（Weissenberg）法 …… 1158
4.5.3. 旋进法 …… 1158
4.5.4. 四圆衍射仪法 …… 1158
4.5.5. 技术新进展 …… 1159
4.6. 衍射强度的统一、校正与还原 …… 1159
4.7. 结构解析 …… 1159
4.7.1. 电子密度分布函数 …… 1159
4.7.2. 位相问题 …… 1160
4.7.3. 模型尝试法 …… 1160
4.7.4. 帕特逊函数法 …… 1160
4.7.5. 直接法 …… 1160
4.8. 结构精修 …… 1161
4.9. 晶体结构的表达 …… 1161
4.10. 结构的评价 …… 1162
5. **多晶X射线衍射结构分析技术** …… 1162
5.1. 多晶样 …… 1162
5.2. 实验原理与装置 …… 1162
5.3. 结构解析 …… 1163
5.4. 物相鉴定与分析 …… 1163
5.5. 固态类型与微粒尺寸鉴定 …… 1163
6. **X射线荧光光谱分析技术** …… 1164
6.1. 原理 …… 1164
6.2. 简史 …… 1164
6.3. 仪器 …… 1164
6.4. 应用 …… 1166
6.4.1. 物质的化学组成分析 …… 1166
6.4.2. 化学态研究 …… 1166
6.5. 发展趋向 …… 1166
7. **X射线光电子能谱技术** …… 1167
7.1. 原理 …… 1167
7.2. 仪器主要组成 …… 1167
7.3. 应用 …… 1167
8. **几种工业、医检应用** …… 1168
8.1. 材料厚度、孔率等的质量测试 …… 1168
8.2. 金属铸件等的X射线无损探伤 …… 1168
8.3. 物料流程中的化学组成分析 …… 1168
8.4. 安全检查 …… 1168
8.5. 微电路的X射线光刻 …… 1169

8.6. 医检 …… 1169
9. 其他X射线技术与新分支 …… 1169
参考文献 …… 1169

1. 综 述

X射线是一种波长极短的高能电磁波。它由伦琴(Röntgen)发现于1895年[1]，早年被称作伦琴射线。1912年莫塞莱(G. L. Moseleg)注意到X射线与元素原子序数相关的规律[2]，而劳厄等则发现了水合硫酸铜晶体的X射线衍射效应[3]。莫塞莱的研究为探索原子的电子结构与奠立X射线光谱学提供了启示。劳厄的发现的重要意义是：①最终确认X射线是一种以Å(1Å=0.1nm，下同)进行量度的电磁波；②证实了经典晶体学19世纪80年代建立的晶体点阵理论；③孕育、开拓了现代X射线晶体学。

X射线技术以X射线的特性及其与物质相互作用的原理与效应为基础，主要包括透射、吸收技术；散射、衍射技术；光谱技术。

基于波长极短的X射线在几何光学中具有的强穿透能力，而物系的组分吸收X射线也有差异，X射线透射技术广泛应用于医检、工业器材的质量监控、无损探伤与海关安全检查等。在20世纪70年代后发展的新技术有微电路的X射线光刻复制与X射线CT断层扫描显示等。

X射线的物理光学亦极具个性。X射线的光子有足够的能量得以与原子内层电子对话，通过光电效应产生X射线光电子能谱；由激发态原子内层电子改组产生的荧光效应则形成X射线荧光光谱。由于这两类光谱均是原子本征性质的表现，便决定了它们成为鉴定物系化学组成强有力的技术手段，在化学、化工上有广泛应用。X射线光谱在表面结构研究中亦甚有特色，是近30年发展迅速的新方向。

X射线波长与分子中原子间距尺寸旗鼓相当是X射线物理光学另一方面的重要特色。人们可利用X射线作用于物系所产生的散射或衍射X射线信息，鉴别物系的物相和识别物系在原子分辨水平上的分子立体结构。此中建立发展起来的X射线散射或衍射技术的主体是多晶X射线衍射技术与单晶X射线衍射技术。前者应用面较广，主要用于物系的物相分析；后者可获得精密、可靠的晶体与分子的立体结构信息，其在20世纪的硕果累累，对地质、化学、生物等学科有巨大的推动作用，20世纪主要涉及X射线衍射技术所获诺贝尔物理奖的有1914年M. Von Laue，他发现晶体衍射效应；1915年W. H. Bragg与W. L. Bragg，他们用X射线研究晶体结构。获诺贝尔化学奖的有1954年L. C. Pauling，他研究复杂物质的结构与化学键；1962年，F. Max Perutz和C. John Kendrew，他们研究肌红与血红蛋白的X射线结构分析；1964年D. C. Hodg Kin，对重要生化物质的X射线结构分析；1976年W. N. Lipscomb研究了硼氢化物的结构；1982年A. Klug研究了核酸与蛋白复合物的结构；1985年H. A. Hauptman和J. Karle的晶体结构解析直接法；1988年H. Michel、J. Deisenhofer、R. Huber的紫色光合细菌反应中心的立体结构[4]。获诺贝尔生理与医学奖的有1962年J. D. Watson、F. H. C. Crick、M. H. F. Wilkins对核酸分子结构及其遗传密码科学意义的揭示。

X射线技术应用甚广，主要应用于物质的化学元素分析、物相分析、化学立体结构分析以及产品、材料质量的无损伤监测、人体医检与微电路的光刻等方面。

2. X射线的本质、产生与机理

2.1. X射线的本质

X射线与可见光一样同属电磁波，但其波长比可见光的波长(3800～7800Å)要小得多，约为0.1～100Å。

X射线与电场(或磁场)强度的平方成正比。图1示出X射线传播方向与电场强度E和磁场强度H的关系。图2示出X射线在电磁波谱中的相对位置。

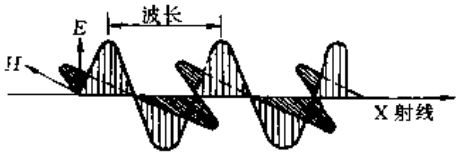


图1 X射线传播方向与电场强度和磁场强度的关系

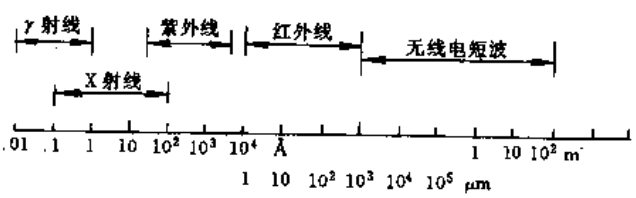


图2 X射线在电磁波谱中的相对位置

基于X射线是一种极短波长的高能电磁波，便决定了它具有极强的穿透物质的能力与击出原子内层受束缚电子的能力；又因其波长数量级与原子间距或晶胞边长

相当，使其能在凝聚态（主要是晶态）衍射技术中分辨与识别原子在空间的分布。

2.2. X射线产生的条件

在气体中通过电子能量损失来产生可见光光子只需几百伏电压，但产生X射线所需电压则高达几千至几万伏，其产生的实验条件可归结为5个方面，前3个是基本条件，后2个是附加的技术条件。

（1）产生自由电子，如一般常用的热阴极发射方式，以约6V的灯丝电压在阴极金属（钨）丝上发生自由电子。

（2）施高压于阴、阳极（又称对阴极）之间，使自由电子获得加速度，离开阴极，向阳极发射。所用高压一般为几万伏，需用高压变压器。

（3）以特定金属或其化合物为靶（即阳极或对阴极），对上述高速电子流进行拦截，即可在与电子束大致垂直、与靶平面大致平行的方向获得X射线光束。靶一般需用高熔点的材料，靶面要求平整，靶需接地。

（4）对阴极需通软水循环冷却，以转移高能电子束中约99%未转化为X射线、而在靶区积聚的热量。

（5）需在系统（如封闭的X射线管）中保持约0.133mPa（10^{-6}mmHg）的真空度，以避免高速电子束与气体分子的撞击。

图3为常规X射线产生的原理示意。

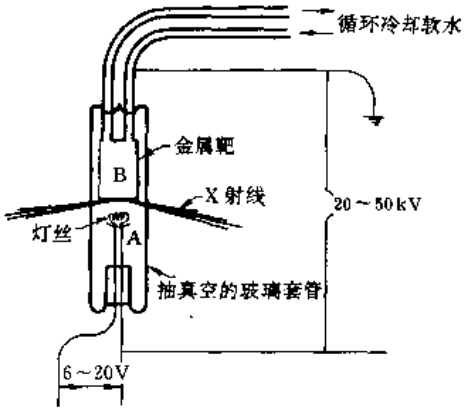


图3　产生X射线原理示意图

最强的X射线光源不是靠常规的X射线系统（如X射线管）产生，而是来自同步辐射，在此不予详述。

2.3. 产生X射线的两种机理

高速电子束与金属靶作用后所产生的X射线，一类是白色射线，一类是特征射线。

（1）白色射线　白色射线是由于入射电子穿透靶材料时，其能量未完全转化为X射线光量子，且转化程度不均一，致使产生射线的波长有相当宽的分布。图4中曲线的实线部分示出铜靶在不同电压下产生白色射线的波长分布。

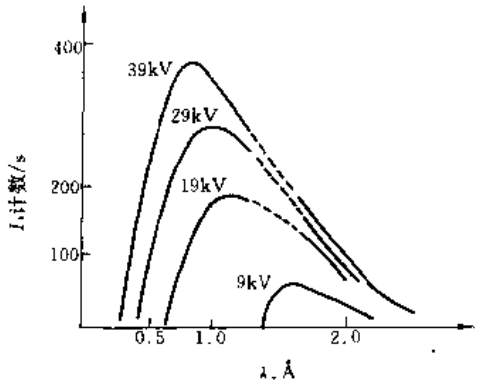


图4　铜靶在不同电压下产生的白色X射线

白色射线具有连续的波长分布可用电子束因通过靶材料受阻而得到不同的减速来解释。设电子原能量为eV，X射线光（量）子能量为$h\nu$，则均可产生满足$h\nu \leqslant eV$条件的不同频率或不同波长的X射线（h、ν、e、V分别为普朗克常数、光波频率、电子电荷与电压）。据此可论证与一定电压对应的白射线的最小波长值$\lambda_{min}=hc/eV$（c为光速），经单位换算可导出下式：

$$\lambda_{min}=12.4/V,\ \text{Å} \qquad (1)$$

式中　V——电压，kV。

（2）特征射线　特征X射线是单色的或波长具有定值的X射线，其定值与靶金属原子两个特定内层电子的能级差有关，而与靶金属原子的化学结合状态无关（即与原子价层电子性质及能级无关）。操作中将电压增大至一定值，使电子束的能量足以将靶金属原子的内层电子击出。这时次内层电子跃迁补位，发射出X射线。若被击出的电子属最靠近原子核的K层，则所产生的射线称K射线。其中由次内层L电子进行补位的称为K_α射线；由M层电子进行补位的称为K_β射线。L层中实际有3个能级，与l、m、s量子数的组合有关。其中$l=0$的能级与K层之间属跃迁禁阻，另二个属跃迁允许。因此K_α射线实际包括$K_{\alpha1}$与$K_{\alpha2}$两部分。其他特征射线的命名可类推。从实用意义上看，其他特征射线所占比例极小，可忽略之。实际操作产生K_α射线时，K_β射线也伴生，两者强度比约为5∶1，$K_{\alpha1}$与$K_{\alpha2}$的强度比约为2∶1。图5中示出兼含白射线和特征K_α与K_β射线的Cu的X射线谱。

铜和钼靶所产生特征X射线的波长（Å）相应为：

	$\lambda_{K\alpha}$	$\lambda_{K\alpha1}$	$\lambda_{K\alpha2}$	$\lambda_{K\beta}$
Cu	1.54178	1.54051	1.54433	1.39217
Mo	0.71069	0.70926	0.71354	0.63225

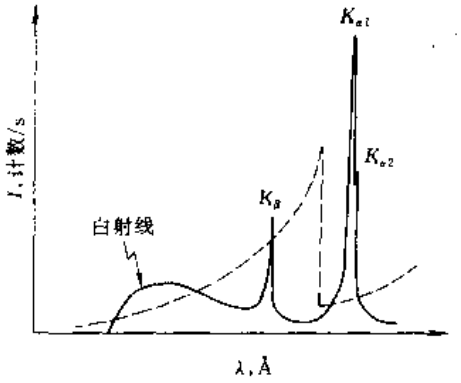


图5 Cu的X射线谱
虚线示Ni的K吸收线，$\lambda_K=1.488$Å

2.4. X射线管

常规产生X射线的核心器材主要是X射线管。选用X射线管需考虑靶材料、聚焦的形状与大小和功率3个要素。

2.4.1. 靶

商品X光管中靶的材料含有Cr、Mo、W、Fe、Rh、Cu、Ag和Au。在X射线晶体衍射技术中，选用Cu靶或Mo靶X光管最为常见、实用，约占选用率的95%以上。

2.4.2. 聚 焦

X光管产生X射线的有效断面积将集中于一定的区域，是为聚焦。聚焦好可大大降低不必要的能量损失，使对阴极产生的X射线能量负荷达最高水平。电子束轰击靶面后，产生的X射线沿与靶平面间形成的掠角方向射出（掠角值一般很小，与靶材料种类有关，如Cu靶为6°）。图6示出受轰击靶区尺寸与聚焦的形状及大小。图中取掠角为10°，长宽比$a:b=6:1$（注意$\sin 10°\sim 1/6$）。则沿a正、反方向所得为具$b\times b$尺寸的方形聚焦，而沿b正、反方向所得为具$a\times(b/6)$尺寸的“线聚焦”。方形聚焦X射线经平直器圆孔后，具圆形横截面，俗称“点聚焦”。在X射线衍射技术中，一般单晶衍射实验选用点聚焦，粉晶衍射实验选用线聚焦。

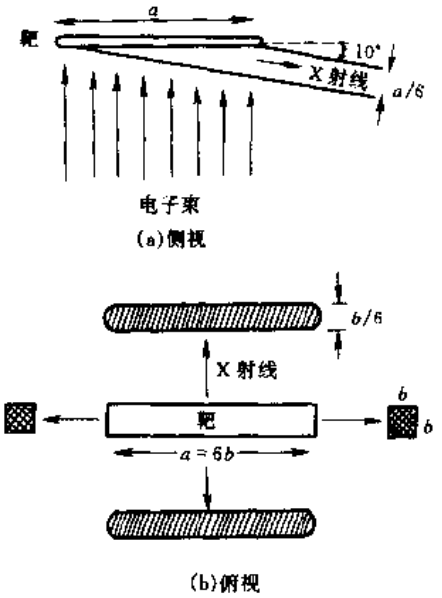


图6 受轰击靶区尺寸与聚焦的形状、大小

2.4.3. 功 率

常用封闭式静靶X射线管的功率为1～3kW，其最佳工作电压的选择与管的功率无关，而取决于靶材料有关的V_K值。V_K是移取K层电子而又能使K_α和K_β射线强度比降至最低的电压。一般最佳操作电压取约$4V_K$。如铜靶，$V_K=9$kV，则最佳操作电压为36kV。设该铜靶管功率为1.75kW，则管流I应小于$1.75/36=48.6$mA，此时可得最大X射线强度。表1列举若干X射线管的类型与参数。

表1 若干X射线管的类型与参数

类 型	聚焦尺寸,mm	功率,kW	比负荷,kW/mm²
静靶封闭管	2×12	2	0.083
静靶可拆管	0.1×6	0.5	0.83
细聚焦可拆管	0.04(直径)	0.02	12
旋转阳极管	0.3×10	6	2

可拆管一般比封闭管聚焦集中，比负荷亦较高，需用扩散泵等维持系统的真空度。由于X射线强度主要取决于比负荷（单位聚焦面积能提供的功率），细聚焦管的总能负荷虽不大，但因其比负荷高而可得甚强的X射线。旋转阳极管俗称转靶管，一般具有6kW或12kW的高功率。

2.5. 提高X射线源质量的若干因素

提高与稳定（K_α）X射线源的质量，主要涉及压低无用辐射K_β及白色射线的背景等，另涉及X射线束的平行度与准直化、稳定X光管的管压、管流及抑制其他影响和干扰X射线强度的因素。

2.5.1. 单色化问题

单色化即为压低无用辐射。为此可选用比靶金属元素原子序数小1的金属元素或其化合物制成薄膜片，以滤去K_β射线，是为β滤波片法。如对Cu靶，选含Ni的滤波片，取厚度为0.02mm可使K_α与K_β射线强度比由

5.6升至500。其原理主要基于：击出Ni中K电子所需光子能量对应的波长，即Ni的K吸收限对应的波长（1.488Å）恰恰介于Cu的K_α与K_β射线的波长值之间（参见图5中虚线）。因此含Ni的滤波片能大量吸收Cu的K_β射线。β滤波片法能压低K_β射线的背景，但不能压低白射线。通常可采用与光量子计数检测器联结的脉冲高度分析电路，以限制白射线进入计数检测器。将脉冲高度控制技术与β滤波片法联合使用可达到X射线单色化的目的。

利用特制晶面的特定衍射角将X射线经过一次布拉格（Bragg）"反射"，可一并将K_β射线及白射线清除而达到单色化的目的。这种方法称为单色器法。如多数四圆单晶衍射仪在X光管的射线窗口之后即安置有单色器，单色器内多选用石墨单晶的（001）晶面的002"反射"来进行单色化。

2.5.2. 射线束的准直化与准直器

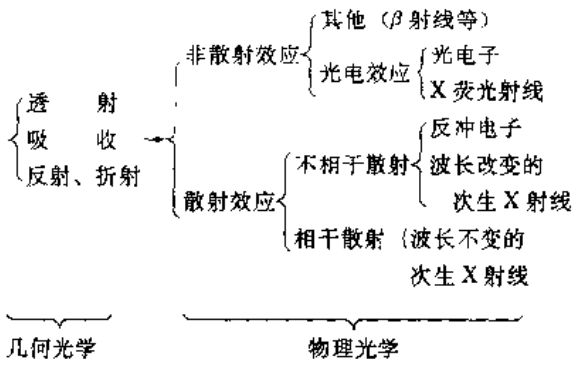
经过单色化后的X射线束仍有一定的发散度，此与X射线管的靶面平整性、聚焦情况及单色器中石墨晶面的质量有关。准直器（或称平直器）是一种对X射线束实行准直化的器件，它的作用在于改进射线束中射线的平行性以得到强度均匀的X射线光源。如在单晶X射线衍射仪中使用具细长圆柱形内孔道的准直器，其孔道横截面的内径有0.5、1.0、1.5mm等若干种。由X射线管产生的具方形横截面射线束，其横截面的边缘区射线强度不如中心区均匀，所选准直器内孔直径宜略小于原射线束横截面，以起到挡去外侧非均匀射线的作用。准直器在光路中一般安置在X光管窗口及单色器（或滤波片）之后，有的仪器系统在光量子检测器之前还另加一个准直器。

2.5.3. 稳定管压、管流及其他

为了压低实验中原级或次生X射线与仪器器件发生作用产生的背景，在样品后方必需安置吸收嘴（backstop）以吸收穿透样品、未与样品起作用的直进X射线。在收集生物大分子晶体X衍射数据时，为减少射线与空气作用产生的背景对实验的干扰，还可加经减压抽空的防空气散射套管。阳极靶面的平整性、调机时单色器角度的调节、对光操作等均是影响X射线源质量与实验精度的因素。X光管管压与管流的稳定亦甚重要，电压与管流若能稳定在0.1%以内，则X射线强度可稳定在0.5%以内。

3. X射线与物质的相互作用

X射线技术以X射线与物质的相互作用原理与效应为基础。此中的相互作用相当复杂，既包括几何光学也包括物理光学，其主要作用与效应简示如下：



3.1. X射线的几何光学

从几何光学看，X射线与可见光（和其他电磁波）与物体相互作用一样，包括透射、吸收、折射与反射等。但由于X射线是一种高能的极短电磁波，它具有直进性、穿透性极强的特色。因而绝大部分X射线将穿透其所作用的物体，而其光学反射与折射则几乎可忽略不计。

在X射线的几何光学中，吸收定律与吸收系数至关重要。设波长为λ_0、强度为I_0的单色X射线沿x轴方向作用于某种均匀物质（单质或化合物）样品。样品（沿x轴方向）厚度为x，密度为ρ，X射线穿透样品后的强度为I。设dI与dx相应为强度微分增量与距离微分增量，$I+dI$为射线在$x+dx$处的强度，则相对光强的微分递降量$-\frac{dI}{I}$当与dx成正比。设μ为比例常数，则有吸收定律的微分式$-\frac{dI}{I}=\mu dx$。对式左右端进行定积分，取变量I的上、下限为I与I_0，与变量x的上、下限x与0相应，即得吸收定律的下列公式：

$$I=I_0e^{-\mu x} \tag{2}$$

式中常数μ是该种物质的线性吸收系数，若x以cm为单位，μ的单位是cm^{-1}。

若考虑$-\frac{dI}{I}$既与dx成正比，亦与物质密度成正比，设比例常数为μ_m，则得吸收定律的另一形式：

$$I=I_0e^{-\mu_m\rho x} \tag{3}$$

μ_m为该均匀物质的质量吸收系数。显然，μ_m与μ之间有$\mu_m=\mu/\rho$的换算关系。

吸收定律与吸收系数存在着多种形式与相应的定义，应用时需注意其间的换算关系。一般说，吸收定律作为几何光学规律，对所有光波或电磁波是普遍适用的。理解吸收定律时，还需注意，I或吸收系数与入射X射线波长λ_0是相关的。

3.2. X射线的物理光学

X射线与物质作用中被吸收的部分，实际上通过相当复杂的物理光学机制，或转化为次生X射线，或以光

电效应击出原子内层电子，并诱发产生X荧光射线等。此中若不议及较次要的其他作用，X射线的物理光学主要涉及光电吸收与散射两大类作用。

3.2.1. 光电吸收

(1) 吸收限 以实验所得吸收系数对X射线波长变量作图，可从 μ_m-λ 图中观察到有突出表现为非连续性的垂直陟线穿插于连续曲线之中。与陟线对应的强吸收称为吸收限。图7示出钡的 μ_m-λ 图。图中与陟线对应的强吸收即为吸收限，这是X射线吸收有特色的现象。

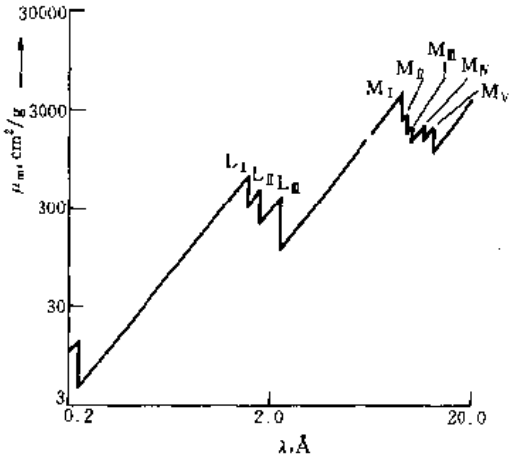


图7 钡的 μ_m-λ 图

(2) 机制 X射线吸收中出现非连续性现象的本质是：与特定波长 λ 或频率 ν 对应的入射X射线光子的能量 $h\nu$ 值恰与原子某内层电子的束缚能等值，X射线光子得以将等当量的该层电子从原子内层击出，使之转化为非束缚态的光电子。因此与吸收限对应的强吸收是一种基于光电效应的过程。图7中所示由左至右依次呈现的3组吸收限系（每组各有1，3，5个吸收限），因它们分别与 K、L、M 等内层电子对应，相应称作 K 吸收限、L 吸收限系、M 吸收限系等。

(3) 应用

(a) 选取含比靶金属原子序数小1的金属作薄膜片，可滤去X射线束中的 K_β 射线。

(b) 因X射线光电吸收与原子的电子能级结构相关，具有原子的特征性，因而相应的X射线光电吸收谱信息可作为鉴定、区分、表征不同种类原子的依据。

(c) 物质发生X射线光电吸收后将继之产生X射线荧光射线，此与X射线荧光光谱法相关。

3.2.2. 荧光效应

产生X射线荧光（或荧光X射线）的机制与产生特征X射线的机制极为相仿。特征X射线是在高能电子束击出原子内层电子，由次内层电子进行补位时产生。X射线荧光则是基于入射原级X射线的光子击出样品原子内层电子，由次内层电子进行补位时伴生发射的电磁波。设原级X射线频率与波长分别为 ν 与 λ（相应光子能量为 $h\nu$），则荧光射线的波长 λ' 必长于原级X射线的 λ 值，即有 $\lambda'>\lambda$，$\nu'<\nu$ 及 $h\nu'<h\nu$ 等关系。在X射线晶体衍射技术使用中，含Fe的样品是不宜选用CuK_α X射线的，因CuK_α 射线的波长（1.542Å）短于Fe的 K 吸收限的波长（1.896Å），因而CuK_α 射线的光子将击出Fe原子中的 K 电子，使Fe荧光射线的背景干扰衍射强度数据的准确性，这是荧光表现为有害因素的情况。由于荧光X射线与原子能级结构相关，是原子本征性质的表现，基于荧光效应的原理发展起来的X射线荧光光谱分析法已是化学、化工领域广泛应用的一种技术（见分析方法）。

3.2.3. 相干散射

相干散射是由入射X射线作用在电子或原子上，由电子或原子产生波长或频率保持不变的次生X射线的过程，亦称汤姆逊（Thomson）散射。

将波长与频率相应为 λ 与 ν 的定向原级X射线作用于原子中的每个电子时，电子的速度或加速度将随X射线电场强度 $\vec{E}$ 的周期性变化而有规律地变化。根据经典电动力学原理，速度有变化或有加速度的每个电子本身必将成为产生次生球面X射线电磁波的波源。这种由定向X射线转化为球面波发射次生X射线的过程称作散射。在相干散射中，次生X射线的波长 λ 与频率 ν 仍与原级X射线相同，并承接了原级X射线的位相。相干散射过程中除X射线方向发生变化外并无额外的能量损耗，因此也可以理解为是一种X射线光子与电子进行弹性碰撞的过程。弹性碰撞后所产生的次生X射线光子的能量 $h\nu$ 仍与原级X射线同值。X射线相干散射是凝聚态衍射效应的基础，在X射线技术中占有特别重要的地位。

3.2.4. 非相干散射

非相干散射是一种次生X射线波长大于入射X射线波长、且与散射角（散射线与入射线的夹角，设为 2θ）相关的散射，亦称康普顿（Compton）散射。其机制涉及能量为 $h\nu$ 的入射X射线光子因部分能量在碰撞中传递给体系中的非束缚或弱束缚电子使之成为获得一定动能的反冲电子，从而使散射X射线光子的能量下降（$h\nu'<h\nu$）。在处理晶体X射线衍射问题时，一般可以不考虑非相干散射。

3.2.5. X射线的偏振化因子

设有辐射强度为 I_0 的单色X射线作用于处在O点的自由电子，此电子所产生的次生相干X射线在空间P点处的强度为 I，根据经典电动力学原理，有下列关系式：

$$I=I_0\left(\frac{e^2}{mrc^2}\right)^2\left[\frac{\cos^2 2\theta+1}{2}\right] \tag{4}$$

式中 e、m 分别为电子电荷量与电子质量，c 为光速，r 为 P 与 O 点间距离，2θ 为散射方向（即 $\vec{OP}$向量）与入射 X 射线间夹角。此式推引中涉及电子对 X 射线的偏振化作用。此式的结果表明，散射 X 射线的强度与反映散射方向的散射角相关，因此在处理电子对 X 射线的散射（或衍射）效应时还需注意称作偏振化因子的校正因子，即 $P=(\cos^2 2\theta+1)/2$。

3.2.6. 原子散射因子

原子由原子核与核外若干电子所组成，作为带电微粒，核与电子均具散射 X 射线的能力。但因散射 X 射线强度与带电微粒质量的平方成反比，见式（4），在考虑原子散射时，核对散射的贡献可忽略不计。即原子散射 X 射线的能力主要基于核外电子与入射 X 射线的相干散射作用。

原子散射因子 f_j 定义为原子散射波幅与一个电子散射波幅之比，即它所承担的散射能力是电子散射能力（以电子振幅 A_e 为基准）多少倍的物理意义。对于散射角 θ 或 2θ 为零的直射散射，中性原子的散射因子值与原子的原子序数相等；对带电离子来说，f_j 值与离子核外电子数相等，如 Na 原子的原子序数 11，在 $\theta=0$ 的直射散射时，Na 与 Na^+ 的 f 值分别为 11 与 10。但在散射角 θ 或 2θ 不为零的一般场合，由于原子核外诸电子在空间有一定分布，诸电子所产生各个呈球面发散的次生波间会产生干涉而削弱 f_j 值，因此 f_j 一般随 θ 或 $\sin\theta/\lambda=s$ 值上升而下降。表 2 示出 3 种原子或离子的 f_j 值随 s 变化的数值。

表 2　3 种原子或离子的 f_j 与 s

s，Å^{-1}	0.0	0.2	0.4	0.6	0.8	1.0
f_{F^-}	10.0	5.5	2.7	1.8	1.5	1.35
f_{Na^+}	10.0	8.2	5.25	3.2	2.25	1.75
f_{Cu}	29.0	21.4	15.2	11.7	9.1	7.3

原子散射因子理论上可根据原子波函数中的径向部分计算导出，在 X 射线技术实用过程中查索手册或数据库即可获得。对化学体系来说，以原子为基元来处理散射问题是甚合宜的。

3.3. 晶体的 X 射线衍射效应及原理

3.3.1. 一般概念

当入射电磁波（或与电子束对应的电子波）作用于多原子集合体时，每个原子基于相干散射产生的次生散射波间将发生波的叠加与干涉，从而在空间多个特定方向产生相应具一定强度的复合波，这一现象称作衍射。即衍射是基于多原子（或多微粒）体系散射波的复合，是散射的一种特别重要的情况。衍射有气体电子衍射；微晶、准晶的电子衍射；晶体的中子衍射与单晶、多晶的 X 射线衍射等。其中 X 射线晶体衍射因适用面广、理论典型性强而占有相对重要的地位。理解晶体的 X 射线效应需明确衍射方向与衍射强度二个要素，还需掌握晶体学的基础知识（见人工晶体；结晶；分析方法）。

3.3.2. 晶体的衍射方向与衍射强度

晶体衍射在三维空间有强烈的分立性，只有与衍射指标 hkl 整数数组对应的那些方向才能产生衍射。这些方向称作衍射方向。衍射方向的分立性直接与反映晶体结构三维周期性的一套基向量相关。当波长为 λ 的入射线作用于晶体后，要求在 $\vec{a}$、$\vec{b}$、$\vec{c}$ 3 个方向同时满足晶胞间散射的次生 X 射线互相叠加的必要条件是：通过相邻晶胞（或相邻点阵点）的光程差是波长的整数倍。若在 $\vec{a}$ 方向通过相邻晶胞的光程差是 0.1λ，则通过第 1 个晶胞与第 6 个晶胞的光程差是 0.5λ（半个波长），此时波幅互相抵消。同理可类推 $\vec{a}$ 方向其他逐对互相抵消波幅的情况，这些是非衍射方向。衍射指标的整数性实起源于上述物理要求，并具有具体明确的物理意义：h、k、l 分别代表在 $\vec{a}$、$\vec{b}$、$\vec{c}$ 3 个方向通过相邻晶胞光程差的整数波数。

在不同衍射方向将给出不同的衍射强度。不同衍射方向衍射的强弱主要还取决于晶胞内原子的种类、数量及其在晶胞中的分数坐标。衍射方向与衍射强弱都与衍射指标 hkl 相关，值得注意的是衍射两要素与晶胞两要素（晶胞的大小与型式；晶胞中的原子或离子的种类、数量及其分布）有分别对应的明确相关性。

（1）劳厄（Laue）方程　劳厄方程给出规定晶体衍射方向的三个联立等式

$$\left.\begin{aligned}\vec{a}\cdot(\vec{s}-\vec{s}_0)&=h\lambda,\ h=0,\ \pm1,\ \pm2,\ \cdots\\ \vec{b}\cdot(\vec{s}-\vec{s}_0)&=k\lambda,\ k=0,\ \pm1,\ \pm2,\ \cdots\\ \vec{c}\cdot(\vec{s}-\vec{s}_0)&=l\lambda,\ l=0,\ \pm1,\ \pm2,\ \cdots\end{aligned}\right\} \tag{5}$$

式中 $\vec{a}$、$\vec{b}$、$\vec{c}$ 是与晶胞对应的基向量，$\vec{s}_0$ 与 $\vec{s}$ 相应是波长为 λ、数值为 1 的入射 X 射线与衍射 X 射线的单位向量，每个 hkl 数组对应一个特定衍射方向。第一式左端承担在 $\vec{a}$ 方向通过相邻晶胞或相邻点阵点光程差的物理意义。左端实心点代表向量代数中的点乘操作，如 $\vec{a}\cdot\vec{s}=a s\cos(\vec{a}\,\vec{s})$，即两个向量的点乘积定义为两个向量的大小的简单乘积乘以两个向量夹角的余弦。因 $s=1$，$\vec{a}\cdot\vec{s}$ 承担 $\vec{a}$ 在 $\vec{s}$ 方向投影的意义。图 8 为劳厄衍射条件。从图 8 可理解在 $\vec{a}$ 方向通过相邻点阵点的光程差即为 $\vec{a}$ 在 $\vec{s}$ 与 $\vec{s}_0$ 方向投影值之差。

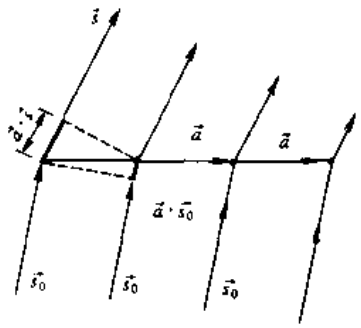


图8 劳厄衍射条件

(2) 布拉格方程与布拉格角 在将三维点阵分解为以$h^*k^*l^*$为晶面指标的一组平面格子的基础上，衍射指标hkl与晶面指标$h^*k^*l^*$间若有整数n倍的关系，即有$h=nh^*$、$k=nk^*$、$l=nl^*$，则晶面$h^*k^*l^*$对于衍射hkl有类似反射定律的关系。即入射X射线、衍射X射线与晶面法线共面，衍射角（衍射线与晶面夹角）等于入射角（入射线与晶面夹角）。这一衍射类似反射的表达在处理粉晶衍射等场合有其方便之处。但务必明确衍射与反射有两点不同：(a) 只有特定晶面相对于特定衍射，如(111)晶面对于衍射111、222、333才有类似反射的关系；(b) 在反射中，对反射角并无限制，而在衍射中，衍射角θ将受下列布拉格方程的制约：

$$2d_{h^*k^*l^*}\sin\theta_{nh^*nk^*nl^*}=n\lambda \tag{6}$$

式中$d_{h^*k^*l^*}$是晶面指标为$h^*k^*l^*$的晶面间距，衍射角θ的下标是衍射指标，此处的θ_{hkl}又称布拉格角，λ为X射线波长，n是在衍射级数，$n=0$，±1，…。有的书籍或资料中布拉格方程常表达为$2d\sin\theta=\lambda$，此中的d实为$d'=\frac{d}{n}$。入射线与衍射线间的夹角必为2θ。在粉晶衍射技术中，d/n与2θ是二个常用的物理量。图9所示为布拉格“反射”与布拉格角。

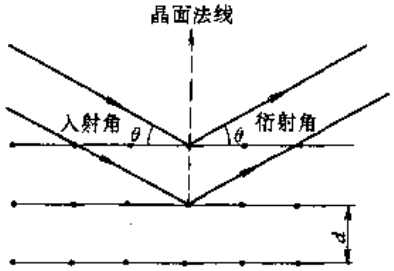


图9 布拉格“反射”与布拉格角

(3) 倒格空间与埃瓦尔德（Ewald）方程（或条件） 在倒易晶格空间中表达的规定衍射方向的埃瓦尔德条件，其本质与劳厄方程或布拉格方程相当，但其形态在理论上进行了升华，更显简练与清晰。特别重要的是它对衍射数据收集方法与衍射仪的设计起到突出的指导作用。

(a) 倒易空间与倒易基向量 以倒易向量$\vec{a}^*$、$\vec{b}^*$、$\vec{c}^*$为基向量的向量空间称为倒易（晶格）空间。倒格基向量$\vec{a}^*$、$\vec{b}^*$、$\vec{c}^*$与反映晶体三维周期性的正格基向量$\vec{a}$、$\vec{b}$、$\vec{c}$之间按下式定义的倒易关系予以规定：

$$\begin{bmatrix}\vec{a}^*\\ \vec{b}^*\\ \vec{c}^*\end{bmatrix}\cdot(\vec{a}\vec{b}\vec{c})\equiv\begin{bmatrix}k&0&0\\0&k&0\\0&0&k\end{bmatrix} \tag{7}$$

左端两个矩阵间是点乘，右端k为常数，通常取其值为1或取X射线波长λ值。展开上式后，实包括9个等式，涉及倒易向量$\vec{a}^*$者有：

$$\begin{aligned}&\vec{a}^*\cdot\vec{a}\equiv k\\&\vec{a}^*\cdot\vec{b}\equiv0\\&\vec{a}^*\cdot\vec{c}\equiv0\end{aligned} \tag{8}$$

此中，后两个等式规定了$\vec{a}^*$与$\vec{b}$垂直，亦与$\vec{c}$垂直，即规定了$\vec{a}^*$相对于正晶格的取向。前一个等式则定义了$\vec{a}^*$与$\vec{a}$间在量上的制约关系。若将$\vec{a}$称作$\vec{a}^*$的共轭向量，$\vec{b}$和$\vec{c}$是$\vec{a}^*$的非共轭向量，则得甚简单的规则：倒格与正格基向量间非共轭向量点乘积为零，共轭向量间点乘积为常数（取1或λ值）。

类似正格空间对平移群$\vec{T}_{mnp}$的定义，取整数数组hkl与倒格基向量进行线性组合，定义：

$$\vec{H}_{hkl}\equiv h\vec{a}^*+k\vec{b}^*+l\vec{c}^* \tag{9}$$

式中h、k、$l=0$，±1，±2，…。若先取定o点作为倒易格子的原点，将$\vec{H}_{hkl}$中各个向量作用于原点，则各向量终点将形成三维倒易点阵。对给定一个hkl整数数组，它对应于一个倒格点及倒格向量群$\vec{H}_{hkl}$中的一个向量。

(b) $\vec{H}_{hkl}$向量的两项基本性质 设hkl对应的互质整数为$h^*k^*l^*$，即有$h=nh^*$、$k=nk^*$、$l=nl^*$（n为整数），则根据倒易基向量、$\vec{H}$向量以及晶面指标的定义可以证明：$\vec{H}_{hkl}$向量的取向即为晶面（$h^*k^*l^*$）的法线方向，而$\vec{H}_{hkl}$向量的大小与晶面间距$d_{h^*k^*l^*}$成反比，有$H_{hkl}=(d_{(h^*k^*l^*)}/n)^{-1}$的关系。这是倒格向量$\vec{H}$与晶面取向及间距相关的两项重要性质。

(c) 埃瓦尔德衍射条件与衍射球 设将向量$\vec{r}$在倒格空间按倒易基向量$\vec{a}^*$、$\vec{b}^*$、$\vec{c}^*$进行分解或展开，即有：

$$\vec{r}=r_a\vec{a}^*+r_b\vec{b}^*+r_c\vec{c}^* \tag{10}$$

式中r_a，r_b，r_c分别是$\vec{r}$向量在3个倒易基向量方向的分量。以$\vec{a}$点乘上式两端，因非共轭向量点乘积为零（$\vec{a}\cdot\vec{b}^*=0$，$\vec{a}\cdot\vec{c}^*=0$），共轭向量点乘积为1（$\vec{a}\cdot\vec{a}^*=1$），不难证明$r_a=\vec{r}\cdot\vec{a}$。即$\vec{r}$展开式中$\vec{a}^*$前的系数为$\vec{r}$向量自身点乘以$\vec{a}^*$的共轭向量$\vec{a}$。同理可证明：$r_b=\vec{r}\cdot\vec{b}$，$r_c=\vec{r}\cdot\vec{c}$。由此得$\vec{r}$向量在倒格空间展开的公式为：

$$r=(\vec{r}\cdot\vec{a})\vec{a}^*+(\vec{r}\cdot\vec{b})\vec{b}^*+(\vec{r}\cdot\vec{c})\vec{c}^* \tag{11}$$

衍射单位向量 $\vec{s}$ 与入射 X 射线单位向量 $\vec{s}_0$ 之差亦为向量。将此向量 $(\vec{s}-\vec{s}_0)$ 在倒格空间展开并代入 3 个劳厄联立方程及引用定义 $\vec{H}\equiv h\vec{a}^*+k\vec{b}^*+l\vec{c}^*$，则得：

$$\begin{aligned}(\vec{s}-\vec{s}_0)&=[(\vec{s}-\vec{s}_0)\cdot\vec{a}]\vec{a}^*\\&+[(\vec{s}-\vec{s}_0)\cdot\vec{b}]\vec{b}^*\\&+[(\vec{s}-\vec{s}_0)\cdot\vec{c}]\vec{c}^*\\&=\lambda[h\vec{a}^*+k\vec{b}^*+l\vec{c}^*]=\vec{H}\lambda\end{aligned}$$

即 $$\frac{\vec{s}}{\lambda}-\frac{\vec{s}_0}{\lambda}=\vec{H}\text{或}\frac{\vec{s}}{\lambda}=\frac{\vec{s}_0}{\lambda}+\vec{H}\qquad(12)$$

此即倒易空间中表达的规定衍射方向的埃瓦尔德条件。埃瓦尔德方程有高度概括和极为简练的特点，它表明：若给定入射 X 射线的波长与方向（即给定 $\vec{s}_0/\lambda$），则与衍射指标 hkl 对应的衍射方向 $\vec{s}_{hkl}$（或衍射向量 $\vec{s}_{hkl}/\lambda$）取决于 $\frac{\vec{s}_0}{\lambda}$ 与 $\vec{H}_{hkl}$ 向量的加和。此处注意，每个数组 hkl 或一个倒格（点阵）点与一个衍射方向相对应。原 $\vec{H}$ 定义中，hkl 起初只表示数组的意义，随后又表示与晶面方向及间距相关的几何意义，在引用劳厄方程导出埃瓦尔德方程后则进一步表示了衍射指标的物理意义。埃瓦尔德方程并非恒等式，还需引入埃瓦尔德衍射球的概念以深入理解，如图 10 所示为倒易格子与埃瓦尔德球。埃瓦尔德球以 C 点为球心，以 X 射线波长的倒数 $1/\lambda$ 为半径，设入射 X 射线沿 $\vec{s}_0$ 方向穿透该球于 A、C、o 各点，选取球面上的 o 点为倒格原点，若 p' 点是某 $\vec{H}_{hkl}$ 向量终点指向的倒格点，则在一般场合 $\vec{H}$ 或 $\overrightarrow{op'}$ 并不满足埃瓦尔德方程，只有当倒格进行旋转，使 $\vec{H}$ 向量终点由 p' 转移至 P 点与球面相遇时才满足 $\vec{s}/\lambda=\vec{s}_0/\lambda+\vec{H}$（即 $\overrightarrow{CP}=\overrightarrow{Co}+\overrightarrow{oP}$）的条件，也即只有通过（晶体、晶格或倒格）转动，当倒格点与球面相遇时，与倒格点对应的数组 hkl 才表示衍射指标的物理意义，进入衍射位置。此时 $\overrightarrow{CP}$ 方向即为与该倒格点对应的衍射方向。据此，可将晶体衍射方向的确定归结为倒易格子与埃瓦尔德球通过相对运动实行（倒格）点与（球）面相遇的简练条件。

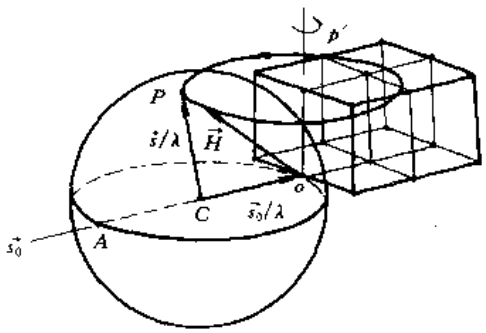


图 10　倒易格子与埃瓦尔德球

（4）衍射强度与结构因子　晶体衍射的本质涉及晶体中诸原子散射 X 射线过程中诸散射电磁波间的叠加、干涉机制。衍射方向涉及的是衍射的有、无问题。在衍射中，诸晶胞散射 X 射线间的位相差，对于任一衍射方向都将保证是 0 或 360°（2π）的整数倍，即晶胞之间散射的 X 射线，其位相在衍射方向总是协调的，而在非衍射方向晶胞散射的 X 射线间将因互相干涉、抵销而使合成波的强度为零。在衍射方向的衍射强度或衍射的强、弱问题则主要涉及晶胞中诸原子在不同衍射方向互相干涉、叠加的情况。

设晶胞中有 N 个原子，j 原子的原子散射因子为 f_j，j 原子相对于晶胞原点的位相为 ϕ_j。考虑到每个原子对散射 X 射线有一份贡献，晶胞对 X 射线的散射能力可用下列结构因子来予以量度：

$$F\equiv\sum_{j=1}^{N}f_je^{i\phi_j}\qquad(13)$$

此处注意，电磁波的迭加是复函数物理量的加和，必须涉及位相，它不是实函数 f_j 的简单代数和，即 $F\neq\Sigma f_j$。

设 x_j、y_j、z_j 是原子的分数坐标，反映 j 原子在晶胞中位置的 $\vec{r}_j$ 向量为：$\vec{r}_j=x_j\vec{a}+y_j\vec{b}+z_j\vec{c}$。原子 j 与晶胞原点间的光程差应为：$\Delta_j=\vec{r}_j\cdot(\vec{s}-\vec{s}_0)$。$\Delta_j/\lambda$ 的物理意义是相应光程差的波数，若取晶胞原点相对位相为零，又考虑 $\vec{H}=(\vec{s}-\vec{s}_0)/\lambda$ 及 $\vec{H}\equiv h\vec{a}^*+k\vec{b}^*+l\vec{c}^*$，不难导出下列关系式：

$$\phi_j=2\pi\frac{\Delta_j}{\lambda}=2\pi\vec{r}_j\cdot\frac{(\vec{s}-\vec{s}_0)}{\lambda}=2\pi\vec{r}_j\cdot\vec{H}$$

$$F=\sum_{j=1}^{N}f_je^{2\pi i\vec{r}_j\cdot\vec{H}}$$

或

$$F=\sum_{j}^{N}f_je^{2\pi i(hx_j+ky_j+lz_j)}\qquad(14)$$

由上式可看出，结构因子与原子的种类、数量及空间位置相关，亦与衍射方向（$\vec{H}$ 或 hkl）相关。结构因子在一般场合是复函数物理量，常附以下标 H 或 hkl，设 ϕ_H 代表其位相，A_H 和 B_H 分别代表其实部与虚部，F_H^* 代表其共轭复函数，则有：

$$\begin{aligned}F_H&\equiv|F_H|e^{i\phi_H}=A_H+iB_H\\F_H^*&=|F_H|e^{-i\phi_H}=A_H-iB_H\\F_H\cdot F_H^*&=|F_H|^2=A_H^2+B_H^2\end{aligned}\qquad(15)$$

$|F_H|$ 是结构因子的模值（即其大小），又称结构振幅，衍射强度将主要取决于结构因子的模平方 $|F_H^2|$ 值。由实验所得的衍射强度数据组 I_H 尚与多项物理因子相关，经过对多项物理因子的技术校正与还原后，可以导出结构因子模平方的数据组。结构因子在 X 射线晶体学与技术中占有极重要的地位，其要点是：(a) 它是衍射中晶胞散射 X 射线能力的量度；(b) 它与晶胞内含（原子种类、数量

与位置）及衍射方向相关；(c) 由实得衍射强度数据组中可获得结构因子模值；(d) 因衍射强弱与晶胞内含相关，它提供了进行结构分析的理论与技术基础。

4. 单晶 X 射线衍射结构分析技术

4.1. 概 述

以使用单色 X 射线作用于单晶为主体的单晶 X 射线衍射技术（单晶 XRD 法）本属物理学的一个分支。20 世纪它在地矿、化学、医药、生物学领域交叉发展，得到广泛深入的应用。在 20 世纪 30 年代前后，以布拉格和鲍林（L. Pauling）为首的晶体学家对以硅（铝）酸盐为代表的地矿作了甚为系统的结构研究，总结、导出了有关复杂离子化合物晶体结构形成的规律——鲍林规则[5]。在化学方面，自 1952 年用于二茂铁结构测定以来，在元素有机、精细金属有机、无机多核巨簇系列研究等领域得到应用。医药方面在青霉素、维生素 B_{12}、青蒿素、中药创新霉素、农药等研究中显示活力。在生物大分子结构研究方面自 50～60 年代以来具有里程碑意义的开拓性成果有：1951 年鲍林提出 α-螺旋与 β-折迭的蛋白二级结构模型；1953 年沃森（J. D. Watson）和克里克（P. Crick）提出的 DNA 双螺旋模型；1957 年肯德鲁（J. Kendrew）有关肌红蛋白和 1959 年佩鲁茨（M. Perutz）有关血红蛋白的结构研究；1965 年溶菌酶和 1967 年羧肽酶 A 的结构研究。这些成果为阐明生物大分子高级结构与可逆载、脱氧等功能、酶催化机制以及为生物学进入分子水平的研究奠定了重要的基础。

20 世纪 80～90 年代，XRD 单晶结构分析技术沿着更精确、更高效和处理难度更高的体系的方向迅速发展。如同步辐射提供的超强 X 射线源与面测器和 Fuji 成像屏 imaging plate 的匹配使用已可使收集一套中等分子量蛋白衍射数据只需几小时。若再尝试使用其他新技术，时间可进一步缩短，这意味着正在酝酿诞生时间分辨大分子晶体学[6,7]。从生物大分子研究体系看，其发展趋向是从单一大分子过渡到复合物；从细胞外蛋白过渡到细胞内蛋白；从水溶性球蛋白扩展到膜蛋白；从蛋白过渡到核酸。并已进行有重大医学或工业意义的免疫蛋白、分子量达数百万的病毒蛋白的研究。如对动物感染病毒[8]、溶菌酶抗体-抗原[9]、tRNA-GLn 合成酶与 tRNA-GLn 和 ATP 复合物[10]、膜蛋白的研究，为设计感冒病毒疫苗、提供防治艾滋病方案、辨识和翻译遗传密码、揭示细菌光合作用的分子机制奠定了基础。中国学者则取得了胰岛素、天花粉蛋白结构等成果[11,12]。

1973 年始建的国际蛋白数据库 PDB（Protein Data Bank）至 1995 年 1 月已库存 3091 套数据。

4.2. 基本原理与主体技术

X 射线单晶结构分析的基本原理与主体技术可概括为与正、反富里叶（Fourier）变换对应的两个方面。

(1) 以单色 X 射线作用于转动的优质单晶，利用基于相干散射的晶体衍射效应与单晶衍射照相机或单晶衍射仪，将与正空间对应的晶体结构以正变换过程导出和收集与倒格空间对应的数以百、千或万计的衍射强度数据。

(2) 以由衍射强度导出的结构振幅或归一化结构因子数据组为基础，通过反变换的富里叶函数计算及对结构因子位相的理论处理，导出晶体的立体结构，使其以解析或图像的方式呈现。

晶体结构可用分立分布的原子来表达，亦可用连续分布的三维电子密度分布函数来表达。正、反富里叶变换对应的两个基本关系式是结构因子公式与电子密度分布函数公式，即

$$F_{hkl} = \sum_{j}^{N} f_j e^{2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)} \tag{16}$$

$$\rho(x,y,z) = \frac{1}{V}\sum_{h}^{'}\sum_{k}\sum_{l} F_{hkl} e^{-2\pi i(hx+ky+lz)} \tag{17}$$

式中 $\rho(x, y, z)$ 为电子密度；x、y、z 是坐标自变量；V 是晶胞体积。

单晶结构分析依序包括：物质分离与纯化，优质单晶生长，晶体学初步鉴定，衍射强度数据收集，结构解析，结构精修，结构评价以及结构的描述与表达等技术环节。其中，优质单晶的获得、高分辨衍射强度数据的收集、结构的解析与正确表达较为关键。

4.3. 优质单晶的获得

同一个三维点阵基本上按同一取向贯穿整体的晶体称为单晶。单晶一般会呈现由晶面、晶棱等组成的凸多面体的外形。单晶 XRD 技术中所需获得的优质单晶需明确几个要点。

(1) 单晶 XRD 法所需的是线度在约 0.2～0.8mm 的单晶。若尺寸过小将因参与衍射的晶胞数少、衍射能力弱而引入过大实验偏差；若尺寸过大将因晶体吸收的各向异性而使衍射强度引入额外的偏差。一般当晶体的线性吸收系数 $\mu \geqslant 30\text{cm}^{-1}$ 时，可取单晶线度尺寸约 $\frac{3}{\mu}$cm，当有最佳效果。此处有合宜单晶尺寸与晶体吸收系数成反比的关系。

(2) 单晶生长方法是多样的，单晶 XRD 法一般面对的不是人工生长宝石或区域熔融法生长硅、锗单晶等制备单晶功能材料的场合，而主要是以溶液法获取作为结构分析对象的优质单晶，此中的关键是选择合适的温度、浓度、溶剂、pH 及添加剂等条件，以对溶质过饱和度予以合宜的控制。溶液过饱和是析出晶体的必要条件，但必须避免过饱和度过大，以致新晶核生成速度大于晶核或单晶继续生长的速度而形成粉晶。相对稳定的溶质低饱

和度的控制与调节是获得优质单晶的关键所在。

(3) 单晶选取中需用肉眼及低倍显微镜严格审核其质量。对清晰度欠佳、表面为粉晶或杂质污染的、有裂纹与外形发育不良的晶体均不可取；对长、宽、高尺寸相差悬殊的晶体需警惕；对棒状晶样要作切割。片状晶体则特别容易引入偏差。在精细研究中有时还进行使晶样接近球形的特殊技术处理。

(4) 蛋白等生物大分子晶体的培养难度甚高，其中涉及使用缓冲液对特定 pH 的控制，涉及加入电解质产生盐析作用及添加有机沉淀剂等。蛋白晶体悬滴气相扩散法等精细技巧的发展与蛋白晶体生长机器人的设计反映了这一领域的新动态[13]。

4.4. 晶体学初步鉴定

单晶的晶体学初步鉴定可以晶体数据 (crystallographic data) 予以概括。

4.4.1. 晶体学数据

晶体学数据是有关晶体 3 类基本信息的集合，其主要内含如下。

(1) 反映晶体对称类型的晶体的晶系归属与晶体学空间群记号。

(2) 反映晶胞平行六面体大小与形状的 6 个晶胞参数 a、b、c、α、β、γ 的几何量。

(3) 反映晶体化学组成的化学式(或分子化学式)及与晶胞内容对应的化学式计量倍数值 z (若晶胞中存在分子，z 即为分子数)。其他数据涉及晶体密度、晶胞质量、线性吸收系数及晶胞中电子数 (即 F_{000} 值) 等。

晶系归属由晶体外形对称性研究或由晶体衍射对称性研究中确认。晶体空间群主要依靠衍射数据中出现的系统消光规律予以导出。晶胞参数因其与衍射方向相关而可由衍射在空间的分布(衍射点、线在衍射图上的几何距离)信息中导出。晶体的化学组成需以化学元素分析与合成方法为依据，晶体密度实测值与计算值的对照对晶体化学组成的复核亦有重要作用。晶体的化学组成最终由结构分析予以确认。

4.4.2. 空间群确定与衍射系统消光

晶体衍射数据中出现某类衍射系统消失的现象称为系统消光。系统消光有两大类：一类起源于正当晶格带心，如对体心晶格 I，衍射 hkl 中，$h+k+l=$奇数的衍射将系统消失；另一类起源于晶体结构中存在含平移的复合对称动作对应的对称元素，即螺旋轴与滑移面，如 $h0l$ 类衍射中，若 $h+l$ 为奇数的衍射系统消失，则晶体结构在 b 轴方向有滑移面 n 存在。系统消光是导出空间群的主要依据。如某晶体已确认为单斜晶系，取 b 轴为主轴，衍射数据中，hkl 类衍射无系统消光可认定晶体属简单晶格 P；而 $h0l$ 类衍射中 $h+l$ 为奇数的衍射有系统消光，表明主轴 b 方向有滑移面 n。继之，查晶体学国际表，确定空间群为 C_{2h}^5-$P2/n$。

4.5. 衍射数据的收集

衍射数据收集的方法主要有单晶沿某晶轴定向与非定向两类方法，前者主要用 X 射线相机与感光胶片收集衍射数据，后者主要用含光量子检测记数器的衍射仪记录强度。

4.5.1. 回转法与回摆法

将单晶样沿某晶轴或晶棱方向定向安置于回转或回摆相机中处于中轴线的测角仪头上，感光胶片则以特定半径绕晶体在相机筒中设置成圆柱状。实验中以特征 X 射线垂直入射于该晶轴，使晶体绕轴连续作重复 360°的旋转，则可得到回转衍射图。图 11 所示为回转法原理图；图 12 所示为层线图。若限定晶体绕轴作有限角度范围(如 20°) 交替正、反旋的往复转动，则所得衍射图称为回摆图。设晶体定向的转轴为 c 轴，则理论上不难证明在倒格空间必有以 $\vec{a}^*$ 和 $\vec{b}^*$ 为基向量的一组互相平行的倒格平面点阵与正格空间中的 $\vec{c}$ 向量垂直。当晶体沿 c 轴转动时，相应转动的诸平行的倒格平面点阵与埃瓦尔德球面相遇的点必分布在如图 11 所示的与赤道平面平行的诸圆上。这决定了衍射取向将分布于以 c 为锥顶的分立的诸圆锥体上。据此，当圆柱状的胶片展平时，衍射点必分布于互相平行的水平“层线”上，分布在层线上的衍射指标分别与……，$hk3$，$hk2$，$hk1$，$hk0$，$hk\bar{1}$，$hk\bar{2}$，$hk\bar{3}$，……对应。l 相同的衍射分布在同一层线上。设由

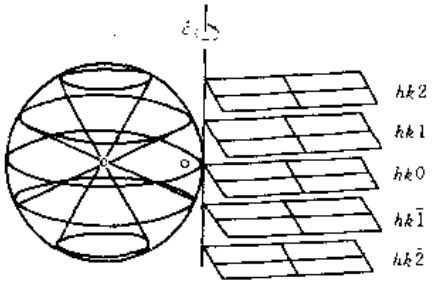
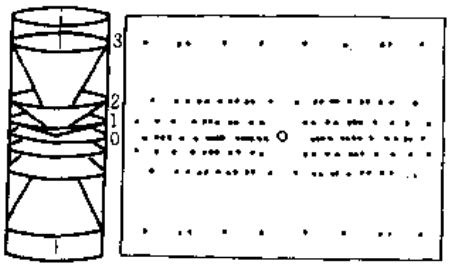


图 11　回转法原理与层线图



(a)展平前　　(b)展平后

图 12　层线图

图上量出第 l 层与第0层层线垂直距离为 y，相机直径为 D，X射线波长为 λ，则晶胞参数 c 可由下式算出：

$$c=\frac{l\sqrt{D^2+(2y)^2}}{2y}\lambda \tag{18}$$

在回转法中，由于二维衍射数据集中分布于同一层线，可能会发生不同衍射指标的衍射出现重迭，以致不便进行衍射指标化的工作。回摆法的设计在于将360°范围的转动分割为多个角度区，分区进行三维衍射强度数据的收集。

4.5.2. 魏森贝格（Weissenberg）法

这是一种以活动胶片逐层收集单晶二维衍射数据的方法。实验中，使定向置于仪器测角仪头上的单晶绕晶轴旋转，同步地控制围绕中轴圆柱状的感光胶片筒沿平行于轴线的正、反向作往复的平移折返运动（晶体每转2°，胶片筒平移1mm）。收集与转轴对应的衍射指标为零的零层衍射数据（如晶体沿 c 轴旋转，$l=0$ 的 $hk0$ 型的二维衍射数据是零层衍射，而 $l\neq0$ 的 $hk1$，$hk2$，……等型的衍射属非零层衍射）时，单色X射线垂直入射于旋转的晶轴。在摄取非零层衍射数据时，入射X射线将与转轴以一定角度斜交，以使埃瓦尔德球心处于该层与零层的正中间。基于分层收集数据的要求，实验系统中还需安置金属层线屏，以保障只有一层衍射得到感光而避免不同层间衍射的互相干扰。以此法所得的魏森贝格衍射图的特色是：能将二维衍射强度数据在感光胶片中较直观地呈现为与相应畸变二维倒易网格诸格点对应的一种分布。此中主要规律是：凡与通过倒格原点的中央倒格直线点列对应的诸衍射在图上将分布在斜率为2的直线上，而与非中央倒格直线点列对应的诸衍射将分布于碗形曲线中。据此甚易对图上的衍射进行指标化。根据魏森贝格图所呈现的劳厄衍射对称性，可确定晶系，由图中衍射点间几何位置可导出晶胞参数，主要根据衍射数据中的系统消光可考查晶体空间群的归属，所得三维衍射强度数据组整体则是进行晶体结构解析的实验依据。

4.5.3. 旋进法

旋进衍射法是一种活动平板胶片与单晶作同步旋进（precession），以分层收集单晶二维衍射强度数据的方法。操作时先使晶体沿某一晶轴定向，与入射X射线平行，然后通过角度调节器使晶体晶轴偏离入射线 μ 度（称作倾斜角，如取20°）。在始终维持倾斜角的条件下，使晶体连同其后的感光胶片作同步旋进，则可获得与相应二维倒格网点对应的直观、不畸变、在图上作规则分布的二维衍射数据组。摄取旋进衍射图时，因分层收集，实验中需使用环形的层线屏。旋进法甚多应用于蛋白等生物大分子晶体的晶体学初步鉴定研究。

4.5.4. 四圆衍射仪法

四圆衍射仪是一种通过光量子计数探测器进行单晶衍射强度逐点计量、测录的单晶衍射仪。其中占主导地位的仪器系统选择球坐标 ϕ、χ、ω 和二倍布拉格角 2θ 作为4个圆的转动变量，进行晶体和计数器的转动，以逐点实现倒格点与埃瓦尔德衍射球球面相遇的产生衍射的必要条件，并在衍射方向测录强度计量。ϕ 圆或 ϕ 角对应于安置晶体的测角头的自转转动。χ 圆或 χ 角对应于测角头在其所坐落的仪器金属 χ 环内侧圆上的转动（金属 χ 环平面中垂线通过笛卡儿直角标系 z 轴）。ω 圆或 ω 角对应于金属 χ 环绕中垂线（z 轴）进行的转动，2θ 圆则对应于为保持衍射方向相对于入射线为 2θ 角度所需进行计数探测器的转动。图13为四圆衍射仪示意图。

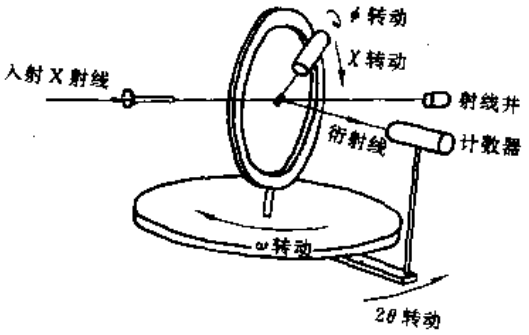


图13 四圆衍射仪示意

设定义入射线 $\vec{s}_0$ 方向与直角坐标系 x 轴平行，四圆衍射仪实现衍射就位时，$\vec{H}$ 向量终点是在直角坐标系的 xy 平面（即赤道平面）中与埃瓦尔德球面相遇。此时 $\vec{s}_0$、$\vec{H}$ 及衍射单位向量均处于赤道平面。亦有商品四圆衍射仪取Kappa球坐标系的，其总体运作与前者相仿。用四圆衍射仪收集单晶衍射强度，先需将优质单晶安置于仪器的测角头上四圆仪的中心（单晶样无需先行沿某晶轴定向），经过进一步精确调心后，需根据晶体衍射初探信息（有的仪器系统是先摄取一幅晶体沿 z 轴转动下的平板衍射图）在晶格空间搜索出有关晶体取向矩阵（又称方位矩阵）的信息 $\tilde{A}$。$\tilde{A}$ 是以倒格基向量 $\vec{a^*}$，$\vec{b^*}$，$\vec{c^*}$ 各自在直角笛卡儿坐标系3个轴方向的分量为矩阵元所构成的3列3行的矩阵：

$$\tilde{A}\equiv\begin{pmatrix}a_x^* & b_x^* & c_x^*\\ a_y^* & b_y^* & c_y^*\\ a_z^* & b_z^* & c_z^*\end{pmatrix}$$

在掌握 $\tilde{A}$ 矩阵信息的基础上，通过人机对话设定数据收集条件（如MoK。特征射线波长，$0\leqslant2\theta\leqslant50°$等），仪器即可自动收集衍射数据。这是因为只需以整数数组 hkl 与 $\tilde{A}$ 结合，仪器可自动找到诸衍射对应的特定方向。四圆衍射仪是能高效运作获得优质衍射强度的系统。20世

纪 80 年代的四圆仪每分钟能收集约 80 个衍射数据。

4.5.5. 技术新进展

仅举对推动结构生物学有重要意义的两项革新。

(1) 面探测器　这是 20 世纪 80 年代研制发明的一种用于收集蛋白等生物大分子晶体衍射数据用的光量子多丝正比计数器。由于它将四圆仪使用的逐点衍射收集法更新为逐组的二维数据收集法，大大提高了实验的效率与质量。面探测器运作时与涉及 ϕ、ω、2θ 角的三圆相机联动，χ 角则取定值固定。衍射强度信息由面探测器上多丝 (x, y) 位置记录后，送入计算机以相应软件进行同步的数据处理。

(2) 劳厄法　将非单色的白色 X 射线作用于静止安置的单晶以获取衍射信息的方法称为劳厄法。早期的劳厄法以所摄取的劳厄衍射图用于鉴定晶体的衍射对称性。20 世纪 80～90 年代利用同步辐射的强白色 X 射线源，结合高能储存环等新技术，已做到只需毫秒级时间即可完成收集一套蛋白或病毒晶体的衍射数据。这意味着时间分辨的蛋白晶体结构研究新领域已有启动的契机[6,7]。用劳厄法衍射数据已获解析出鹅蛋白溶菌酶大分子结构等成果。

4.6. 衍射强度的统一、校正与还原

实验所得的衍射强度主要与结构因子模平方($|F|^2$)相关，还与多项其他物理因子相关。由实验衍射强度导出绝对强度(即结构振幅平方)的作用是为进行反变换的结构分析作好准备。这是单晶结构分析中的常规技术步骤，其中涉及强度数据的统一、校正和还原等方面。

统一是指在分层收集二维数据的场合或曾用不同单晶样收集同一晶体品种衍射数据的场合，需将不同时间收集的信息统一为一套三维衍射强度数据。还原是指对吸收因子 A、偏振化因子 P、洛仑兹因子 L、晶体总体温度因子 B 等物理因子的校正。经过统一、还原后的强度仍为相对强度，若进一步导出比例因子或标度因子 K，则最终可导出绝对强度 F^2 数据组。

实验衍射强度 I''与 F 及诸校正因子的关系见下式：

$$I''=KA(LP)[Fe^{-B(\sin\theta/\lambda)^2}]^2$$

对于线性吸收系数 μ 值大于 25cm^{-1}的晶样，一般应选若干代表性的衍射通过晶体分区的角度(如每 10°间隔)旋转制作经验校正曲线，对晶体不同方向的吸收进行校正。A 因子校正后，随即进行 L 和 P 因子的联合校正。L 是唯一的与衍射数据收集实验方法相关的校正因子，如四圆衍射仪法中 $L=(1/\sin2\theta)$。因 P 也与布拉格角相关，有 $P=(1+\cos^2 2\theta)/2$ 的关系，对四圆衍射法将 L 与 P 因子合并，则有 $LP=(1+\cos^2 2\theta)/2\sin\theta$ 的关系，经 A 与 L、P 因子校正后的强度设为 I'，则有下式：

$$I'/F^2=Ke^{2B(\sin\theta/\lambda)^2}$$

或

$$\lg\frac{I'}{F^2}=\lg K-\frac{2B}{2.303\lambda^2}\sin^2\theta \qquad (19)$$

设按自变量 $\sin^2\theta$ 的变化范围分若干区，与每个区平均值 $\langle\sin^2\theta\rangle$ 对应的此区多个衍射实验强度平均值为 $\langle I'\rangle$，相应 F^2 的平均值为 $\langle F^2\rangle$。考虑对大量衍射数据存在近似关系 $\langle F^2\rangle\simeq\langle\Sigma f_j^2\rangle$ ($\langle\Sigma f_j^2\rangle$ 可查表由 f_j 算出)，则可导出下列近似式：

$$\lg\frac{\langle I'\rangle}{\langle\Sigma f_j^2\rangle}\simeq\lg K-\frac{2B}{2.303\lambda^2}\langle\sin^2\theta\rangle \qquad (20)$$

根据此式，以右端分区进行统计的已知物理量对自变量 $\langle\sin^2\theta\rangle$ 作图，由作图所得直线的截距与斜率可求出 K 和 B 两项校正因子。晶体总体温度因子 B 与晶体中原子在平衡位置进行热振动的方均根振幅 $\bar{u}$ 的平方值成正比：$B=8\pi^2\bar{u}^2$。B 是原子在晶体中作热振动运动的量度，由于恒为正值的 B 因子对高布拉格角的衍射强度起甚大的衰减作用，晶体结构分析中进行温度因子的校正是非常必要的。以上所述称之为威尔逊(Wilson)法同时求出 K 与 B 因子，最终将相对强度还原为绝对强度 F^2。

4.7. 结构解析

结构解析是单晶 XRD 技术的精华。其理论主体主要涉及结构对应的三维电子密度分布函数 $\rho(x, y, z)$ 与衍射强度相关的结构因子 F_{hkl} 之间的正、反富里叶变换关系，此中相应的解析方法与计算以式(16)与(17)为基础。因用一般的实验方法未获得结构因子中的位相信息，如何解决位相问题成为学科与技术的关键。模型尝试法是早年使用的结构解析法，而能较有效和以较高几率系统解决位相问题的则是帕特逊(Patteson)函数法与直接法(direct method)。两者的理论初基均奠立于 20 世纪 30 年代中期，帕特逊法先行成熟与发展，1985 年美国 J. Karle 与 H. Hauptman 因对直接法的贡献而获诺贝尔化学奖。帕特逊法长于处理原子非等重(即散射能力差别大)体系，直接法则长于处理原子等重体系(如有机物中若不考虑 H，则 C、N、O 等类原子散射能力甚相近)。对于介于等重与非等重之间的体系，两方法可协同进行。对于一般分子量<2000 的小分子晶体，现今结构解析成功率一般不低于 85%甚至 90%。

4.7.1. 电子密度分布函数

本条由 4.2 节的(17)式即是电子密度分布函数公式，即：

$$\rho(x,y,z)=\frac{1}{V}\sum_h\sum_k\sum_l F_{hkl}e^{-2\pi i(hx+ky+lz)}$$

此式示出，若能掌握结构因子数组 F_{hkl}，则表达晶体结

构的 ρ 函数甚易计算导出。

在X射线单晶技术中，算出的三维 ρ 函数常用类似地学中采用的等高线图来表达，也类似天气预报中的云图。ρ 图实是非常直观与感性的结果，若空间某区域等高线圈数甚多，意味着该区峰值中心乃重原子所在。

4.7.2. 位相问题

要导出 ρ 函数，必需掌握结构因子数组 F_{hkl}'s。但结构因子 F_{hkl} 或 F_H 是个复函数 $F_H=|F_H|e^{i\phi_H}$，在实验中所得衍射强度数据组经诸物理因子校正还原后，只能得到结构振幅数组 $|F_H|$'s，而相应的位相数组 ϕ_H's 却未掌握。如某小分子晶体，在获得约2600衍射绝对强度 $|F_H|^2$ 的同时却丧失了约2600位相信息，这意味着还不能直接利用 ρ 公式导出晶体结构。此即衍射结构分析中的位相问题。在20世纪虽有物理学家在探索直接由实验获取 ϕ_H 信息，但尚未能实际应用。研究基于 $|F_H|$'s 数据导出结构位相的解析方法正是学科与技术的精粹所在。

4.7.3. 模型尝试法

该法是根据晶样的化学合成途径、化学组成与原子间键合的化学键知识，提出试用的空间结构（含诸原子的坐标参数），以计算结构因子模值数组与实验模值数组进行对照、拟合来考察结构合理性的方法。这是在20世纪初期适用于简单体系的一类方法。但需注意，在直接法与帕特逊法占主导地位的现代，有时对有的体系，在后期残余、待定局部结构的解析中，合理运用尝试法仍是有益的。

4.7.4. 帕特逊函数法

将电子密度函数中的富里叶系数 F_{hkl} 代之以结构因子模平方 $|F_{hkl}|^2$，将空间坐标自变量 x、y、z 改用 u、v、w，如此所得的富里叶函数称作帕特逊函数 $P(u,v,w)$。此函数仍具有与晶格相同的一套基向量，其算式相应为：

$$P(u,v,w)=\frac{1}{V}\sum_h\sum_k\sum_l|F_{hkl}|^2e^{-2\pi(hu+kv+lw)} \quad (21)$$

此算式实起源于帕特逊函数的基本定义，即它是晶体电子密度函数 ρ 的二重自卷积，有：

$$P(u,v,w)=\int\rho(x,y,z)\rho(x+u,y+v,z+w)\mathrm{d}x\mathrm{d}y\mathrm{d}z \quad (22)$$

帕特逊函数的宝贵性质如下。

(1) 由实验衍射强度数组导出结构振幅数组 $|F_{hkl}|^2$ 后即可无条件地进行 P 函数计算。

(2) P 函数乃是一个汇集了反映原子间相对位置与取向的信息库。

对非等重体系，最常规的操作是利用 P 函数中以等效点系（由查空间群表得知）联系的重原子间（对称相关）的哈格（Harker）峰及重原子间的非哈格峰先行导出少数重原子坐标。然后利用重原子对结构因子位相具有相对集中贡献的优势，在略去轻原子对结构因子贡献的近似处理下，先算出结构因子的粗位相 ϕ_H°，以此 ϕ_H° 与实验模值 $|F_H|$ 结合，将 $|F_H|e^{i\phi_H^{\circ}}$ 纳入 ρ 公式计算出近似的 ρ 函数，由近似 ρ 函数中可进一步导出其他次重原子与轻原子的坐标。经过多轮 F 与 ρ 公式的迭代计算，可导出全部或多数原子坐标，并使 ρ 及 F 计算值最大限度逼近真值或实验值。此法常称重原子法或富里叶法（含差值富里叶法）。

P 函数的应用并不局限于导出重原子坐标的功能，还有多种帕特逊寻峰技术。如极小函数法利用已导出部分重原子位置，将已知原子位置平移，错开若干帕特逊函数，再在空间处取诸 P 函数的极小值。由此可自动导出其他未知原子的位置。又如分子置换法是蛋白等生物大分子晶体结构解析常用的一类基本方法。对于晶胞（不对称单位）或不同晶型的晶体中含有多个结构相同或相似的分子或亚基的场合，可由已知分子的结构信息通过分子置换导出相似分子在晶胞中的取向与位置。结合所选参照分子的结构信息，一般先利用帕特逊分子内自身向量峰群由旋转函数确定分子的取向，然后再利用（对称相关）分子间的帕特逊交叉向量峰群通过平移函数确定分子在晶胞中的位置。

4.7.5. 直接法

直接法是依靠单位结构因子 U_H 或规格化结构因子 E_H 模值数据组 $|U_H|$'s 或 $|E_H|$'s 间的数学关系直接推引、扩展以导出结构因子位相的一类晶体结构解析方法[14]。直接法最核心的物理基础是晶体电子密度（富里叶）函数的非负性，即 $\rho\geqslant0$ 的基本性质，据此可建立与非负条件相关的不等式及结构因子三重积、负四重积等制约关系。

针对主要用于等重原子体系的特点，为进一步消除热运动的影响，直接法中将球对称的原子进一步简化为原子中诸电子均集中于中心的点原子模型，据此引入下列单位结构因子与规格化结构因子的定义：

$$U_H=\frac{F_H}{\sum_j\Sigma f_j} \quad (23)$$

$$E_H=F_H/\epsilon(\Sigma f_j^2)^{\frac{1}{2}} \quad (24)$$

式中 f_j 是已包含了对晶体总体温度修正后的原子散射因子，ϵ 对多数衍射取值为1。(23)式中，分母 Σf_j 是最大可能的 F_H 值，显然有 $|U_H|\leqslant1$。(24)式中分母则是 F_H 方均根的期待值。$|U_H|$'s 或 $|E_H|$'s 是启动进行直接法位

相推引的数据基础。

直接法中利用位相之间或结构因子之间存在的制约关系导出与扩充位相数组。设 F_H 与 $F_{H'}$ 分别是与衍射 hkl 与 $h'k'l'$ 对应的结构因子，F_{-H}是 F_H 的共轭结构因子，则由称之为 Sayre 公式限定下式关系：

$$|F_H|^2 = \frac{1}{V}\frac{f}{g}\sum F_{-H}F_{H'}F_{H-H'} \qquad (25)$$

当结构因子模值$|F_H$ 大时，式左端是大的正实数（$|F_H|^2$ 具有非负性），决定了右端加和项中值大的项也趋于正数。由此可导出作中心对称的结构有普适性的近似位相关系式：

$$\phi_{-H} + \phi_{H'} + \phi_{H-H'} \approx 0 \qquad (26)$$

由于上式是一种可能为真的关系，使用时还需配以几率判别式。直接法中尚有其他类型的位相关系。结构因子模值均由晶体结构唯一确定，但一般结构因子位相将随晶胞原点的选择不同而改变。对于那些单个结构因子或结构因子相乘的复合积 $\prod_{i=1}^{n}U_{H_i}$ 或 $\prod_{i=1}^{n}E_{H_i}$，若其位相与晶胞原点选择无关，则这种特殊的结构因子或结构因子乘积称为结构不变量。此类结构不变量将满足 $\sum_{i=1}^{n}H_i = 0$ 等制约条件。如U_H、U_{-H}、$U_{H-H'}$ 等即为典型的结构不变量。直接法中最常用的是三或四重积的结构不变量。由于模值大的结构因子 $|F_H|$、$|U_H|$或$|E_H|$在使用位相制约关系与结构不变量制约关系中导出位相为真的几率相对较高，在进行位相推引过程中需优先选择大值者。如使用 $|E|$'s 数据时，常先选$|E|\geqslant 1.2$ 者进行位相推引。在现代直接法运算中，通过位相导出、扩展及精修，最终可算出若干套判据较优的、可能为真的 E 图及相应 E 峰的峰表，供结构分析工作者选择。

4.8. 结构精修

晶体结构精修的实质可归结为已有逼近真值的 m 个起始粗结构参变量（诸 j 原子的坐标、热参数、占有率）x_j 等的条件下，设法调节这 m 个结构参变量，使 n 个结构因子模的计算值$|F_c|$最大限度逼近 n 个结构因子模的实验值$|F_o|$。精修中一般采用最小二乘法，基于对函数 $D \equiv \sum_n [|F_c|_n(x_1,\cdots,x_j,\cdots,x_m) - |F_o|_n]^2$ 派生的诸一级偏微商满足极(小)值的条件为 $\frac{\partial D}{\partial x_1} = \cdots = \frac{\partial D}{\partial x_j} = \cdots = \frac{\partial D}{\partial x_m} = 0$，建立 m 个正规方程及相应 m 行 m 列的系数方(矩)阵。待求的 m 个结构参变量的诸修正量 δx_j 等可由正规方程组中解出。其中，$|F_o|$'s 是来自实验的数组，根据粗结构算出的结构因子模的计算值$|F_c|$及其一级偏微导数$\frac{\partial|F_c|}{\partial x_j}$等均为已知。

精修中每个 j 原子最高可有 10 个结构参变量，即 3 个坐标变量 x_j、y_j、z_j，6 个热参数（或称温度因子）与占有率。占有率在多数场合其值为 1 或 100%，但在局部原子无序的特殊场合，原子在晶胞中某位置的占有率亦可小于 1，并可作为变量参与精修。若赋予每个原子仅一个热参数进行精修，这意味着承认不同原子具不同热振动水平。这一热参数称作原子各向同性热参数 B_{iso}，它与原子的方均根振幅 $\bar{u}$ 值的平方成正比。当赋予每个原子 B_{11}、B_{22}、B_{33}、B_{12}、B_{13}、B_{23} 6 个热参数以替代单一的各向同性热参数进行精修时，意味着承认原子各向异性的热振动，这称之为各向异性热参数，与表达晶体结构图中常用的原子热椭球有对应关系。6 个参数中前 3 个非交叉项 B_{ii}分别反映 3 个方向方均根振的相对大小；后 3 个交叉项 $B_{ij(i\neq j)}$则与热椭球相对于晶轴的取向相关。各向异性热参数亦常用 6 个 U_{ij}或 6 个 β_{ij}的另两种形式来表达，U_{ij}或 β_{ij}与 B_{ij}之间只有极简单的常数换算关系。在晶体结构分析常规精修操作中，对于诸非氢原子的热参数，一般先进行各向同性热参数精修，再进行各向异性热参数精修。但为避免 6 个热参数占据过多论文研究报告的篇幅，在最后计算中根据特定定义式往往再将每 6 个 U_{ij} 的数据折算成称之为等当热参数的 U_{eq}数。对于氢原子一般没有必要进行各向异性热参数的精修。

在富里叶反变换的操作中，结构精修一般是最耗费计算机时和资金的技术环节。结构精修可供选择的计算方式有全矩阵精修与块矩阵精修等，可根据需要决定是否锁定部分结构参变量或专注考察某些结构参变量，这些技巧可与结构解析后期的工作密切结合起来。

4.9. 晶体结构的表达

晶体结构中诸原子的坐标和热参数经结构解析、精修导出并存入数据文件。根据数据文件可由计算机终端输出表达晶体结构的各类信息或图表，主要如下。

(1) 概括晶体学空间群、晶胞参数与晶体化学组成 3 类基本信息为主体的晶体学数据。

(2) 晶胞不对称单位中诸原子的分数坐标与等当热参数或各向异性热参数。

(3) 有关化学键长、键角、双面（构像）角等键参数信息（均应附以标准偏差值）。

(4) 根据体系的特点进行共面原子平均平面方程的表达，给出诸原子离平均平面的垂距值。

(5) 关于分子内或分子间氢键参与原子及相应氢键键长的信息。

(6) 在图像表达中对小分子晶体最主要的是示出原子热椭球、以化学键彼此连结的分子立体结构图，附以晶胞框架的分子堆积图。对矿物与无机物晶体亦常采用聚配位多面体的表达。对生物大分子晶体的整体或局部结构可采用三维彩图显示分子或多体的立体构象或其局部

结构。

若进一步将晶体、分子的空间结构信息与分子力学、量子化学等理论分析或计算结合，以及与晶体和分子的光、电、热、磁特异性能或化学（催化）性能等相结合，则可对结构分析结果有更深刻的理解与表达，并有利于联系其应用。

4.10. 结构的评价

结构评价涉及对结构可靠性与精度评价的若干量化指标。设$|F_o|$与$|F_c|$分别代表结构因子模的观察值(即实验值)与计算值，实验的衍射数为n，则称作一致性因子R的指标(亦称误差指标)是晶体结构精度与可靠性的重要衡量标准。

$$R=\frac{\sum_n ||F_o|-|F_c||}{\sum_n |F_o|} \tag{27}$$

一般认为基本可靠的结构，其粗结构R值应低于40%～25%。通过精修后，小分子晶体R值一般低于10%。国际上发表的晶体结构一般在5%左右，最佳者可及2%的水平，生物大分子晶体精修后一般R值低于20%。

其他量化的技术指标有键长与键角的标准偏差等。小分子晶体的键长有效数一般可及千分之几Å的尾数，键长偏离真值(准度)可在±0.02Å以内。对结构精修较优的生物大分子晶体，键长的标准偏差值小于0.02Å，键角标准偏差小于3°。对蛋白晶体等亦常用肽链双面构像角ψ与ϕ值在拉氏（Ramachandran）图中统计分布的合理性来辅助考察其结构的合理性。

在评价中，结构在化学上的可靠性与合理性的审查亦甚重要。因反富里变换导出的是电子密度分布函数ρ，它有难于分辨Fe^{+2}与Fe^{+3}或Mo^{+6}与Mo^{+5}等困难；它在有重原子的场合亦难于识别氢原子，这意味着在化学上可能出现错误。故在结构评价中对结构整体及局部化学上的合理性与R因子等技术指标的考查均应给予重视。

5. 多晶X射线衍射结构分析技术

多晶X射线衍射技术涉及结构分析、物相分析与粒度尺寸鉴定等，其中以物相分析应用面最为广泛，另亦涉及多晶织构、形貌、有序-无序相变等研究[15]。

5.1. 多晶样

多晶亦称粉晶，是众多取向机遇的单晶的集合。对同一品种晶体来说，多晶与单晶内部均以三维点阵式的周期性结构为基础，两者本质相同，不同之处在于单晶是各向异性的，而多晶则因其中众多单晶的取向机遇而在总体上呈现各向同性；另一方面，典型多晶样中晶粒的线度尺寸比单晶样小，为5×10^{3}～10^{8}Å，样品因粒度较小、呈散射光而使清晰度差（如无色透明的晶体在粉晶场合呈白色），并难于用肉眼或低倍显微镜在外貌上直接观察到呈现晶面、晶棱等的清晰形象。

在多晶或粉晶衍射实验中，为保证晶粒的取向机遇，有时需要对样品作适当研磨（但不宜过力以防多晶向微晶转化）。在使用粉晶相机时常用极细的玻璃细丝胶粘粉晶，制成棒状多晶样。在使用粉晶衍射仪时，常用有一定厚度的平板中空的样品框架，将粉晶压填入矩形框内制成板型的多晶样。

5.2. 实验原理与装置

多晶衍射实验有照相法与衍射仪法。

(1) 德拜-谢乐（Debye-Scherer）照相法 该法使用德拜-谢乐粉晶相机，将长条矩形感光胶片置于圆柱状的相机机筒内壁，相机直径常取57.3mm或114.6mm。棒状粉晶则安置在相机中轴线的测角仪头上，旋转量角仪的弯板与调整平板，使样品处于相机中轴线的准确位置。单色X特射线经准直器后垂直入射于以马达驱动连续自转的粉晶样上(理论上粉晶样可不必自转，但纳入自转可保证晶粒取向机遇的更佳效果)。感光胶片经显影、定影、晾干，可获粉晶衍射图，摄取粉晶衍射图的原理如图14所示。基于粉晶样中晶粒取向机遇的特点及衍射线与入射线间夹角为2θ，每一衍射hkl将与顶部张角为4θ的圆锥相对应(圆锥体的中线为入射线所贯穿)，取向为圆锥形的衍射将为圆柱状安置的感光胶片所截取。当将胶片展平后，则每一衍射必与入射X射线出射孔两侧对称的一对粉末衍射弧线相对应。测量图上弧线中心与出射孔的距离L，除以入射孔与出射孔间的常数值L_K，可算出布拉格角$\theta=(L/L_K)\times90°$。再根据式(6)的布拉格方程，由布拉格角θ_{hkl}(即$\theta_{nh\cdot nk\cdot nl}$)导出对应的$d'$值。对粉晶衍射图中诸衍射弧线以目测法或测微光度计法测量衍射强度I，最终在粉晶衍射图上可获得I对d'的实验数组。

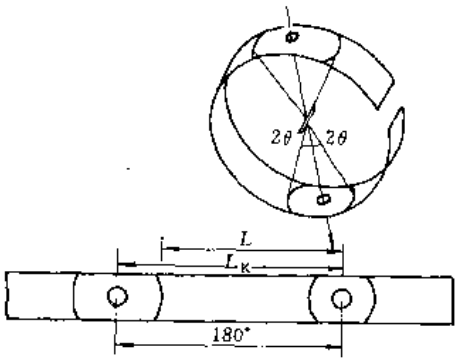


图14 摄取粉晶衍射图原理

(2) 多晶衍射仪法 此法的基本原理与粉晶相机法

相似，其主要区别在于多晶衍射仪中以光量子计数检测器在特定的 2θ 位置对光强进行测录；另外对于板型的多晶样使用线聚焦的X射线光源，可提高衍射强度的精度。

5.3. 结构解析

对未知单一晶相的多晶样收集衍射强度数据的基础上进行的结构解析称之为多晶结构解析。多晶或粉晶结构解析的基本原理与单晶结构解析相同，也包括：导出晶胞参数；根据系统消光确定空间群；结合晶体密度、化学分析数据导出晶体化学组成；然后以衍射强度数据为依据结合模型导出原子坐标，再继之以结构精修。粉晶法相对于单晶法来说，单纯之处在于无需苛求优质单晶。另外，收集衍射数据时在衍射仪中也只涉及 2θ 角的转动。但粉晶法的严重局限在于：面对复杂的晶体结构，在获得 I 对 d' 的实验数据后，可能连衍射的指标化与导出晶胞参数都难于突破。即使解决了此问题还会遇到 d' 值相近衍射线的重叠问题。对于未知结构的晶体一般首先仍应争取培养获得毫米尺寸的单晶，以单晶衍射法进行结构解析。只有对于不能获得单晶且结构比较简单的体系，可以考虑尝试以粉晶衍射法进行结构解析。例如属 D_{2h}^1 空间群的超导晶相 $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$，其电子能带结构虽不能认为很简单，但其晶胞不对称单位中不受对称性控制的独立原子坐标参数只有5个。对这一晶体可用粉晶或多晶衍射数据进行结构解析研究，以此所得结果亦可与单晶结构解析结果对照。此类超导晶相因其局部组成的微变与制备条件（预热处理、富氧气氛等）密切相关，如粉晶衍射结构解析法使用得当，亦可发挥其特色。对于某些存在同晶结构的情况（如某些含稀土元素的同晶系列物），可以已知同晶构型为参照，进行粉晶结构解析。合金体系一般较难获得单晶，对于组成在一定范围内变化的合金体系，在已有一定结构模型的前提下，以粉晶衍射法进行研究有积极的意义。此中有时还涉及合金体系晶胞参数超精密测定的特种技术。基于粉晶衍射法的特点，一般常用模型结构尝试法。

5.4. 物相鉴定与分析

以单色X射线作用于晶态多相体系的粉晶样，可获得与不同晶面间距 $d'(d/n)$ 相对应的衍射强度数据。由于多相粉晶样中每一种晶相强度较强的3个衍射及其对应3个 d' 值有类似指纹的特征作用，实践中可耐心地在混合物相产生的 I-d' 数据组中搜索每一物相对应的 $I_{最强}$-$d'_{最强}$、$I_{次强}$-$d'_{次强}$，$I_{第三强}$-$d'_{第三强}$，以此进行诸物相的识别与鉴定。物相鉴定时需检索美国材料试验协会出版汇集的ASTM物相粉晶衍射数据卡以进行对照，该卡片库信息比较完善（拥有～3800套物相数据）并配备有按一定方法编排的哈那瓦特（Hanawatt）索引和芬克（Fink）索引[26]。实际操作时，一般将最强的衍射强度相对取为100，以此为基准赋与其他每个衍射相对强度小于100的值。搜索物相时一般先鉴定对粉晶衍射有强贡献的，采取由强至弱逐个突破的方式。在更细致的研究中，也可纳入对粉晶样进行物理或化学的预处理。如以物理法富集多相体系中的磁性物相；利用不同比重液来分离或富集密度不同的物相；以化学法消除某些物相等。将进行过物理或化学预处理的粉晶衍射 I-d' 数据组与未经预处理原样的数据组进行对照，可得出更可靠的物相鉴定结论。

粉晶样若要进行定量的物相分析，则需要在样品中掺入定量的称之为内标物的已知晶相作为计量的参照标准。粉晶定量的物相分析一般会有约5%的偏差，物相含量高，衍射贡献大者，偏差相对较小。在导出物相组成后，可以理论组成导出的粉末衍射数据或粉晶衍射图与实验数据或实验衍射图进行对照、拟合，以说明结果的合理性。

多晶或粉晶物相解析法的内含及深度虽不及单晶结构解析，但因其联系工矿企业原料、产品及中间物物相组成的监控与调节等，其应用面是相当广泛的。它在基础科研中，对合金等体系的物相类型鉴定与相变研究亦有甚重要的作用。

5.5. 固态类型与微粒尺寸鉴定

在固态中晶态占有主导地位。当微粒尺寸变小或微粒中原子、分子重复周期数降低，则具有高重复周期数的晶态通过微晶态逐步向无定形非晶态固体过渡。无定形固态（如玻璃）中的原子排列仍保持一定的近程有序，其重复周期数甚小。一般粉晶样中其微粒线度尺寸约 5×10^3～10^5 Å，微晶颗粒的线度尺寸约100～2000 Å。具有粉晶线度尺寸的样品在粉晶衍射（图）中能给出明锐的粉晶衍射弧线。对于微晶（如炭黑），其衍射峰（线）相对于正常粉晶X射线衍射峰有明显的衍射峰半高宽的增宽现象。这种增宽后的峰总面积虽基本保持不变，但峰高下降、强度分布趋于弥散，故又称弥散X射线（衍射）峰。对于线度尺寸小于100 Å或对于只有几十Å的近程有序的无定形固体，则峰的弥散将更形强化。据此，可根据固态粉样衍射峰是否有强度弥散及弥散程度的情况，判定样品是属于晶态、还是微晶态或无定形态，并可对样品微粒的尺寸或周期重复数作出鉴定或估算。粉晶样若不计及X射线光束的不平行性及其他仪器因素，其衍射峰的增宽主要取决于样品颗粒的平均线度尺寸 $D_{(h^*k^*l^*)}$ 与布拉格衍射角 $\theta_{hk^*mk^*nl^*}$。衍射峰的半高度 $B_{2\theta}$ 与 D 和 θ 间有下列谢乐关系式：

$$B_{2\theta}=\frac{K\lambda}{D\cos\theta} \tag{28}$$

式中 λ 为X射线波长，常数 K 值近于0.89。衍射峰宽 B

与 D 成反比并随 θ 增加而增宽。

炭黑是一种由其数约为千或万计的石墨晶胞并置而组成的微晶（体）。以炭黑样摄取的粉样衍射图中 $00l$ 型的 002 衍射峰特别弥散而 100 与 110 衍射峰则较明锐，这表明炭黑 c 轴方向的周期比 a 和 b 轴方向的周期重复数要小得多，即 c 轴方向的无序度（或偏离理想晶体的程度）较高。此例提供了微晶研究的部分细节。

6. X射线荧光光谱分析技术

基于X射线光子作用于原子内层电子而诱发产生次生X射线荧光的效应，建立与发展了对物质进行元素组成分析和化学态研究的X射线荧光光谱分析法（XRFA）[17,18]。X射线荧光分析法和原子吸收光谱法、等离子体光谱分析法一起已成为现代对元素组成等进行仪器分析的主要手段。

6.1. 原 理

以高能的入射X射线或其他高能质点轰击原子，可将原子内层电子击出而形成原子的激发态。当原子的次内层电子对空缺的内层补位时，将发射出与内层、次内层间能量差相对应的次生X（荧光）射线。如铜原子最内 K 层 $1s$ 电子被入射X射线光子击出，形成激发态 K^+，次内 L 层的 $2p$ 电子补位至 K 层，使原子处于 L^- 态。$1s$ 与 $2p$ 电子在原子中的结合能分别为 20keV 和 2.3keV，则单价离子激发态 K^+ 转化为 L^+ 相应发射X射线的能量为 $20-2.3=17.6$（keV），是为 K_α（荧光）X射线。原级入射X射线作用于原子时，由于激发态原子内部电子迁移或重排，还会产生其他的荧光X射线，但这些电子迁移必须受光谱选律的制约，即：电子对应的主量子数 n 改变必须为1，角量子数 l 的改变亦必须为1，而向量和 $l+s$ 改变量的正数必须为1或0。据此，荧光X射线中，对 K 系只有 p-s 跃迁是允许的；对 L 系允许的是 p-s、s-p 和 d-p 跃迁。在实际X射线荧光光谱技术应用中一般主要关注 K 系和 L 系，对 M 和 N 层电子相关的跃迁或谱线实用性甚小。激发态原子内部电子的各类重排由于所谓俄歇效应（Auger effect）而存在着竞争，由此还存在着荧光产率（或产额）的问题。一般对于高原子序数的元素其荧光产率近于1，而如Na，Mg和Al等具小原子序数的轻元素，其荧光产率仅约0.01。这意味着荧光X射线技术应用于检测轻元素有一定局限性。多数商用X射线光谱仪波长 0.2～20Å（对应于能值 60～0.6keV），以 K 线系测试自F（$z=9$）至Lu（$z=71$）的元素，以 L 线系检测由Mn（$z=25$）至U（$z=92$）的元素。

原理上可用其他任何能量高于原子内层电子束缚能（即结合能）的高能微粒束（如高能电子束）轰击原子，产生与该原子结构相关的特征X射线。但使用原级X射线轰击原子产生原子的次生X射线，有高效、稳定、低成本的优点。在此场合次生X射线光子能量或频率必小于原级入射X射线，而其波长则必长于原级X射线，因而称之为荧光。在使用荧光X射线这一术语时实际即认定用以产生次生荧光X射线的高能微粒束是X射线光子束。

6.2. 简 史

在20世纪20年代，瑞典的G.C.de赫维西和R.格洛克尔曾尝试X射线荧光光谱从事定量分析，但因受当时探测器技术水平的局限未能实现。至40年代末因各类计数探测器成功应用于X射线计量，才使此法得以实际应用。1948年H.弗里德曼和L.S.伯克斯制成了第一台波长色散的X射线荧光分析仪。此后随着X射线荧光分析理论和方法的进一步开拓与完善、仪器的自动化和与微机联用水平的迅速提高，至60年代此法在常规分析上已普遍应用。70年代以后又按激发、色散和探测方法的不同，发展成X射线光谱法（波长色散）WD-XRF和X射线能谱法（能量色散）ED-XRF。

6.3. 仪 器

X射线荧光分析仪主要由激发（原级X射线光源单元）、色散（波长或能量色散）和测录计数（光量子计数电子电路与数据处理）3部分组成。X射线光谱仪与X射线能谱仪虽有相似之处，但在色散和探测方法上有显著差异，在激发源和测录装置上亦有所不同。

原级X射线源单元由封闭式X射线管与高压变压器组成。封闭式管内以含Cr、Rh、W、Ag、Au或Mo的材料为靶阳极。高压变压器向X射线管提供在50～80kV范围内选定的高度稳定的高压电源。X射线管功率可及3kW。图15为X射线荧光分析法示意。在波长色散荧光光谱法中，由X射线管所产生的原级（白色）X射线经滤波片后作用于样品，激发诸原子产生 K 系、L 系等次生荧光特征X射线。这些荧光X射线经过准直器（索勒狭缝，简图中未示出）后将投射于安置在分光计中心测角仪上的分光晶体上。分光晶体按照布拉格角将诸具一定波长的特征荧光衍射线逐个“反射”入计数探测器中。探测器捕集每个衍射信息时，其转动角度应以 2∶1 的比例保持与分光晶体的转动角同步（此为布拉格定律所要求）。探测系统中可用流气正比计数器或闪烁计数器（光路中其前常再安置一个准直器）。计数器所获的电脉冲经过放大器与脉冲幅度分析器，再经计数率计进入记录器或经过定标器进行数据处理。波长色散X射线荧光分析系统的输出可用数值或模拟方式。定性分析常用模拟输出，经脉冲幅度分析器的信号可直接输入计数率计，累计计量在逐秒时间内的脉冲，最终记录器以强度/2θ 数据组的方式记录信息。在定量分析中，采用数值输出方式更合宜，其经过定标器的信号脉冲（分析线强度）可直接输入

电子计算机进行联机处理而读取分析元素的含量，也可从定标器上读取分析线强度，然后进行脱机处理。

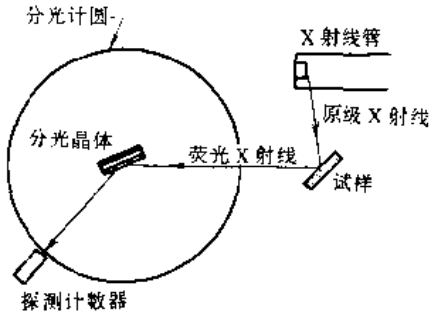


图 15　X 射线荧光分析法示意

现代波长色散的 X 射线荧光谱分辨水平可及 20～200eV，多与微机协同操作，并借助于样品置换器能连续几小时高效地切换、处理大量样品。X 射线荧光分析按其性能和应用范围可分为实验室用的较大型仪器及小型便携式的轻型仪器，另亦有工业上用的专用谱仪。

能量色散的 X 射线荧光分析仪，即 X 射线荧光能谱仪。从原理上系统仍涉及激发、色散、与探测 3 个主要方面。这种谱仪只需采用小型激发源（小型 X 射线管或用放射性同位素）、半导体探测器、放大器和多道脉冲幅度分析器即可对能量范围很宽的 X 射线谱同时进行能量分辨（定性分析）和定量测试。由于系统无需使用分光晶体而使样品可紧靠探测器，使光程大大缩短，并因 X 射线探测的效率提高 2～3 个数量级而大大提高仪器灵敏度。此外对激发源的强度要求亦可相应降低，因而整个谱仪的结构要比波长色散系统简单得多。

作为激发源的 X 射线管，其发射的 X 射线既可通过滤波片后直接激发样品，亦可用之激发附加的次级靶，利用所选择次级靶所发射的特征 X 射线经滤波片后去激发待测的样品。使用次级靶可大大提高分析线与本底的对比度，此对少量或痕量元素的测定特别有利。能量色散 X 射线荧光谱仪中的检测单元因其兼含色散与探测计数两种功能而具特色。检测单元使用掺锂的硅单晶半导体材料，是一种具高分辨率的正比计数器，分辨水平的典型值为 160～180eV。当检测器截获 X 射线光子时，将产生以电子-空穴对形式存在的电离云。所产生电子-空穴对的数量与入射 X 荧光射线的光子数成正比。因而当一定数量 X 射线光子入射于探测器，则相当量的电压脉冲将自探测器输出。电脉冲经放大器放大后，将由多道脉冲分析器分拣信息并以柱形直方图的方式示出样品的 X 射线能谱。操作者一般可在联机的可视单元中对光谱信息中诸通道成分进行动态展示。并可进行局部显示、放大和调低背景等操作。

X 射线荧光能谱仪的缺点是它主要适合于高能 X 射线的探测。对于能量＜20keV 的场合，能谱仪的分辨率不及波长色散 X 射线荧光谱。另外，能谱仪的探测器和场效应管还需配以冷却水装置等。X 射线光谱仪虽仪器结构较为复杂，一次性投资费用较大，但由于它对轻重元素测定的适应性更广，对高、低含量的元素测定灵敏度也符合各产业部门和科学研究的需要，因而仍有较大发展余地。20 世纪末全球所用商品波长色散 X 射线谱仪不少于 12000 台（其中半数在美国），能量色散 X 射线谱仪不少于 1000 台，表 3 为具代表性的 X 射线光谱仪，表 4 为诸型 X 射线光谱仪的主要特征。

表 3　具代表性的 X 射线光谱仪

研　制　单　位	光谱仪类型
Bausch and Lomb (Sunnyvale, Calif., and Lausanne, Switzerland)	扫描，多道，流程与能量色散
Outokumpu Oy Research Laboratory (Tapiola, Finland)	流程(即线上)
Philips Electronic Instruments (Mahwah, N. J.)	扫描，多道，便携与能量色散
Rigaku Denki Co., Ltd. (Tokyo, Japan)	扫描与多道
Siemens A. G. (Karlsruhe, 德国)	扫描与多道
Edax (Chicago, Ill.)	能量色散
Kevex (Foster City, Calif.)	能量色散

表4　诸型 X 射线光谱仪的主要特征

类　型	应用台数	价格，万美元	主要应用	特　点	缺　点
扫描	约10000	8～15	常规定性与定量分析	通用、较快速	比多道型要慢
多道	约2000	15～25	快速平行测定	极快速	模式固定
流程	约100	20～30	选矿过程监控	连续分析，特优于对快速过程进行分析	取样较难，对 $z<16$ 的轻元素分析效果欠佳
便携(X 射线源)	约100	1.5～3	快速矿物测试、碎片金属拣选、简易定量分析	轻便，分光晶体适用于各种波长	轻便程度低于用同位素源的仪器
便携(同位素源)	约2000	0.5～1.5	快速矿物测试、碎片金属拣选、简易定量分析	极轻便	对极轻元素有局限，得借助滤波片选择波长

表4中扫描型的光谱仪对静置样品中的元素进行逐个分析；多道型光谱仪则能同时对样品中的元素进行分析；流程型的光谱仪（on-stream spectrometer）则对流动样品中的全部元素同时进行分析，这种分析亦称流程分析或线上分析。表中列入用同位素源的谱仪以作对比。

总体上说各类X射线光谱仪能相当简捷、高效地在较宽的适用范围内获得高灵敏度、高精度的原子本征信息，解决样品中元素的定性与定量分析等问题。关于仪器及实验精度方面，有良好设计的X射线光谱仪的精度可及0.1%，其他的随机误差主要源于X射线源单元管压、管流稳定性等因素。另外探测器进行与时间相关的计数时也会引入小的误差。在定量分析实验中的系统误差主要与样品的吸收相关，此中涉及样品中微粒尺寸及样品非均匀性等复杂因素。当今已发展了不少处理、校正这些误差的方法，在联用微机的条件下已可强化对这些因素的校正。

6.4. 应 用

X射线荧光光谱技术主要应用于物质的化学组成分析，也可进行物质化学态的研究。

6.4.1. 物质的化学组成分析

以X射线荧光光谱法进行定性和半定量的分析具有不损伤样品、谱线简单、基体的吸收和增强效应较易克服、操作简便和测定迅速等诸多优点。较便于作现场或野外分析，一般使用便携式轻型X射线荧光分析仪即可达到目的。如在室内使用X射线能谱仪，则可一次在荧光屏上显示出全谱。

以X射线荧光光谱法进行定量分析需以所分析元素的特征X射线强度与含量具有定量关系为基础。实际进行定量分析主要采用实验校正法（即标准工作曲线法）和数学校正法。对于组成比较简单的样品，多采用实验校正法，其中常用的有内标法、外标法、增量法、散射线标准法、质量衰减系数测定法和发射吸收法等。20世纪70年代后，随着X射线荧光分析理论和方法的深入发展以及仪器自动化和计算机化程度的迅速提高，包括基本参数法、经验系数法、基本参数和经验系数联用法等数学校正的方法逐步为人们普遍采用。应用此类方法于分析对象，可有效地校正和计算由于基体的吸收和增强效应对分析结果所产生的影响，对谱线干扰和计数死时间亦可得到有效校正。除基本参数法以外，一般都能较迅速、方便地得到精确度高的结果，物质化学组成的荧光分析法具有若干突出的特点如下。

（1）与原级X射线波长连续的发射光谱比，以散射线为主构成的本底背景强度小，谱峰与本底对比度和分析灵敏度显著提高。

（2）操作简便，适合于多种固、液凝集态物质的分析，易于实现分析过程的自动化、流线化，且不损伤样品。

（3）与原子发射光谱法比，除轻元素外，特征X射线光谱基本与元素的化学结合状态无关，定量分析中的基体吸收和增强效应较易校正或克服，谱线简单、互相干扰少，且易于排除或进行校正，强度测量的再现性亦甚好。

X射线荧光分析法可广泛用于化工、机械、冶金、地矿、石油、建材等工业部门以及物理、化学、生物、地质、环境科学及考古等自然学科，还可用于测定涂层和金属薄膜厚度和组成以及进行动态分析等。在常规分析和某些特殊分析方面，包括工业上的开环单机和闭环联机控制，此法均能发挥重要作用。其分析对象包括原子序数$z\geqslant3$（锂）的所有元素，常规分析一般用于$z\geqslant9$（氟）的元素。分析灵敏度随谱仪条件、样品对象和元素种类而异，新型仪器的检出限一般可及$10^{-5}\sim10^{-6}$g/g（或g/cm^3），在较有利条件下，对许多元素可及$10^{-7}\sim10^{-9}$g/g（或g/cm^3）。而采用质子激发方法，其灵敏度甚高，检出限有时可及10^{-12}g/g（对$z>15$的元素）。除少量轻元素外，X射线荧光分析法在物质成分分析中的迅速和准确是其他仪器分析法难以与之相比的。

6.4.2. 化学态研究

随着大功率X射线管和同步辐射源的应用、各种高分辨率X射线分光计的出现、计算机与谱仪的联用以及固体物理与理论化学计算方法的进步，通过对包含谱线位移、宽度和形状变化等信息的X射线光谱精细结构的研究，业已能对物质中原子或基团的配位数、化合价、离子电荷、电负性、化学键型等取得其他技术手段难以获得的信息与推论。当今，此法的研究对象已由晶态物质进一步有效地扩及非晶无定形固态、溶液和单原子体系等。

关于X射线荧光光谱分析技术的应用另见分析方法。

6.5. 发展趋向

X射线荧光分析技术的进一步提高与发展涉及到克服测定轻元素的局限性；激发、色散和探测等方面多种新技术的应用；仪器自动化、计算机化水平的提高。在快速分析方面涉及实现实验室制样及其切换的自动化以及实现流程的自动控制分析等。为提高分析灵敏度，在激发源方面，除铑靶外，发现用钪靶对轻元素的激发有较高的效率，新型的强同步辐射源与研究特征X射线外延吸收谱精细结构结合所开拓的新技术已引起人们高度注视。在色散元件方面，轻、重元素交替淀积的碳化物多层膜质等新型晶体的发展，在提高衍射效率方面对轻元素分析有较大效益。超长波X射线色散用的各种分析晶体和光栅的采用，有利于提高分辨率与扩拓应用范围。在能谱仪的探测器方面业已开发了可在室温下工作，具有优良分辨

本领的碘化汞晶体探测器。意图将能量色散与波长色散结合起来的新型 X 射线荧光谱仪的探索研究是颇值得注视的新方向。基本参数法的进一步推广应用则尚有赖于不断提高质量衰减系数、荧光产率、吸收陡变与原级 X 射线光谱强度分布等基本参数的准确度。

理论和方法方面主要涉及扩大分析应用范围和克服基体效应的基础研究。基体效应的数学校正法正在通过校正模型进一步深化研究并开发为新软件。随着制样技术逐步自动化与物理化学前处理技术的改进，扩大分析含量范围及进一步发展痕量元素测定等工作已在各应用部门展示良好的前景。

在化学态研究方面，基于量子化学与固体电子能谱理论的发展与电子计算机在 X 射线能谱解释中的应用，研究正沿更进一步定量化的方向发展，并将其研究对象由晶态进一步扩展至高分子化合物、配位化合物的液态、次晶态及其他非单原子气态等非晶态体系。

7. X 射线光电子能谱技术

电子能谱是在20世纪50年代开始探索而于60年代中期兴起的一门新的谱学技术，X 射线光电子能谱法是其中一个主要分支[19]。

7.1. 原　理

光电子能谱法基于光电效应。A. 爱因斯坦于1905年阐明了光电效应原理。以单色的特征辐射从样品（原子）中击出光电子，从而获得可予测量的有关光电子动能分布等电子能谱信息。若辐射源是紫外光，称紫外光电子能谱 (UPS)；若辐射源是 X 射线，则为 X 射线光电子能谱（XPS 或 ESCA，ESCA 是化学分析用电子能谱缩写）。

光电子能谱对应的物理过程亦称光致发射（或光电离作用）。设 I_i 和 E_i 为某种 i 电子的结合能（或电离能）和该电子被光子击出成为光电子后的动能，则入射辐射光子能量 $h\nu$ 与 E_i 和 I_i 服从爱因斯坦关系式：

$$h\nu = I_i + E_i \tag{29}$$

光电离作用要求确定与最小光子能对应的、称之为临阈光子能值的 $h\nu_0$。对气体样品，此即分子的电离势或第一电离能；对固体样品则相应为功函数。激发源产生的特征高能射线的光子束的 $h\nu$ 值显著大于临阈能值 $h\nu_0$。它能击出结合能大小不同的受束缚电子成为动能大小不一的光电子。结合能 I_i 值大者，光电子动能 E_i 小；I_i 值小者，E_i 值大。由于原子、分子中受束缚诸电子能量是量子化的，便决定光电子能谱实验所得动能分布 $n(E)$ 对 E 具有分立分布的特征，图16所示为用 $h\nu = 1253.6$eV 的 MgK_α X 射线激发所得的氖的 X 射线光电子能谱。此图简捷地显示了氖原子的壳层式能级结构。

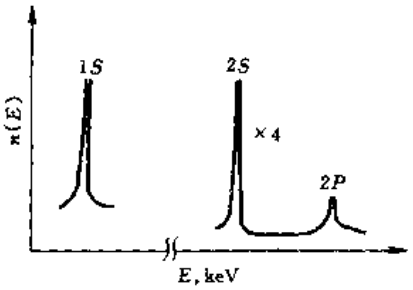


图16　用 MgK_α X 射线激发的氖光电子能谱

7.2. 仪器主要组成

仪器主要组成是：(1) X 射线激发源 ($h\nu$)；(2) 进样系统；(3) 电离室（产生光电子 e)；(4) 电子能量分析器、检测器、记录系统；(5) 高真空泵系统。

因微粒在气体中的平均自由路程甚短，保持仪器在运作中的高真空度十分重要。光电子能谱仪的关键技术在于光电子动能谱 $n(E)$ 的分析，此可通过偏转电场或磁场中的色散来实现，也有用减速电场法辨别电子动能者。因光电离的绝对几率甚低，光电子能谱所获电流一般小于 10^{-15}A (10^4e/s)，在探测器接受电信息后，需通过高效率的电子倍增管放大，以产生在外电路中可精测的电流。另外，同步加速器中高强度辐射亦常作为光电子能谱的强激发源。

7.3. 应　用

(1) 化学组成及化学态研究　从光电子能谱中可获得一系列与单电离体系诸状态相关的电离能 IE_s 信息，还可获得有关光电离截面和角分布的信息。光电子的被击出是得到原子特征信息最直接的方法，以高能的 MgK_α (1253.6eV) 或 AlK_α (1486.6eV) 特征 X 射线，其光子能量足以得到周期表中除 H 和 He (H、He 无内层电子)以外的所有元素的内层能级谱，而所测得的这些内层电子的结合能有足够的特征，可准确地标识各种元素，并进行元素的半定量或定量分析。XPS 或 ESCA 法在元素分析上的普适性是个很突出的特点，早期的光电子能谱技术，UPS 侧重于气态体系，侧重于价电子研究；而 XPS 则主攻固态材料，主攻内层电子。新近这两个孪生技术分支已出现互相渗透、结合的趋向，XPS 技术已有益地扩及气态及价电子的研究。

由于原子在分子中所处化学微环境的不同，给定原子某内层电子的光电子峰会在能谱中产生化学位移。据此可进行原子结合状态、氧化态、结构参数、分子电荷分布等细致研究。图17示出三氟乙酸乙酯中碳的 1s 电子 ESCA 谱。说明4个碳原子分别处于4种不同的化学微环境而导致 1s 峰分化，其中与电负性甚大的 F 键连接的碳原子的 1s 电子结合能最大。

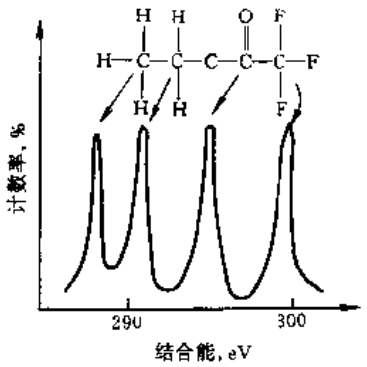


图17 三氟乙酸乙酯中碳的1s电子ESCA谱

(2) 固态表面研究 由于固相样品中原子密度甚高，当激发源光子穿入固体样品时，被击出的光电子只能从表层约5～20Å以内的距离中逃逸出来，这决定了固态光电子能谱技术具有表面灵敏度高的特点。据此可利用XPS、ESCA及UPS技术研究固态表面组成、结构，表面反应及其机制。这是ESCA能谱技术极有特色的方面，现已成为建立与发展表面科学极有力的研究手段[20]。其研究体系及问题涉及复相催化剂及其催化机制、吸附剂及吸附机制、表面电化学腐蚀、合成多聚物、纤维表面研究等。此外ESCA还可用于溶液的痕量元素检测等。

8. 几种工业、医检应用

8.1. 材料厚度、孔率等的质量测试

可以通过测试材料X射线散射、荧光或吸收的计量来对固态匀质材料或材料复盖涂层的厚度、均匀性、孔率及杂质含量等作出质量评价。对钢板等匀质材料的厚度检测主要应用X射线的穿透和吸收效应。在已知材料密度、质量、吸收系数的条件下，可将X射线通过材料样后的强度I与入射X射线I_0的强度比［参见式(2)］作为材料厚度的相关量予以量度[21]。亦可以此量I/I_0监测材料的均匀性，对皮革、织物、钢材的孔率(钢材中可有砂眼等缺陷)或杂质量进行量度。观察材料吸收及吸收系数的变化以确定材料中某种成分的含量，已用于测定平反应堆燃料板(flat reactor fuel plates)中钚含量及其分布[22]。利用X射线的吸收效应亦可对管道内的液体内含及其液平面进行监控。

对于底物上覆盖涂层厚度的计量可以利用多色或单色X射线经涂层后的衰减来予以量度，也可利用覆盖层的散射或荧光X射线予以量度。此项技术在工业上广泛应用于质量监控，涉及对薄镍镀层、铝上氧化物覆盖层、硅上铝覆盖层等的测试[23~26]。

8.2. 金属铸件等的X射线无损探伤

基于X射线吸收和X射线荧光效应的X射线显像技术广泛用于工业金属铸品、焊件、固态复合结构、黄铜材料、耐压器材、核燃料棒以及其他各类固态材料、器件的内部空隙、裂纹、包容异物等缺陷的无损伤测试。其中，放射照相法主要利用X射线的穿透和吸收效应，操作中将待测样品置于X射线源与感光胶片之间，然后将感光胶片显影、定影以获得探伤信息。X射线荧光呈像法则将透射后的X射线信号转换成电信息后，在电视单元终端直接显示出孔隙、异物等缺陷的大小与形状。后一种呈像法可无需太多准备工作，亦无中间过程，因此甚易采用现场与在线分析。在器材探伤过程中可转动样品以从不同角度观察结构，对特重的测试对象亦可采取移动X射线源的方法以观察不同角度的结果。X射线无损探伤除应用于钢铁铸件、轻合金等的测试外，现已进一步扩及批量食品生产线及包装生产线中对偶然混入的玻璃、金属颗粒等异物进行监控。

8.3. 物料流程中的化学组成分析

在大、中型工矿企业生产过程中，原料、中间物、产品化学组成的分析对生产全过程有重要的指导作用。如X射线荧光光谱分析可用于化工、选矿等生产过程(参见6.3.节)。

8.4. 安全检查[27]

基于X射线的穿透和吸收效应，在20世纪70年代已设计、制造出X射线安全检查系统。图18所示意的是用于海关检查行李的安全检查系统。系统中的放射剂量比直视荧光屏的剂量小约5万倍，是安全有效的。系统主体密封以保安全。荧光屏所得图像将经反射镜等送至闭路电视终端或输出棱镜。具较高辐射剂量的仪器操作电压100～200kV，X射线剂量率0.005～5.0Gy/h；低辐射剂

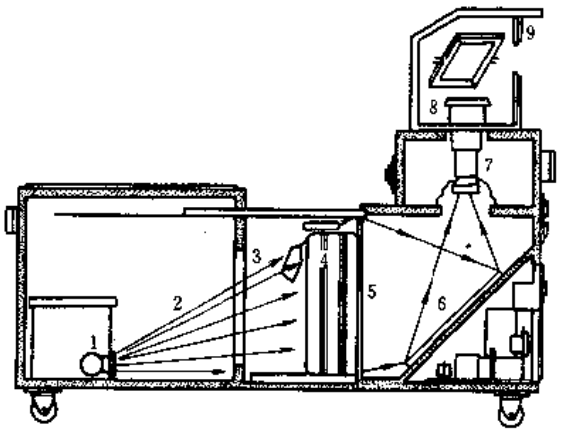


图18 用于海关检查行李的X射线安全检查系统
1—X射线管；2—X射线束；3—X射线束；
4—被检物件；5—荧光屏；6—反射镜；
7—光放大器或电视机；8—调节目镜；9—可调遮光板

量的仪器操作电压50～100kV，辐射剂量率5～50mGy/h。系统可由非专业人员操作。

8.5. 微电路的X射线光刻

平板微电路的X射线印刷术是一种将图像由一个表面转移到另一个表面的复制工艺。基于X射线在几何光学中有比其他光源更突出的穿透能力与直进性，以及计算机器件生产对微电路的强大需求，自20世纪70年代初起，X射线微电路平板印刷这一崭新技术迅速进展，得到广泛应用[28～31]。这种光刻是在X射线照射设计线路图案后，再以化学蚀刻，得到电路的复制产品。进行X射线平板印刷曝光的装置或器材主要包括以下几种。

(1) 强X射线光源，用15～25kW功率的旋转靶X射线管或高能电子贮存环发射的同步辐射作光源，也有用强等离子体的。

(2) 在薄膜载体上以强吸收介质制作的设计电路面网，工艺上常用的是载在聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)或聚酰亚胺或铍制薄膜上的以金制作的线路网片。

(3) 具高分辨力的X射线像的受体，常用以硅基体与掺硼硅薄膜组成的复合层。

如某工艺实例中X射线穿透PMMA（厚度0.3μm）和金网（0.4μm厚度）后，作用于厚为5.0μm Si（B）层与厚为200μm Si层组成的复合层。接受图像感光后的复合层再用由乙二胺、儿茶酚与氢氟酸混合物组成的化学蚀刻剂从复合层背面进行处理，最终可得厚为1～5μm的薄膜成品。

8.6. 医　检

人体的X射线照相术是最早实现应用的一项X射线技术，由于人体骨骼中钙对X射线的吸收显著大于肌肉与软组织，将肢体置于多色X射线光源与感光胶片之间，将胶片显影、定影后可呈现骨骼的造影。操作技术上需加关注的主要是X射线源的电压、能量分布及感光胶片膜的光响应特性，后者涉及感光片的明锐性及对比度等。X射线曝光照相法的主要缺点是不能即时观察以及感光若偶有失效将导致误时返工。

使用X射线荧光屏则可即时观察到造影。在荧光屏法技术发展进程中，X射线造影呈像信息放大、强化问题较为突出，使用固态放大器[32]，将Sb_2S_3、铅氧化物或无定形硒等光导体材料纳入实时呈像器件的仪器检测系统[33]，以及能对像信息与噪音背景进行收集、贮存、强弱调节、峰形修饰等计算机数据处理技术的联机使用，均使X射线医检实时呈像的质量与效率显著改进。另外，因血管与软组织的X射线吸收系数小，为取得被检测人体器官等的良好呈像，医检对象有时需根据医嘱在检测前通过注射或口服后消化道吸收的方式引入含钡等重元素的无毒对照剂。

在医检领域自20世纪70年代以来一项突出的技术新进展是有关X射线断层扫描呈像技术的诞生，此项简称CT (computerized tomography 的缩写) 的技术可逐层呈现人体断层的呈像。CT仪器系统初期采用单一的X射线源与多元的检测计数器，后来又进一步发展了多重X射线源与多元检测计数器协同运转的系统[34,35]。

9. 其他X射线技术与新分支

其他X射线技术尚有：

(1) 单晶XRD绝对构型测定（可纳入反常散射效应）。

(2) XRD低温精密晶体学[36]　以液氮冷却的气氮维持单晶样在低温下收集衍射数据，大大减低原子热运动幅度、提高衍射强度数据分辨率。配合以理论修正因素的作法，已可观察到环丙烷中键电子密度等。

(3) XRD时间分辨蛋白晶体学[7]。

(4) 多波长反常衍射法MAD[37]。

(5) 高压（高温）物相与相变的XRD研究（如人工模拟地幔物相的研究）。

(6) 小角X射线散射技术。

(7) 纤维材料的XRD研究。

(8) 扩展X射线吸收精细谱EXAFS技术[38]　如以径向分布函数研究液态、无定型固态、凝聚态表面原子近邻配位结构等。

(9) 全反射X射线荧光分析法TXRF[39]。

(10) 同步辐射X射线荧光分析法SRXRF[40]。

(11) X射线天文学[41～43]。

参考文献

[1] Röntgen W. C., *Ann. Phy. Chem.*, **64**, 1(1898).

[2] Moseley, H. G. J., *Philos. Mag.*, **26**, 1024(1912).

[3] Friedrich, W., Knipping, P., Vonlaue, M., *Ber. Bayer. Akad, Wiss.*, 303(1912).

[4] J. Desenhofer et al., *Nature*, **318**, 618～624(1985).

[5] 邵美成，《鲍林规则与键价理论》，高等教育出版社，北京，1993年。

[6] Hajdu, J., Acharya, K. R., Stuart D. I. et al., "Catalysis in Enzyme Crystals", *TIBS.*, **13**, 104(1988).

[7] Johnson L. N., "Time-resolved protein crystallography", *Protein Science*, **1**, 1237(1992).

[8] Rossmann, M. G., Arnold, E. Erickson, J. W. et al., "Structure of a Human Cold Virus and Functional Relationship to Other Picornviruses", *Nature.*, **317**, 145 (1985).

[9] Amit. A. G., Mariuzza, R. A., Philips, S. E. A. et al., "Three-dimensional Structure of an Antigen-antibody Complex at 2.8Å Resolution", *Science*, **233**, 747(1986).

[10] Rould, M. A., Perona, J. J., Soll, D. et al., "Structure of E. Coli Glutaminyl-*t* RNA Synthetase Complexed With *t*RNA-Gln and ATP at 2.8 Å resolution", *Science*, **246**, **1135**(**1989**).
[11] Peking Insulin Structure Research Group, *Sci. Sin.*, **17**, 752～788(1974).
[12] Pan, K. H., Lin, Y. J., Zhou, K. J. et al., Structure function Relationship of Trichosanthin", *Pure & Appl. Chem.*, **66**, 57～64(1994).
[13] Mc Pherson, A., "Current Approach to Macromolecular Crystallization (review)", *Eur. J. Biochem.*, **189**, 1 (1990).
[14] Woolfson, M. M., "Direct Methods, from Birth to Maturity", *Acta Cryst.*, **A43**, 593～612(1987).
[15] Klug, H. P., Alexander, L. E., "X-ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials", 2nd ed., John Wiley & Sons, New York, 1974.
[16] Hanawalt, J. D., Rinn, H. W., *Ind. Eng. Chem.* **8**, 244 (1936).
[17] 谢忠信等编,《X射线光谱分析》,科学出版社,北京,1982年。
[18] Torok, S. B., Van Grieken, R. E., "X-Ray Spectrometry", *Anal. Chem.*, **66**, 186R(1994).
[19] Briggs, D. 编,琳琳等译,《X射线与紫外光电子能谱》,北京大学出版社,北京,1984。
[20] Briggs, D., Seah, M. P., "Practical Surface Analysis", 2nd ed., vol. 1, John Wiley & Sons, Chichester, 1990.
[21] Berstein, S., *J. Soc. Nondestr. Test.* **16**, 305(1958).
[22] Lambert, M. C., U. S. A. E. C. *Rep.* **HW**-57941(1958).
[23] Bertin, E. P., Longobucco, R. J., *Met. Finish*, **60**, 42 (1962).
[24] Lowe, B. J., Sierer, P. D., Ogilvie, R. B., *Nucleonics*, **17**, 70(1959).
[25] Lihl, F., Ebel H., Struszkiewicz, R., *Z. Metallkd.*, **59**, 63(1968).
[26] Cline, J. E., Schwartz, S., *J. Electrochem. Soc.*, **114**, 605 (1967).
[27] Haas, D. J., *Security World*, 20(Aug. 1976).
[28] Lepseler, M. P., *IEEE Spectrum*, 26(May 1981).
[29] Garretson, G. A., *X-Ray Lithography Primer*, IEEE X-Ray Standards Workshop, Oct. 1981.
[30] Spears, D. L., Smith, H. I., *Electron. Lett.*, **8**, 102 (1972).
[31] Spiller, E., Feder, R., *Topics Appl. Phys.*, **22**, 35 (1977).
[32] Kuhl, W., *ASTM STP*-716, p. 33, American Society of Testing and Materials, Philadelphia, Pa., 1980.
[33] US 2817781(1957), Sheldon E. E.,
[34] Ritman E. L. et al., *ASTM STP*-716, p. 277, American Society of Testing and Materials Philadelphia, Pa., 1980.
[35] Ritman, E. L. et al., *Proc. Mayo Clinic*, **53**, 3(1978).
[36] Coppens, P., *Acta Cryst.*, **A34**, 909(1978).
[37] Smith, J. L., "Determination of Three-dimentional Structure by Multiwavelength Anomalous Diffraction", *Current Opinion in Structure Biology*, **1**, 1002～1011 (1991).
[38] Koningsberger, D. C., Prins, R., (ed.), "X-ray Absorption Principles, Applications, Techniques of EXAFS, SEXAFS and XANES", John Wiley & Sons, Inc.
[39] Toelg, G., Klockenkaemper, R., "The Role of Total Reflection X-ray Fluorescence in Atomic Spectroscopy", *Spectrochimica acta*, **48B**, 111(1993).
[40] 安庆骧,"同步辐射X荧光分析进展",岩矿测试,**13**, 290 (1994)。
[41] Freidman, H., "Space Research", vol. 4, p. 966, N. Holland Publishing Co., Amsterdam, The Netherlands, 1964.
[42] Henbest, N., *New Sci.*, 720(Mar 1982).
[43] Giacconi, R., Gursky, H., Paolni, F. R., Rossi, B., *Phys. Rev. Lett.*, **9**, 439(1962).

X shexian yanshe
X射线衍射 X-ray Diffractometry

见分析方法;X射线技术。

X shexian yingguangguangpufa
X射线荧光光谱法 X-ray Fiuorescence Spectrometry

见分析方法。