化工百科全书

第 8 卷

计算机控制系统—聚硅氧烷

ji — ju

化学工业出版社

·北　京·

目　录

主词条

J

计算机控制系统 …… 1
计算机软件 …… 19
记忆增强剂和防衰老药 …… 37
技术服务 …… 45
技术经济评价 …… 51
技术预测 …… 63
季铵化合物 …… 69
寄生虫感染化疗药物 …… 83
加氢和脱氢 …… 111
镓和镓化合物 …… 121
甲苯 …… 135
甲醇 …… 153
甲基丙烯酸及其衍生物 …… 171
甲基丙烯酸系聚合物 …… 191
甲基叔丁基醚 …… 213
甲醛 …… 223
甲酸及其衍生物 …… 251
甲乙酮 …… 271
甲状腺和抗甲状腺制剂 …… 283
钾 …… 297
钾化合物 …… 303
建筑防水材料 …… 327
交联剂和固化剂 …… 353
胶 …… 385
胶粘剂 …… 391
胶乳 …… 417
胶乳配合 …… 451
胶体 …… 483
焦油砂 …… 495
酵母 …… 507
结晶 …… 531
金和金化合物 …… 561
金属表面处理 …… 581
金属基层压板材料 …… 611
金属加工 …… 623
金属涂层 …… 647
金属纤维 …… 679
金属阳极 …… 695
金属有机聚合物 …… 703
金属皂 …… 727
腈 …… 737
精神病治疗药物 …… 781
精细化学品 …… 817
肼及其衍生物 …… 839
静电复印 …… 861
聚氨酯 …… 897
聚醋酸乙烯 …… 921
聚电解质 …… 931
聚硅氧烷 …… 943

参 见 条

J

季戊四醇 见多元醇
加氢精制 见石油炼制
加氢裂化 见石油炼制
甲胺 见胺
甲胺磷 见杀虫剂
甲苯二胺 见苯二胺和甲苯二胺
甲酚 见烷基酚
甲酚啶 见烷基酚
甲基对硫磷 见杀虫剂
甲基乙炔 见乙炔衍生物
甲基异丁基酮 见酮
甲硫氨酸 见氨基酸
甲烷 见烃
甲酰胺 见脂肪族酰胺
钾肥 见肥料；钾化合物
减湿 见增湿和减湿
碱性染料 见阳离子染料及碱性染料
间氨基苯磺酸 见苯胺及其衍生物
降胆固醇药物 见心血管疾病药物
降糖药 见糖尿病药物
降血脂药物 见心血管疾病药物
酱油 见调味料
胶带 见橡胶制品
胶管 见橡胶制品
胶合板 见木基层压材料
胶乳加工 见橡胶制品——乳胶制品
焦棓酚 见烷基酚
焦炉气 见煤的焦化
焦炭 见煤的焦化
蕉麻纤维 见纤维 1. 天然纤维
搅拌 见混合
解热消炎剂 见镇痛、退热、消炎剂
金刚石 见碳 2. 金刚石
金刚烷 见烃
金属π络合物 见有机金属化合物
金属茂 见有机金属化合物
金属切削 见金属加工
金属热处理 见金属加工
金属陶瓷 见复合材料 2. 非纤维增强复合材料
锦纶 见聚酰胺纤维
浸取 见萃取 1. 固-液萃取
菁染料 见增感染料
腈纶 见丙烯腈系纤维
精馏 见蒸馏
精神兴奋剂 见兴奋剂
精神药物 见精神病治疗药物
精细陶瓷 见陶瓷
酒精 见乙醇
酒石酸 见羟基羧酸及其衍生物
聚苯硫醚 见含硫聚合物
聚苯醚 见聚醚
聚苯乙烯 见苯乙烯系塑料
聚丙烯 见聚烯烃
聚丙烯腈 见苯乙烯系塑料；丙烯腈系纤维
聚丙烯纤维 见聚烯烃纤维
聚丁二烯橡胶 见橡胶 2. 合成橡胶
聚对苯二甲酸丁二酯 见聚酯
聚对苯二甲酸乙二酯 见聚酯
聚砜树脂 见含硫聚合物

jisuanji kongzhi xitong

计算机控制系统　Computer Control Systems

吴明光　浙江大学工业控制技术研究所
李　平　浙江大学工业控制技术研究所
王　慧　浙江大学工业控制技术研究所
于静江　浙江大学工业控制技术研究所
周春晖　浙江大学工业控制技术研究所

1. **最优控制** …… 2
2. **状态反馈控制** …… 3
2.1. 反馈 …… 3
2.2. 状态空间 …… 3
2.3. 状态反馈控制 …… 4
3. **多变量系统控制** …… 4
3.1. 多变量系统的描述方法 …… 5
3.2. 多变量控制系统的分析 …… 5
3.3. 多变量控制系统的综合 …… 6
4. **适应性和鲁棒控制** …… 6
4.1. 自适应控制 …… 6
4.2. 鲁棒控制器 …… 8
5. **随机控制** …… 9
5.1. 概述 …… 9
5.2. 卡尔曼滤波器 …… 9
5.3. 随机最优控制 …… 10
6. **模糊控制** …… 11
6.1. 基本工作原理 …… 11
6.2. 典型模糊控制器的设计 …… 11
6.3. 模糊控制的优缺点 …… 12
7. **控制系统仿真** …… 12
7.1. 仿真过程 …… 13
7.2. 控制系统仿真的基本内容 …… 13
7.3. 控制系统辅助设计 …… 14
8. **工业控制计算机系统** …… 14
8.1. 发展概况 …… 14
8.2. 系统组成 …… 15
8.3. 系统设计与实施 …… 16
基本参考文献 …… 16

计算机控制系统是强调计算机作为控制系统的重要组成部分而得名。由于计算机处理的是在时间上离散、幅值上量化的数字信号，计算机控制系统有时又称为数字控制系统。随着计算机技术的迅速发展，尤其是微型计算机技术的突飞猛进，计算机控制系统已越来越广泛地应用于石油、化工、冶金、电力等方面的工业过程自动控制系统。从发展的趋势看，计算机控制系统将取代模拟控制系统而成为自动控制系统的主要方式。

计算机控制系统是控制理论和计算机技术相结合的产物。控制理论的发展，尤其是现代控制理论的发展，已与计算机技术息息相关。利用计算机快速强大的数值计算、逻辑判断等信息加工能力，计算机控制系统可以实现常规控制以外更复杂、更全面的控制方案。计算机为现代控制理论的应用提供了有力的工具。同时，计算机控制系统应用于工业控制实践所提出来的一系列理论与工程上的问题，又进一步促进和推动了控制理论和计算机技术的发展。

计算机控制系统所列的内容包括：最优控制、状态反馈控制、多变量系统控制、适应性和鲁棒控制、随机控制、模糊控制、控制系统仿真和工业控制计算机系统。文中对它们的概念、现状及发展趋势等做了简要的叙述。这些内容代表了现代控制理论最新发展的主要成果以及计算机控制系统的设计、仿真和应用技术。理论研究和工程实践已经表明，利用这些控制理论可以使系统的性能有重大的改善。随着现代化工业生产的发展以及对控制和管理提出的更高要求，计算机控制系统也在深度和

广度上不断发展。在过程生产行业中，以分布式计算机系统（DCS）为基础的计算机集成生产系统（CIPS）将是计算机控制系统未来发展的方向。

1. 最优控制

最优控制（optimal control）理论是现代控制理论的一个重要分支。它所研究的中心问题是：如何根据受控系统的动态特性以及所要求的性能指标，寻求一个最佳控制规律，使得系统按照一定的技术要求运行，并使指定的性能指标达到极值。必须指出，最优控制是在一定意义下对某一指标而言的，一般意义下的所谓最优控制是不存在的。

从不同的角度出发，最优控制就有各种不同的分类方法。

根据系统是否考虑随机扰动，分为确定系统最优控制和随机系统最优控制，确定系统最优控制是随机系统最优控制的基础和特例。

根据讨论的系统是离散的，还是连续的，又可分为连续系统最优控制和离散系统最优控制。

根据目标函数的不同，最优控制有最少时间控制，最少燃料控制，动态误差和静态误差最小控制等。

现以登月舱的月球软着陆为例，以使读者对最优控制问题有个感性的认识，见图1.1。

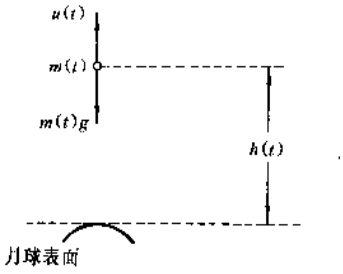


图1.1 登月舱的月球软着陆

登月舱要在月球表面软着陆，即降落到月球表面时速度为零，以避免任何的撞击。需要确定发动机推力的变化规律，使得燃料消耗最少。

设登月舱的质量为 $m(t)$，它离月球表面的高度为 $h(t)$，垂直速度为 $V(t)$，发动机推力为 $u(t)$，月球表面的引力加速度为常数 g。设登月舱的自身质量为 M_1，携带的燃料质量为 M_2，登月舱某时刻 $t_0=0$ 开始登月着陆，初始高度为 h_0，初始的垂直速度为 V_0，其运动方程式为

$$\dot{h}(t)=V(t) \tag{1.1}$$

$$\dot{V}(t)=u(t)/m(t)-g \tag{1.2}$$

$$\dot{m}(t)=-ku(t) \quad k \text{ 为常数} \tag{1.3}$$

初始状态为

$$m(0)=M_1+M_2 \tag{1.4}$$

$$h(0)=h_0 \tag{1.5}$$

$$V(0)=V_0 \tag{1.6}$$

在某一时刻 t_f，登月舱软着陆，即

$$m(t_f)\geqslant M_1 \tag{1.7}$$

$$h(t_f)=0 \tag{1.8}$$

$$V(t_f)=0 \tag{1.9}$$

约束条件是推力 $u(t)$，不能超过发动机所能提供的最大推力 u_M，即

$$0\leqslant u(t)\leqslant u_M \tag{1.10}$$

目标函数是燃料消耗最少，即选择最优推力 $\hat{u}(t)$，使

$$J=\max_{u(t)} m(t_f) \tag{1.11}$$

综上所述，登月软着陆问题抽象为如下的最优控制问题。寻找满足约束条件(1.10)的最优推力规律 $\hat{u}(t)$，使登月舱从初始状态(1.4)、(1.5)、(1.6)转移到终端状态(1.7)、(1.8)、(1.9)，并使目标函数(1.11)达到最大值。

由登月舱实例，最优控制问题一般由以下4个部分组成。

(1) 动态系统的状态方程，它表征动态系统所循的运动规律[参见式(1.1)、(1.2)、(1.3]。在集中参数情况下，动态系统的数学模型写成向量微分方程的形式

$$\dot{x}(t)=f[x(t),u(t),t] \tag{1.12}$$

对于线性定常系统，状态方程简化为

$$\dot{x}(t)=Ax(t)+Bu(t) \tag{1.13}$$

(2) 动态系统的初态与终态，即状态方程的边界条件[参见式(1.4)、(1.5)、(1.6)与(1.7)、(1.8)、(1.9)]。

(3) 性能指标[参见式(1.10)]。从初始状态 $x(t_0)$ 转移到终态 $x(t_f)$，可通过不同的控制作用来达到。为了对不同的控制方案作客观的评价，需要一个准则——性能指标。对不同的最优控制问题，有不同的性能指标，这取决于最优控制所要完成的任务。

(4) 容许控制[参见式(1.10)]。物理现实中控制 u 不能是无限大，而必然有约束，即 u 必须是个闭集，数学表达式为：$u(t)\in\Omega$，集合 Ω 是闭集。

本世纪50年代人们开始探讨时间最优控制问题。随着生产和科学技术的发展，特别是航海、航空和航天技术的发展，推动人们深入研究最优控制问题。人们发现，最优控制问题就其本质来讲是求泛函极值的变分学问题。但是古典变分理论在工程应用中具有明显的局限性，它只能解决容许控制属于开集的一类最优控制问题，相反工程上遇到的问题，其容许控制总要受到某种约束。

1956年苏联学者庞特里亚金（Л.С.Понтрягин）提出了最优控制的极大原理，1957年美国学者贝尔曼

(R. E. Bellman) 创立了“动态规划”，他们卓有成效的工作从理论上解决了诸如把空间运载体准确送入轨道和导弹飞行中燃料消耗最少等一类最优控制问题。

最优控制理论的主要数学工具是线性代数，变分法和泛函分析法。线性二次型最优控制问题是理论上研究得最充分，且在应用领域中最富成果的部分，其问题的求解比较简单，最终都可归结为黎卡提 (Riccati) 方程的求解。

古典变分法、最大值原理和动态规划三者研究的是同一类问题，因此必然存在某种内在的联系。

古典变分法难以处理控制变量受约束的最优控制问题。最大值原理是在哈密尔顿原理的基础上发展了古典变分法，得到一组关于状态变量 $x(t)$ 和协态变量 $\lambda(t)$ 的常微分方程，这样就归结为求解状态变量方程，协态变量以及控制方程的两点边值问题。动态规划法是在哈密顿雅可比理论的基础上发展了古典变分法，得到一个关于最优性能指标函数的偏微分方程，这样求解最优控制问题转化为求解偏微分方程和状态方程问题。一般说来，解偏微分方程远比解常微分方程困难，但动态规划却比最大值原理应用的范围要广泛得多，并且所得结论是关于最优控制问题的充分条件。动态规划的基本思想朴素直观：任何时刻，不论现在的状态和过去的决策如何，随后阶段的决策对于现在的状态必定构成最优决策。

求解最优控制问题实际上是寻找一个控制规律，除了某些简单情况可获得解析解外，绝大多数情况下都只能获得数值解。用于数值解法的主要工具是数学规划。用数学规划求解最优控制问题有两个优点：(1)处理等式约束和不等式约束十分有效，故对状态及控制向量的各种约束方程易解决；(2)数学规划可以处理较多的变量，不像动态规划那样有维数问题。最优控制问题的数值解法通过数值计算求解最优控制问题，所以又称为直接法。

最优控制理论至今仍然是控制理论的热门课题，无论在深度与广度上都有长足的进展。诸如随机系统的最优控制，非线性系统的最优控制，离散事件系统的最优控制，大系统的递阶控制和分解协调控制，多目标最优控制，最优控制与数学规划的统一数学表达形式等等。随着人们对客观世界认识的不断深化，又提出了一系列有待解决的新课题。迄今为止，非线性随机控制中，无论用反馈或闭环策略，设计所得的控制器最好也只能是次优的。问题在于，观测(滤波)所得状态不能确保蕴含着等价性。此外，最优控制对系统模型有很高的要求，而系统的不确定性实际上是不可避免的。自寻优控制理论、智能控制理论等用于不确定系统时，一般也只能做到次优控制。

2. 状态反馈控制

2.1. 反　馈

由于外部条件变化或内部参数改变，工业装置无法按照预定的进程精确运行，为此需设计控制系统予以解决。根据控制对象的输入信号是否受输出信号的影响，控制系统可分为开环控制系统 (图 2.1) 和闭环 (反馈) 控制系统 (图 2.2) 两类。

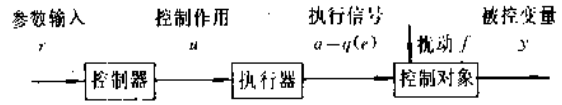


图 2.1　开环控制系统

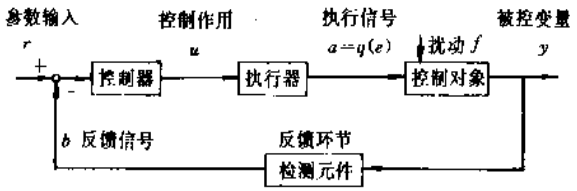


图 2.2　闭环 (反馈) 控制系统

开环系统的控制作用与系统的输出无关。只有当系统参数相当稳定，外部条件变化不大，且对控制精度要求不高的情况下，开环控制系统才可以满意地工作。

闭环系统将系统的被控变量反馈到输入端，并与参数输入相比较产生一个误差信号 e，控制器的执行信号 a 是误差 e 的函数 $a=q(e)$，执行信号 a 作用于被控对象，使被控变量 y 改变，从而减小系统误差 e，达到实现精确控制的目的。这种将控制效果的信息送回到控制器的概念称反馈。不难看出，一个反馈系统由 4 个基本环节组成：测量比较环节、控制器 (控制算法)、执行环节和被控对象。

2.2. 状态空间

过程控制理论有经典控制理论和现代控制理论两部分。本世纪 50 年代，经典控制理论已经成熟，它是以线性常系数微分方程描述系统为出发点而发展起来的，基本的数学工具是拉普拉氏变换，常用的数学模型为传递函数，主要的分析和综合方法是频率响应法和根轨迹法。随着科学技术的发展，工业装置日趋复杂，生产的规模不断扩大，对自动控制系统精度的要求日益提高。经典控制理论不论在生产实践中，还是在理论上都遇到了严重的挑战，其不足之处是经典控制理论本身所无法克服的。首先，对单输入-单输出卓有成效的经典控制理论不能有效地推广到多输入-多输出系统。其次，经典控制理论只关注输入变量与输出变量间的关系，无法揭示系统内部各物理量的运动规律与内在特性。经典控制理论从

本质上讲是一种“外部研究”法，即所谓的“黑箱子”法。

60年代兴起的现代控制理论以线性代数为主要数学工具，采用能表征微分方程组的矩阵方程式描述系统，并用函数形式来表达控制指标，因而可通过严格的计算在时域内或频域内进行系统的分析和综合。现代控制理论的发展很大程度上得益于计算机科学的突飞猛进。计算机快速和强大的计算功能是现代控制理论得以广泛应用的主要技术手段。卡尔曼（R. E. Kalman）系统地把状态空间法引入到控制理论。在状态空间法的基础上，卡尔曼进一步提出了能控性和能观性这二个表征系统结构特性的重要概念。能控性和能观性使系统的分析和综合在指导原则上有了质的变化，“内部研究”法取代了传统的“外部研究”法。状态空间法既适用于单输入-单输出、线性、定常、集中参数系统，又适用于多输入-多输出、非线性、时变、分布参数系统。因此，状态空间法大大扩展了所能处理问题的领域。

状态空间法中，用以表征系统动力学特性的数学模型，是反映输入变量、状态变量和输出变量间关系的一对向量方程，称为状态方程和输出方程（见图2.3）。输入变量是指由系统的外界作用于系统之上，并引起系统内部状态变化的变量 $u_1\cdots$，u_r。

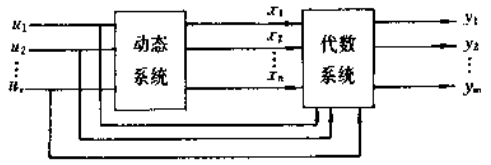


图2.3 状态方程描述的系统原理图

状态变量是一组能完全表征系统动态特征的最小数量的变量 $x_1\cdots$，x_n，状态变量所张成的空间称为状态空间；如果给定初始时刻 t_0 的系统状态 x_0，且给定了 $t\geqslant t_0$ 时的输入，则系统的动态过程完全可由状态变量 $x(t)$ 表征。状态变量的取法不是唯一的，但相互间可转化，是完全等价的。输出变量是指人们从系统中能测量的量，系统的输出也就是系统内部特性的外部表现。

其一般解析式为

$$\dot{x}(t)=f(x,u,t) \qquad x(t_0)=x_0 \tag{2.1}$$

$$y(t)=g(x,u,t) \tag{2.2}$$

式（2.1）为系统的状态方程，刻划了系统的内部动态特性，即反映了输入 u 以及状态 x 本身对系统动态过程的影响。式（2.2）是输出方程，输出方程是代数方程，它反映了输出变量对状态变量和输入变量的依赖关系。如系统为线性定常系统，则（2.1）、（2.2）式可简化为

$$\dot{x}(t)=Ax(t)+Bu(t) \qquad x(t_0)=x_0 \tag{2.3}$$

$$y(t)=Cx(t)+Du(t) \tag{2.4}$$

状态空间法是一种时域方法，系统分析和综合所涉及的计算主要是矩阵运算和矩阵变换。不管是系统的分析还是综合，状态空间法已发展了一整套完整的和成熟的理论和方法。在状态空间法的基础上，先后发展起来的几何理论、代数理论和多变量频域法，一起形成了线性系统理论的四大学派。

2.3. 状态反馈控制

无论是经典控制理论还是现代控制理论，反馈都是系统补偿和设计的主要方式。由于经典控制理论采用传递函数来描述系统，因此反馈量 b（见图2.2）只能是输出量 y 的函数。现代控制理论采用系统内部的状态变量来描述系统［见式（2.1），（2.2）或式（2.3），（2.4）］，输出量 y 是状态变量 x 和输入 u 的函数，状态变量包含着与系统输出量相关的信息。因为状态变量数目一般大于输出变量的数目，用状态变量反馈较之输出反馈有更多的控制余地（见图2.4）。不难证明，输出反馈能达到的质量指标，用状态反馈也能得到，反之则不然。

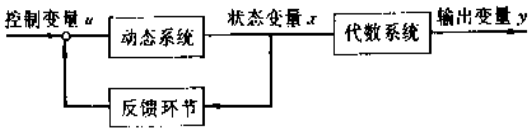


图2.4 状态反馈结构图

通常并不是每一个状态变量都可以直接测量或能够采用经济的手段进行测量的。解决这一矛盾的途径是，利用可测输入 u 和输出 y 来构造出不能测量的状态 x，即所谓的观测器设计问题。如果系统中存在噪声，则往往采用辨识方法来获取状态变量 x。

如果线性定常系统［式（2.3），（2.4）］完全能控，则通过状态反馈可任意配置全部极点。如果线性定常系统部分能控，而不能控的部分是渐近稳定的，则通过状态反馈仍能使系统稳定，并称之为能镇定系统，在一定条件下借助于状态反馈，可实现解耦控制和最优控制。

3. 多变量系统控制

所谓多变量系统，是指其输入变量或输出变量的数目大于1的系统，记为MIMO系统（multi input-multi output system）。

在很多生产过程特别是复杂生产过程中，需要加以控制的变量（输出）不只一个，一般要用相应多个控制手段（输入）对其施加影响来达到控制目的。在进行控制系统设计时，若将各个输入输出对分别加以考虑，构成多个单回路控制系统，虽然可以做到系统稳定，但由于各个单回路之间可能存在的关联耦合作用（即各个输入输出变量之间的相互影响），单回路的控制品质会下降。另一方面，将一个多变量系统作为多个单变量（即单输入单输出）系统考虑，缺乏整体性，因此无法做到

整体最优控制。但是，在 60 年代以前由于控制系统只能用模拟仪表来实现，用其构成多变量控制系统是一件非常复杂甚至难以实现的事。因此，当时以频率响应和根轨迹方法为代表的、主要解决单变量控制系统的分析与综合问题的经典控制理论占了主导地位。在硬件上相应的有适用于单回路控制的 PID 调节器得到广泛应用。在中国，直到目前为止，在许多工业部门也仍然还是单回路 PID 控制为主。

50 年代后期随着数字计算机的发展、对控制系统性能要求的提高以及受控系统复杂性的增加，多变量系统控制的理论和设计方法应运而生并得到迅速发展。它是现代控制理论的主要研究内容之一，也是现代控制理论与经典控制理论的重要区别之一。目前较为成熟的是线性多变量系统理论，因此本节介绍仅限于线性系统。

50 年代末 60 年代初贝尔曼等人建立的以状态空间描述为核心的线性控制系统理论，奠定了现代控制理论的基础，并为解决多变量控制系统的分析与综合问题提供了有效的时域工具。70 年代初罗森布洛克 (Rosenbrock) 等人在经典控制理论频域描述方法基础上建立了多变量系统传递函数矩的矩阵分式描述以及多项式矩阵描述方法，成为线性系统理论的另一个重要组成部分——多变量频域法。因此，多变量控制系统的分析与综合有基于状态空间描述的、基于多变量传递函数矩阵描述的以及两种描述结合的方法，主要有以下内容。

3.1. 多变量系统的描述方法

(1) 多变量系统的状态空间描述　多变量系统的状态空间描述具有以下形式

$$\dot{x}(t)=Ax(t)+Bu(t),x(0)=x_0,\ t\geqslant 0 \tag{3.1}$$

$$y(t)=Cx(t) \tag{3.2}$$

其中，$x(t)$ 为 n 维状态向量，$x(t)=[x_1(t)\quad x_2(t)\cdots x_n(t)]^T$；

$u(t)$ 为 m 维输入向量，$u(t)=[u_1(t)\quad u_2(t)\cdots u_m(t)]^T$；

$y(t)$ 为 l 维输出向量，$y(t)=[y_1(t)\quad y_2(t)\cdots y_l(t)]^T$；

且 m 与 l 中至少有一个大于 1；在不考虑系统时变情况下，A,B 和 C 均为常数矩阵。

(2) 多变量系统的传递函数矩阵　考虑多变量系统输入向量 $u(t)$ 和输出向量 $y(t)$ 的拉氏变换 $u(s)$ 和 $y(s)$，有

$$u(s)=[u_1(s)\quad u_2(s)\cdots u_m(s)]$$

$$y(s)=[y_1(s)\quad y_2(s)\cdots y_l(s)]$$

各个输入输出变量之间的关系可用传递函数表示为

$$y_i(s)=g_{i1}(s)u_1(s)+g_{i2}(s)u_2(s)+\cdots$$

$$+g_{ij}(s)u_j(s)+\cdots+g_{im}(s)u_m(s) \tag{3.3}$$

其中，$g_{ij}(s)$ 为输入变量 $u_j(s)$ 与输出变量 $y_i(s)$ 之间的传递函数，$i=1,2,\cdots,l,j=1,2,\cdots,m$。

输入输出之间的关系也可以用传递函数矩阵形式表示为

$$y(s)=G(s)U(s) \tag{3.4}$$

其中，$G(s)=\begin{bmatrix} g_{11}(s) & g_{12}(s)\cdots g_{1m}(s) \\ g_{21}(s) & g_{22}(s)\cdots g_{2m}(s) \\ \vdots & \vdots \quad \vdots \\ g_{l1}(s) & g_{l2}(s)\cdots g_{lm}(s) \end{bmatrix}$

即为 $l\times m$ 的传递函数矩阵。

(3) 多变量系统的矩阵分式描述　给定输入 U 为 m 维、输出 Y 为 l 维的多变量系统，具有有理分式形式的传递函数矩阵 $G(s)$，则一定存在 $l\times m$ 和 $m\times m$ 的多项式矩阵 $N_r(s)$ 和 $D_r(s)$，以及 $l\times l$ 和 $l\times m$ 的多项式矩阵 $D_l(s)$ 和 $N_l(s)$，使

$$G(s)=N_r(s)D_r^{-1}(s) \tag{3.5}$$

和

$$G(s)=D_l^{-1}(s)N_l(s) \tag{3.6}$$

成立。$N_r(s)D_r^{-1}(s)$ 和 $D_l^{-1}(s)N_l(s)$ 均为 $G(s)$ 的矩阵分式描述，记为 MFD (matrix fraction description)。其中，$N_r(s)D_r^{-1}(s)$ 为 $G(s)$ 的右 MFD，$D_l^{-1}(s)N_l(s)$ 为 $G(s)$ 的左 MFD。

(4) 多变量系统的多项式矩阵描述　给定输入 U 为 m 维、输出 Y 为 l 维的多变量系统，考虑描述系统内部运动的 n 维广义状态 (pseudo-state) ζ，系统的动态过程可以如下描述为

$$\begin{cases} P(s)\zeta(s)=Q(s)U(s) \\ Y(s)=R(s)\zeta(s)+W(s)U(s) \end{cases} \tag{3.7}$$

式中，$\zeta(s)$、$U(s)$ 和 $Y(s)$ 分别为广义状态向量、输入向量和输出向量，$P(s)$、$Q(s)$、$R(s)$ 和 $W(s)$ 分别为 $n\times n$、$n\times m$、$l\times n$、$l\times m$ 的多项式矩阵。这种描述即称为系统的多项式矩阵描述，记为 PMD (polynomial matrix description)。

以上 (2)、(3)、(4) 均属于多变量频域法描述。对同一多变量系统的上述 4 种描述之间可以互相转换。

3.2. 多变量控制系统的分析

多变量控制系统的分析主要有能控能观性分析和稳定性分析。

(1) 线性多变量系统的能控性和能观性在状态空间描述中有完备的分析方法，参见有关线性系统理论的文献。由于系统的能控能观性概念是基于系统的状态空间描述而建立起来的，因此在多变量频域描述中有关能控能观性的分析均与向量状态空间描述转换有关，即多变量频域描述的状态空间实现的能控能观性分析。

(2) 线性多变量系统的稳定性分析主要建立在李亚普诺夫稳定性理论基础上，其重要结论有：

对于无外输入的线性定常系统

$$\dot{x}(t)=Ax(t),\ x(0)=x_0,\ t\geqslant 0 \tag{3.8}$$

① 系统是渐近稳定的充分必要条件是 A 的所有特征值均具有负实部(特征值判据)。

② 系统是渐近稳定的充分必要条件是,对任意给定的一个正定对称矩阵 Q,如下形式的李亚普诺夫矩阵方程

$$A^TP+PA=-Q \tag{3.9}$$

有唯一正定对称矩阵解 P(李亚普诺夫判据)。

3.3. 多变量控制系统的综合

多变量控制系统主要有以下综合方法:

(1) 状态反馈极点配置——状态空间综合法 给定线性定常系统

$$\dot{x}=Ax+Bu \tag{3.10}$$

其中,x 为 n 维状态向量,u 为 m 维控制向量。所谓状态反馈极点配置问题,就是确定状态反馈控制 $u=-Kx+v$ (v 为参考输入),也就是确定一个 $m\times n$ 的状态反馈矩阵 K,使得所导出的状态反馈闭环系统

$$\dot{x}=(A-BK)x+Bv \tag{3.11}$$

的极点为所期望的闭环系统极点 $\{\lambda_1^*,\ \lambda_2^*,\ \cdots,\ \lambda_n^*\}$。

系统(式 3.10)可以通过线性状态反馈任意配置其全部极点的充分必要条件是该系统为完全能控。确定状态反馈矩阵 K 的算法有很多,较常用的有能控规范形法、直接法(循环矩阵法)等。

(2) 状态反馈极点配置——频域综合法 状态反馈极点配置频域综合问题提法是:给定系统传递函数矩阵 $G_0(s)$,其矩阵分式描述为 $G_0(s)=N(s)D^{-1}(s)$,引入状态反馈可得闭环系统的传递函数矩阵为

$$G(s,K)=N(s)D_K^{-1}(s) \tag{3.12}$$

要求确定一个适当的状态反馈矩阵 K,使得

$$\det D_K(s)=0 \tag{3.13}$$

的根等同于任意指定的一组期望极点值。

状态反馈极点配置的频域综合算法也很多。与状态空间法相比,频域法的一个突出的优点是综合过程较为简单和直观。

(3) 线性二次型最优控制系统综合 线性二次型最优控制系统综合法是多变量控制系统的一种最常用的综合方法。

(4) 状态重构和状态观测器设计 由于在实际过程中许多系统的状态无法直接通过测量得到,构造一个系统(即状态观测器)以利用原系统的输入输出变量重构其状态来实现状态反馈已成为多变量系统综合中的重要内容。状态观测器综合方法中最为常用的是渐近状态观测器(Luenberger 观测器),分为全维状态观测器和降维状态观测器。全维状态观测器问题提法是:考虑 n 维线性定常系统

$$\begin{aligned}\dot{x}&=Ax+Bu\quad x(0)=x_0,\ t\geqslant 0\\ y&=Cx\end{aligned} \tag{3.14}$$

其中,状态 x 不能直接加以测量,输入 u 和输出 y 是可以利用的。所谓全维状态观测器,就是以 y 和 u 为输入,且其输出 $\hat{x}$ 满足

$$\lim_{(-\infty)}\hat{x}(t)=\lim_{(+\infty)}x(t) \tag{3.15}$$

全维状态观测器存在的充分必要条件是系统[式(3.14)]完全能观。

最常见的全维状态观测器结构为

$$\dot{\hat{x}}=A\hat{x}+Bu+L(y-C\hat{x}),\hat{x}(0)=\hat{x}_0 \tag{3.16}$$

降维状态观测器与全维状态观测器的区别在于,在系统[式(3.14)]中,状态 x 是部分可测的。降维状态观测器的结构比全维状态观测器简单,有利于工程应用。

(5) 多变量系统的解耦控制 解耦问题是多变量系统综合理论中一个极其重要的问题,其本质是寻求某种适当的闭环控制规律,使一个有相互关联(即耦合)的多变量过程转变为多个无关联的单变量过程,从而实现系统输入输出一对一互不相干的自主控制。根据这样的解耦思想,已经解耦的系统其传递函数矩阵应是一个非奇异的对角矩阵。有关解耦控制系统的综合问题参见过程控制系统。

4. 适应性和鲁棒控制

在许多工业过程中,如果由于各种原因(非线性、外界扰动、设备磨损更换等)使过程动态特性变化,原数学模型便不能准确反映对象特性,如果这时仍采用常规反馈控制系统和原整定参数就难以保证期望的控制指标。为解决这个问题,自适应(adaptive)控制和鲁棒(robust)控制应运而生。这两种控制中,自适应控制是在控制系统运行中根据对象或扰动的动态性能变化而自动调整控制器的行为(通过改变控制器参数或结构)以保证控制质量;而鲁棒控制则是在控制系统设计中就考虑对象参数的变化,使所设计的控制器不改变自己的参数或结构就能够在对象参数在一定范围内变化时保证控制系统的控制品质。目前这两种控制都正处于蓬勃发展时期,各种新的控制算法层出不穷,其功能也越来越多。

4.1. 自适应控制

自适应控制的含义很广,一般说来是指能够自动觉察环境变化,并采用相应措施进行校正,以达到所要求控制目标的控制系统。它通常具备以下功能:

① 在线辨识:不断测取系统的信号和参数,并加以处理,以及时地了解系统。

② 确定目标：根据系统特点或控制任务提出预定的性能指标和自适应准则。

③ 作出决策：由①、②，根据自适应控制算法进行决策。

④ 在线修改，克服偏差。将决策过程付诸实施，在线修改控制系统参数或结构，以克服不确定因素带来的偏差。

自 50 年代末提出自适应控制系统至今，在理论和应用上比较成熟的自适应控制系统大致可分成简单自适应、模型参考自适应和随机自适应（自校正）3 类。

(1) 简单自适应控制系统　简单自适应控制系统一般都不建立被控系统数学模型，也不进行复杂的优化计算，而是采用一些简单的优化方法。它往往直接根据扰动 $f(t)$ 或偏差 $e(t)$ 辨识，通过扰动或偏差的函数进行品质分析，改变反馈控制回路的参数消除偏差，使系统的性能适应环境干扰的变化。这类系统的特点是在原有的控制系统基础上，针对扰动的不同性质，增加某些自适应环节。自适应环节的设计以解决具体问题为目标，针对性强，设计简单，但很难提出一般性的模式。最简单的例子是增益调整法，原理见图 4.1。其关键是找出与过程动态特性有关的辅助变量（如偏差），建立辅助变量与调节器参数之间的关系，当辅助变量变化时，根据这个变化量调整调节器参数，使系统克服过程动态特性变化带来的影响。

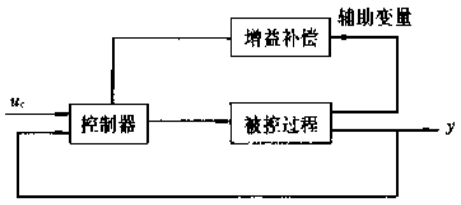


图 4.1　增益补偿系统结构框图

(2) 模型参考自适应控制系统　这类系统由参考模型、被控对象、常规反馈控制器和自适应机构组成。其突出的特点是系统总含有一个理想的参考模型，它体现了人们对被控对象的要求。自适应控制系统根据被控对象的状态（或输出）与参考模型的状态（或输出）之间的偏差，实时地进行调整，使得被控对象的动态特性与参考模型的特性在某种性能指标下尽量趋于一致。因此，系统的工作过程可以看成是参考模型与实际系统响应之间偏差的调整过程。系统的一般方块图如图 4.2 所示。

模型参考自适应控制系统的基本设计步骤：

a. 列写数学模型　分别列写出相同形式（状态方程或传递函数）的被控系统和参考模型的数学模型。其中参考模型的参数则可根据系统设计要求选定。控制器的结构形式应满足模型完全匹配条件，这样控制器才存在一组合适的参数使可调系统和参考模型取得一致。而自适应机构的任务只是在线地自动寻找出这组参数。

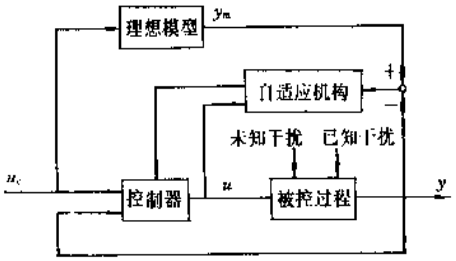


图 4.2　模型参考自适应控制系统

b. 建立等效误差系统　设被控对象和参考模型的状态方程分别为：

$$\dot{x}_P = A_P x_P + B_P u_P \tag{4.1}$$

$$y_P = C x_P \tag{4.2}$$

$$\dot{x}_m = A_m x_m + B_m r_m \tag{4.3}$$

$$y_m = C x_m \tag{4.4}$$

记系统的广义输出误差和广义状态误差为：

$$\varepsilon = y_m - y_P \tag{4.5}$$

$$e = x_m - x_P \tag{4.6}$$

则由以上各式可得广义误差运动方程：

$$\dot{e} = A_m e + (A_m - A_P) x_P + B_m r - B_P u_P \tag{4.7}$$

按系统的工作原理，表征可调系统和参考模型之间差异的广义误差完全代表了模型参考自适应控制系统运动状态，因而称为等效误差系统。

c. 推导自适应控制规律　自适应控制规律应使等效误差系统的解 e 越小越好，或随时间趋于零。对于不同的性能指标，可以采取不同的设计方法（常见的有参数局部优化，李亚普诺夫稳定法及波波夫超稳定性设计法），以求得相应的自适应控制规律。

(3) 随机自适应控制系统——自校正控制器　在模型参考自适应控制系统的算法中，通常不考虑干扰对系统的影响。而随机自适应控制算法将计入随机干扰的影响。这类系统通常用一个结构已知、参数未知的模型来描述系统的动态，用在线采集到的数据估计出模型的参数，并将参数的估计值作为真实参数值计算出控制作用。当控制动作完成以后，又重新进行参数的估计。可见，这类系统主要由一个参数估计器（辨识器）和一个控制器结合而成，结构框图见图 4.3。

由于这类系统的主要部分是辨识器和控制器，所以不同的辨识方法和最优控制律就构成了不同的随机自适应控制系统。常见的辨识算法和估计算法有：递推最小二乘算法；递推广义最小二乘算法；递推极大似然算法；递推扩展并联结构模型参考算法；递推适应式状态观测器算法。常见的控制算法也有许多，如：最小方差控制算法；最小拍控制算法；极点配置控制算法；PID 控制算

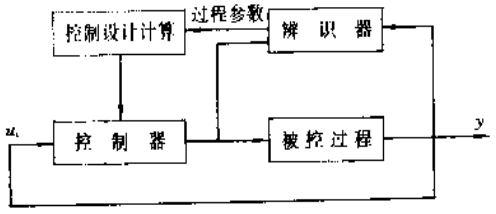


图 4.3 自校正控制系统框图

法；模型跟随控制算法等等。

4.2. 鲁棒控制器

“鲁棒”是英语形容词“robust”的译音，其含义是“稳健的”、“强健的”、“坚固的”等。自70年代来，这个词被广泛应用于控制界。鲁棒性往往成为衡量一个控制系统控制品质的标准之一。但严格地说，这只是一个定性的概念而没有定量的描述。

所谓鲁棒控制问题，经典的解释就是在控制对象存在着明显的不确定性的条件下设计一个确定的控制系统，使其在对象特性发生变化时也能保证有良好的控制性能。目前，控制系统的稳定性、最优性、解耦性等控制性能都存在鲁棒性的研究。

(1) 鲁棒控制器的定义 一个控制器，如果装置参数发生变化，只要闭环稳定，那么一定可以达到输出调节，则这样的调节器称为鲁棒控制器。其精确定义如下：

对于线性定常系统

$$\dot{x}(t)=Ax(t)+Bu(t)+Ew(t) \tag{4.8a}$$

$$y(t)=Cx(t)+Du(t)+Fw(t) \tag{4.8b}$$

$$e(t)=y(t)+y_r(t) \tag{4.8c}$$

其中 $x(t)\in R^n$ 为状态向量；$u(t)\in R^m$ 为输入向量；$y(t)\in R^p$ 为输出向量；$W(t)\in R^r$ 为扰动向量(可测或不可测的)；$y_r(t)\in R^p$ 为给定向量；$e(t)\in R^p$ 为误差向量。$w(t)$ 满足下列扰动方程：

$$\dot{x}_w(t)=A_wx_w(t) \tag{4.9a}$$

$$w(t)=C_wx_w(t) \tag{4.9b}$$

$y_r(t)$ 满足下列给定方程

$$\dot{x}_r(t)=A_rx_r(t) \tag{4.10a}$$

$$y_r(t)=C_rx_r(t) \tag{4.10b}$$

$A,B,C,D,E,F,A_w,C_w,A_r,C_r$ 均为相应维数的系数矩阵。

假定存在一个控制器，使系统式(4.8)闭环稳定，且达到输出渐近调节，即

$$\lim e(t)=0$$

当装置参数发生变化，使系数矩阵发生变化

$$A\to A+\delta A,\ B\to B+\delta B,\ C\to C+\delta C$$

时，存在正常数 ε，满足 $\varepsilon>\delta>0$，此时若系统闭环稳定，就一定仍达到输出渐近调节，这样的控制器就称为鲁棒控制器。

(2) 鲁棒控制器的存在条件 对于系统式(4.8)，鲁棒控制器存在的充要条件为：

① (A,B) 可控；

② (C,A) 可观；

③ $m\geqslant P$；

④ $\mathrm{Rank}\begin{bmatrix}A-\lambda_i & B\\ C & 0\end{bmatrix}=n+p$。

其中 $\lambda_i(i=1,\cdots,q)$ 为扰动多项式的零点。

(3) 鲁棒控制器的结构 鲁棒控制器的一般结构形式为

$$u(t)=K_0\eta(t)+K_1\zeta(t) \tag{4.11}$$

它由伺服补偿器和镇定补偿器两部分组成，如图4.4所示。式(4.11)中 $\eta(t)$ 为镇定补偿器的输出，$\zeta(t)$ 为伺服补偿器的输出，K_0 和 K_1 为增益矩阵。

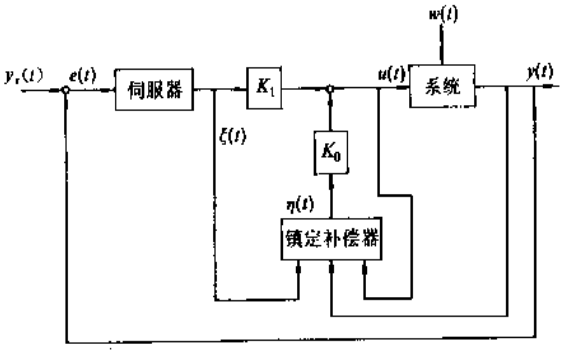


图 4.4 鲁棒控制器的一般结构

伺服补偿器的作用是保证系统具有鲁棒性，达到输出渐近调节。它由扰动模型式(4.9)和给定模型式(4.10)决定。具有如下的一般形式：

$$\dot{\zeta}(t)=\alpha^*\zeta(t)+\beta^*e(t) \tag{4.12}$$

其中，α^* 和 β^* 均为对角块矩阵，由外界扰动和给定扰动的特征多项式的最小公倍式决定，也就是说伺服补偿器中包含了外界扰动和给定扰动的不稳定信号模型。利用在增广系统内部复制一个这样的不稳定模型来进行控制器的设计，以达到完全的渐近跟踪和抑制扰动的原理，称之为“内模原理”。

镇定补偿器和增益矩阵 K_0、K_1 的作用是使由原来系统和伺服补偿器构成的增广系统

$$\begin{bmatrix}\dot{x}(t)\\ \dot{\zeta}(t)\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}A & 0\\ 0 & \alpha^*\end{bmatrix}\begin{bmatrix}x(t)\\ \zeta(t)\end{bmatrix}+\begin{bmatrix}B\\ 0\end{bmatrix}u(t)+\begin{bmatrix}0\\ \beta^*\end{bmatrix}e(t)+\begin{bmatrix}E\\ 0\end{bmatrix}w(t)$$

$$\begin{bmatrix} y(t) \\ \zeta(t) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} C & 0 \\ 0 & I \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x(t) \\ \zeta(t) \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} D \\ 0 \end{bmatrix} u(t) + \begin{bmatrix} F \\ 0 \end{bmatrix} w(t)$$

闭环稳定，并具有满意的动态特性。关于 K_0、K_1 的设计可采用极点配置或线性二次型最优控制等方法进行。镇定补偿器可采用状态观测器实现，即以状态观测器的输出作为镇定补偿器的输出 $\eta(t)$。如果原来系统的所有状态变量 $x(t)$ 都是可以直接测量的，则可直接用 $x(t)$ 进行反馈，镇定补偿器退化为零阶，此时鲁棒控制器有更简单的结构：

$$u(t) = K_0 x(t) + K_1 \zeta(t) \tag{4.13}$$

对于计算机控制系统，采用离散化的鲁棒控制器将很容易实现。

5. 随机控制

5.1. 概　述

随机变量指的是某些数值大小带有随机性质的变量。对随机变量尽管不能给出它的确切数值，但可以从统计意义上来描述随机变量的特性。如果随机变量的取值与时间有关，则它们的集合称为随机过程。

如果一个系统具有随机输入、随机干扰或(和)随机特性(参数)，该系统就是一个随机系统。对随机系统的控制称为随机控制(control of stochastic system)。随机控制与概率论和随机过程的知识密切相关，在此不再赘述有关的理论。

在系统综合和控制问题中，状态反馈非常重要。可是对于一个实际的系统，其状态并不一定能完全直接得到或测量到，所能获得的往往只是与状态有关的一些观测数据，并且对随机系统来说这些数据已经受到随机因素的干扰，或者说这些数据受到了"污染"。如何从"污染"了的观测数据获取真实信号和有用的数据是随机系统中的状态估计问题。由于直接作用于系统的过程噪声和量测噪声都是随机过程，人们只能给出它们的某些统计特性，因此在随机系统中的状态估计问题只能要求状态估计值在某种统计意义上尽量"接近于"真实值，而不可能获得系统的真实值。由此可见，随机系统的状态估计实际上是一个概率统计意义上的状态观测问题。相应于确定性系统中常用伦伯格(Luenberger)状态观测器进行状态估计，随机系统中最常用的状态估计方法是适于实时控制的卡尔曼(Kalman)滤波器。将状态估计与最优控制相结合就形成了随机最优控制。

设一个随机过程如图 5.1 所示。图中 $w(t)$ 是过程噪声，$v(t)$ 是作用于量测系统的噪声，$z(t)$ 是观测值。如果将利用直至 t 时刻的观测值对 t_1 时刻的状态 $x(t_1)$ 所作的估计值记作为 $x(t_1/t)$，则按 t 与 t_1 的不同关系，估计问题可分为 3 类：

① $t_1>t$，即利用直至当前的观测数据 z_t 来估计未来的状态 $x(t_1)$，称之为预估问题；

② $t_1=t$，即利用直至当前的观测数据 z_t 来估计当前的状态 $x(t_1)$，称之为滤波问题；

③ $t_1<t$，即利用直至当前的观测数据 z_t 来估计过去的状态 $x(t_1)$，称之为平滑问题；

预估、滤波和平滑都各有自己相应的算法。

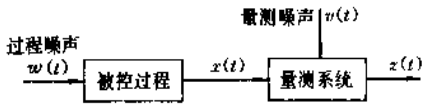


图 5.1　随机系统示意图

5.2. 卡尔曼滤波器

卡尔曼滤波器有离散的，也有连续的，但以计算机实现的离散型卡尔曼滤波器更为多见。

卡尔曼滤波器实际上是 50 年代末 60 年代初由卡尔曼提出的一种最优线性递推滤波算法，它具有线性、无偏、递推的特点。也即：滤波器的输出（所估计的状态）是观测值的线性函数；估计值与真实状态具有相等的均值；任一次估计值都可利用新的观测值修正前次估计值来获得，而递推性质对在线实时运行中十分重要。

考虑如下离散系统

$$x(k+1) = \Phi x(k) + \Gamma w(k) \tag{5.1}$$

$$z(k) = Hx(k) + v(k) \tag{5.2}$$

式中 x 和 z 分别是状态向量和观测向量，$w(k)$ 是系统的过程噪声，$v(k)$ 是观测噪声。这里不失一般性地假定噪声的均值为 0，协方差分别为 $E\{w(k)w^T(j)\}=Q(k\neq j)$ 和 $E\{v(k)v^T(j)\}=R(k\neq j)$，也即 $w(k)$、$v(k)$ 都是白噪声，并且 $w(k)$ 和 $v(k)$ 是互不相关的平稳序列。因为如果噪声不是零均值的，则它必可以看成是一个确定均值和一个零均值白噪声之和，如果噪声是有色的，则它可以看成是一个成形滤波器在白噪声激励下的产物，将成形滤波器并入原系统，增广系统的输入就转化为白噪声。

假设已进行了 k 次观测，得到一组观测值：$z(1)$，$z(2)$，…，$z(k)$，$x(k)$ 基于这些观测值的最小方差估计值称为 $x(k)$ 的滤波值，记为 $\hat{x}(k/k)$。$x(k+1)$ 基于这些观测值的线性最小方差估计值称为 $x(k+1)$ 的一步预估值，记为 $\hat{x}(k+1/k)$。

滤波值与真实状态值的偏差 $\tilde{x}(k/k)=x(k)-\hat{x}(k/k)$ 称为滤波误差，一步预估值与真实状态的偏差 $\tilde{x}(k+1/k)=x(k+1)-\hat{x}(k+1/k)$ 称为一步预估误差。

滤波误差协方差阵 $P(k/k)=E\{\tilde{x}(k/k)\tilde{x}^T(k/k)\}$ 和一步预估误差协方差阵 $P(k+1/k)=E\{\tilde{x}(k+1/k)\tilde{x}^T(k+1/k)\}$ 是滤波器性能的衡量。

假设已得到了当前时刻状态的滤波值 $\hat{x}(k/k)$，则根据正交投影定理和系统的状态方程，可得到 $x(k+1)$ 的

卡尔曼滤波一步预估方程：

$$\hat{x}(k+1/k)=\Phi\hat{x}(k/k) \tag{5.3}$$

如又采得新的观测数据 $z(k+1)$，则可利用它定义一个称之为"新息"的向量 $\tilde{z}(k+1/k)$ 来校正一步预估值，从而得到比一步预估值更好的滤波值 $\hat{x}(k+1/k+1)$。新息方程和滤波方程分别为

新息方程 $\tilde{z}(k+1/k)=z(k+1)-H\hat{x}(k+1/k)$ (5.4)

滤波方程 $\hat{x}(k+1/k+1)=\hat{x}(k+1/k)+K(k+1)\tilde{z}(k+1/k)$ (5.5)

其中 $K(k+1)$ 称为卡尔曼增益矩阵。可通过增益方程求得

增益方程 $K(k+1)=P(k+1/k)H^T[HP(k+1/k)H^T+R]^{-1}$ (5.6)

经新息校正后的滤波误差方差阵是

$$P(k+1/k+1)=P(k+1/k)-K(k+1)[HP(k+1/k)H^T+R]K^T(k+1)$$

$$P(0/0)=P_0 \tag{5.7}$$

而一步预估误差协方差阵

$$P(k+1/k)=\Phi P(k/k)\Phi^T+\Gamma Q\Gamma^T \tag{5.8}$$

图 5.2 给出了离散卡尔曼滤波器的结构框图。

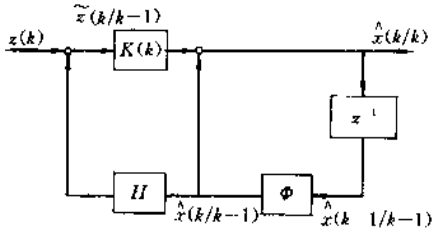


图 5.2 离散卡尔曼滤波器结构框图

离散卡尔曼滤波器的计算步骤是从滤波误差的初始方差 $P(0/0)=P_0$ 出发，然后交替递推预估误差方差阵方程、卡尔曼增益方程和滤波误差方差阵方程，可得到 $P(k+1/k)$、$K(k+1)$ 和 $P(k+1/k+1)$ 序列。这3个方程不依赖于观测数据和状态估值，所以可以预先离线计算，并将 $K(k+1)$ 存储起来。而在线实时计算是从滤波值 $\hat{x}(0/0)$ 开始，交替递推预估方程、新息方程和滤波方程，则可得到预估值 $\hat{x}(k+1/k)$ 和滤波值 $\hat{x}(k+1/k+1)$ 序列。采用卡尔曼滤波器，必须有系统的数学模型及干扰的统计特性。状态方程式 5.1 中没有考虑确定性控制项 $Bu(k)$，这是因为如果是线性系统，根据叠加原理可将上述结果推广。由于应用卡尔曼滤波不需要计算机存储所有过时的数据，只要根据新的观测数据和前一时刻的估计值，按递推方程随时算出新的状态估计值，大大减少了计算机的存储量和计算量，便于进行实时处理；此外它还适用于非平稳过程。所以卡尔曼滤波器在航空航天技术及工业控制中应用很广泛。

5.3. 随机最优控制

考虑过程和测量存在随机干扰所设计的最优控制系统，比较成熟的有线性二次型高斯分布（LQG）最优控制系统和最小方差控制系统。前者是在状态空间考虑问题，后者的控制则是以输入输出数学模型为基础。这里仅介绍 LQG 最优控制。

设被控系统可由下列随机动态方程描述

$$x(k+1)=\Phi x(k)+Hu(k)+w(k) \tag{5.9}$$

$$z(k)=Hx(k)+v(k) \tag{5.10}$$

其中，$\{w(k)\}$ 和 $\{v(k)\}$ 是两个相互独立的零均值正态白噪声序列，其相关矩阵分别为 Q_2 和 R_2，且 $Q_2\geqslant 0, R_2\geqslant 0$。又设初态 $x(0)$ 是一个与 $\{w(k)\}$，$\{v(k)\}$ 独立的正态随机向量，它的均值和方差分别为 m_0 和 P_0。最优控制的命题是要寻找一个观测值的线性反馈控制函数使统计性能指标

$$J=E\{x^T(N)S_x(N)+\sum_{k=0}^{N-1}[x^T(k)Q_1x(k)+u^T(k)R_1u(k)]\} \tag{5.11}$$

为最小。其中 $S, Q_1\geqslant 0, R_1>0$。

对上述问题，如果状态全部已知，可利用动态规划求解，得到的最优控制序列 $u(k)$ 是状态 $x(k)$ 的线性函数，可由状态反馈直接获得，且与噪声的统计特性无关，即与没有噪声干扰的确定性系统中的 $u(k)$ 完全一致。大多数情况下，能够得到的往往是由观测系统提供的数据，状态则需要由观测数据经估计而得。这时的最优控制问题可以分离为状态最优估计和确定性最优控制两个命题，这就是著名的分离原理。即将随机最优控制问题分解为状态估计和确定性最优控制两个独立的部分考虑，控制器则是由状态估计器与确定性最优控制器串联构成。其中，状态估计器在系统的观测序列激励下产生系统状态向量的估计值，而反馈控制器则按状态的估计值给出控制信号。这里的状态估计器常常是卡尔曼滤波器。LQG 问题的具体求解可参见有关的参考文献。但大致可分为3步进行：

① 忽略所有噪声（令 $w(k)=0, v(k)=0$），按确定性系统求出线性最优控制问题中的状态反馈矩阵 $L(k)$；

② 用卡尔曼滤波器算出随机系统的状态估计值 $\hat{x}(k/k)$；

③ 求得最优控制策略 $u(k)=-L(k)\hat{x}(k/k)$。

采用分离原理设计随机最优控制系统具有以下一些突出的特点：

① 所得的最优控制 $u(k)$ 是状态估计 $\hat{x}(k/k)$ 的线性函数；而 $\hat{x}(k/k)$ 由卡尔曼滤波器获得，然后按 $\hat{x}(k/k)$ 进行反馈，得到控制策略。

② 状态反馈阵与状态全知时所得到的完全相同，它就是确定性系统线性二次型问题中的反馈矩阵，过程噪

声和观测噪声的存在对它均无影响。

③ 由于随机干扰的存在，整个系统的目标函数要比确定性系统高一些。

采用分离原理需要满足一定条件，LQG 问题是满足的。但因为 LQG 问题具有很多优点和实用价值，所以很多随机控制问题往往通过各种途径转化为近似的 LQG 问题，或者强行将控制问题和估计问题分离以解决工程上的实际问题。图 5.3 是状态不全知时的采用分离原理设计随机最优控制系统的结构示意图。

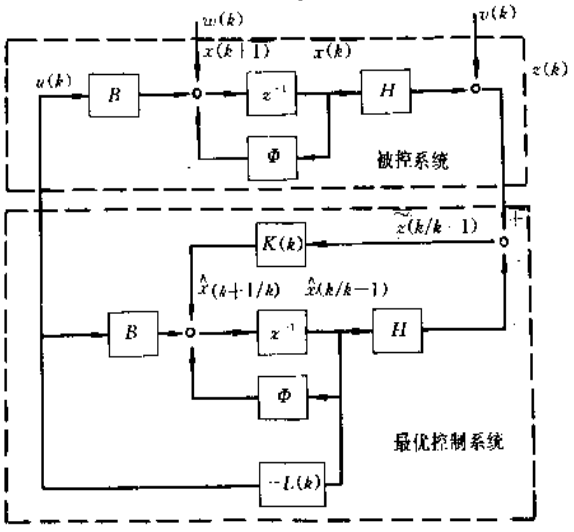


图 5.3　随机最优控制系统的结构示意框图

6. 模糊控制

6.1. 基本工作原理

模糊控制（fuzzy control）的基础是 1965 年美国的 Zadeh 教授提出的模糊集理论，1974 年开始应用于过程控制。现已被认为是智能控制的 3 种主要方法之一（神经元网络、专家系统和模糊控制）而得到广泛应用，国内外都有定型的模糊控制器，许多家用电器也采用了模糊控制技术。

模糊控制受到欢迎的原因主要是现实中存在着许多难以建立确切数学模型的过程，在用已有的控制方法进行自动控制时遇到麻烦。但这些过程又往往存在大量不很精确的、以定性形式表达的先验知识，操作工正是利用这些知识对过程采取适当的控制对策。由于最初的模糊控制是模仿操作人员的工作，所以可从一个操作人员对过程的控制来看典型模糊控制器的基本工作原理。

首先，操作者凭借眼睛、耳朵、手等传感器官，得到一些有关输出量和输出量变化率的模糊信息。当然这些信息客观上并非是模糊量，而是一个精确量，但这些量反映到人的大脑已经不是精确量，而是一个模糊量了。如温度高、温度偏低、压力较大及压力的变化率很大等。从客观存在的精确量，通过传感器官而到达人的大脑，这一过程实际上是一个精确量模糊化的过程。

其次，操作者根据获得的信息，对照自己已有的经验进行分析判断，从而得出应该采取什么控制措施，即判定应该对输入量进行何种调整。人们事先可以将操作者的经验总结成若干条规则，经过一定的数学处理，存放在计算机中，这些规则即成为模糊控制规则。仿照人脑的推理过程，确定出模糊推理法则。这样计算机就可根据输入的模糊信息，依据控制规则和推理法则，作出模糊控制决策。

最后，当操作者根据已决定的模糊控制决策去执行具体的动作时，执行的结果则又是一个精确量。譬如，阀门开大一些，这是一个模糊的概念，但实际开过阀门后，阀门的旋转角度又是客观存在的精确量。因此这一过程是一个模糊量转化为精确量的过程。显然，人们在对工业过程进行控制时，无论是将精确量转化为模糊量，抑或是将模糊量转化为精确量，都是凭着自己的本能不知不觉地完成的。因此，如果用控制器来代替人进行控制时，这种模糊量与精确量的转化过程也是必不可少的。

6.2. 典型模糊控制器的设计

设计模糊控制器（fuzzy controller，简称 FC）的特殊之处在于它不按系统的数学分析来进行，而主要根据经验来确定控制规则及其参数，然后在实用中调整。典型 FC 的设计方法经不断补充完善，已基本形成一套固定的步骤。

（1）确定 FC 的结构　即确定其输入变量和输出变量。一般选取被控变量的偏差及偏差的变化作为输入变量，控制量的变化作为输出变量。有时，FC 也可取更复杂的结构，如输出变量按两种方式给出。这样结构的算法比较复杂，但往往可取得较好的上升特性。

（2）定义模糊子集，建立模糊规则　FC 的设计是在已知的以语言形式表示的控制规则基础上进行的。这些规则根据操作人员的经验总结而成，一般具有如下形式：

如果（被控变量的实测值与给定值）偏差较大、而且偏差变化率中等，则控制作用要大。

用符号记为

$$\text{If } e=A_i \text{ and } ec=B_j \text{ then } u=C_{ij} \qquad (6.1)$$

$i=1, \cdots, n;\ j=1, \cdots, m;\ C_{ij}\in\{C_1, \cdots, C_l\}$

这里的 A_i、B_j 和 C_{ij} 是分别定义在偏差 e、偏差变化率 ec 和控制作用 u 的变化范围（即论域）E、EC、U 上的模糊子集，分别表示语言控制中的模糊概念“较大”、“大”、“中等”等，n，m，l 分别为定义在论域 E、EC、U 上的模糊子集个数。论域中的每个元素都以隶属度 $\mu_{A_i}(e)$ 或 $\mu_{B_j}(ec)$ 或 $\mu_{C_{ij}}(u)$ 与模糊子集发生联系。实际上，模糊子集就是通过隶属函数来定义的。

（3）由基本论域转变为模糊集论域（量化）　为便

于实施，一般 FC 设计中考虑的都为有限论域，即论域中的元素个数有限，也就是要将实际上连续的无限论域量化为离散的有限论域。

设偏差 e 的基本论域

$$E=[e_{\min}, e_{\max}] \tag{6.2}$$

量化后转化成模糊集论域 X

$$X=\{x_1, x_2, \cdots, x_N\} \tag{6.3}$$

且 $x_1<x_2<\cdots<x_N$。

常见的量化方法有以下两种。

a. 线性量化　取定常数 k_1（称为量化因子），则有下列三种情况：

(a) 有 i 满足 $1\leqslant i<N$，使得 $x_i\leqslant k_1e<x_{i+1}$；

(b) $k_1e<x_1$；

(c) $k_1e\geqslant x_N$。

对情况 B 和 C，就分别把 e 量化为 x_i 和 x_N。

对情况 A，令 $d=x_{i+1}-x_i$，则有两种可能：

$$x_i\leqslant k_1e<x_i+x_i+d/2$$

或　$x_i+d/2\leqslant k_1e<x_{i+1}$

此时，分别把 e 量化为 x_i 和 x_{i+1}。

b. 非线性量化　由于偏差在高分辨的模糊集上变化比较剧烈，而在低分辨的模糊集上变化比较平缓，所以对小偏差可采用高分辨率（即比较小的间隔）量化，对大偏差则采用低分辨率的量化。也即在不同的论域采用不同的量化公式。

对 EC、U 分别作量化，转换为模糊集论域 Y 和 Z。

(4) 确定关系矩阵 R　控制规则式 (6.1) 中每一条规则确定了一个模糊关系 R_{ij}：$A_i\times B_j\to C_{ij}$。根据这些规则，可通过模糊关系运算得到关系矩阵

$$R=\bigcup_{i,j}R_{ij}=\bigcup_{i,j}^{n,m}(A_i\times B_j\times C_{ij}) \tag{6.4}$$

即对于 $x\in X, y\in Y, z\in Z$

$$\mu_R(x,y,z)=\bigvee_{i,j}^{n,m}[\mu_{Ai}(x)\wedge\mu_{Bj}(y)\wedge\mu_{Cij}(z)] \tag{6.5}$$

设论域 Y、Z 中的元素个数分别为 M 和 L，则关系矩阵 R 为 $N\times M\times L$ 维。可逐个元素地求取出其隶属度。

(5)由模糊推理合成规则求控制输出模糊子集

设实测 $x=A_k, k\in\{1,\cdots,n\}$，$y=B_k, k\in\{1,\cdots,m\}$，由模糊推量合成规则有

$$C=(A_k\times B_k)\cdot R$$

即对于 $x\in X, y\in Y$

$$\mu_C(z)=\bigvee[\mu_R(x,y,z)\wedge\mu_M(x)\wedge\mu_{Bk}(y)] \tag{6.6}$$

(6) 进行模糊判决，由模糊子集 C 确定控制输出确切值 u　模糊判决实际上包含两个步骤，先由模糊子集 C 判决量化元素 z，再由 z 变为确切输出 u。由 C 到 z 的判决有多种方法，一般多采用最大隶属度法。即取 z^*，使得

$$\mu_{Cij}(z^*)\geqslant\mu_{Cij}(z)$$

若有相邻多点同时取最大值，则 z^* 取这些点的平均值。

综合以上所述，(4) ～ (6) 各步都可离线计算，所得结果可归结为一张控制查询表 (look-up table)。实际控制时只需将查询表送入计算机，由实际测量的输入 e、ec，量化后查表得控制输出值的量化值 z，再乘上适当系数即可得实际控制输出值 u。

6.3. 模糊控制的优缺点

模糊集理论为人们用精确的数学语言来描述人脑中模糊的概念开辟了道路，并为研究人类用语言和思维表达的模糊逻辑提供了有效的工具。FC 与以往的控制器相比，具有下面的优点。

① 因为 FC 是在人工操作经验的基础上归纳而成，所以用 FC 对一些难于建模的复杂过程进行自动控制成为可能，只要它们在人工操作下能正常运行。

② FC 的性能对被控对象的参数变化不敏感，体现了人的思维过程的适应。

③ 由离线计算得到 FC 的控制查询表，在控制中不需要再花时间进行复杂运算，提高了控制系统的实时性。

④ FC 的作用机理符合人们对过程控制作用的直观描述和思维逻辑，为过程控制中人工智能和专家系统的应用打下了良好的基础。

当然，FC 也存在一些不足，它们限制了 FC 的实际应用。

① 由于 FC 的最终实现一般是采用控制查询表的方式存入计算机，计算机的容量决定了 FC 的控制精度。

② 典型 FC 的设计缺乏系统性，也无法定义控制目标函数和性能指标。

③ 与广大工程技术人员所熟悉的 PID 调节器相比，其设计要复杂一些，且一般都要用计算机实现。

针对 FC 的这些不足，许多研究者作了很多工作，取得了大量成果。如自适应（自组织）FC、前馈 FC、最优 FC、预测 FC、神经网络 FC 等等，以满足各种实际应用情况的需要。为充分考虑传统控制理论和模糊控制理论各自的长处，在一个系统中将两者结合起来应用，组成混合控制系统在实用中也取得较好的效果。

7. 控制系统仿真

控制系统仿真 (simulation of control system) 的含义是用物理模型或数学模型代替实际控制系统进行实验和研究，其遵循的原则是相似原理，根据该原理又可分为物理仿真和数字仿真。

在进行自动控制系统的分析、综合与设计过程中，除了进行理论分析与设计以外，还要对系统的特性进行实验研究。近 10 多年来，由于数字计算机已大量引入自动

控制系统，实施各种高级控制算法已成为可能。但这些算法往往比较复杂，一方面难以用物理模型进行仿真，另一方面为了研究这种复杂系统而设计制造一个物理模型常需要花费巨大的代价，所以用计算机对实际系统进行仿真研究就日益为人们所采纳。这种仿真的特点是，将实际系统的运动规律用数学形式表达出来，它们通常是一组微分方程或差分方程，然后用计算机来求解这些方程，所以又叫计算机仿真。这样做的好处是只用一套仿真设备就可以对物理性质截然不同的许多控制系统进行仿真研究。

7.1. 仿真过程

控制系统的仿真过程简述如图 7.1。

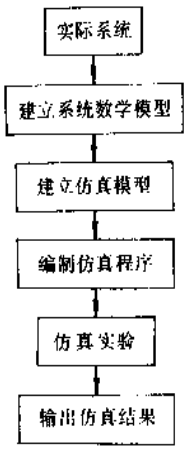


图 7.1　控制系统仿真过程示意图

图 7.1 中，数学模型包括对象、控制器以及构成系统的各个部分，可以采用机理建模、系统辨识建模，或两种方法结合起来建模。由于数学模型代表着实际的控制系统，它是仿真的依据。建立控制系统的数学模型以后，必须通过一定的算法对原系统数学模型进行处理，使之适合于系统仿真。就连续系统而言，就是要进行离散化处理，建立相应的差分方程。编制仿真程序，可用一般的高级语言或仿真语言，但对于快速的实时仿真，往往需要用汇编语言。最后在进行仿真实验时，要对仿真系统模型及程序进行校验和修改，并按系统仿真的要求输出仿真结果。这里涉及到 3 个具体的部分：实际系统，数学模型，仿真模型。还涉及到二次模型化过程：第一次模型化是将实际系统变成数学模型，通常称此为系统建模或系统辨识；第二次是将数学模型变成仿真模型，它与仿真编程、运行、修改等一起称为系统仿真技术。需要说明的是，随着计算机技术和控制理论的迅速发展，目前已有许多具有良好人机界面并且直观方便的商品化控制系统仿真软件供人们选用，大大减轻了仿真人员的程序工作量。

7.2. 控制系统仿真的基本内容

(1) 面向传递函数和结构图的连续系统的仿真

a. 面向传递函数的连续系统的仿真　虽然一个连续系统可以用不同的数学模型来描述，如：微分方程，传递函数，状态方程等。但由于这些形式可以互相转换，所以问题的实质便是要用计算机求解 n 个带初值的一阶微分方程

$$\frac{\mathrm{d}x(t)}{\mathrm{d}t}=f(t,x(t)),\ a\leqslant t\leqslant b$$

$$x(a)=x_0$$

的数字解，也即要逐个求出区间[a,b]内若干个离散点 $a\leqslant t_0\leqslant t_1\leqslant\cdots\leqslant t_n$ 处的近似值 $x(t_1),x(t_2),\cdots,x(t_n)$。常用的数字解法有欧拉法、梯形法、预估-校正法和龙格-库塔法。

b. 面向结构图的连续系统的仿真　面向传递函数的仿真是针对整个系统的，如要改变某一环节的参数或系统中存在小闭环或非线性环节，这种方法就不大方便。因此将系统看成是由许多典型环节组成，数字仿真时将各环节的参数以及各环节的连接方式输给计算机，让程序来求闭环系统的微分方程组，然后再用数值积分法求解，这就是面向结构图的仿真。典型环节一般有：

积分环节　$\dfrac{K}{s}$

比例积分环节　$K_1+\dfrac{K_2}{s}=\dfrac{K_1s+K_2}{s}$

惯性环节　$\dfrac{K}{Ts+1}$

一阶超前(或滞后)环节　$K\dfrac{T_1s+1}{T_2s+1}$

二阶振荡环节　$\dfrac{K}{T^2s^2+2\zeta Ts+1}$

等等。

常见的非线性环节有：饱和非线性，分段线性非线性，失灵区非线性，间隙非线性，继电非线性，具有死区的继电线性，具有滞环的继电非线性，具有死区和滞环的继电非线性等。

(2) 连续系统按环节离散化的数字仿真　不同于上述按系统离散化进行数值仿真，按环节离散化是按环节建立离散模型(差分方程)，它用的是控制理论中的采样和信号重构技术。为减少仿真系统的环节数，除了上述的典型环节，一般还引入一阶和二阶环节。差分方程的建立常用 z 变换法和状态转移法，建立的离散模型实际上是一个采样系统，完全可以按采样理论对其进行分析。

按环节离散化，就是将系统分成若干环节，在每个环节入口处加一个虚拟的采样开关，并立即跟一个信号重构过程，以便使信号恢复为连续形式。当采样周期足够小时，该采样系统近似于原连续系统。信号重构装置

常用的是零阶保持器或一阶保持器。它们的传递函数为

零阶保持器：$G_{h0}(s)=\frac{1-e^{-Ts}}{s}$

一阶保持器：$G_{h1}=T(1+Ts)\left(\frac{1-e^{Ts}}{Ts}\right)^2$

(3) 采样控制系统的仿真　采样控制系统是指这样一类动态系统：有一个或多个变量仅在采样的瞬时上发生变化。在这些瞬时，可以对某些物理量进行测量，或者由计算机的存储器中进行读出，而两个采样瞬时之间的时间间隔，由于选择比较短，以致这些采样瞬时之间数据可以用简单的插值法来近似。采样控制系统的控制器有两种类型：模拟式和数字式，带数字控制器的采样系统又称数字控制系统或计算机控制系统，它具有适应性强并能实现各种复杂控制的优点。采样控制系统由两个部分组成：连续部分（被控对象）；离散部分（数字控制器或计算机）。

在进行采样控制系统仿真时，一般先计算离散部分的输出 $E_2(n)$，然后将它作为连续部分的输入，计算其输出 $y(n)$，这一部分的仿真方法与连续系统完全相同。如果连续部分有几个线性环节时，需根据精度要求选择离散化的步长（即虚拟采样开关周期 T），此步长一般要比计算机部分的实际采样周期 Ts 小得多（必须是实际采样周期的整数分之一）。因此，进行仿真时，每计算一次离散部分，连续部分要计算多次。若实际采样周期比较小，则 T 及 Ts 可取成一致。这样就可原封不动地运用按环节离散化的仿真方法。在构成仿真模型时，只要连续部分不需要输出中间变量或中间没有非线性环节，就应该尽可能把它们合为一个环节，以简化仿真过程，提高仿真精度。进行分析通常有 z 变换法（包括广义 z 变换法）和状态空间法。数字仿真时主要根据系统的闭环脉冲传递函数求出系统的差分方程，然后解此差分方程得到采样时刻的输出。

7.3. 控制系统辅助设计

控制系统辅助设计(CSCAD)是在仿真技术的基础上发展起来、与仿真技术密切相关的一门技术。它用来研究和解决如何将适当的计算机硬件（包括必要的外围）、专门开发的应用软件以及使用这些软、硬件的“人”（用户），按一定的性能要求恰当地组合起来，从而构成一个能充分发挥“人”、“机”各自特长、能有效地进行控制系统设计的有机整体，以便为用户提供一个高水平的、灵活方便的控制系统设计环境。它已成为一门处于控制理论、计算数学和工程设计边缘的应用科学，同时又是现代控制理论联系实际的桥梁。CSCAD 的主要内容有：计算机辅助建立系统数学模型以及模型表示方式之间的转换；辅助分析和设计控制系统（包括单变量系统和多变量系统、频域法、时域法等）。当前，几乎所有的控制系统的分析、设计任务都可由计算机在 CSCAD 软件的帮助下，进行高效率的计算和研究。一个完整的 CSCAD 功能软件的内容非常丰富，应用范围很广，几乎覆盖了控制理论的所有分支。

8. 工业控制计算机系统

工业控制计算机系统 (industrial computer system) 是指工业控制专用的计算机系统或通用计算机配以必要的外围设备所构成的计算机系统，其典型的结构如图 8.1 所示。工业控制计算机系统参与过程的控制可以有多种方式，包括：巡回检测与数据处理系统、操作指导控制系统、监督控制 (SCC) 或设定点控制 (SPC) 系统、直接数字控制 (DDC) 系统以及计算机分级控制系统等。工业控制计算机系统可以完成从回路控制、装置优化直至全厂生产的调度及管理等功能。

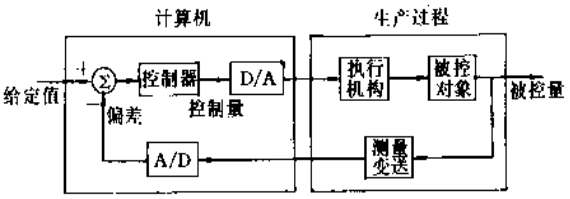


图 8.1　计算机控制系统框图

8.1. 发展概况

工业控制计算机系统的发展与其在工业控制中的应用是分不开的。早在 1959 年，美国德士古公司阿瑟港炼油厂就采用 RW-300 计算机进行了 SCC 控制。1962 年，英国的帝国化学工业公司 (ICI) 制造出了一套新型的计算机控制系统，该系统由计算机直接测量过程变量和控制阀门，开创了 DDC 控制时代。在 60 年代，由于数字计算机技术取得的重大进展和利用计算机进行过程控制知识的丰富和积累，出现了专用的过程控制计算机。进入 70 年代后，随着大规模集成电路元件和微处理器的出现和发展，特别是 80 年代出现了超大规模集成 (VLSI) 技术后，微型计算机得到了飞速发展，并对工业控制产生了深刻的影响。微机化控制仪表、单片机/单板机、STD 工控机、工业 PC 机等在各种工业过程的控制中获得了广泛的应用。尤其是 70 年代后期开始出现的以微处理器和微型计算机为基础的新型工业控制计算机系统，简称为集散系统 (DCS)，高度融合了控制、计算机、通信和人机会话 CRT 技术，并处于不断的发展之中。一般认为，集散系统具有可靠性高，控制功能齐全，信息共享程度高，人机会话和操作使用灵活等特点，代表了工业控制计算机系统的技术前沿，目前正向着信息管理和控制集成的方向发展。

8.2. 系统组成

工业控制计算机系统由硬件、软件和通信网络 3 部分组成。

(1) 硬件　工业控制计算机系统的硬件组成可由图 8.2 所示，主要包括：

① 主机。由中央处理器 (CPU) 和内存储器 (RAM，ROM) 组成，它是计算机控制系统的核心。

② 外部设备。按功能分为输入设备、输出设备和外存储器。

③ 过程通道，它是计算机和生产过程之间传递信息的桥梁，具体的又分为模拟量输入通道 (A/D)、模拟量输出通道 (D/A)、开关量输入通道 (DI) 和开关量输出通道 (DO)。

④ 人机联系设备。又称人机接口，它是操作员与计算机之间进行信息交换的工具。

⑤ 通信设备。在不同地理位置、不同功能的计算机之间或设备之间进行信息交换的工具。

集散系统则是以多台微型计算机分散应用于各功能站乃至单个控制回路，解决了原有计算机控制危险集中的问题；同时广泛使用了通信网络、CRT 显示技术及其它外部设备，分级集中地对控制系统进行操作、显示和记录。集散系统一般可分为过程控制级、监控级和管理级 3 个层次，其典型结构如图 8.3 所示。过程控制级主要包括数据采集站 (ACS)、DDC 控制站、多功能控制站 (MCS)、可编程逻辑控制站 (PLC) 以及双重化控制站等。监控级面向控制人员和系统工程师，一般配有 16/32 位微型计算机系统以及各种必要的外设和人机联系设备。管理级由管理计算机 (一般采用高档微机或小型机) 系统、办公自动化系统和工厂自动化服务系统等构成，实现全厂的综合信息管理。

(2) 软件　工业控制计算机系统的软件又可分为系统软件和应用软件。系统软件包括：实时多任务操作系统，负责计算机系统资源的管理和任务的调度；在某些简单的计算机控制系统中，由通用操作系统加上时钟中断服务也能满足要求；程序设计语言如汇编语言、专用过程控制语言、可编程逻辑控制的梯形逻辑语言 (ladder logic language) 以及实时 BASIC、FORTRAN、C 语言等各种高级语言；数据结构与数据库等。应用软件包括：基础控制软件，执行基本的控制运算 (如 PID 运算) 以及各种计算模块的功能；高级控制软件 (如本条 1 至 7 的算法实现)；人机会话软件，完成系统的控制组态和显示操作。控制组态要完成过程参数组态、DDC 组态、顺序控制组态、显示组态、图形生成和报表生成等。系统显示操作包括进行 DDC 显示操作、顺序控制显示操作、流程图显示、实时/历史趋势曲线显示、报警显示、画面拷贝、I/O 地址修改以及时间设定等；诊断软件，进行系统的自检与互检，实现故障的定位与隔离；设备驱动软件；通信软件；控制系统仿真软件以及通用和专用的工业过程优化控制软件包。目前世界上出现了许多人机会话式控制/组态/管理软件包，由于提供了与硬件无关的系统开发方式，极大地缩短了控制系统的开发周期，提高了控制系统可操作性和运行效率。集散控制系统的开发一般都采用组态方式。

(3) 通信网络　计算机控制系统的通信网络按其所处系统层次的不同要求，分为低速、中速和高速通信 3 个档次。低速通信网络面向过程控制级各装置间的信息连接，一般支持串行通信协议 RS—232C，RS—422/485 等。中速通信网络面向监控级各装置间的信息连接，一般遵守 IEEE 802.4 协议或工业过程数据通道 (proway) 通信规程等。高速通信网络面向更大范围的管理计算机或设备之间的信息传输，一般遵守制造自动化协议 (MAP)，技术与办公协议 (TOP) 或采用以太网络 (ethernet) 构成。因此，构成各档通信网络的媒介也不相

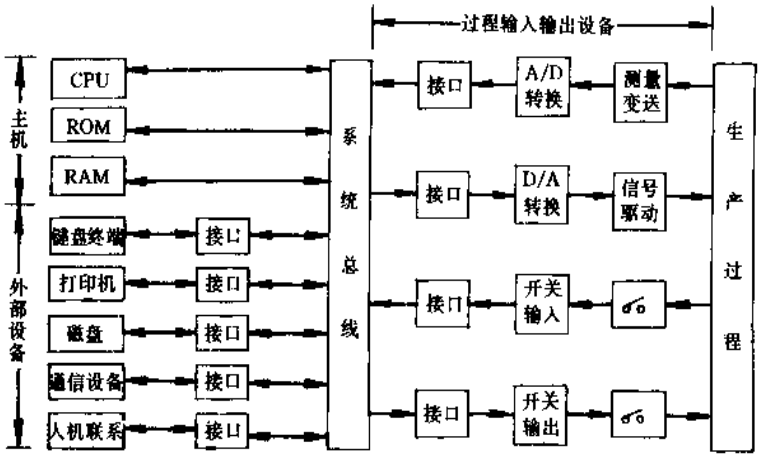


图 8.2　计算机控制系统的硬件组成框图

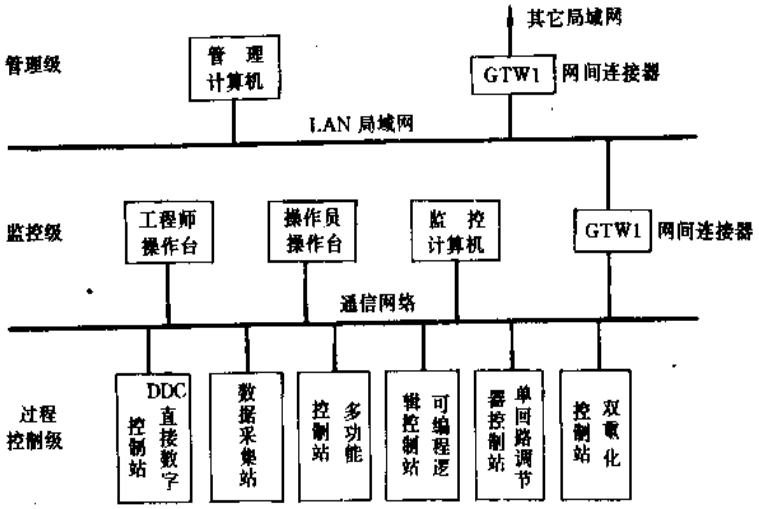


图 8.3 集散系统的典型结构

同，典型的有双绞线、同轴电缆以及光缆等。

与一般的计算机系统相比，工业控制计算机系统的可靠性要求特别高。体现系统高可靠性的重要方面是冗余技术的应用，包括：通信网络采用两套通信设备：一套正常工作，另一套处于热备用状态；控制单元一般采用双 CPU 板，双 I/O 板和双电源板，或采用备用控制单元；电源一般采用 24 V_{DC}，配有不间断电源（UPS）或交、直流两组供电，实现双重或三重冗余。为进一步提高工业控制计算机系统的可靠性，有些系统还配有手操器单元或常规仪表作为后备。

8.3. 系统设计与实施

工业过程计算机控制系统的设计既是一个理论问题，又是一个工程实践问题。它既包含了所有与自动控制和计算机系统相关的理论与知识，又需要深入了解生产过程的特征以及被控对象的动、静态特性。因此，计算机控制系统的设计是一个十分复杂的多学科相结合的课题，系统的实施更是一门涉及多方面知识的“艺术”。一般来讲，计算机控制系统的设计与实施可分成以下几个步骤。

① 在过程设计和自控设计的基础上，进行计算机系统的选型或提出相应的要求；

② 运用机理建模、系统辨识等方法建立被控对象的数学模型；

③ 提出系统所要满足的性能目标函数，并进行控制规律的综合；

④ 确定合适的计算方法和控制算法，进行应用软件的设计与开发；

⑤ 进行软件的计算机仿真以及在线跟踪，进行改进与调整；

⑥ 系统的在线试运行，进一步完善系统的性能；

⑦ 系统的正常运行以及维护。

应当指出的是，工业控制计算机系统种类繁多，被控工业对象的特性更是千差万别，因而计算机控制系统设计的方法也不是唯一的。同时，由于计算机控制系统的特点，还应注意一些常规控制系统中不存在的特殊问题。例如：综合考虑控制品质、对象特性、控制算法的计算量等因素，选择合适的采样周期；合理选择 CPU 的运算字长和 A/D、D/A 的字长，既不对系统产生整量化误差的严重影响，又不致浪费资源；选择合适的比例因子进行工程量的处理，充分利用字长，又不致产生溢出；考虑计算机系统的抗干扰、各种控制方式之间（手操器输出还是计算机输出等）切换的方便程度以及切换的无扰动等性能。

基本参考文献

1.1. 贝尔特里雅金著，陈祖浩译，《最佳过程的数学理论》，上海科学出版社，上海，1965 年。

1.2. Willems, J. C., “Least Squares Stationary Optimal Control and the Algebraic Riccati Equation”, *IEEE Trans. Automatic Control*, 16(6), (Dec., 1971).

1.3. Bellman, R. E., “Dynamic Programming”, Princeton University, Princeton, 1957.

1.4. Larson, R. E., Casti, J. L., “Principles of Dynamic Programming”, Part II, pp233～245, Marcer Dekker, Inc., 1982.

1.5. 蔡宣三，《最优化与最优控制》，清华大学出版社，北京，1982 年。

1.6. 胡中梅等，《最优控制原理及应用》，浙江大学出版社，杭

州，1988年。

2.1. 何关钰，《线性控制系统理论》，辽宁人民出版社，沈阳，1982年。

2.2. Anderson, D. O., "Controllabillity, Observability and Stability of Linear Systems", *SIAM. J. Control*, **6**, 12～129 (1968).

2.3. W. M. 旺纳姆著，姚景尹、王恩平译，《线性多变量控制——一种几何方法》，科学出版社，北京，1984年。

2.4. Rosenbrock, H. H., "Computer-Aided Control System Design", Academic Press, 1974.

2.5. 古孝鸿、周立峰，《线性多变量系统频域法》，上海交通大学出版社，上海，1990年。

2.6. [美]陈启宗著，《线性系统理论与设计》，科学出版社，北京，1988年。

3.1. Patel, R. V., Munro, N., "Multivariable System Theory and Design", Pergamon Press, 1982.

3.2. Wolovich, W. A., "Linear Multivariable Systems", Springer Verlag, New York Inc., 1974.

3.3. 郑大钟编著，《线性系统理论》，清华大学出版社，北京，1990年。

3.4. 陈际达著，《线性控制系统》，中南工业大学出版社，1987年。

4.1. 吴广玉主编，《系统辨识与自适应控制》，下册，哈尔滨工业大学出版社，1987年。

4.2. 王宏璨、邵惠鹤编著，《现代控制导论》，中国石化出版社，北京，1992年。

4.3. 王秀峰、孙永华、祝和云编著，《适应控制系统——理论、设计与应用》，化学工业出版社，北京，1990年。

4.4. 《化学工程手册》编辑委员会，《化学工程手册·25·化工自动控制》，化学工业出版社，北京，1982年。

4.5. 赵国良、姜仁锋编著，《自适应控制技术与应用》，人民交通出版社，北京，1991年。

4.6. 冯纯伯、史维，《自适应控制》，电子工业出版社，北京，1986年。

4.7. 袁震东，《自适应控制理论及其应用》，华东师范大学出版社，1988年。

4.8. 韩曾晋，《自适应控制系统》，机械工业出版社，北京，1983年。

4.9. Davison, E. J., Goldbery, "Robust Control of a General Servomechanism Problem: the Servo Compensator", *Automatica*, **11**, 461～471 (1975).

4.10. Davison, E. J., "The Robust Control of a Servomechanism Problem for Linear Time-invariant Multivariable System", *IEEE Trans. Automatic Control*, **21**, 25～34 (1976).

4.11. Patel, V., Munro, N., "Multivariable System Theory and Design", Pergamon Press, Oxford, New York, 1982.

4.12. Dorato, P., "A Historical Review of Robust Control", *IEEE Control System Magazine*, 44～47 (Apr., 1987).

4.13. K. J. 奥斯特隆姆，B. 威顿马克著，李清泉等译，《自适应控制》，科学出版社，北京，1992年。

4.14. G. C. 古德温、孙贵生著，张水光、洪惠民、刘峰译，《自适应滤波、预测与控制》，科学出版社，北京，1992年。

4.15. 郑大钟编著，《线性系统理论》，清华大学出版社，北京，1990年。

4.16. 涂序生、王翼，《现代控制理论基础》，中册，化学工业出版社，北京，1981年。

5.1. 蔡尚峰编著，《随机控制理论》，上海交通大学出版社，上海，1987年。

5.2. 王宏璨、邵惠鹤编著，《现代控制导论》，中国石化出版社，北京，1992年。

5.3. 王照林等著，《现代控制理论基础》，国防工业出版社，北京，1981年。

5.4. K. J. 奥斯特隆姆著，潘裕焕译，《随机控制理论导论》，科学出版社，北京，1983年。

6.1. Zadeh, L. A., "Fuzzy Sets", *Information and Control*, **8**, 338～353 (1965).

6.2. Mamdani, E. H., "Application of Fuzzy Algorithms for Control of Simple Dynamic Plant", *Proc. IEE*, **121**, 1585～1588 (1974).

6.3. Gupta, M. M., "Feedback Control Appliation of Fuzzy Set Theory: A Servey", in "IFAC Control Science and Technology", pp. 761～766, 6th Triennial World Congress, Kyoto, Japan, 1981.

6.4. King, P. J., Mamdani, E. H., "The Apptication of Fuzzy Control System to Industrial Processes", *Automatica*, **13**, 235～243 (1977).

6.5. Rutherford, D. A., Bloore, G. C., "The Implementation of Fuzzy Algorithms for Control", *Proc. of IEEE*, 572～573 (1976).

6.6. Procyk T. J., Mamdani, E. H., "A Linguistic Self-Organizing Process Controller", *Automatica*, **15**, 15～30 (1979).

6.7. 楼世博、孙章、陈化成，《模糊数学》，科学出版社，北京，1983年。

6.8. 冯德益、楼世博等，《模糊数学方法与应用》，地震出版社，北京，1983年。

6.9. 王学慧、田成方编，《微机模糊控制理论与应用》，电子工业出版社，北京，1987年。

6.10. 邹开其、徐杨编著，《模糊系统与专家系统》，西南交通大学出版社，1989年。

7.1. 冯康等编，《数值计算方法》，国防工业出版社，北京，1978年。

7.2. C. W. 吉尔著，费景高等译，《常微分方程初值问题的数值解法》，科学出版社，北京，1978年。

7.3. 熊光楞编著，《控制系统数字仿真》，清华大学出版社，北京，1982年。

7.4. 熊光楞、肖田元、张燕云编著，《连续系统仿真与离散事件系统仿真》，清华大学出版社，北京，1991年。

7.5. 涂健主编，《控制系统的数字仿真与计算机辅助设计》，华中工学院出版社，1985年。

7.6. 韩慧君主编，《系统仿真》，国防工业大学出版社，

1986年。

7.7. 熊光楞等,"数字仿真技术及其应用(综述)",信息与控制,(1983.4)。

7.8. 孙增圻、袁曾任,《控制系统的计算机辅助设计》,清华大学出版社,北京,1988年。

7.9. 吴智铭,《控制系统计算机辅助设计》,电子工业出版社,北京,1986年。

7.10. 任兴权等,《控制系统计算机仿真与辅助设计》,东北工学院出版社,1986年。

8.1. K.J.,Astrom,B. Wittenmark 著,周兆英等译,《计算机控制系统理论与设计》,科学出版社,北京,1987年。

8.2. 汪寿基编著,《微型计算机控制技术及其应用》,成都科技大学出版社,成都,1986年。

8.3. 疏松桂主编,《计算机控制系统理论与应用》,科学出版社,北京,1988年。

8.4. 孙增圻编著,《计算机控制理论及应用》,清华大学出版社,北京,1989年。

8.5. 王锦标、方崇智编著,《过程计算机控制》,清华大学出版社,北京,1992年。

8.6. 张新薇编,《集散系统基础及其应用》,冶金工业出版社,北京,1990年。

8.7. 邱化元、孙殿杰主编,《集散控制系统》,机械工业出版社,北京,1991年。

8.8. 孙廷才编著,《DCS分散型计算机控制系统》,海洋出版社,1992年。

jisuanji ruanjian

计算机软件　Computer Software

刘学文　中国科学院化工冶金研究所
许志宏　中国科学院化工冶金研究所

1.　系统和支援软件 …… 20
1.1.　操作系统 …… 20
1.2.　DOS …… 20
1.3.　CCDOS …… 21
1.4.　UNIX 系统 …… 22
1.5.　面向目标语言 …… 22
2.　数据加工技术 …… 23
2.1.　数据处理 …… 23
2.2.　聚类分析和模式识别 …… 23
2.3.　判别分析和因子分析 …… 24
2.4.　序贯实验设计 …… 25
2.5.　数学程序库 …… 25
3.　过程模拟和控制 …… 26
3.1.　过程模拟系统 …… 26
3.2.　过程控制系统 …… 26
4.　新的处理方法的发展 …… 27
4.1.　人工智能 …… 27
4.2.　神经网络系统 …… 27
4.3.　专家系统 …… 28
5.　情报检索和计算机管理 …… 29
5.1.　情报检索系统 …… 29
5.2.　计算机管理系统 …… 30
5.3.　决策支持系统 …… 30
5.4.　电子邮件 …… 31
6.　计算机应用的深入和扩展 …… 31
6.1.　计算机辅助设计 …… 31
6.2.　计算机辅助分子设计和材料设计 …… 32
6.3.　化学化工网络服务系统 …… 33
6.4.　分布式网络系统 …… 33
6.5.　计算机微型化和开放式系统 …… 33
6.6.　CIMS …… 34
参考文献 …… 35

计算机软件是与计算机系统操作有关的程序，是用户与计算机硬件之间的接口，包括机器运行所需的各种程序及其有关资料。例如，汇编程序、编译程序、操作系统、诊断程序、控制程序、专用程序包、程序库程序、数据管理系统、各种维护使用手册、程序说明和框图等。软件是计算机在日常工作时不可缺少的，它可以扩大计算机功能和提高计算机的效率，它是计算机系统的组成部分。

软件是由程序组成的。程序是按某种顺序排列的、使计算机能执行某种任务（例如解题、检索数据或对一个系统进行控制等）的指令集合。

计算机软件大致可分为3大类：系统软件、支援软件和应用软件。

系统软件：居于计算机系统中最靠近硬件的一层。其它软件一般都通过系统软件发挥作用。它与具体的应用领域无关。包括编译程序和操作系统。

支援软件：支持其它软件的编制和维护的软件。它在计算机系统中所占比重很大，其数量远远超过系统软件。支援软件主要包括环境数据库、各种接口软件和工具软件。例如，各种高级语言系统、文字符号处理软件、数据库的应用和支持软件、电子报表软件及用于汉字输出的高级汉字打印驱动程序等。

应用软件：是针对某一领域或某一特定问题形成的软件系统，范围广，数量多，涉及到各行各业、各个领域中的特定具体问题。化学化工计算机软件属于应用软件。计算机开始用于化学工程领域大约可追溯到本世纪50年代。例如，在化工研究开发中，计算机软件主要用于数据现场采集和分析处理；化工单元及过程模拟、开发，研究物理及热力学性质数据库；中试装置的监控和控制；文献资料的检索等。在化工工程开发中，软件技

术主要用于进行过程分析、优化、设计计算及绘图。而在化工设计中的应用的发展也很迅速，广泛应用在工艺过程的规划和评估，物性检索推算和化工流程模拟，塔器设备的工艺计算，利用计算机绘制工程图等。本条目除简单介绍目前用途最广的微机系统软件外，主要介绍化学化工中常用到的一些计算机应用软件系统。

1. 系统和支援软件

1.1. 操作系统

操作系统（operating system）在所有的系统程序中是最基本的部分，它作为人和计算机系统联系的中介，是系统软件的中枢，它统一管理计算机的全部系统资源，如CPU、存储器、各种I/O设备，以及各类系统和应用软件。同时，它为应用程序提供了与计算机硬件的接口和通道[1]。

操作系统隐藏起硬件真相，掩盖了关于中断、计时、存储管理和外设操作，以及其它低级性能的大量杂务。因此，操作系统的一个主要功能在于掩盖所有硬件的复杂性，赋予程序员一些便于记忆和使用的系统命令，组织和管理计算机工作流程，向用户提供了一个与基础硬件等价，但比基础硬件功能更强、服务质量更高、使用更觉方便灵活的虚拟机，解脱程序人员的复杂、重复的与硬件打交道的过程，也提高了计算机的使用价值。

按操作系统所完成的功能，大致可分为如下6类：

（1）单用户操作系统（one-user operating system）；

（2）批处理操作系统（batch operating system）；

（3）分时操作系统（time-sharing operating system）；

（4）实时操作系统（real-time operating system）；

（5）网络操作系统（network operating system）；

（6）分布式操作系统（distributed operating system）。

操作系统的结构是由内结构和外结构组成的。内结构指的是操作系统内部程序模块的层次结构，它是多达几百个程序模块的集合。根据其功能和它们之间的调用关系，可以分成若干个层次，即

6 作业管理
↓
5 文件（信息）管理
↓
4 设备管理
↓
3 进程控制和通信
↓
2 存储管理
↓
1 中断处理、进程调度等

在上述6个层次中，都由若干数量不等的程序模块组成。例如，以UNIX系统为例，存储管理只有10个左右的程序模块，而文件管理则有70～80个程序模块。内结构的层次是一个半序结构，即高层模块可以调用所有低层模块，同层次的模块可以互相调用，但低层次的不能调用高层的。外结构指的是操作系统与其它系统软件的关系。

1.2. DOS

DOS（disk operating system）是用于IBM PC和PC兼容机的操作系统。它负责监视计算机及其所执行的处理过程。概括而言，操作系统是系统程序的集合，用于管理系统资源，辅助应用程序的开发和执行。

DOS操作系统的结构是由3层独立而又相互联系的程序模块组成的。基本结构如图1所示。DOS系统的3部分模块分别是：BIOS模块（依赖硬件的I/O系统的硬件接口）、Kernel模块（系统核心层）和Shell模块（用户接口）[2]。

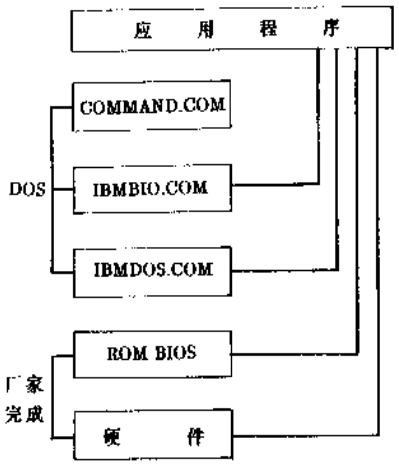


图1 DOS系统结构

（1）BIOS模块：它驻留在系统板上的只读存储器（ROM）中。对于一台PC机来讲，它提供了一个基本的低层服务。BIOS是一组低级软件程序，这组程序是计算机硬件和其它程序之间的一个缓冲。BIOS程序本身直接和外设通讯，它为编程人员提供了一个简单的接口。当计算机加电后，BIOS服务程序对计算机进行测试以保证硬件工作正常，同时将DOS系统从盘上装入内存。

（2）Kernel模块：它是一个与设备无关的，且由IBMBIO.COM和IBMDOS.COM组成的支持应用程序所需的最少功能的操作系统核心。其中，IBMBIO.COM程序是一个I/O设备处理程序，它提供了DOS到ROM BIOS的接口，它把数据从设备读到内存，也可把数据从内存写到设备上。而IBMDOS.COM程序包含一个文件管理和一系列子程序（functions），在DOS下可以调用这些子程序。它提供了应用程序接口层，其中包括对键盘、显示器、打印机和通讯的支持以及对文件的支持，实现对

应用程序等文件的管理和向用户提供一套独立于硬件的系统。

(3) Shell 模块：它是用户和操作系统的接口，负责接受、解释处理用户从键盘输入的命令行，是由 COMMAND. COM组成的一个最小的可用 DOS 系统。

目前流行的 MSDOS 和 PCDOS 是两个在功能上基本上保持等同的操作系统。前者是 Microsoft 公司的版本，而后者是 IBM 公司的版本。它们在不同时期的改进版本如表 1 和表 2 所示[3]。

表 1 MSDOS 的各种版本

版本	时间	功能
1.0	1981	基本磁盘操作系统
1.25	1982	支持双面磁盘
2.0	1983	支持子目录
2.01	1983	支持国际码
2.11	1983	支持容错
2.25	1983	支持扩展字符集
3.0	1984	支持 1.2M 软盘和大容量硬盘
3.1	1984	支持 PC 网络
3.2	1986	支持 3.5 英寸小型软盘
3.3	1987	支持 IBM PS/2 系列计算机
4.0	1989	支持菜单驱动接口
5.0	1991	支持 2.88Mb 软盘和多任务切换

表 2 PCDOS 的各种版本

版本	时间	功能
1.0	1981	基本磁盘操作系统
2.0	1983	支持子目录
2.10	1983	支持容错
3.0	1984	支持 1.2M 软盘和大容量硬盘
3.1	1984	支持 PC 网络
3.2	1986	支持 3.5 英寸小型软盘
3.3	1987	支持 IBM PS/2 系列计算机
4.0	1988	支持菜单驱动接口

1.3. CCDOS

自 1981 年美国 IBM 公司推出了 DOS 微机操作系统之后，被广泛地应用于小型事务管理、办公自动化、通讯、工业控制和工程设计等许多领域。由于 DOS 操作系统不具备汉字处理功能，给使用 PC 机带来了不便，为此，软件开发人员自 1983 年在 DOS 操作系统的基础上开发了汉字操作系统 CCDOS。该系统除保持原 DOS 操作系统的所有功能外，增加了对汉字的处理功能，可在 PC 及其兼容机上运行而不需要改动任何机器的硬件设备，使汉字的处理与西文的处理处于同等的地位。但是，由于汉字的输入、存储以及输出等与西文存在着各种差异，因此尚有相当一部分优秀软件，仍然无法直接在现有的 CCDOS 环境下正常运行。

在 CCDOS 启动过程中，引导 CCDOS 的关键是在 BIOS 基础上形成的 CCBIOS。首先由 ROM 中的引导程序把系统盘上的系统引导程序读入内存，然后该程序把系统盘上的 3 个文件，即 IBMBIO. COM、IBMDOS. COM 和 COMMAND. COM 读到内存指定区域。完成这些工作后就要检查系统盘上是否有 AUTOEXEC. BAT 文件，如果存在，就执行此程序，CCDOS 被启动，完成清屏、检查汉字库、将汉字装入内存、修改中断指针等一系列工作。由于它将汉字字形信息（字模库）存放在内存 RAM 中，利用 PC 机的图形功能实现汉字显示。该系统称为软汉字操作系统[4]。

中国长城计算机公司的 GWDOS 是将汉字字模库存放在 ROM 中，利用长城机的特殊的硬件资源实现汉字显示，称为硬汉字操作系统。与软汉字系统相比，具有速度快、用户可用空间大等优点。

中国科学院希望电脑技术公司的 UCDOS 是一种组合式汉字系统。它能够根据系统的硬件配置将字库存放在硬盘、基本内存、扩展内存或汉卡中，并具有联想功能。它能与西文操作系统一样支持显示字符的属性。但它需要高分辨率图形卡的支持。

中国计算机系统工程公司的 CCDOS 2.13 是一种较新的功能更强、使用更灵活的汉字操作系统。它除具有 UCDOS 的主要优点外，更能支持各种图形卡和各种汉字输入方式，并具有丰富的打印功能，支持众多型号的打印机。被认为是当前最好的汉字操作系统之一。

现简要介绍 4 个主要的已汉化的软件。

汉字个人编辑软件 Personal Editor（简称 PE）：英文的 PE 是由美国 Microsoft 公司推出的全屏幕文本编辑软件，文本处理量大，操作灵活多变，是软件编程人员和文字编辑人员的好助手。它可以一次调用 20 个文本文件进行编辑，可以方便地进行文本的块拷贝、块移动、块删除等操作。用户可以按自己的需要开出 1~4 个窗口，进行同一文本的不同部分或不同文本不同窗口的编辑。另外，PE 还向用户提供了一个 PE2. PRO 文件，该文件定义了一系列键的宏功能，根据需要用户可以对其进行修改，重新进行键的宏定义。

汉字文字编辑软件 WORDSTAR（简称 WS）：英文的 WS 是由美国 Micropro International Corp. 公司于 1981 年开发的专门用于处理文稿的软件。具有在全屏幕状态下，通过键盘输入文件底稿，并对其进行编辑加工，包括文字的修改、增加或删除，段落的调整，输出格式的安排，打印字体的选择及多个文件合并打印等。汉化的 WS 在 CCDOS 环境下，进入 WS 后显示的菜单如下：

《起始命令》

D	进入编辑	E	更换文件
P	打印文件 中断	O	拷贝文件
R	运行程序	Y	删除文件
N	编辑非文书文件	X	退 出

WS的操作命令及键盘功能均以菜单的形式，用中文说明。

汉字关系型数据库管理系统dBASE Ⅲ：英文的dBASE Ⅲ是由美国Ashton-Tate公司于1984年推出的。它具有运算速度高、数据处理功能强、编程灵活等特点。适用于长城0520、IBM PC/XT及与它完全兼容的微型计算机系统。1984年底引进后，经过汉化，现已被广大用户所接受。在教育、科技、会计、商业、财政以及各种企业管理方面得到了广泛的应用。

汉字FoxBASE PLUS关系数据库管理系统：该系统是由美国Fox Software公司于1987年2月、7月先后推出的。以上两种版本均被汉化。它与dBASE Ⅲ完全兼容，且速度快于dBASE Ⅲ plus 5.9倍。适用的环境很宽，具有很大的灵活性。操作系统从MSDOS到UNIX，硬件从IBM/PC、286、VAX机均可运行。与dBASE Ⅲ相比，在功能上作了许多重要的扩充和增强。使用起来更加方便、性能更为优越。

1.4. UNIX系统

UNIX操作系统是一个通用的、交互式多用户、多任务分时系统。由于其结构紧凑、功能强、效率高、使用方便和可移植性好等优点，使其成为当前主流操作系统之一。它是由美国贝尔实验室于1969年开发[5]。

UNIX系统的结构设计采用了内核和实用程序分开的方案。内核对实用程序提供了强有力的支持，实用程序以内核为基础，通过系统调用把两者结合成一个有机的整体。该系统的结构由4层组成，即硬件层、内核层、用户层、应用层。

硬件层：该层是UNIX系统的最核心部分，提供对UNIX软件的支持。它包括CPU、RAM、内存管理部件(MMU)、终端、磁盘驱动器等。

内核层：这是UNIX操作系统的核心。是程序与硬件的接口或界面。它对一切外层程序提供服务，通过内核把外部程序和硬件隔离起来。也就是说，程序的执行不再依赖具体的硬设备。因而为程序在不同机器之间提供很好的可移植性。内核程序是UNIX系统中唯一不可由用户任意修改的部分。内核层大致分成文件系统管理、进程管理、内层管理等部分。进程管理又分为低级进程管理和高级进程管理。低级进程管理主要包括进程调度分配、控制占用处理机的程序和基本的进程通信；高级进程管理主要包括进程的创建、终止，进程间通信，进程在内存和外存之间的转储，信号机构和进程间的跟踪控制等。

用户层：是连接和解释用户键入的命令的程序。它解释用户的请求，从存储器调用程序，进行流水线似的执行。它包括UNIX命令解释器、vi编辑器及诸如nroff、grep、date、wc、who等实用程序和工具。

应用层：通过系统调用和内核打交道，实现的过程是核外程序通过一种特殊指令(陷入指令)进入内核，通过陷入处理程序再转入相应的系统调用处理程序。UNIX系统的特点之一就是能巧妙地把包括实用程序在内的各种程序组合起来，设计出更复杂的大型程序。它包括C编译器(cc)及其它一些支持程序开发工作的工具。

UNIX系统适用于中、小型和微型机，它将成为当前主流操作系统之一。具有如下主要特点：

(1) 使用方便的界面：UNIX提供两种界面(或接口)。其一是用户界面，另一个是程序界面。由于UNIX操作系统是在C语言级提供给用户，使系统更灵活方便，功能更齐全，易于修改和扩充。

(2) 树形结构文件系统：UNIX系统中的文件系统分成基本文件系统和可装卸的文件卷两部分。它既能扩大文件的存储空间，又有利于安全和保密。在UNIX系统中文件系统的另一个特点是把文件和设备统一处理，为用户提供了一个简单而又统一的接口。

(3) 可移植性好：UNIX操作系统和核外实用程序基本上是C语言书写的，使它易于理解、修改和扩充，与其它操作系统相比可移植性好。其一是UNIX系统的开发和硬件无关，从单用户的微型机到多用户的大型机，甚至巨型计算机都能运行UNIX系统。其二是在UNIX系统下开发的各种应用软件可以比较容易地移植到运行UNIX系统的其它计算机上。

(4) 提供丰富的实用程序、语言和开发工具：UNIX系统中提供了大量的实用程序，用户可以通过shell命令使用它们，对用户编程给予强有力的支持。即编程不必采用传统的方法，而仅需要把现有的资源组合起来即可。UNIX系统看起来简单而普通，当组织在一起就表示出强有力的功能和广泛的用途。

UNIX系统提供数十种常用的程序设计语言，如：C、FORTRAN77、PASCAL、BASIC等。还提供了一些开发工具，如：YACC (yet another compiler-compiler)、LEX (generator of lexical analyzers)等。所有这些都放在文件系统中。由于该系统为用户提供大量的系统软件，为开发和应用创造了一个相当完备的开发环境。

1.5. 面向目标语言

面向目标语言(object-oriented language)的程序设计是与近20年广泛应用的结构化程序设计的发展联系在

一起的，是近年来发展非常迅速的一种方法。它的主要优点是程序的可重复使用性、兼容性、可靠性。它可以大幅度地节省程序设计的时间，因此推广应用的速度非常快[6]。

面向目标的语言目前已发展了 80 多种，大体上有 4 大类：Small Talk、Pascal、Lisp 和 C。据初步的资料来看，截止到 1992 年美国 Borland 公司已销售了 45 万套 Borland C++和 Borland Turbo C++；Digitalk 公司已销售了 15 万套 Small Talk V。从目前情况来看，C++已经占有市场的最大分额。

C++语言主要应用在一些复杂的应用技术开发中。例如，在机械工程等软件产品开发中得到广泛的应用。并且许多 C 语言的用户，都把 C++语言作为 C 语言的高级的版本来看待。这样就帮助了 C++语言的推广。据粗略统计世界上有 3382600 程序设计人员，有 684200 个人是采用 C 语言来进行工作的，这就是 C++语言发展最快的原因。

2. 数据加工技术

2.1. 数据处理

数据处理（data processing）是对数据进行一系列加工、贮存、合并、分类、计算等操作过程[7]。数据是数字、语言、文字、图形符号的泛称。信息就是通过数据处理而产生的。

电子数据处理系统包括人和计算机系统，它执行输入、处理、存贮、输出和控制功能，用于完成对数据的一系列操作过程。也就是说，系统从外界接受数据，将它转换成计算机内部代码，用一些特定的方法组织起来，便于运算、保存和检索，按照用户的要求显示或打印出来。通常一个计算机化的数据处理系统，可以由 3 个基本子系统组成，它们是电传处理系统、数据管理系统、科学计算系统，如图 2 所示。

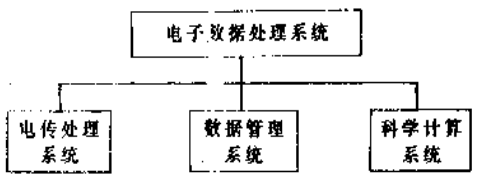


图 2　计算机数据处理系统

电传处理系统是电传通讯系统和数据处理系统的综合体。它的基本功能是向系统提供必要的数据。一个复杂的电传处理系统，可以由若干个用户系统和若干个主计算机系统（包括硬件和软件）组成，通过数据通讯网络构成。该系统所用软件一般是操作系统、语言编译程序、库管理系统和各种实用程序。

数据管理系统的基本功能是按照用户的要求，从大量的数据资源中提取有信息价值的数据。例如通过检索、排序、合并、转换、汇总等方法，主要解决两个问题，一是定义各种数据的形式，二是由系统来处理这些要求，处理的方法是采用应用程序包。从 70 年代开始，采用了数据库管理系统，它强调数据是一种资源，与应用程序包方法相比，具有减少了数据的冗余度、增强了数据的独立性以及简化了应用程序等优点。目前在国际上流行的有 3 种数据库方法：层次型数据库系统（IMS）、网状型数据库系统（DBTG）和关系型数据库系统。

科学计算系统是通过推理过程产生信息，帮助用户解决日常管理、计划、重大决策等问题。其中涉及到的内容有数学模型的建立和寻找一个最优方案的计算技术。根据数据的不同类型，计算技术分为程序设计语言系统、文卷系统、数据库管理系统、分布式数据处理系统等方面的技术，由于数据的实用性和广泛性，使其本身已成为人类社会中极其宝贵的资源，被广泛地应用于各个领域。

在数据处理系统中，应用最广泛的科学计算软件包有美国 CDC 公司（Control Data Corporation）研制的 OPHELIE Ⅱ，IBM 公司研制的 MPS。

2.2. 聚类分析和模式识别

聚类分析（cluster analysis）是按样品（不同的化合物或不同的取代基）或变量（不同的结构信息参数）之间的相似程度，用数学方法将样品或变量定量分组成群的一种多元统计方法[8]。它在化学化工方面的应用较为广泛，尤其对分子设计、合成及构效分析都是其为重要的。例如，在药物设计中的对先导化合物进行系列设计时，设计者总希望设计的合成对象为数较少而又具有广泛的化学结构特征，从中摸索出一些有代表性的规律，进而建立定量构效关系方程式，以期预测新设计的未知物的生物活性。但是，如果先导化合物有 m 个非对称取代位置，欲选用 n 个取代基进行系列合成。则有 n^m 个化合物。面对如此之多的化合物，如何有选择地合成，既符合科学观点，又达到节约的目的，从而更快地接近目标，聚类分析是实现这种选择的有效手段之一。

聚类分析的步骤和基本原理：

第一步：对原始数据进行标准化处理。一般情况下，对众多样品按信息参数进行分类，使信息参数相似的归为一类，把不相似的归为另一类。由于在原始数据中，其代表的含义不同，度量标准的差异，使那些绝对值大的变量压低了绝对值小的变量的作用。为减轻和消除各个样品不同变量量纲的影响，在计算前需对原始数据进行标准化处理。常用的处理方法有两种：一是利用变量的均值和标准差，将所有变量变成都服从标准正态分布，从

而变量之间因数值大小和变化幅度不同而产生的差异便被消除了；一是利用变量中的极大值和极小值，将所有变量变换在0与1之间。对于定量数据和定性数据共同存在时，应用该法较为合适。

第二步：计算分类统计量。聚类分析的功能就是要从定性到定量分类，首先必须确定一些划分类型的数量标准，即引进一些能够表示样品间的相似程度或刻划变量间的相关程度的数量，这些数量叫做分类统计量或称相似统计量。计算分类统计量的方法较多，常见的有相似系数、距离系数和相关系数法等。

第三步：确定分类原则和方法。聚类分析无论对样品或对变量进行分类，一般均有一次划分法和逐步划分法。其统一分类原则是：

(1) 若选出一对样品在已经分好的组中都未出现过，则把它们形成一个独立的新组。

(2) 若选出两个样品中，有一个是在已经分好的组中出现过，则把另一个样品也加入到该组中。

(3) 若选出一对样品，都分别出现在已经分好的两组中，则把这两个组联结在一起。

(4) 若选出的一对样品都出现在同一组中，则这对样品就不用再分组了。

按上述4条原则反复进行，直到把所有样品都分类完毕为止。

模式识别 (pattern recognition) 在化学、生物学、医学等领域中有着广泛的应用。它综合了多种多元统计方法，如因子分析法、主成分分析法、聚类分析法和判别分析法等内容。所谓模式识别就是通过计算机对约定的化合物进行模式识别，对待测的化合物进行模式分类。它包括研究其内在规律；对大量观测数据的恒定性质进行检测和识别，为新理论新假说提供依据。例如，模式识别对于建立生物作用的结构专一性，合理选择生物活性化合物、鉴别分子取代作用的药效模型等均具有指导作用。

模式识别的基本步骤：

(1) 特征量的选取。一般说来，模式识别总概貌可做如下描述：根据实验数据得到一批训练点，参照物理(或化学)模型或经验提出一批特征量，根据统计方法选取合适的特征量，用以构成模式空间或特征空间，通过模式识别训练和分类。然后根据训练（或称学习）分类所得的判据对未知样本进行判别（即计算机预报）。这一过程可用图3表示。

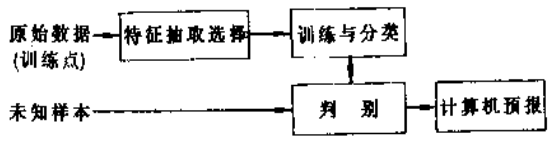


图3 判别过程框图

选取合适的特征量，构成合适的特征空间，是模式识别的关键所在。一般说来，筛选特征量的方法或通过经验，在保证良好分类的前提下，使特征量的数目减到最少；或通过数学方法筛选一组数目少，而对分类有效的特征量组。

(2) 模式分析。对初选的特征量进行加工，变得有利于作分类运算。方法有标准化（见聚类分析）及特征量的组合（利用了主成分分析法）等。

(3) 模式分类。根据模式分析中所获得的信息，决定一个所谓“学习”或“训练”过程，从而制定判别标准，对待识别的模式进行识别。方法有线性判别函数法、非线性映照法及聚类分析法等。

模式识别的应用范围极为广泛，如文字和字符识别、图形识别、声音识别、生物医学应用、工业应用及社会与管理科学等。用计算机模式识别方法处理化学数据，研究化学图谱，预报新材料、新催化剂等方面的应用日益广泛和富有成效。中国科学院上海冶金所的陈念贻教授[9]自1976年就开始从事模式识别的研究工作。用键参数方法对未知化合物（材料）的特性作计算机预报及在催化研究、谱图解析、氧化物系的研究中都有建树。

2.3. 判别分析和因子分析

判别分析 (discriminant analysis) 是根据观测数据判别样品所属类型的一种统计方法[8]。它与聚类分析和模式识别不同之处在于因变量是定性数据，自变量是定量数据。后者的自变量也可是定性数据。判别分析主要解决两个问题：

(1) 根据样品的多种性质，判别它属于哪一类；

(2) 根据样品的多种性质，把一个未知属性的样品进行合理的分类。因而，判别分析兼有判别和分类两种功能。主要的功能在于判别。

在分子设计中，判别分析是非常有用的。首先它可粗略地预判别各化合物的活性大小；第二，判断类似物中哪些化合物的活性接近，哪些化合物不具活性；第三，根据影响活性强度的结构信息参数，可以设计优选化合物。分子设计技术在医药、化工、轻工新产品、各种精细化学品及新材料的研制中，都是一种具有巨大效益的高技术。

判别分析涉及到的方法有Fisher线性判别法、Bayes判别分析法及逐步判别分析法等。其基本思想是，首先把研究对象的结构、物理化学性质用 M 个观测值（或称变量、指标、特征等）进行描述，构成数据矩阵，称为模式空间（或称样本空间、特征空间），每个样本被看作为模式空间中的一个点。其次是特征选择，就是筛选出对分类、判别、预报起主要作用的变量，去掉噪声和冗余变量。第三，由统计方法进行训练模型，用图、判别函数方程等表示模式空间的分布规律。这些规律用于分

类、判别和预报未知样本的性质。

因子分析（factor analysis）是研究一组样品（化合物）或变量（结构信息参数）之间相关关系的一种多元统计方法。因子分析的基本思想是，对于一组具有复杂相关关系的样品，通过研究它的相关矩阵（或协方差矩阵）的内部结构，找出对这组样品起支配作用的为数较少、互不相关的新因子（或称因子）来表达为数较多有一定关联的原始变量。这些新因子实际上是原始变量的线性组合。因此，既极少损失总的原始变量的相关信息，又合理解释了包含在原始变量（样品）之间的相关性。

因子分析步骤包括：将原始数据标准化、计算相关矩阵、计算特征方程的全部特征值，并确定因子数目 m、计算前 m 个特征值所对应的单位特征向量，得到初始因子矩阵、将初始因子矩阵进行处理得到旋转后的因子矩阵、计算各样本的因子得分、进行解释和推断。

因子分析用于分子设计提供了强有力的工具。用它可以确定对生物活性有显著影响的化学结构因素；选择适当的结构信息参数；用它可以对取代基、化合物或结构类型进行分类；用它配合另外一些多元分析方法，使定量结构活性关系建立得更为合理，从而为择优设计新化合物提供理论和计算根据。中国科学院化工冶金研究所在计算机辅助筛选生物活性化合物的研究中作了大量的工作。

2.4. 序贯实验设计

序贯实验设计（sequential experimental design）的基本思想是在建立模型的过程中，首先需要数据可靠的测定，这是确定模型的基础；其次是如何处理所得的数据，并借此得出模型的适宜的函数形式和鉴别可能的函数形式；再次，借助计算机对实验条件进行有效的规划，以利于模型鉴别和参数的优化。化工领域中应用数学模型的研究方法已被广泛地应用，然而，用于描述一个过程的数学模型有时可以不止一种，如何加以鉴别则是一项很艰巨的工作，序贯实验设计是一种行之有效的方法。

以信息论为基础的用于序贯实验设计过程大体如下：

(1) 完成初始实验：实验是预先设计的，实验点的数量可以比所有参加判别的模型中的参数个数略多一些。

(2) 以初始实验的结果数据初估各模型中的参数。

(3) 选择新的附加实验的操作条件。选择设计所依据的准则应是能为判别模型提供最大的信息。

(4) 完成新的附加实验。以总的实验点（附加实验和初始实验的之和）数据作模型参数估算。

(5) 对各模型计算后验概率，给出判别的依据，并检验其适宜性，对这些统计参数作比较，可以消去某些模型。

得到以上信息后，重复 (3) 至 (5) 步，直到完成判别。图 4 为上述实验过程的框图。

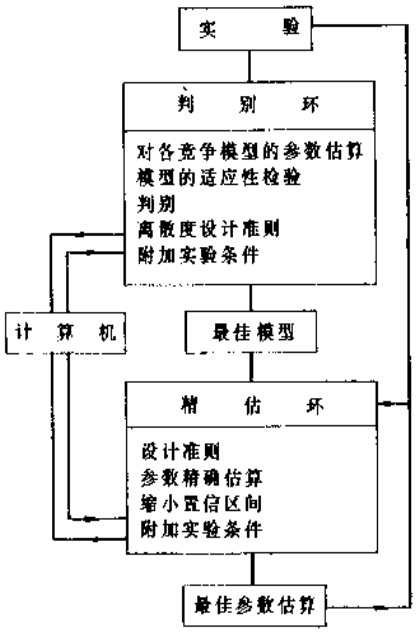


图 4　计算机在线序贯实验过程框图

南京化学工业公司研究院的吴锡军、刘德明等人[10]，针对中国研制的 A 系工业催化剂（即 A_{110} 和 A_{180}）本征动力学的研究工作，采用了序贯实验设计法，并取得了重大成就。

2.5. 数学程序库

数学程序库（mathematical library）是指提供给用户使用的各种应用程序系统，包括标准子程序、标准程序及服务性程序。以下列举的程序库都是近年来使用较普遍的，在市场上都可以得到的软件系统，且注有使用说明。

数学和统计程序库（international mathematical and statistical library，IMSL）：由美国 IMSL 公司于 1970 年创建，采用 FORTRAN 语言编写，包括 540 个程序，有较强的计算能力。该库在国防上得到普遍的应用，是有影响的综合性程序库之一[11]。

数值计算程序库（numerical algorithms，NAG）：由英国于 1970 年创建，包括 490 个程序。该库以有特色的算法和清晰完善的说明著名，在数值积分、常微分方程、优化等方面有较强的处理功能。

可移植数学程序库（portable mathematical subroutine library，PMSL）：由美国 Bell 公司于 1974 年完成，该库以可移植技术著名，程序全部采用 PFORT（portable fortran，是标准 FORTRAN 的一个子集）编写的。

科学计算通用包（scientific subroutine package，SSP）：由美国 IBM 公司在西德和法国分公司的合作和援助下

开发，包括250个程序，使用方便，在美国的应用比较普遍。

计算矩阵特征值和特征向量的程序包（eigensystem subroutine package，EISPACK）：自1970年开工，到1976年扩充到70个程序。在计算特征值问题上是一个比较突出的成果，已在欧美许多计算机上使用。

解线性代数方程组程序包（LINPACK）：它是NATS的第三项工程，于1976年开工。具有如下特色：优良的程序设计风格、可靠性强、健壮性好、使用方便、绝对可移植性及完善的文件资料。

稀疏矩阵计算程序包（yale sparse matrix package，YSMP）：由美国耶鲁大学于1975年研制，共有24个子程序。

解大型稀疏对称或非对称代数方程组程序包（iterative methods package，IMPACK）：由美国Texas大学研制，共有7个子程序。它是科学计算中的理论研制成果与软件紧密结合的一个范例。

STYR数学软件库（数学与统计优质软件库）：是由中国科学院计算中心、北京大学、清华大学和国家计委计算中心等单位共同研制的。该软件库共有18项产品：综合性数学和统计程序库、综合性数学程序库、优化程序库、PC机上科技软件系列、经济数学软件系列、教学软件、算法设计和软件开发辅助工具等。

3. 过程模拟和控制[12]

3.1. 过程模拟系统

利用计算机对化学、物理和生物过程的行为进行模拟，构成了过程模拟系统（process simulation system）。它是过程设计和优化的强有力的工具。早期的模拟系统主要表现在电子模拟机。随着大型、高速计算机的出现，采取高级程序语言对系统进行模拟。化工系统的过程模拟系统包括静态和动态模拟技术。在过程模拟系统中，非稳态化工过程数学模型的研究，首先集中在多元组分精馏塔方面。化工过程通用动态数学模拟软件是建立在非稳态数学模型研究的基础上，即把化工过程中的单元操作设备如：阀门、管路、泵、压缩机、换热器、精馏塔、吸收塔、反应器等研制成模块式的程序单元，然后按照不同的工艺流程将这些模块装配起来[13,14]。

过程模拟优越性表现在：(1) 经济上是合算的，为了设计的目的，用模拟技术将实验室数据组合成数学模型较之建立中间工厂通常更为便宜；(2) 研究系统参数和过程干扰对操作的影响，模拟是一种方便的方法；(3) 模拟是特性外推和过程放大的一种合理的方法。

过程模拟的局限性表现在：(1) 数据的来源和过程机理的认识受到一定的限制，尤其缺乏大厂的数据；(2) 对于某些数学模型的求解方法，尚存不足之处；(3) 在建立过程模型时，为了便于求解所作的假设，有被忽略的因素而产生的影响。

美国从1968年推出第一套模拟系统后，随后逐步推出了大型化工流程模拟系统PROCESS和ASPEN PLUS，换热器网络软件HEXTRAN，热力学公式系数回归软件VLE/REGRESS，动态模拟软件DYSCO等。中国从70年代起即开始开发第一代化工模拟系统，至80年代又在微机上开发了自己的ECSS系统。从80年代中期从国外引进了一些流程模拟系统，并在此基础上不断扩大应用到许多工业系统中去。

DYSPEN-1（dynamic simulator for process engineering）是中国自行开发的第一个通用化工过程动态模拟软件系统[15]。它将数字仿真技术、控制技术和化工系统工程相结合，能对用常微分方程及非线性方程组描述的各种化工过程进行动态仿真计算。这种计算可以是一个典型的单元操作设备，也可以是一个适当规模的工艺流程。可以在给定的部位向系统施加干扰，模拟任意通道的动态特性。软件可以将工艺过程与控制系统联合起来进行动态模拟计算，因而特别适合于控制系统分析及控制方案设计。该软件采用人机对话操作，软件管理调度自动化程度高，备有灵活的文件系统，输出结果彩色图形化。

化工过程模拟系统中，存在着大量诸如流程的设计、操作方案的选择等最优化问题。目前在传热网络设计、合理配料、最优操作条件的选取、工艺流程的合成、能源和资金的节约等许多方面，已经取得了极为明显的效果。

3.2. 过程控制系统

计算机过程控制的广泛应用，是现代化的标志。随着大规模集成工艺的突破，计算机本身的可靠性及其性能都有了极大的改善，加之适用于控制的接口件和软件的不断丰富及完善，为计算机控制的迅速发展提供了极有利的条件。

一个工厂的过程控制系统（process control system）要达到的目标是：利用可能提供的能源，以最经济的途径，将一定的原材料转化为预期的产品。因此，对生产进行连续监视和外界干预（控制），就构成了过程控制系统的内涵[16]。而任何一个计算机过程控制系统，都是由紧密相结合的硬件和软件组成的。

计算机在工业过程控制中已获得非常广泛的应用。清华大学、浙江大学、华东理工大学和中国科学院化工冶金研究所等单位都作了大量工作，且取得了一定的成就。

下面介绍几种典型的计算机过程控制系统[17]。

(1) 计算机数字程序控制系统　该系统严格按预定的顺序进行，或由定时控制，或由逻辑控制。关键在

于由数学模型组成的软件系统要高度精确。

(2) 数据采集系统　计算机采集数据仅是一个侧面，主要目的在于通过计算机的软件系统加工后，方可提供使用。

(3) 计算机操作指导系统　计算机采集到的数据经过数学软件的处理以后，得到某些控制信息，以便对系统进行人工干预。

(4) 设定值控制系统　这种系统类似于操作指导系统，不同之处在于计算机的输出直接作为模拟调节器的设定值。

(5) 直接数字控制系统　该系统简称为 DDC (direct digital control) 系统。计算机直接接受来自过程的测量值，根据已程序化并储存在存储器中的规律，计算控制变量的大小，然后通过执行器（调节阀、泵、压缩机、继电器开关等），直接对过程进行控制。图 5 是典型的 DDC 系统组成图。其中，过程可为反应器、换热器、精馏塔、吸收塔、蒸发器和贮罐等。

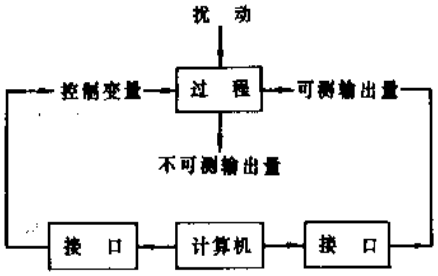


图 5　DDC 系统示意图

(6) 计算机监控系统　过程控制的目的之一是使工厂的经济指标最优化。利用计算机的快速和智能等特点，对生产形式作出分析，提出最佳方案，这就是计算机监控系统的功能[18]。

(7) 计算机调度控制系统　计算机可用于工厂生产调度。例如，市场状况（需要、供应、价格）随时变动，就要求工厂管理部门调整生产计划，减少产量以免积压，或增加产量以满足需要，或更新生产设备、增加新的作业线等。

4.　新的处理方法的发展

4.1.　人工智能

人工智能 (artificial intelligence) 是以计算机为工具，把模拟人的思维过程作为自己的研究对象。概括地说，人工智能就是研究怎样利用某一物理符号系统，如计算机，从事推理、规划、设计、思考、学习等思维活动，解决迄今认为需由专家方能够处理的复杂问题。也就是说，所谓人工智能系统实际上就是知识的表达、推理和获取的系统。专家系统的基本思想就是利用人工智能的基本技术同某一特定领域的专业相结合，用以解决该领域中专家级水平的问题[19]。

人工智能及其应用的研究与开发，至今已有 30 多年，可划分为如下阶段：

第一阶段，1956 年到 60 年代初，求解智力难题，编制下棋程序，用计算机证明一些数学定理。

第二阶段，60 年代，研究机器翻译、自然语言理解，自动回答问题，用计算机进行景物分析并取得初步试验性成果。

第三阶段，70 年代，把人工智能原理用于一些领域，吸取专家知识建立一批实用的专家系统，机器翻译、机器人方面也有新的突破。

第四阶段，80 年代，进入以知识为中心的发展阶段，针对不同领域研制出大量的各类专家系统，围绕着知识，对知识表示、不确定推理、机器学习以及认知模型等进行较深入的研究，并开始探索神经网络模型。

人工智能语言在人工智能的发展中起着核心的作用。人工智能语言 LISP 创始于 50 年代末，逻辑语言 Prolog诞生于 70 年代初，这二种语言仍在大量使用，将来会出现表达力强，容易理解，效率高又实用的人工智能语言，使人工智能得到更大的发展[20]。

现阶段人工智能应用主要表现在专家系统方面。

4.2.　神经网络系统

以非线性为基础的计算机，亦称神经网络 (neural network) 计算机，是从神经生理学和心理物理学研究成果出发，应用数学方法探索和研究像人脑这样的复杂系统，对信息进行加工的技术。在信息进行加工过程中，该系统表现出：

(1) 不仅局限于数学中的各种各样的计算，而且大量的运算表现在对模糊的、低精度的、模拟量的平行计算。因此该系统不仅重视系统的动态特性，而且强调事件和信息在系统内部的表达和产生[21]。

(2) 该系统目的是建立人的认知过程中信息处理的微结构理论。

(3) 其重点在于模拟和实现人的认知过程中的感知过程，形象思维，直觉顿悟，分布式记忆和自学习自组织过程。

神经网络作为计算机软件，与计算机技术的发展有着密切关系。由于神经网络的信息处理是在大量单元中平行而有层次地进行的，因此其运算速度要求快，神经网络的运算是在大规模集团运算上，其系统的信息处理能力是由整个网决定的，因此要求具有较强的容错能力和鲁棒性[22]。故一般称之为神经网络计算机。神经网络计算机与一般计算机的最大的区别表现在它能象动物那样进行学习。神经网络在功能上和运算上具有如下特点：

(1) 神经网络是一种变结构的系统，因此表现出对环境

的适宜性，以及对事物的学习能力，这种能力使神经网络计算机有广泛应用的可能性；(2) 神经网络大多用一组非线性微分方程来描述，具有非常复杂的功能表现，必然会产生包括“混沌”在内的种种复杂的动态性质，说明它具有良好的联想记忆现象以及解决最优化问题的能力；(3) 多层神经网络具有强大的解算能力和处理实际问题的能力；(4) 神经网络可以处理一些环境信息十分复杂，知识背景不清楚，推理规则不明确的问题。

由于神经网络具备特有的解算能力和信息处理能力，具有广泛的应用前景。表现在如下几个方面：模式处理和模式识别；知识处理工程和运动控制过程。在军事、工业、管理等部门的应用显得异常活跃。

根据神经网络对生物神经系统的不同组织层次和抽象层次的模拟，神经网络模型可分为以下几种。

(1) 神经元层次模型　主要研究单个神经元的动态特性和自适应特性，探索神经元对输入信息有选择的响应和某些存储功能的机理。

(2) 组合式模型　它由数种相互补充、相互协作的神经元组成，用于完成某些特定的任务。

(3) 网络层次模型　它由许许多多相同神经元相互连接成网络，从整体上研究网络的集体特性。

(4) 神经系统层次模型　一般由多个不同性质的神经网络构成，以模拟生物神经的更复杂或更抽象的性质。

(5) 智能型模型　以语言形式模拟人脑信息处理的运行、过程、算法和策略。

美国 Helcht-Nielsen 神经计算机公司研制的神经网络计算机软件 Neural Works Professional 功能较全，收集的神经网络模型达 10 多个，具有十分丰富的图形功能和用户接口。

神经网络系统软件常用 C、LISP、PASCAL 等高级语言编制。

神经网络在化学化工方面的应用也在迅速地发展着。如利用反传 (back propagation，BP) 模型识别了 6 种糖类化合物的氢核磁共振谱图，后又扩展到糖类化合物质谱图的识别。利用 BP 模型对结构与活性关系的研究，在药物的抗癌活性、抗高血压活性及化学杂交剂等的分类和预测方面，取得了明显的效果。

4.3. 专家系统

专家系统 (expert system) 是以知识为基础的一个计算机系统，并在一定的专业范围内可达到相当于专家解决问题的能力和水平。专家系统主要由 3 部分组成：用户接口、知识库和处理机构。用户接口除了一般人机对话的输入输出接口外，还有一个知识的获取部分 (辅助知识库的扩充) 和说明部分 (回答用户的提问，对系统获得的过程作出解释)。用户可借知识获取部分输入新的专家知识，或对其进行修改和验证，借说明部分使用户知道解决问题的途径，并可对系统得出的结论进行询问和检验。在知识库中包含了关于一定应用范围内的专家知识，这些知识不仅是教科书或专业书上所提供的知识，而主要是由启发式规则和经验值所组成，这些都是专家通过长期的实践所拥有的经验和知识。处理机构也称推理机或推论系统，它是进行推理的软件，具有推理和与用户对话的功能。推理机根据不同的处理对象，从知识库中选择不同的知识，构成不同的程序，以便适应于给定问题的求解，它是专家系统中的关键部分，它表示了一种逻辑关系，相当于某种操作系统。在推理机中存储了关于应用知识的一些原则和策略[23]。

专家系统具有以下特点：可以处理几乎涉及所有领域中提出的需要专家来分析和判断的复杂问题；利用专家推理逻辑的计算机模型来解决问题；具有推理的能力，处理的对象主要是非数值信息。

专家系统的程序语言是 LISP 和 PROLOG 等。

专家系统的出现大约在本世纪 60 年代后期，短时期内得到了迅速的发展，显示出重大的现实意义。

在化学化工方面的专家系统，大致有以下几个方面：化工装置故障的诊断，化工装置的监控，谱图数据分析，过程的综合，化学合成规划，实验计划，化工设备的设计、制造和维修，化工装置的开车和操作培训。

目前国内外在化学化工方面开发的专家系统主要表现在：

(1) 过程综合专家系统

CAPS (computer aided process synthesis)　计算机辅助过程合成的一个试验专家系统，由美国华盛顿大学开发。

IDEA (initial design and economic analysis)　初步设计和经济分析的专家系统，由美国马萨诸塞州大学开发。

REKPERT　精馏序列专家系统，由西德多特蒙德大学化工系开发。

HEATEX　换热器网络综合专家系统，由美国卡内基梅龙大学化工系开发。

CONSULTANT　设计调节专家系统，由美国 Foxboro 公司开发。

(2) 规划专家系统

SEGS (simulation and evaluation of chemical synthesis)　化学合成模拟和评价专家系统，由美国加利福尼亚大学开发。

LHASA　反应路径合成模拟和评价专家系统，由美国哈佛大学开发。

(3) 智能助手专家系统

SACON (structural analysis consultant)　可用于化工中的单元操作计算和设备设计的专家系统，由美国斯坦福大学开发。

KNOWTRAN (knowledge-based problem solver for heat

transfer) 用于解决整个传热领域中有关问题的专家系统，由美国依里诺大学开发。

CONPHYDE (consultant for physical property decisions) 用于选择计算汽液平衡的热力学方法的专家系统，由美国卡内基梅龙大学开发。

(4) 解释数据的专家系统

惰性气体生产过程的选择专家系统 可用于化工机器和设备的选择，由日本东京工业大学和千代田工程公司共同开发。

泄压系统装置故障的诊断专家系统 也可用于管道的设计，由日本东京工业大学和千代田工程公司共同开发。

PICON (process intelligent control) 实时控制专家系统，可用于化工厂的生产过程控制，由美国 LISP 机器公司推出。

(5) 中国专家系统的开发 近几年来中国专家系统的研制与应用也取得了很大的进展，吉林大学、浙江大学、清华大学及武汉大学、沈阳自动化所、北京自动化所、上海计算所等许多单位都进行了有关领域的实用专家系统的研制工作，并取得了一定的成绩。

5. 情报检索和计算机管理

5.1. 情报检索系统

情报检索系统 (information retrieval system) 是用计算机从机器可读的信息文档或数据库中寻检情报的过程。它包括两个方面的内容：①存储，即把大量杂乱无序的文献加以科学的组织，使之有序化；②检索，即运用已经组织好的各种检索软件，将用户所需的情报信息寻检出来。也就是说，情报检索系统是信息检索所用的硬件资源、系统软件和信息检索软件的总合。它与信息的构造、分析、组织、存储和传播有关，是计算机科学和情报学科相互渗透、结合的产物，目前已成为计算机信息处理的分支学科[24,25]。

从建立情报检索系统来说，情报传播的过程有采集、分类、编目、标引、情报需求分析、检索、匹配、命中文献输出等一系列步骤。从加工、处理角度看，可以把上述过程分为输入、处理、输出 3 个阶段。输入阶段又称文献前处理，它是把收集到的文献资料经过分析、加工、整理成二次情报。它是情报检索系统的基础。

情报检索的最终结果，要用文字、符号、图形、声频、视频等手段记录、显示和打印。如计算机输出的缩微胶卷、图文电视广播等。

情报检索起始于 50 年代的美国，到 60 年代中期逐步实用化，有了提供服务的检索系统。到 70 年代，有了大容量的存储载体——磁盘，进入联机检索阶段。由于现代通讯技术的发展，到 70 年代中期联机检索系统逐渐发展成为网络检索系统。随着空间技术的发展，使情报检索进入情报-卫星通讯-计算机三位一体的国际联机情报检索阶段。著名的国际联机情报检索系统有美国洛克希德公司的 DIALOG 系统、美国系统公司的 ORBIT 系统、欧洲空间组织的 ESA/IRS 系统、美国国家医学图书馆的 MEDLINE 系统、日本国家科技情报中心的 JOIS 系统、日德美联合的 STN 系统等。

联机情报检索系统是由科学数据库、计算机、检索终端和通信网络组成的，而科学数据库是情报检索系统的基础，也是衡量情报检索系统规模的一个重要因素，科学数据库包括文献数据库、数值数据库和事实数据库等多种类型。80 年代以来，中国的计算机情报检索事业有了较快的发展，开始建立数据库，并先后同美国和欧洲进行了联网，在北京、上海、广州等城市设置国际联机检索终端，与此同时已建成自己的国际联机检索系统。通过国际通讯卫星可以检索有关数据库信息资源。

在大型化学化工的软件方面，众所周知的有美国化学会出版的化学文摘。同时还有许多软件可以从市上购到，例如 1993 年 DIALOG 可以出售的几种较大型的化学化工软件有：

(1) Ei CHEMDISC 收集有全球的化工杂志及发表的会议专刊超过 1 百万个记录。其内容包括有化工操作、过程、产品和试剂。着重在各种情况下过程控制、测量和分析，其内容从 1981 年一直到现在。

(2) Ei COMPENDEX PLUS 包括有各个工程的分支，如生物工程、化学工程、市政工程、电子、计算机、交通、材料、汽车、核、航空工程等行业，共 4500 种杂志及一些会议的文集。从 1989 年起到现在。

(3) Ei ENERGY ENVIRONMENT DISC 包括世界在能源、环境、水和空气污染、废水处理、地质和地球物理、矿物燃料、动力厂、核技术、热力学、致冷和冷冻、水电等方面内容。其内容主要在工程方面。收集年代从 1984 年到现在。

(4) Ei PAGE ONE 其内容为上面 (2) 中的文献范围内的引文索引。其来源为各种文献、杂志、书和政府报告。时间为最近两年。

(5) HEALTH DEVICES ALERTS 具有广泛的医学方面问题、事故、会诊、诊断等医学报告。有 FDA 的完整的医学设备报告。从 1977 年到现在。

(6) KIRK-OTHMER ENCYCLOPEDIA OF CHEMICAL TECHNOLOGY 提供了 26 卷关于应用化学科学和工程技术内容。有农业化学、能源和燃料、药物、食品、耐火材料、金属和冶金、过程和产品发展、半导体、电子用材料等。有提要、全文、表和引文，包括了全部第 3 版。

(7) MEDLINE 将几种文献 (Index Medicus, Index to Dental Literature, 国际 Nursing Index) 综合起来，包括

了生物医学的各个领域。还包括毒物、营养、药理、医药、医务工程等方面的信息。参考文献及刊物共3200种，择自70个国家。从1984年到现在。

(8) METAL, POLYMERS, CERAMICS 包括冶金、高分子、耐火材料、塑料复合材料等有关科学、工程方面的信息。还有关于上述各个方面的经营和数据库方面的材料。其中有3个数据库可以在DIALOG系统上在线检索。从1985年到现在。

(9) PAPER, PRINTING, PACKAGING DATABASE 关于纸和纸浆、包装材料、印刷、发行等工业。包括有科学、技术、经营和财政情况。从1975年到现在。

(10) POLYMER ENCYCLOPEDIA 包括有高分子科学和工程百科，共有19卷。集中在工业生产过程的数据，包括物料的性质、形态、物理过程、工程、检验、复合材料、机器人、CAD/CAM，以及最近大分子科学的成就。已经完成了第2版。

科学和技术方面的成就有很大的通用性。以上在化学化工方面的国外资料对中国也是适用的。所以在服务中心购买国外的光盘辅助性地进行服务是完全可能的。初期服务应该是无偿的，以后逐步为低价非营利性的。在进行非营利性的服务过程中，应注意解决好法律上的咨询工作。

5.2. 计算机管理系统

计算机管理系统 (computer management system) 的主要功能是提供信息。它是以计算机为工具，以管理为目标，向各级管理层和职能部门、管理人员及时提供决策、计划、预测、指挥和控制所需的信息。它是实现管理自动化和现代化的必然的选择[26,27]。

计算机管理系统的应用大致包括如下几个主要软件系统。

(1) 电子数据处理 EDP (electronic data processing) 主要解决单项业务的数据处理，注重减轻人的负担和节省时间。

(2) 管理信息系统 MIS (management information system) 通过信息变换，共享资源，注重信息的集中管理和业务流程的管理。

(3) 决策支持系统 DSS (decision support system) 为解决各种半结构性及非结构性的问题，将人工智能技术引入MIS，注重对决策的支持作用。见5.3.。

一般说来，计算机管理系统主要用于办公室自动化和企业管理自动化。

办公室自动化初级阶段为文件处理、打印报表、财务管理软件等。就目前的应用水平来看，办公室自动化软件的功能应包括：

(1) 电子邮件；

(2) 信息的存贮和查询，如专用信息库的建立；

(3) 信息的加工，在特定对象模型的支持下对信息进行加工，提供预测和决策的依据。

目前在办公室自动化方面的一个值得注意的趋势是：以微型机、超级微型机和小型机为用户直接使用的智能终端。也可用局域网将它们联系在一起。必要时可升级到可与大型机或中型机联网，组成分布式的广域网信息系统。

在管理自动化起步阶段时，常采用以IBM PC为主体的分布式信息系统。一般来说尽量利用商品化的软件，只开发属于专业作业范围的专用软件。根据建立信息系统的要求，制定一些标准、规范，及时解决数据共享时可能出现的矛盾。这是实现管理自动化最重要的基础工作。只有在这个基础上才能做到资源共享，并能进而达到管理自动化的高级阶段，对最终用户提供的数据，进行加工、分析、存贮，为决策与控制服务。

运用现代化管理手段，坚持从企业内涵入手，增强企业的应变能力，使企业的经济效益不断增长，建立以计算机为基础的企业管理系统已经成为企业经营管理工作的重要组成部分。

5.3. 决策支持系统

决策支持系统 (decision supporting system) 是以计算机技术为手段，综合运用其它学科提供的先进技术和方法，针对某一类特定的半结构化决策问题，通过提示问题、帮助提供环境资料、列举可能方案等手段，为决策者提供决策帮助的计算机人机对话系统[28,29]。该系统是一门计算机应用学科的崭新领域，它所关联的学科领域非常广泛，包括计算机科学、管理科学、人工智能、组织行为科学、心理学、系统科学等。它与传统的计算机处理系统有许多不同的特点。即决策支持系统是支持决策者作出决策，而不是代替其决策。换句话说，决策支持系统在于扩展决策者解决问题的视线，提高解决问题的洞察力。

决策支持系统的基本结构是由下列4个部分组成的知识库体系：(1) 数据库；(2) 模型库；(3) 方法库；(4) 人机对话接口。

数据库是决策支持系统工作的基础，其结构是不固定的，注重数据反映的趋势和它们在系统中所处地位的不同。模型库是决策支持系统的核心，它是对客观事物规律的一种描述，是决策者处理问题的重要依据。一般来说，常用于决策过程中的模型可分为计量模型和描述性模型。方法库是以运行模型获取决策信息的管理系统，其方法的选择一般要根据决策过程的需要，不断扩充更新。人机通讯接口使决策者能够对上述3个库进行各项操作，以得到各种决策信息。

决策支持系统相对于管理信息系统具有以下特征：

(1) 在系统使用上，MIS中人是被动的，不能控制

程序运行后的路径，而在 DSS 中人是主动的，他可以控制前段运行的结果，选择不同的运行路径。

（2）在服务对象方面，MIS 一般针对事物处理人员，而 DSS则针对管理决策人员。

（3）对于系统设计的目标，MIS 追求的是系统机械处理的效率，而 DSS 则强调整体的功能。

（4）在时间的着眼点上，MIS 着重过去数据的加工，而 DSS则着重现在或将来决策信息的需要。

（5）对系统提出的限制条件，MIS 要求真实地刻划系统过去的真实面貌，不许掺杂臆测估计，而 DSS 则需充分发挥人的主观思维能力，把人的智慧同计算机的巨大能力结合起来，解决复杂的决策问题。

决策支持系统自 70 年代提出以来，有了很大的发展，到了 80 年代出现了公认的 DSS 软件，目前刚开始实用化。主要用于信息检索，给出预测分析结果。化工部门应用计算机于管理工作最近几年发展较快，特别是微型计算机的应用，使管理人员体会到应用的效果，加之在管理方面应用计算机的飞速发展的形势，逐渐由数据处理向决策支持系统高层次发展。在计算机数据处理方面，一般用于编制化工生产年报、基建财务年报、化工产品销售统计、人事统计等。为化工项目的可行性研究提供各种技术经济参数。在管理决策方面，利用投入产出法改进企业的生产计划、测算化学工业的发展规划及利用规划法研究某一化工行业的资源利用与合理配制，以求达到最大的社会效益。

5.4. 电子邮件

电子邮件 (electronic post) 是最近一个时期发展非常迅速的一种软件系统。它的基本功能是可以在计算机上直接发送信息。其主要的功能有以下 14 种：

信件的起草和编辑 (compose 或 edit)；

信件的搜索 (scan)；

信件的定时发送；

回信及转发 (answer)；

信件的存储及删除 (store 或 purge)；

信件的重读 (unread)；

联机用户号码查询 (电话、fax 及信箱)；

同文信件投送 (list)；

信件的归档及查询 (file)；

远程用户代理软件包；

直接投送至用户的传真机、电传机、打印机、分组网终端；

向用户信箱发布布告；

为用户提供电子格式程序；

为用户建立安全保密密码。

在美国的 Infoworld 中心对目前世界上较通用的 5 种电子邮件的软件进行了全面测试比较，从 14 种使用性能加权来看，DaVinci E-mail 软件总分为最高。

电子邮件的最大好处是它对办公室自动化和计算机通过网络系统为用户服务，提供了方便易行的途径。同时由于它又可以兼容其它通信手段，对线路的要求较低，预计将会得到高速度的发展。

化学化工学科是信息量最大的学科之一，所以为适应未来的电子信息技术的发展，积极参加和准备参加电子邮件信息网络是今后化学化工软件工作的一个重要任务。它也是在科学技术领域参加国际合作的一种重要的工具。

6. 计算机应用的深入和扩展

6.1. 计算机辅助设计

计算机除了在前面介绍的辅助化工过程模拟和控制以外，它对工程设计的全过程都有重要的作用。在发达的工业化国家，化工的工程设计也已转到计算机辅助的轨道上。中国这方面的工作也已经开始，它的作用已不只是节约人力，而更重要的是可以高质量地完成各种复杂的设计任务[12]。

计算机辅助设计 (computer-aided design，CAD) 是人的智慧和创造力与计算机硬、软件功能的巧妙结合。设计人员可以通过人机交互操作的方式进行产品设计构思，产品总体设计，技术资料编制，零部件的强度分析和制造图的绘制等。通过计算机输出的信息，设计人员可以及时作出判断和修改。由于计算机具有计算、储存、制图等功能，所以 CAD 可以减轻设计人员的劳动，缩短设计的周期和提高设计质量[30,31]。

现代的 CAD 技术是从计算机辅助绘图基础上发展起来的，计算机显示技术是 CAD 图形处理系统的核心。最早的 CAD 系统是 1962 年由美国麻省理工学院推出的 Sketchpad 计算机图示设计系统。70 年代中期，一些较大的工程公司开始装配和使用 CAD 系统，经过几年的应用开发、人员培训和项目试用，到 70 年代末逐渐正式在工程设计中实用。目前 CAD 系统的应用已经在美国和西方许多国家的许多工程公司得到推广。

CAD 系统一般由操作系统软件、基本 CAD 软件和 CAD 应用软件组成。其主要功能是任务或进程的管理，外部网络的通讯联系和管理，数据管理和数据分析等，而应用软件根据用户的不同要求完成设计和绘图的功能。

美国 CALMA 公司推出的 CAD 系统现已被中国引进，引进的应用软件包有：工艺及仪表流程图软件包、设备布置软件包、管道布置与设计软件包、钢结构布置与设计软件包、钢结构详细软件包、电气图软件包、地形图软件包、场地平整软件包、地层图软件包、轴侧图及材料统计软件包等。并在消化、应用的基础上进行了不

同深度和广度的修改、增补，使其用户化或实用化。

目前在国内外各个化工设计院内，最常用的计算机辅助设计的软件大致有以下4种：

DDM/DIMENSION Ⅲ软件包；

PDMS软件包；

MicroStation软件包；

AutoCAD软件包。

前面3种都是在工作站上应用的，而后者应用的范围更要广泛些。上述第1种软件在中国的应用最早。在Apollo公司为HP公司兼并，Calma公司被Prime/CV兼并数年后，该软件的版本更新仍在继续，用户并未受害。但发展后的情况便很难预料。上述第2种软件PDMS是英国CAD Centre在政府和一些公司联合资助下，针对化工装置的计算机辅助设计的软件，从1977年到现在，其版本已修订到10.2版。国外有不少公司如英、法、美、荷、日等国有不少设计公司都在使用。第3种软件MicroStation软件包，这是美国一家历史较长的CAD方面的公司推出的，有在微机系统辅助下的设计绘图软件包(micro CADD)，可以在DOS V3.1以上版本的操作系统下运行。它具有二维三维绘图、动态显示、投影与旋转等功能。最为普及的是Auto CAD系统，它可以在微机系统上运行，在其基础上有许多增加的功能。例如北京化工研究院、北京化工学院和青岛化工学院等单位在微机基础上发展的计算机辅助化工流程系统，对许多化工工艺方面工作者很有助益。

目前在CAD方面，一方面高档的工作站的应用越来越多，其功能也不断在提高；另一方面，高档微机的有关软件及硬件条件也在发展，在性能价格比上有很大的优越性。中国一些单位在微机使用的计算机绘图软件方面也有许多软件开发出来，这方面的进步对普及CAD的应用有很大的作用。

6.2. 计算机辅助分子设计和材料设计

计算机辅助分子设计和材料设计（computer aided design of molecule and material）的软件有了很大的发展。人们开始从分子微观模拟和材料的微观模拟来进行工作，从而使新的分子和新的材料的试制工作从经验性的进入到具有一定的理论帮助的新阶段。化工设计工作者要依靠计算机来完成计算、报价、出图纸等日常的工作，现代的计算机辅助分子设计软件也逐步成为化学工作者进行分析、合成和构效关系的研究工作的一部分。这个变化正在逐步为化学工作者们所认识。

有一些在各大公司支持下的软件发展出来。它的特点是在较高的层次上来帮助用户进行新产品的开发。同时进行结构与性能间关系的广泛研究，甚至帮助推荐可能具有高性能的某些化学结构或某些新材料。

Chemical Design Ltd. 是英国牛津历史较长的一家公司，它们进行分子结构的计算机图形学方面的研究。例如它们发展的Chem-X软件可以在Apple Mac Ⅱ型微机上进行工作。它对于药物化学方面、甚至高分子结构方面的研究有很好的应用前景。

Molecular Simulations公司最近10年来从基础计算化学出发，对结构与多种性能如电子云密度、电子亲和力、分子轨道、电离势、生物活性等进行相关性的研究。它对大分子的蛋白质的各种分析结果及结构与活性方面有专门的应用研究。并对高分子聚合物的三维结构和聚合物性能间的关系提供了POLYGRAF专门软件系统来支持。还对溶液体系提供了POLARIS专门软件来服务。

TRIPOS公司是80年代后期高速发展起来的从事分子模拟和材料模拟及设计的软件公司。它包含了基础的分子图形方面的软件，辅助高聚物研究的多种软件，辅助药物设计的多种软件。最具有代表性的软件为SYBYL软件，它通过对分子动态的显示、设计与分析来加快新产品的开发。它使用分子的结构、计算、显示和分析的工具来预测结果。还具有通过分子结构与性质信息表的结合来进行化合物的构相分析。它对于化学和材料科学的研究开发工作很有帮助。近年来该公司已经进入到中国的化学界中。

BIOSSIM软件是目前在生物化学方面应用很广的一个软件，同时也在向高分子方面扩展其应用。它除了具有一般的三维结构的处理功能外，还可以与DNA及蛋白质系列数据库相连用来处理各种蛋白质系列的结构，它是蛋白质大分子化合物方面最完备的软件。该软件还具有量化方面的基本结构化学计算的程序，所以也可以在更广泛的方面进行应用。近年来，他们还在高分子材料设计方面推出了具有实用价值的一系列软件。它的软件现在已在中国一些高层次的研究单位和学校中进行应用。

综上所述，在计算机辅助分子和材料设计方面，近10年来它已经从实验室和软件开发人员的手中走出来，开始帮助有机合成、药物合成、新材料发展、构效关系研究等各方面的研究工作，逐步成为研究工作重要组成部分。由于在辅助药物和材料合成时，对分子的三维结构的了解非常重要，三维分子结构的各种不同角度的旋转也非常重要，所以在这方面的应用中常常需要应用高档的工作站，并且其软件的价格也比微机的软件高一个数量级。但是比起昂贵的大量实验，人们还是希望采用这种技术，这也是近几年在这个领域中软件竞争十分激烈的一个原因。

进入90年代，中国开始了计算机辅助分子和材料设计的科研工作。一方面在许多研究所和大学中开始了自己的研究工作，另一方面，也引进了国外的计算机软件系统，例如前面所述的几个计算机化学方面的软件公司

的多种系统，现已引进。一方面可以尽快地促进各个工业领域开始应用，另一方面可以提高科研工作的起点水平。

6.3. 化学化工网络服务系统

在国际上各种化学化工的研究结果很多都乐于以软件的形式，推到网络上来为各界所共享。这样既可以避免工作的相互重复，又可以达到快速进步的目的。所以网络化是使科研工作避免小生产方式的一个重要手段。网络的应用范围远不止于化学化工，但是化学化工的工作者们需要迅速掌握关于网络的现代化知识。在未来的年代里，各个单位、各个工厂、各个学校都将要建立起自己的计算机局域网网络系统，并且全国性的各种计算机服务网络系统也将不断地出现。这种人类知识的共享，将会产生对社会巨大的推动力量[32,33]。

中国近年来随着远程通讯和微机应用的大发展，已经开始出现许多以一般信息服务为目的的各种小型网络，仅在北京地区就有 10 几家网络系统在一些以微机为主的局域网络上运行。目前在中国国家计委、科委、教委、科学院的支持下，在北京中关村建立了一个科学与教育实验网 (NCFC)。在 NCFC 网络上将中国科学院、清华大学、北京大学 3 个局域网连接起来，形成一个大的以光纤为连接的较为现代的局域网，见图 6。与此同时，国际数据 CODATA 组织中国委员会正在组织中国各个科研单位研制开发的科学技术数据库、程序库通过电子邮件形式，对全国进行服务。与此同时，一些为科研生产服务的有关信息也在陆续联入网中，可以对全国进行服务。一旦化学化工网络系统并入上述系统后，即可对用户进行服务。

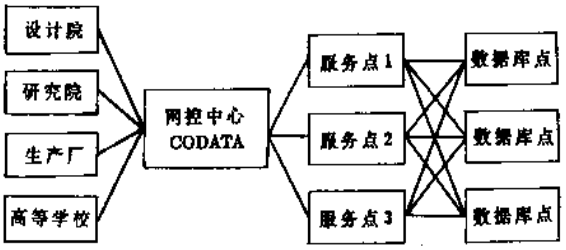


图 6　科学数据库、程序库服务网络的建立

在中国的科技信息网络上各个学科的信息将陆续联入。从信息量来看化学化工方面可以服务的数量是最大的。它的发展对于经常处理大量数据和信息的化学化工学科将会产生重要影响。

科学信息网络系统是一个不断在发展的新生事物。在中国目前的远程通讯能力情况下，网络的服务可能大部分仍只能以电子邮件的形式来进行，在线共享资源只能在少数情况实现。例如在中关村 NCFC 具有光纤线路的情况下，可以进行。随着光纤网络的普及和卫星信息传递技术的发展，广泛利用网络来支持化学化工方面科学技术发展的时代已经不远了。

6.4. 分布式网络系统

在计算机高速度发展的年代中，化学化工计算机软件的发展概念也相应地有了一个大的变化。计算机在不断大型化的同时，分布式网络化的概念又产生了[34]。各个行业和地方发展的科学技术成果，其软件和硬件的资源都逐渐地变为可以为大家所共享的资源。人们已经逐步放弃了以一个大型机或超大型机为中心的集中型的模型。大型机还是需要的，它仍是大型网络的一个重要的结点。但一个以大型机为中心的集中式的网络模式，在许多情况下正在被分布式网络系统所代替。所以未来的计算机网络必定是以各个地方和专业学科为主，在此基础上网络不断扩展，各个单独发展的局域网络连接进入全国网络，并进一步进入到世界网络当中去。

以下简单介绍一下局域网和广域网。

局域网 (local area network，简称 LAN) 是在较短的距离内为连接各个设备而设计的一段或多段网络。它通常处于一个位置并由一个单位所控制，可以使各种硬件和软件实现区域共享。

广域网 (wide area network，简称 WAN) 是用公用载波设施例如公用线路、微波、光纤线路等将许多局域网络或计算机系统连接起来，实现更大范围的资源共享。

为了能实现网络的连接，各个 LAN 在设计时应该采用标准化的统一标准，例如国际化的标准组织 ISO 的标准，IEEE 802 标准等。目前最常用的是 ISO 标准，它是由 7 层结构组成的。即

(1) 应用层 (application layer)；
(2) 表示层 (presentation layer)；
(3) 对话层 (session layer)；
(4) 传输层 (transportation layer)；
(5) 网络层 (network layer)；
(6) 数据链路层 (data link layer)；
(7) 物理连接层 (physical layer)。

分布式网络和开放式的工作方法，电子邮件新的通信方式的发展，将对许多原来的工作方式、会议方式和生活方式产生重大的影响。

6.5. 计算机微型化和开放式系统

由于大规模集成电路的高速发展，计算机的微型化的发展趋势不断在改变着计算机领域中许多事物[35]。昨天进步的东西可能明天落后了。例如根据美国 FTS 公司的预测，CAD 系统中所用的机种在最近 5 年来其比重有一个很大的变化，各种机型所占比例的统计，如下表所示。

机 型	1988年	1993年
工作站	25.5%	40.1%
微 机	25.4%	35.6%
大型机	25.4%	9.8%
超小型机	18.1%	9.9%

随着计算机微型化(computer miniaturization)的高速度发展，计算机分布式网络系统将代替以大型主机为基础的大型化的旧模式；未来的网络系统将会是大的网络与许多小的网络相互连接的网络系统；许多新的软件系统的开发都将要选择一定的平台出发的开放式系统(open system)等。

进入80年代，尤其是进入90年代，人们几乎普遍接受了开放式系统的概念。在软件的发展中人们注意到下面3个基本点：

(1) 应用的可移植性(application portability)；

(2) 互操作性(interoperability)；

(3) 用户可移植性(user portability)。

开放式系统是根据大家能接受的标准，来考虑设备、软件的兼容性，各个厂家共同遵守约定。这样将来在发展中会形成各种平台，帮助用户高效率地进行工作。这方面工作主要由美国开放系统基金会(OSF)和美国电气和电子工程师协会(IEEE)组织进行的。由开放系统基金会提出的标准有：

OSF/1	操作系统
OSF/Motif	图形用户接口
OSF/DCE	分布式计算环境
OSF/DME	分布式管理环境

美国IEEE提出的标准有：

OSI	开放系统互联
X/Open	开放式X窗口
POSIX	可移植操作系统接口
POSIX.1	通用功能
POSIX.4/4a	实时功能
POSIX.13	应用专门子集

由上述的情况来看计算机软件方面的标准化并不是大家都采用UNIX操作系统就可以形成开放系统。目前各种有大量用户的计算机厂家也都在考虑如何与标准的平台来衔接。例如DEC公司就在考虑它的VMS系统如何与开放系统来进行衔接。

从目前的形势来看，各个大的公司已经看到为了能竞争和占领市场，它也必须向开放系统靠近。例如美国两个主要的UNIX标准的竞争者：开放软件基金会(OSF)和UNIX系统实验室(USL)将携手合作。

中国计算机在各个行业中的普遍应用还处于开始阶段，从一开始就注意标准化的问题，注意从国际上逐步趋于公认的各种平台上起动，将会有利于全国网络的建立和各种成品软件的推广使用。

在计算机软件的领域中，现在很难设想一件工作完全从零开始。目前普遍采取所谓增值的方法，即各种工作都是在一定的工作平台上起步的增值活动。通用的软件开发是如此，专用的软件开发也是如此。平台选择不当，对未来软件的应用范围和价值都会产生重要的影响。

6.6. CIMS

管理信息系统是每一个化学化工单位都需要的计算机软件。在发展初期各个单位都在简单重复地独立地在开发适合于自己的软件。但是其效率低、速度慢、重复多。开发系统必须要有正确的方法论来指导，一般从方法论来讲，要有高层方面开发的方法论和具体应用的低层开发的方法论两个方面。在高层方面要有下述的各个方面：企业目标规划；总体的数据规划；总体功能规划；应用系统环境规划和应用系统开发计划。在低层的具体应用方面应包括有下述各个方面：系统目标和联合需求设计；数据结构与功能结构联合设计；系统的建造；应用转换与维护衔接，应用扩充与系统互连。从概念上来讲，它包括两个方面：(1) 企业生产的各个环节，即从市场分析、产品设计、加工制造、经营管理到售后服务的全部生产活动是一个不可分割的整体，应紧密联系，统一考虑；(2) 整个生产过程实质上是一个数据采集、传递和加工处理的过程，最终形成的产品可以看作是数据的物质表现。这两个基本概念便构成了CIMS(computer integrated manufacturing system)的核心内容。CIMS一般由集成工程设计系统、集成管理系统、柔性制造工程系统和数据库、网络等组成。

CIMS比传统的工厂自动化的范围要大得多，是在已有的MIS(management information system)和自动化技术(CAD、CAM、FMC、MRP-Ⅱ等)的基础上发展起来的新型系统。它把孤立的、局部的自动化技术和各子系统，在新的管理模式与工艺指导下，综合运用信息技术、自动化技术并通过计算机及其支援软件灵活而有机地结合起来，构成一个完整的系统，对生产过程的物质流、管理过程的信息流和决策过程的决策流进行有效的控制与协调，以适应新的竞争模式下的市场对生产和管理过程提出的高质量、高速度、高灵活和低成本的要求[36~39]。

CIMS最早是在机械产品制造过程中实现的。很快就扩展到几乎所有的生产过程当中。采用CIMS的工厂和原来的工厂间的主要差别在以下几个主要方面：形成柔性生产系统，使批处理量的经济合理性接近于1；在原有的工厂的基础上对产品结构、市场需求和生产混合的变化能作出快速响应；使用最少的工作人员进行连续运行，实现高的劳动生产率；连接供方和买方从而导致库存量

的大幅度下降；生产保持在高质量、高精度、高效率。

CIMS 不是一个固定的严格定义好了的东西，不同的厂有不同的具体要求，而且它们的先进化的程度也是一个不断提高的过程。化学化工过程 CIMS 的应用与机械加工的过程有很大的区别；在化学化工中，用间歇方法生产和全连续的生产也有不同。所以很难有一种软件来适用于所有的化学化工过程。

参考文献

[1] 黄上平、陈洛资等，《计算机操作系统》，科学出版社，北京，1989 年。

[2] 周利华、李凤华，《DOS 操作系统内核剖析》，上，西安电子科技大学出版社，西安，1991 年。

[3] Kris Jamsa，《DOS 使用大全》，电子工业出版社，北京，1989 年。

[4] 毛明，《IBM 及长城 0520 系列微机实用软件技术》，电子工业出版社，北京，1991 年。

[5] 杨学良、刘杰等，《UNIX System 内核剖析》，电子工业出版社，北京，1990 年。

[6] Hitchcock, P., Wang, B., "Formal Approach to Hypertext System Based on Object-oriented Database System", *Information and Software Technology*, **34**(9), 73(1992).

[7] 王勇领，《计算机数据处理系统分析与设计》，清华大学出版社，北京，1986 年。

[8] 马丁，王尔华译，《定量药物分析》，人民卫生出版社，北京，1983 年。

[9] 陈念贻、许志宏等，《计算化学及其应用》，上海科学技术出版社，上海，1987 年。

[10] 刘德明等，化工学报，**2**，133(1979)；**3**，219(1980)。

[11] 查金荣，计算机与应用化学，**4**，301～305(1986)。

[12] Amarger, R. J., Biegler, L. T., Grossmann, I. E., "An Automated Modelling and Reformulation System for Design Optimization", *Computers and Chemical Engineering*, **16**(7), 623(1992).

[13] W. F. 拉米雷兹，《化工过程模拟》，化学工业出版社，北京，1985 年。

[14] Harrison, B. K., "Computational Inefficiencies in Sequential Modular Flowsheeting", *Computers and Chemical Engineering*, **16**(7), 637(1992).

[15] 王骥程，《化工动态学》，化学工业出版社，北京，1990 年。

[16] 王正中，《系统仿真技术》，科学出版社，北京，1986 年。

[17] 袁本恕，《计算机控制系统》，中国科学技术大学出版社，合肥，1988 年。

[18] Ramesh, T. S., Davis, J. F., Schwenzer, G. M., "Knowledge-based Diagnostic Systems for Continuous Process Operations Based upon the Task Framework", *Computers and Chemical Engineering*, **16**(2), 109(1992).

[19] 胡运发、高洪奎，《人工智能系统原理与设计》，国防科技大学出版社，长沙，1988 年。

[20] 龚英辅、罗德瓦，计算机工程，**3**，50～55(1990)。

[21] 焦李成，《神经网络系统理论》，西安电子科技大学出版社，西安，1990 年。

[22] Rao. Y. S. N. M. et al., "Robust Controllers for Nonlinear Chemical Processes", *Computers and Chemical Engineering*, **16**(1), 61(1992).

[23] 陆震维、何祖馥，计算机与化工，**4**，1～12(1987)。

[24] 陆皓，计算机工程，**1**，63～68(1990)。

[25] 王裕林，现代化工，**6**，5～8(1990)。

[26] 叶春生，现代化工，**1**，42～45(1988)。

[27] 万学达，计算机与化工，**2**，1～17(1988)。

[28] 姚飞虎，计算机与化工，**2**，53～64(1988)。

[29] 李景荣，计算机与化工，**4**，36～40(1988)。

[30] 汤德忠、李正吾，《CAD/CAM 应用技术》，机械工业出版社，北京，1988 年。

[31] 裘春航、郭秀玲、刘军献，《CAD 程序设计基础》，上海交通大学出版社，上海，1989 年。

[32] 高复先，"MIS 建设的困惑和出路"，软件世界，(3)，2(1993)。

[33] 梁建华，"浅谈局域网的标准化问题"，电脑用户，(创刊号)，(1993)。

[34] 尹竞，"管理信息系统分析与设计中诸问题谈"，软件世界，(1)，10(1993)。

[35] 林国章，《微型计算机系统开发》，化学工业出版社，北京，1989 年。

[36] Goodman, P. A., "Application of Cost-estimation Techniques", *Industrial Perspective*, **34**(6), 379(1992).

[37] Pentzaropoulos, G. C., "Hierarchical Framework for Modelling Transaction Flow in Multiple-access DBMS Topology", *Industrial Perspective*, **34**(6), 389(1992).

[38] Straub, D. A., Grossmann, I. E., "Evaluation and Optimization of Stochastic Flexibility in Multiproduct Batch Plants", *Computers & Chemical Engineering*, **16**(2), 69(1992).

[39] Jezowski, J., "Synhen: Microcomputer Directed Package of Programs for Heat Exchanger Network Synthesis", *Computers and Chemical Engineering*, **16**(7), 691(1992).

jiyizengqiangji he fangshuailaoyao

记忆增强剂和防衰老药　Memory-Enhancing Agents and Antiaging Drugs

李振肃　北京医科大学药学院

1.　**记忆增强剂** …… 37
1.1.　神经肽类学说及相关药物 …… 37
1.2.　胆碱能机制及相关药物、石杉碱甲素 …… 38
1.3.　中枢神经兴奋剂 …… 38
1.4.　影响蛋白质合成的药物 …… 38
1.5.　脑代谢功能改善剂 …… 38
1.5.1.　吡拉西坦 …… 38
1.5.2.　奥拉西坦 …… 39
1.5.3.　茴拉西坦 …… 39
1.5.4.　盐酸吡硫醇 …… 39
1.5.5.　依昔萘酮 …… 39
1.5.6.　艾地苯醌 …… 39
1.5.7.　二苯美伦 …… 39
1.5.8.　硫必利 …… 40
1.5.9.　茚氯素 …… 40
1.6.　脑血流改善药 …… 40
1.6.1.　二氢麦角甲磺酸盐 …… 40
1.6.2.　马来酸麦角乙脲 …… 40
1.6.3.　尼麦角林 …… 40
1.6.4.　尼莫地平 …… 41
1.6.5.　都可喜 …… 41
1.6.6.　长春西汀 …… 41
1.6.7.　溴长春胺福马来酸盐 …… 41
1.6.8.　己酮可可碱 …… 41
1.6.9.　丙戊基碱 …… 41
2.　**防衰老药** …… 42
参考文献 …… 42

1.　记忆增强剂

记忆增强剂即抗老年痴呆药，随着老年人口的逐年增加，迫切需要这类药物。

老龄人口的比重在发达国家中逐年增加。在中国，人口的平均寿命也在随着科学技术的发展而不断延长，老龄人口的比重也在不断增长。老年性痴呆是指由于广泛性大脑皮层萎缩引起的，以智能减退和行为人格障碍为主要特征的老年期病患。由于病因不明，缺乏可靠的早期诊断方法，而且缺乏适当的动物模型，使对其研究受到限制。对老年性痴呆有多种学说。有对症治疗的益智剂，直接影响脑功能和神经介质代谢(介质更新)等。

至今，尚未能阐明老年痴呆病的病因，筛选新药的药理靶点无准确目标，药效的验证仅依据"行为试验"等推理。尽管目前上市的药物仅能起到改善和缓解作用，但从事研究和销售的药厂在美、欧、日本等国已有数十家，中国也已有些厂家进行抗老年痴呆病的药物研究与生产，这说明当前社会上对治疗老年痴呆病药物的迫切需要。

对抗痴呆药议定如下一些准则：(a)药物应选择性地作用于大脑皮质；(b)对血管无扩张和收缩影响；(c)无镇静和兴奋作用；(d)容易通过血脑屏障，脑电图显示增强 β_2 和 α 波，降低 σ 波；(e)具有激活、保护、促进受伤细胞的功能，促进能量的贮存，使 ADP→ATP；(f)使胼胝体加速信息传导。

1.1.　神经肽类学说及相关药物

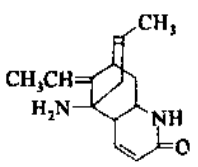
许多肽类激素直接作用于脑而影响动机的形成、认识以及记忆过程[1~3]。对动物，促肾上腺皮质激素(ACTH)[9002-60-2]和黑细胞刺激激素(MSH)[9002-79-3]作为神经细胞作用的调节者，而促进某些类型的条件反射行为。在下丘脑中合成的加压素由脑垂体储存及释放，对认识、行为具有长期的影响。与 ACTH 相关的以及与加压素相关的多肽主要是在它们作用持续时间方面的不同：ACTH 相关的多肽具有短期行为效应，而与加压

素相关的多肽则具长期影响。因此，动物接受影响动机形成过程的 ACTH 仅能维持几小时记忆，而动物接受加压素，从生理学上看，它可促进几日的记忆。酶类可切断肽的氨基酸序列，引起肽的破坏，而失去生理功能。临床应用药物有：促肾上腺皮质激素(ACTH)类，脑垂体后叶加压素(vasopressin)[9034-50-8]类，促甲状腺释放素(thyrotrophin releasing hormone)类，生长抑制素(somatostatin)[38916-34-6]类，内源性阿片样拮抗剂和脑磷脂(enkephalin)等，对注意力的集中和行为改善，证明有效；但对痴呆病的学习、记忆的智能损伤，未出现有利征兆。影响神经肽及神经递质的药物可望用于改善情绪，恢复记忆。如 ACTH 类似物 ORG 2766[4]。

1.2. 胆碱能机制及相关药物、石杉碱甲素

70 年代以来认为中枢胆碱能机制可影响记忆的增强[5]。研究表明老年性痴呆患者中枢胆碱水平较低[6]。认为导致痴呆的原因之一是胆碱乙酰转移酶减少，使神经递质——乙酰胆碱合成下降，以及乙酰胆碱酯酶过多引起水解，使乙酰胆碱缺乏。据此学说，针对胆碱下降，曾使用胆碱和卵磷脂(lecithin)[8002-43-5]和"突触后乙酰胆碱激动剂"氯贝胆碱(arecholine)[63-75-2]，但效果不理想。80 年代主要集中于胆碱酯酶抑制剂的研究，如毒扁豆碱[57-47-6]和二异丙基氟磷酸酯(diisopropylfluorophosphate)[55-91-4]等，认为它们可阻止乙酰胆碱于突触处的破坏[7]，对注意力和行为有中度改善，但未能解决智能损伤的根源，而且毒扁豆碱的半衰期仅 15min，难以进入血脑屏障。近年来又有报道，四氢吖啶类可增进记忆，但同时出现副作用。如 9-氨基四氢吖啶(tacrine)[321-64-2][8]，为胆碱酯酶抑制剂，治疗痴呆效果肯定，可防止乙酰胆碱分解，阻止去甲肾上腺素、多巴胺、5-羟色胺的吸收，对海马锥体神经元有兴奋作用。但对肝脏有毒性问题，使肝细胞脂质过氧化，可用维生素 E 予以缓解。胆碱能机制的研究困难在于：(a)用药前，神经原和受体已退变，不能逆转和再生；(b)多种神经传导系统的交叉作用的复杂性；(c)在适当的脑组织部位，很难选择性地提供充足的胆碱能刺激。

石杉碱甲素(huperzine A, fordine)[9](1)，为思维增强剂，系由石杉科植物千层塔 *Hu-perzina serrata* (Thunb) Trev. 中提取的一种新生物碱，为中国首次发现。



(1)

本品为强效、可逆性胆碱酯酶抑制剂，作用与新斯的明相似，但作用维持时间则明显较后者为长，且毒性较低。对真性胆碱酯酶具有选择性抑制作用，对于大鼠的记忆增强功能优于毒扁豆碱，而毒性则低于后者。其作用也优于二氢麦角碱。急性毒性试验，小鼠腹腔注射的 LD_{50} 为 1.8 mg/kg，皮下注射为 3.0 mg/kg；大鼠腹腔注射的 LD_{50} 为 5 mg/kg。亚急性毒性试验，以相当于临床剂量的 45 倍量，对犬无明显毒副反应，也无致畸、致突变的作用。对学习记忆、记忆保持和记忆再现有明显增强作用，尤适用于老年性记忆功能减退及痴呆等症的治疗。少数患者给药后有恶心、头晕、肌束颤动、出汗、腹痛等，个别患者有耳鸣、呕吐、视力模糊、流涎、瞳孔缩小、大便增加、心率改变等不良现象，但一般均可自行消失，严重者可用阿托品拮抗。心绞痛、支气管哮喘、机械性肠梗阻患者禁用，孕妇慎用。

1.3. 中枢神经兴奋剂

有许多关于中枢神经兴奋剂低于痉挛剂量可增进学习的报道[10]，应用番木鳖碱[57-24-9]以及其它一些刺激剂，例如印防己毒素[124-87-8]、美解眠(bemegride)[64-65-3]、戊四唑[54-95-5]以及黄嘌呤类，阐明这些药物影响学习是由于增强注意力，以及获得或增进储存过程之故。多数痉挛剂当以痉挛剂量应用时则损伤记忆。

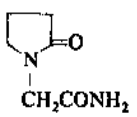
1.4. 影响蛋白质合成的药物

RNA 和蛋白质合成无疑在记忆的形成中，特别是在巩固的阶段，起着重要的作用。然而，试图应用内源性 RNA 以促进学习或记忆过程，在理论上以及在方法学范畴均已受到批评[11]。因此，研究已集中于对蛋白质合成的抑制剂的破坏作用方面，特别是嘌呤霉素[53-79-2]、亚胺环己酮(cycloheximide)[66-81-9]和茴香霉素(anisomycin)[22862-76-6]对记忆加强的作用。一般认为，其增强记忆缺失的作用是由于抑制大脑皮层蛋白质的合成。而且，抑制剂似乎也影响其它酶促过程。

1.5. 脑代谢功能改善剂

1.5.1. 吡拉西坦

吡拉西坦(吡乙酰胺，乙酰吡咯酮，piracetam)[12][7491-74-9](2)，商品名脑复康，属吡咯烷酮类药物，具有改善脑代谢和振奋精神的作用，对老年性痴呆症有效，能保护和修复神经细胞，提高人类的认识功能和学习记忆的能力。已用于临床。



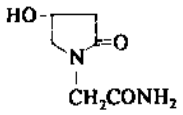
(2)

可增进大脑对磷脂和氨基酸的利用，增强大脑蛋白

质的合成，可增加神经元突触内磷酸酯酶活性，促进大脑半球信息传递，可升高胆碱能受体密度，增加大脑皮层纹状体多巴胺，有益于保护大脑的正常功能，提高记忆能力。口服吸收迅速，服药后 30min 达到最高血药浓度，并分布于机体大部分组织和器官中，可透过血脑和胎盘屏障，在体内不发生降解和生物转化，95～98%从尿中以原形药物排出，未发现致畸、致癌、致突变作用。急性毒性试验，小鼠静脉给药 LD_{50} 为 9.2 g/kg，小鼠灌胃大于 10 g/kg 未见死亡。亚急性和慢性毒性试验对大鼠、狗的生长发育未见不良影响，对心、肝、肾、肾上腺、脑、肺、脾、胃、甲状腺等检查未见异常改变。对于脑动脉硬化病及脑血管意外所致的记忆和思维功能减退有较好疗效，对于老年痴呆、脑外伤引起的记忆障碍等有一定疗效，对于药物中毒所致脑损伤、一氧化碳中毒而引起的思维和记忆障碍均有恢复作用。

1.5.2. 奥拉西坦

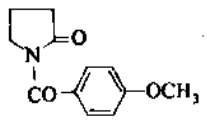
奥拉西坦(oxiracetam)[62613-82-5](**3**)[13]，商品名脑复智，也属吡咯烷酮类化合物，为脑复康的 4-羟基衍生物。可促进磷酰胆碱和磷酰乙醇胺的合成，可防止因乙酰胆碱缺少而引起的记忆混乱，可影响脑磷脂代谢和糖酵解以及蛋白质合成，也可增加海马中隔的胆碱能活性。对记忆，尤其是思维集中更优于脑复康。毒性小，LD_{50}＞10 g/kg(大鼠 i.p. 或 i.v.，i.p. 为腹腔内，i.v. 为静脉内)。为抗老年痴呆剂。



(3)

1.5.3. 茴拉西坦

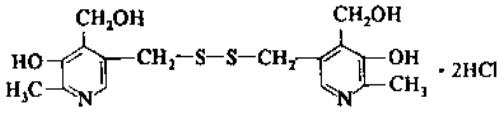
茴拉西坦(aniracetam)[72432-10-1](**4**)[14]，也属吡咯烷酮类化合物，为益智剂。可使脑电图 α 波增加，β 波减慢，δ 波减少。本品 1 g 的抗健忘作用大于 2 g 脑复康的作用。对心率、血压无影响。LD_{50} 为 1～5 g/kg(小鼠)。



(4)

1.5.4. 盐酸吡硫醇

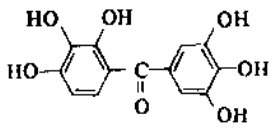
盐酸吡硫醇(pyritinol hydrochloride)[10049-83-9](**5**)，商品名为脑复新(pyrithioxine)[15]。为维生素 B_6 衍生物，双吡啶类化合物，用其双盐酸盐。可促进脑内葡萄糖及氨基酸代谢，改善脑内生物电，增加脑血流；促进脑细胞的营养和代谢，抗缺氧作用于脑的边缘系统，对痴呆有一定疗效。用以治疗脑器质性痴呆和脑功能障碍。



(5)

1.5.5. 依昔苯酮

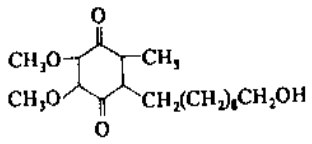
依昔苯酮(exifon)[52479-85-3](**6**)[16]，商品名脑复清，为智能增强剂。苯酚类化合物，可激活脑神经原对氧和葡萄糖的代谢，对 5-羟色胺和多巴胺有作用，可消除自由基，有抗凝作用。临床可用于改善记忆，治疗痴呆，并可与脑复康配伍，对脑功能失调、认识障碍有效，长期应用耐受性好。



(6)

1.5.6. 艾地苯醌

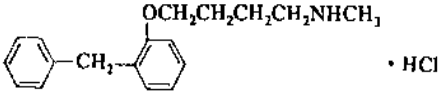
艾地苯醌(idebenone)[58186-27-9](**7**)[17]，为脑功能改善剂，苯醌衍生物，可激活脑线粒体呼吸，防止其脂质过氧化，抑制过氧化物对线粒体膜的损害，改善脑内葡萄糖利用率，促进脑内 ATP 的产生，抑制乳酸，抗缺氧，抗脑出血和脑梗塞的后遗症，可改善学习和记忆，改善痴呆。



(7)

1.5.7. 二苯美伦

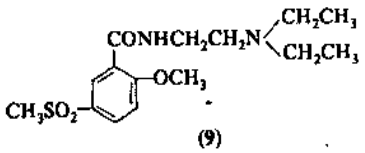
二苯美伦(bifemelane)[90293-01-9](**8**)[18]，为脑功能改善剂，二苯甲烷衍生物，用其盐酸盐。可促进乙酰胆碱的合成，阻止 ATP 下降，阻止去甲肾上腺素的摄取，使 5-羟色胺浓度上升，促进葡萄糖的利用，抗血小板凝集，改善脑波，改进自发运动，增强记忆，有益智作用。



(8)

1.5.8. 硫必利

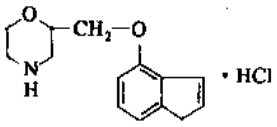
硫必利(tiapride)[51012-32-9](9)[19]，为脑功能改善剂，苯甲醚衍生物，可选择性地阻断中枢神经的多巴胺D_2受体，改善脑代谢，增进记忆。双盲试验对行为，睡眠障碍，情绪异常均有改善。



(9)

1.5.9. 茚氯秦

茚氯秦(indeloxazine hydrochloride)[65043-22-3](10)[20]，茚类衍生物，用其盐酸盐，为脑机能改善剂。可阻止5-羟色胺的吸收，增进脑内单胺的含量，具有激活大脑皮质自发脑波及5-羟色胺等去甲肾上腺素神经系统作用。略增加大鼠大脑内ATP浓度及腺嘌呤核苷酸总浓度，并改善2-去氧葡萄糖代谢。促进神经传导和大脑功能，调节介质传导，增强记忆。



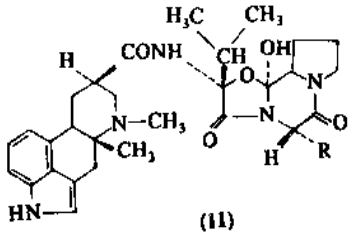
(10)

1.6. 脑血流改善药

它并具有优良的促进脑代谢作用的药物。

1.6.1. 二氢麦角甲磺酸盐[21]

麦角碱类衍生物的二氢麦角甲磺酸盐(dihydro-ergotoxine mesylate DHE, hydergine, ergotoxine)[8006-25-5](11)，为4种成分的混合物：(1)二氢麦角考宁甲磺酸盐(dihydroergocorninemesylate, ergocornine)[564-36-3]；(2)二氢麦角汀甲磺酸盐(dihydroergocristine mesylate, ergocristine)[511-08-0]；(3)、(4)α-及β-二氢麦角隐亭甲磺酸盐(dihydrocriptine mesylate, ergocriptine)[511-09-1]。



(11)

(1) R=$-CH(CH_3)_2$

(2) R=$-CH_2$-苯基

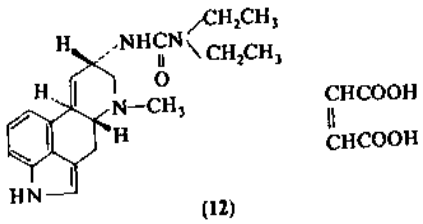
(3) R=$-CH_2CHCH_3$ (α-)，CH_3

(4) R=$-CH-CH_2CH_3$ (β-)

此药在临床上应用于周围血管病已40余年，1982年被美国FDA正式评定为脑代谢促进剂，脑功能改善剂。其药理作用是直接兴奋多巴胺和5-羟色胺受体。能阻断α-受体，故有解痉作用，并可改善突触神经传递系统功能，促进脑血流和供氧，对神经元代谢起重要作用。可减少ATP消耗，调节葡萄糖的利用，保持脑细胞能量平衡，改善微循环，对近期记忆可加强，对睡眠紊乱有调节作用。主要分布于中枢神经系统的突触结构内。国外临床用于脑功能衰退1300例，可缓解痴呆症状，取得良好效果。在中国，临床387例，治疗脑血管病引起的痴呆，情绪与主观感觉良好，记忆和判断能力改进，对早期痴呆效果更好。

1.6.2. 马来酸麦角乙脲

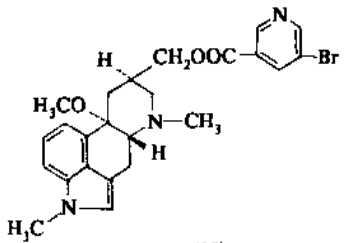
马来酸麦角乙脲(lisuride maleate)[18016-80-3](12)[22]，麦角碱类衍生物，具有中枢多巴胺作用，对突触前的5-羟色胺受体有激动作用，对葡萄糖代谢、ATP有调节作用。可改善脑血循环，促进脑代谢，调整神经功能。临床证明可改进记忆。



(12)

1.6.3. 尼麦角林

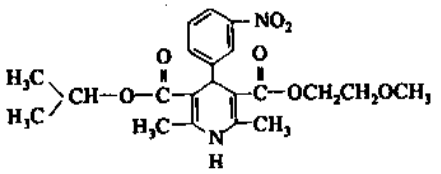
尼麦角林(麦角溴烟酯, nicergoline)[27848-84-6](13)[23]，也为麦角碱类衍生物，为第一个半合成麦角碱类脑病治疗药。可增进脑代谢，增加葡萄糖和氧的利用，促进神经递质多巴胺的转换，促进神经传导，促进蛋白质合成，舒张血管，抗缺氧。临床证明可显著增强记忆。副作用小。据报道，本品优于二氢麦角甲磺酸盐。



(13)

1.6.4.　尼莫地平

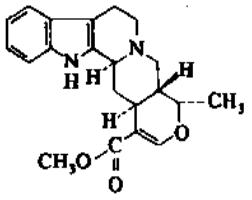
尼莫地平(硝苯吡酯，nimodipine)[66085-59-4](14)[24]，为二氢吡啶类衍生物，为钙通道阻滞剂，可增加脑缺血区血流量，对脑细胞有保护作用，防止脑细胞内钙离子超负荷引起的细胞代谢异常和死亡，消除脑动脉痉挛，选择性地扩张脑血管，增加血流，特别对缺血区，易透过血脑屏障。钙离子阻断作用的时间较长，治疗痴呆，显著地改善记忆。



(14)

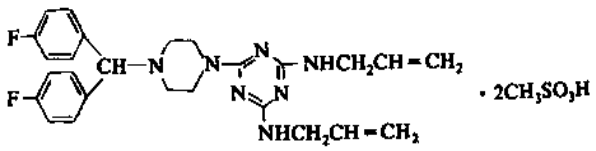
1.6.5.　都可喜

都可喜(Duxil)(15)[25]，为由两种成分组成：(1)萝巴新(萝夫辛，raubasine)[483-04-5]，扩张周围血管、降血压；(2)阿米三嗪双甲磺酸盐(almitrine bismesylate)[27469-53-0]，兴奋呼吸，改善机体氧的饱和度。每片含萝巴新 10 mg，阿米三嗪双甲磺酸盐 30mg。禁忌：不能与单胺氧化酶抑制剂合用。临床证明本品可明显改善警觉和注意力，增进瞬间记忆和思维。偶有恶心，低血压，心动过速。



萝夫辛

+



阿米三嗪双甲磺酸盐

(15)

1.6.6.　长春西汀

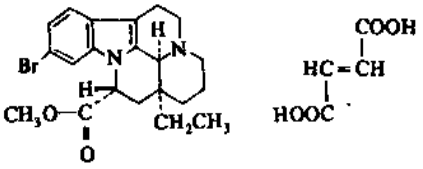
长春西汀(乙基阿扑长春胺酯，vinpocetine)[42971-09-5](16)[26]，商品名康维脑，从植物小蔓长春花中提取得中间体，再经脱水而得。可调理循环障碍，扩张血管，加速脑血流，阻止血小板凝集，并有钙离子阻断作用，选择性地促进脑内供氧，可解痉。临床用于多发性梗塞、痴呆，效果较好。



(16)

1.6.7.　溴长春胺福马来酸盐

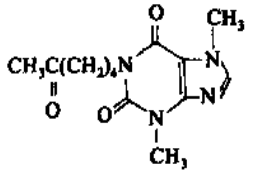
溴长春胺福马来酸盐(brovincamine fumarate)[57475-17-9](17)[27]，也为长春胺类衍生物，为 11-溴长春胺，用半合成法制备。可扩张脑血管，选择性地改善血流分布。可促进葡萄糖和氧的代谢，抗血小板凝集，有钙离子阻断作用，调节传递介质的生成和分泌，为脑激活剂，可改善记忆。



(17)

1.6.8.　己酮可可碱

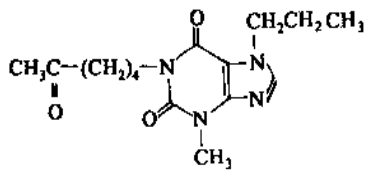
己酮可可碱(pentoxifylline)[6493-05-6](18)[28]，茶碱类衍生物。可改善微循环，抑制磷酸二酯酶，抗血小板凝集，激活脑代谢。临床用于治疗血管性痴呆等。



(18)

1.6.9.　丙戊茶碱

丙戊茶碱(propentofylline)[55242-55-2](19)[29]，也为茶碱类衍生物，为脑机能改善剂。对周围血管有扩张作用，促进氧化的效率，可促进葡萄糖的利用，增加脑血流，改善线粒体的呼吸机能，抑制细胞内钙离子蓄积，终止细胞萎缩，增强海马锥体细胞的功能，改善记忆，用于痴呆。



(19)

2. 防衰老药

许多领域的科学家已较集中于认为衰老是一种疾病过程[30]。进入暮年后，人体会表现各种衰老现象，如皮下脂肪减少、皮肤松弛、肌肉萎缩、记忆衰退、反应迟钝、工作效率降低……等等。但是，人的机体的老化过程并非是进入暮年才开始的，人的机体各部组织器官的老化过程有先、后，有早、晚。关于引起衰老的理论单纯地试图解释伴随衰老而观察到的一些有害的变化，而有些则基于极有限的发现或理论的推测[31~34]。老年医学的许多问题之一是它的很多假说只有很少的可得以支持的数据。一般认为人体的衰老有内、外两种因素，它包括环境因素、遗传密码传递和转录偏差，大肠中毒，胸腺萎缩和胸腺素降低，专门基因激发了衰老分子生物钟，生物膜的脂质过度氧化分解、损伤，神经内分泌失调，细胞免疫功能下降，蛋白质变化等等。

从当前科学发展的情况，看来推迟人体的衰老过程还是有可能的。

防衰老的药物是随对抗衰老机理的认识、研究而发展起来的，很多处于探索阶段。例如：

(1) 防止自由基损伤和细胞碎片积聚的药物。自由基调节由不饱和脂肪酸以及其它细胞组成的损坏而导致的细胞功能的累积衰退[35]，自由基侵袭细胞组成的结果之一即为产生脂褐素。脂褐素颗粒为在细胞下膜中由聚不饱和类脂化合物以及它们与蛋白质交叉连结[36]。自由基及其引起的过氧化脂质均能损伤机体细胞而导致衰老。过氧化脂质分解产物丙二醛，与蛋白质核酸分子中的氨基相作用，最后生成脂褐素，脂褐素沉积于皮肤上即为老年斑，如沉积于神经及其它器官，可使神经及其它器官机能衰退。因此认为抗氧剂及自由基清除剂均可起到防衰老的作用。此类药物如超氧化歧化酶(SOD)，维生素C，维生素E，胡萝卜素，硒等[37]。超氧化歧化酶广泛存在于人体、动物和某些植物中，可从含有量较多的自然资源中提取。

(2) 脂褐素抑制剂。

(3) 防止细胞膜损伤的药物。

(4) 影响结缔组织交联的药物。

(5) 影响免疫的药物。

(6) 影响蛋白质合成的药物。

参考文献

[1] Wied, D. de, *Life Sci.*, **20**, 195(1977).

[2] Miller, L. H. et al. (eds), "Neuropeptide Influences on the Brain and Behavior", Raven Press, New York, 1977.

[3] Sandman, C. A. et al., *Pharmacol. Biochem. Behav.*, **5** (suppl. 1), (1976).

[4] Rigter, H. et al., *Pharmacol. Biochem. Behav.*, **5** (suppl. 1), 53 (1976).

[5] Pradhan, S. N., Dutta, S. N., *Int. Rev. Neurobiol.*, 14, 173 (1971); Deutsch, J. A., in Deutsch, J. A. (ed.), "The Physiological Basis of Memory", p. 59, Plenum Press, New York, 1973.

[6] Bartus, R. T. et al., *Science*, **217**, 408(1982); Mash, R. C. et al., *Science*, **228**, 1115(1985).

[7] Terry, R. D., Davies, P., *Ann. Rev. Neurosci.*, **3**, 77(1980).

[8] Summers, W. K. et al., *N. Engl. J. Med.*, **315**, 1241(1986); Summers, W. K. et al., *Clin. Toxicol.*, **16**, 269(1980).

[9] 国家医药管理局医药工业情报中心站，《新药指南》，400～402页，中国医药科技出版社，北京，1989年。

[10] McGaugh, J. L., *Ann. Rev. Pharmacol.*, **13**, 229(1973).

[11] Essman, W. B., *Adv. Pharmacol. Chemother.*, **9**, 241(1971).

[12] 同[8]，407～409页；US 3459738 (1969), Morren, H. (Union Chimique Belge); Ianni, M. D. et al., *J. Clin. Psychopharmacol.*, **5**, 272(1985).

[13] US 4118396(1978), Pifferi, G. Pinza, M., (ISF S. p. A.); Pifferi, G., Pinza, M., *Farmaco Ed. Sci.*, **32**, 602(1977); Banfi, S. et al., *Farmaco Ed. Sci.*, **39**, 16(1984); Saletu, B. et al., *Neuropsychobiology*, **13**, 44(1985).

[14] 国外医药(合成、生化、制剂)，**10**(5)，279(1989)；US 4369139(1983), Kyburz, E. et al. (Hoffmann La Roche Inc.); Foltyn, P. et al., *Arzneim. Forsch.*, **33**, 865(1983); Sourander, L. B. et al., *Psychopharmacology* (Berlin), **91**, 90 (1987).

[15] US 3010966(1961), Schorre, Z., (E. Merck); Cooper, A. J. et al., *Pharmacotherapeutica*, **2**, 317(1980).

[16] DE 2501443(1975), Gazave, J. M. et al. (Pharmascience), US 4015017(1977), Gazave, J. M. et al., (Pharmascience); Porsolt, R. D. et al., *Psychopharmacol.*, **95**, 291(1988); Pitte, F. et al., *Rev. Geriatr.*, **11**, 375(1986).

[17] DE 2519730 (1975), Morimoto, H. et al. (Union Chem. Ind., Ltd.); US 4271083 (1981), Morimoto, H. et al. (Union Chem. Ind., Ltd.); Okamoto, K. et al., *Chem. Pharm. Bull.*, **30**, 2797(1982).

[18] DE 2627227(1976), Kikumoto, R. et al. (Laboratoires Chemical Industries Ltd.); US 4091114(1978), Kikumoto, R. et al. (Laboratoires Chemical Industries, Ltd.); Tobe, A. et al., *Japan J. Pharmacol.*, **39**, 153(1985).

[19] DE 2327192 (1973), Balteau, G. et al. (Soc. Etudes Sci. Ind. L'Ile de France); GB 1394513(1975), Balteau, G. et al.

(Soc. Etudes Sci. Ind. L'Ile de France); Price, P. et al., *Lancet*, **2**, 1106(1978); Peselow, E. D. et al., *Adv. Biochem. Psychopharmacol.*, **35**, 163(1982).

[20] 国外医药(合成药,生化药,制剂),11(3),177(1990);DE 2601703 (1976), Maseuo, M. et al. (Union Pharmaceutical Co, Ltd.); US 4109088 (1978), Maseuo, M. et al. (Union Pharmaceutical Co., Ltd.); Harada, M. et al., *Biochem. Pharmacol.*, **28**, 2645(1979).

[21] 医药简讯(上海), **5**, 25(1989); Stadter et al., *Helv. Chim. Acta.*, **52**, 1549(1969).

[22] Semonsky, N. Z., *Coll. Czech. Chem. Commun.*, **25**, 1922 (1960); Semonsky, Z., *Pharmazie*, **23**, 147(1968).

[23] US 3228943 (1966), Bernardi et al. (Farmitalia Carlo Erba); DE 2112273 (1971) Temperilli (Farmitalia Carlo Erba); Arcari et al., *Experientia*, **28**, 819(1972).

[24] 中国医药工业杂志,**21**(8),382(1990)。

[25] Neuman, J. et al., *Arzneim. Forsch.*, **36**, 1394 (1986); Borzeix, M. G. et al., *Arzneim. Forsch.*, **37**, 491(1987).

[26] DE 2253750 (1973), Lörencz, C. et al. (Chemical Works of Gedeon Richter Ltd.); US 4035370(1977), Lörencz, C. et al. (Gedeon Richter); *Arzneim. Forsch.*, **26**, 1907(1976).

[27] DE 2458164(1975), Pfaeffli, P. (Sandoz AG); US 4146643 (1979), Pfaeffli, P. (Sandoz); Kushizu, K. et al., *Clin. Exp. Pharmacol. Physiol.*, **12**, 121(1985).

[28] Mohler et al., *Arch. Pharm.*, **299**, 448(1966); Mohler et al., *Arzneim. Forsch.*, **16**, 1524 (1966); Lehrach F., *Arzneim. Forsch.*, **21**, 1171(1971).

[29] DE 2330742(1975), Mohler, W. et al. (Hoechst AG); US 4289776(1981), Mohler, W. et al. (Hoechst AG); Nagata, K. et al., *Arzneim. Forsch*, **35**, 1034(1985); Hindmarch, I. et al., *Drug Dev. Res.*, **5**, 379(1985).

[30] Bindra, J. S., *Ann. Rep. Med. Chem.*, **9**, 214(1974).

[31] *Chem. Eng. News*, 13(July 24, 1971); 15(Mar. 28, 1974).

[32] Hayflick, L., *Fed. Proc.*, **34**, 9(1975); *New Eng. J. Med.*, **295**, 1302(1976).

[33] Rockstein, M. (ed.), "Theoretical Aspects of Aging", Academic Press Inc., New York, 1974.

[34] Finch, C. E., Hayflick, L. (eds), "Handbook of the Biology of Aging", Van Nostrand Reinhold, New York, 1977.

[35] Harman, D., *Agents Action*, **1**, 3(1969).

[36] Gordon, P., 同[33], p. 61.

[37] Passwater, R. A., Welker, P. A., *Am. Lab.*, **3**, 21(1971).

jishu fuwu

技术服务　Technical Service

严瑞瑄　化学工业部科学技术研究总院

1.　概述 …… 45
1.1.　历史沿革 …… 45
1.2.　定义 …… 45
1.3.　技术服务在化学工业中的意义 …… 46
2.　技术服务的内容和特性 …… 46
2.1.　内容 …… 46
2.2.　与研究开发的关系 …… 46
2.3.　与售后服务的区别 …… 46
2.4.　在商品贸易中的作用 …… 47
2.5.　产品在各发展阶段中的技术服务 …… 47
3.　技术服务机构和技术信息 …… 47
3.1.　机构 …… 47
3.2.　技术信息 …… 47
4.　技术服务实例 …… 48
4.1.　冷却水处理 …… 48
4.2.　水溶性高分子 …… 48
4.3.　油田化学品和油品添加剂 …… 48
4.4.　消泡剂 …… 48
5.　计算机在技术服务中的应用 …… 48
基本参考文献 …… 49

1.　概　述

1.1.　历史沿革

技术服务活动开展已有40多年。第二次世界大战后，石油化工行业兴起，发现、合成了大量前所未有的化合物，石油化工企业需要为这些新化合物寻找新的用途，使社会各界广泛了解这类新产品的性能用途及对日常生活的重大影响，开发新用户，并对那些潜在的用户进行引导，这样，企业的市场部门变得越来越重要，它常常决定着销售的进展速度。由此逐渐产生了“技术服务”的概念。

较早的技术服务实例可能是1932年美国Betz公司进行的。该公司销售工业锅炉的同时，还为用户提供有关具体的技术资料，其内容包括：该公司产品的操作条件分析；从系统的各个点取得的水和蒸汽样品的分析化验；定期回访和复验等。

孟山都公司提出一个口号：“为服务于人类的工业服务。”为了达到这个目标，孟山都公司花了很大部分力量在应用研究和技术服务上，如产品与工艺的改进、原材料的替代，以及挖掘产品的新用途，以便保持产品的生命力。

1960年，Union Carbide公司在纽约建立了Tarrytown技术服务实验室，实现了由市场部门向技术服务部门的过渡。技术服务被称为市场的革命。技术服务人员在提供产品的同时提供应用技术。技术服务实验室的主要任务是进行用户需要的技术研究，提供基础应用知识、产品贮存与使用的咨询，为该公司的新产品开发部门提供信息，并为销售人员提供培训，该实验室成为市场技术服务活动中不可缺少的部分。

中国技术服务的概念产生于70年代中期。当时，中国引进大化肥装置的同时，引进了水质稳定技术。美国Betz公司的技术服务人员到现场介绍该公司产品的性能、使用方法及注意事项，并且在现场指导水处理系统的开车运行。这不仅销售了现代水处理技术，同时也将技术服务的概念具体地介绍到中国。

现在，中国许多企业、大专院校、研究单位都比较重视技术服务，并设有技术服务的机构。许多研究人员已将技术服务看作研究成果工业化必不可少的环节。

1.2.　定　义

技术服务的定义，在不同的时期、不同的国家、不同的行业都有不同的描述。很难对技术服务下一个十分

准确和全面的定义。可初步概括为：立足于应用现有知识，组织并解决特定场合需要的技术。特定场合包括：改善用户现有产品的性能、降低其操作成本、开发现有产品的新市场等。

工业研究部门的研究与开发人员给技术服务下一个简单的定义，即：技术服务是应用现有的技术解决公司市场业务活动中的问题。

这就是说，技术服务要立足于已有的知识或技术，而不是开发全新的技术或知识。技术服务是解决现有产品（即使是刚刚开发的产品）的应用技术问题，尤其是解决现有产品在市场开发中出现的技术问题。

一个产品，在研究阶段设想和诞生；在开发阶段获得可行性分析，并实现可操作性；在技术服务阶段得到工业应用的支持。这就是研究、开发、技术服务3个部门的作用。

技术服务定义的具体内容在实践中正在不断地被拓宽。例如，在环境保护呼声日益高涨的今天，出现了大量的国家和地方的环境保护法规，这些法规经常变化。因此，技术服务人员就要将产品的毒性、排放处理、环境标准等方面的资料提供给用户。

在某些领域，某些公司，销售和技术服务之间的界线已变得模糊。如有些水处理公司，销售人员已成为一流的掌握技术的人员。他们除了完成销售以外，还可以排除产品使用过程中的故障、解决用户系统操作运行方面的技术问题。对系统中的水质进行定期的分析，以确定产品的用量是否合适，等等。由此可见，一个优秀的技术服务工程师，应该是一个组织者、销售人员、安全专家、心理学家、会计人员、试验专家；如果需要，甚至是一个机械工、司机、地板清洗工。

1.3. 技术服务在化学工业中的意义

一般说来，任何化工产品都有应用研究和技术服务问题。对精细化学品，因为它是直接应用的最终产品，因此，应用研究和技术服务就显得格外重要。它是把样品变成产品进而变成商品的重要环节。只搞工艺开发，不搞产品市场开发，不搞技术服务，销路就打不开，生产也上不去。绝大多数的精细化学品用于非化工的行业，用户对化工产品的性能、用途、使用方法不甚了解，如果不搞技术服务，用户对厂家缺乏信任感，产品的预期目标，如为用户简化工艺、提高质量、增加产量、减少消耗、防止污染、保证安全等都不能实现。因此技术服务是化工产品，首先是精细化学品赖以生存的生命，是打开市场的关键，是为用户创造效益的手段。

特别对那些具有独特用途或功能的精细化学品来说，技术服务就显得更加重要。没有技术服务，这样的精细化学品就成为毫无用处的东西。

2. 技术服务的内容和特性

2.1. 内 容

技术服务有大量的基本内容，其中包括：向用户提供完善的专用技术意见；提供产品信息，其中有使用方法、特性、用途等；在用户现场对产品进行实验并使之达到正常使用；帮助培训用户或本公司自己的销售人员，向他们提供有关产品应用和监测方面的知识；提供实验室测试服务；了解用户的意见；收集涉及系列产品的技术数据和信息；传达有关产品销售和使用等方面的政府法规、条令。

2.2. 与研究开发的关系

上面已经提到，技术服务立足于应用现有的技术和知识，解决用户存在的特定场合的技术问题。而技术开发则不同，它是开发新的产品和技术。在新产品开发过程中要解决产品合成工艺的合理性和可行性，原材料的来源和规格，工艺中间控制和质量监测的项目和方法，最终还要考虑成本等经济因素。在产品技术开发时，就要解决新技术面临的技术关键的突破，新技术相对于老技术优越性的发挥，以及新技术在工业规模上实施的可行性。这一切，都不是只使用现有的技术和知识就能解决，而要发展新的技术、发现新的知识。

在一定意义上说，研究开发在前，技术服务在后。研究开发的新产品和新技术，通过技术服务加以市场化。技术服务利用研究开发阶段获得的新技术、新知识，在市场化过程中解决用户的特定技术问题。同时，在技术服务过程中会发现市场中存在的大量新问题和新要求，这些问题和要求反馈到研究开发部门，成为确定下一个研究开发项目的依据。因此，在这个意义上说，技术服务又是研究开发的先驱。

在实际工作中，研究开发，尤其是应用研究，有时与技术服务没有严格界限。新的技术和新的知识也是相对的。对于一个国家不是新技术和新知识，对另一个国家就可能是新的，这时候，一个国家的技术服务内容，就成了另一个国家的研究开发内容。例如，70年代的水质稳定技术，在美国属于技术服务，在中国就需要研究开发。10年后中国也掌握了这项技术，又把有关的产品输出到东南亚国家，这样，在中国属于技术服务的内容到东南亚国家又成为研究开发内容。同样，对不同的地区、不同的单位、不同的人，研究开发和技术服务的界线也都是相对的，都是根据其掌握的技术和知识的程度及范围不同而不同的。

2.3. 与售后服务的区别

售后服务即产品售出后，工业企业为用户进行的技

术性服务工作。其内容因产品特点与复杂程度的不同而异，一般包括：现场向用户介绍产品的性能、使用和维修方法；帮助用户安装、调试、检修和传授有关技术；供应用户修理用的备品和配件；代用户选择和设计合适的配套设备和附属设备；对产品实行包修、包换、包退的“三包制”等。服务形式多样，如设立技术服务网点，派人巡回上门服务，举办技术培训讲座，设置接待用户来访的专职人员，开展技术咨询工作等。做好售后服务工作，有利于扩大商品销售，并可及时将产品质量情况反馈给生产单位，进一步提高产品质量。

可见售后服务与技术服务内容很相似。目前，社会上常听见的“售后技术服务”及“售后服务”就是这些内容。

售后服务是在产品出售后才进行的技术服务，而技术服务在售前就已经进行。例如，锅炉水处理剂，在售出产品之前，就要了解锅炉型号，补水水质，原运行状态等，甚至还要了解锅炉工素质、管理水平等。根据这些因素制定处理方案、产品配方，再提供适用产品。许多精细化工产品，尤其是专用化学品都需要进行这种售前服务。

因此，技术服务包括售前技术服务和售后技术服务。不能用售后技术服务的概念代替技术服务的概念。对于电冰箱、洗衣机、彩电之类的产品进行售后服务即已足够，对于化工产品中的传统产品如酸、碱、盐之类产品，售后服务也许可以满足要求。但是对于精细化工产品，售前技术服务和售后技术服务都是不可缺少的。

2.4. 在商品贸易中的作用

在传统的概念中，贸易就是供需双方就商品的质量、价格、运输、包装及数量等内容进行的洽谈和交易。对于传统化工产品，用户只需要有关产品标准的信息资料，不需要指导或帮助如何使用这类产品。并且这类产品有很多厂家生产，作为原料或溶剂，只是产品的含量存在差异。这类产品，国际上通常称为“无差异产品”。但是对精细化学品和专用化学品，都是“有差异产品”，不同的供应商提供的产品，不仅含量不同，其组分、性能也不同，它要求不同程度的技术服务予以支持。这类产品包括功能性化学品如杀虫剂、染料以及复配产品如骤冷剂和水处理剂等，以及为解决用户的某些特定问题而开发出来的，如造纸化学品、皮革化学品、油田化学品、水处理剂等。在这方面，一个供应商是否比另一个供应商更有竞争力，就在于它的技术服务水平。不同供应商的产品作用及性能也许没有什么区别，但积极的服务和经常性的系统监测、化学分析、操作指导等所提供的支持，可能使商品的作用效果在实际应用中充分显示出来，而使供应商在竞争中具有优势。

2.5. 产品在各发展阶段中的技术服务

一个化工产品，不管是常用化学品或是专用化学品，都不是一直处于上升趋势，而是遵循发育——发展——成熟——老化的规律。在寿命周期的早期，技术服务是关键因素，指导用户怎样使用是至高无上的。随着产品向新阶段发展，产品功能被明确下来，为了促进产品的发展，必须努力加大市场销售。对处于成熟期和老化期的产品，技术服务仍是重要的，在市场销售中仍不可缺少。

3. 技术服务机构和技术信息

3.1. 机 构

早期的技术服务机构都放在市场推销和销售部门，同用户直接接触是这些部门本来就有的职能，这样安排，可以提供最好的机会熟悉和了解用户。但是，这种和用户的接触都是初级的。

在化学工业中，实验室机构兼具技术服务工作的情况现在变得更为普遍。实验室人员与市场推销人员及研究人员都有密切的合作。有的公司还将这些人员组成关键实体，负责配方、加工技术研究、编制产品使用小册子，指导和培训使用单位的人员。这个关键实体，根据需要，由各方面的人才参加，不但有化工人才，还有其它专业人才配合。例如搞聚丙烯酰胺在造纸工业中的应用，不但需化工人才，还有造纸专业人才，甚至印刷专业人才。这是一个灵活的机构，在任务完成之后可以撤消，由原来的实验室人员继续负担起这方面的技术服务。技术服务人员是研究和销售的纽带，他们与研究人员、销售人员的联系极为频繁。Nalco公司本部有1100人，其中搞技术服务的就占700人。

在中国，不少单位设立了专门的技术服务部，其中设有技术服务的实验室，有的单位为了开展就地服务，在全国各地设立技术服务站（部）。

不管技术服务部门的名称如何命名，如何使技术服务人员与销售人员、研究人员三者有机地联系起来，都是值得重视和探索的课题。

3.2. 技术信息

技术服务的重要内容之一是将新的技术信息不断地传递给用户。技术信息的形式是多式多样的，有小册子、内部简讯、技术报告等。这些出版物也是一种销售的工具，一个潜在的用户可自行试用产品，然后再由用户与技术服务人员共同工作以解决特定的问题。也可以由潜在的用户先与技术服务人员讨论制定可选择的使用方法。

技术服务人员也可以举办短训班，使更多的潜在和现有的用户了解专用化学品的化学原理方面的知识，也

可以让现有的用户介绍使用方面的情况和经验，使潜在的用户更有信心使用这些产品。

4. 技术服务实例

4.1. 冷却水处理

冷却水的用量约占工业用水的80%。为了节约用水必须循环使用冷却水。循环冷却水将会产生3种主要弊病：结垢、腐蚀和菌藻滋生。如不克服这3种弊病，将会使工业生产不能长周期、高效、安全、连续运行。为此，要加入水处理剂以克服上述弊病，为了有效地使用水处理剂，离不开技术服务。因为水质、设备材质、工艺因素等不同，所用的水处理剂也不同。技术服务人员首先要获得水质的分析数据，然后要了解设备水侧的材质（碳钢、不锈钢、铜、铝等），还要了解水系统的工艺参数，如系统水量、换热器进出口水温、水流速以及冷却塔型式，周围环境以及工艺流程、物料性质等等。根据这些数据和因素，技术服务人员根据经验和少量实验制定包括水处理配方和水处理工艺的技术方案，在这个方案中还应包括水处理的成本和因此而获得的经济效益（如节水、节电、延长设备寿命、减少停车次数、增加产量等）。这个方案与用户讨论并认可后，即可进入实施阶段。此时，首先需培训操作人员、分析人员。在清洗、预膜阶段，技术服务人员要在现场与用户一起投药和操作直至系统运行正常。如果用户在运行中发现问题，技术服务人员应随叫随到。停车检修时，用户将与技术服务人员一起针对存在的问题，提出改进意见。每个新用户都需要经过这样的技术服务。对于已经使用过水处理剂的用户，技术服务就简单多了，只要告诉他们药剂的特点和使用方法，他们一般都能自行使用，出现问题时，稍加指导即可解决。水处理剂的技术服务是比较好的，它几乎包括了所有技术服务的内容。

4.2. 水溶性高分子

水溶性高分子化合物的品种和牌号有几千个，可以用于很多领域。在造纸工业中可用作干强剂、助滤剂、存留剂等。但是造纸部门对于这些水溶性聚合物的性能了解不多，要在造纸部门推广使用，就要进行技术服务，包括提供添加剂的品种或配方、添加量、添加方式、添加部位以及添加技术的经济效果等方面。聚丙烯酰胺可用于城市的污泥脱水，而市政部门一般不知道在各种条件下，使用什么类型、多大分子量的聚丙烯酰胺，也不知道应该加多少量即可达到效果，这也需要技术服务人员提供有关的资料和实验结果。

4.3. 油田化学品和油品添加剂

采油过程中需用大量化学品以提高采油率、回用污水，保证采油设备和管线的寿命等。以缓蚀剂为例，在酸化工序中所用的缓蚀剂就不同于用于污水回用的缓蚀剂，更不同于二次采油注水中所用的缓蚀剂。介质可能是酸，可能是水，可能含有H_2S，也可能含有大量微生物，所用的缓蚀剂也不会相同，用量差别更大。为此，油田化学品的供应商就要与采油厂密切结合，共同制订合理的处理方案，选择合适的缓蚀剂品种。

Lubrizol公司是一个经营专用化学品非常成功的公司。它占有三分之一的油品添加剂市场，尤其是除垢剂、缓蚀剂和增稠剂等。该公司无论是在装备良好的实验室，还是在使用现场，都要对新产品进行全面测试。这种全面测试的费用是很昂贵的，难以由小公司实施。测试结果一般由技术人员提供给未来的用户。在供应商和用户之间常常紧密合作，共同指导试验。

4.4. 消泡剂

在一些场合，工业系统很难或者不可能在实验室中得到准确的模拟，产品必须在用户现场进行复配。消泡剂在造纸工业中的应用就是这种情况的典型例子。漂前洗浆机实际上是一组机械洗涤机，清洗蒸煮后的纸浆，通过稀释除去蒸煮过程中使用的化学品。在此过程中，如不使用消泡剂，就会产生大量的泡沫。由于木材材质的不同，温度及pH值变化等，某一标准消泡剂可能达不到要求。于是要求研究人员频繁地在小规模系统中，混合复配多种消泡剂原料，制得多种消泡剂，并迅速将其放入从现场操作系统中取出的热液体样品中进行消泡试验。按这种方法筛选的消泡剂，再进行放大实验，通常就可能在经济的基础上完成工业化实验。这样，在销售阶段之前，就进行了现场技术服务。

5. 计算机在技术服务中的应用

计算机在技术服务中同样可以发挥其优势，它可代替那些常常需要频繁去用户现场的有经验人员。将所获得的数据和信息输送到一个终端系统进行分析，结果和建议很快就可以返回。Calgon公司针对冷却水系统设置了Calguard系统，该系统是通过数年的实践经验和实验室内的程序开发，在各种操作条件下如何使用专用化学品的水处理程序。销售人员可以在现场调用中央计算机，输入冷却塔条件、水流速、水温、pH值及水质分析数据进行程序计算并将结果提供给用户。可编入程序的手提式计算机和可移动式计算机的发明，意味着技术服务人员可以在现场作出大量的决策。Drew公司开发与第四代电子计算机相适应的Drew、Trax系统，可以测定水中磷的含量，若超标时，可与加药系统联锁进行剂量调整，并预示未来的效果。

基本参考文献

1. Allen, T. J., Lee, M. S., Tushman, M. L., *IEEE Trans on Eng. Mgmt.*, **EM-27** (1), 2 (1980).
2. 殷宗泰，《精细化工概论》，6页，化学工业出版社，北京，1985年。
3. 严瑞瑄，杭州化工，(2)，3 (1986)。
4. 杨德颖等编著，《商业大辞典》，474页，中国财政经济出版社，北京，1990年。
5. 严瑞瑄，现代化工，(2)，4 (1986)。
6. 朱永铭等，化工进展，(3)，37 (1985)。
7. 严瑞瑄，现代化工，(5)，44 (1990)。
8. 严瑞瑄，工业技术，(10)，15 (1986)。
9. 鲍其勤等，石油化工，(12)，807 (1984)。

jishu jingji pingjia

技术经济评价　Techno-economic Evaluation

成思危　化学工业部

1. **绪论** …… 51
1.1. 目的及作用 …… 51
1.2. 主要步骤及指标体系 …… 52
1.3. 技术经济评价的主要类型 …… 52
2. **市场机会评价** …… 52
2.1. 市场容量 …… 52
2.2. 增长潜力 …… 53
2.2.1. 经验判断法 …… 53
2.2.2. 趋势外推法 …… 53
2.2.3. 类比推断法 …… 53
2.2.4. 相关分析法 …… 53
2.2.5. 消费比重法 …… 53
2.2.6. 消费系数法 …… 53
2.3. 竞争能力 …… 54
2.4. 市场机会的综合评价 …… 54
2.5. 预定开发规模的确定 …… 55
3. **技术分析与评价** …… 55
3.1. 技术分析与评价的意义及作用 …… 55
3.2. 技术分析的主要内容 …… 55
3.3. 技术先进性 …… 56
3.4. 技术适用性 …… 56
3.5. 技术可靠性 …… 56
4. **投资估算** …… 56
4.1. 投资估算的意义及作用 …… 56
4.2. 投资估算的类型及准确度 …… 56
4.3. 类比估算法 …… 57
4.4. 单因子估算法 …… 57
4.5. 操作单元法 …… 57
4.6. 系数法 …… 57
4.7. 模块法 …… 58
5. **成本估算** …… 58
5.1. 成本估算的意义及作用 …… 58
5.2. 与原材料及动力有关的费用 …… 58
5.3. 与劳务有关的费用 …… 58
5.4. 与资金有关的费用 …… 59
6. **经济效益预测** …… 59
6.1. 经济效益预测的意义及作用 …… 59
6.2. 赢利能力的衡量方法 …… 59
6.3. 投资回收期 …… 59
6.4. 净现值 …… 60
6.5. 内部收益率 …… 60
6.6. 效益-代价比 …… 60
参考文献 …… 61
基本参考文献 …… 61

1. 绪　论

技术经济学是技术科学与经济科学之间的交叉学科，它将经济目标与技术手段结合起来，以帮助人们作出经济效益最优的决策。

技术经济评价就是运用技术经济学的原理及方法对各种技术方案进行评价，以便从中选出经济效益最优的方案，供决策者进行决策。在进行技术经济评价时，不仅要考虑各个技术方案在技术上的先进性、适用性，还要考虑它们在经济上的合理性。

一个技术方案在经济上的合理性主要表现在从各种生产资源利用情况和产品质量等方面反映生产技术水平的各种技术经济指标上，其中最主要的是合理利用资金以取得最优经济效益的各项资金利用效率指标。因此，也可以说技术经济评价就是应用经济分析的方法及手段来帮助分析解决技术决策问题。

1.1. 目的及作用

在现代社会中，由于客观世界中各种因素之间的关系复杂而又瞬息万变，有些决策还涉及巨额的投资而又

影响深远，因此决策者单凭其直觉或经验来进行决策是远远不够的，必须利用科学的决策方法。技术经济评价就是一种有效的科学决策工具。

在现代化学工业中，开发一项新产品往往要经过构思、调查、试验研究、开发研究、设计、建设、投产等各个阶段，要耗费大量的资金、人力及时间。而且一种产品往往可以有几种制造方法，每种方法又各有其优缺点，不经过慎重的分析比较就很难作出正确的抉择。一旦决策错误就可能造成重大的损失，有时甚至还会对社会造成危害（如造成严重的环境污染等）。因此，在研究及开发过程中必须运用技术经济评价这一方法来预测和判断研究结果的有效程度和经济效益，以便选择最优方案，防止决策失误。此外，在老装置的改造及新装置的建设中，也常常要进行技术经济评价。

必须指出，由于技术经济评价通常是一种预测性的评价（事前评价），故其结果不可能十分准确。在研究及开发过程中，往往要随着人们认识的不断深化而进行多次技术经济评价。

1.2. 主要步骤及指标体系

从系统工程的观点看来，所谓系统的评价就是根据一定的标准去判定某一系统的质量，评价通常按如下的步骤进行：

(1) 对系统进行准确的限定及描述；

(2) 确定表达系统质量的指标体系（包括各项指标的名称及定义、衡量方法及衡量结果的表示方法，以及其质量判定标准等）；

(3) 对各项指标进行衡量并表达衡量结果；

(4) 将各项指标的衡量结果与其质量判定标准进行比较；

(5) 根据比较的结果综合判定系统的质量。

在上述5个步骤中，最重要的是确定表达系统质量的指标体系。在技术经济评价中通常采用由市场机会（包括市场容量、增长潜力、竞争能力等），技术水平（包括技术的先进性、适用性、可靠性等）及经济效益（包括赢利能力、效益-成本比等）3组指标所构成的指标体系。

还应指出，在技术经济评价中，上述各项指标的质量通常不是通过实际衡量而是通过预测求得的，因此预测方法的选择也十分重要。

1.3. 技术经济评价的主要类型

用技术经济方法对工程项目进行评价，在国内外已积累了相当丰富的经验，形成了一套比较规范化的方法，构成了“工程经济学”学科中的主要内容之一。中国对工程项目的经济评价通常分为财务评价及国民经济评价两种类型[1]。但在研究及开发项目的评价方面则还处于探索之中。这可能是由于在对研究及开发项目进行评价时所能得到的信息的数量及可靠性都不足，不确定性较大，风险较高，因而在相当大程度上要依靠评价者的经验及主观判断的缘故。

根据在研究及开发过程中阶段的不同，可以将化工研究及开发项目的技术经济评价分为以下主要类型：

(1) 开题评价　又称为初步评价，其主要目的是确定项目的取舍或优先顺序。其主要信息来源是文献资料、调查研究及探索试验的结果。

(2) 中间评价　其主要目的是确定是否应当投资进行过程研究（包括扩大试验、中间试验、半工业试验等）。主要信息来源为试验室研究报告及有关文献资料。

(3) 工业化评价　又称为最终评价，其主要目的是确定应否投资建设第一套工业规模的生产装置。其主要信息来源为开发研究报告、市场预测报告等。

这3类技术经济评价的指标体系虽然都包括市场机会、技术水平及经济效益3个方面，但由于其评价深度不同，故其评价指标的选择，以及各项指标的衡量方法、衡量结果的表达方式和质量判定标准也会有所不同。

2. 市场机会评价

市场调查就是用科学的方法来收集分析各种市场对所要开发的产品的需求情况。而市场预测则是在此基础上运用各种科学方法来定性或定量地估计此产品的需求的未来发展趋势，以便作为决策的依据（应否投资进行开发以及开发的预定规模等）。

在市场经济体制下，有无市场机会是判定应否投资开发某一新产品的重要前提。不能在市场上销售的产品是没有开发价值的。市场调查与预测的主要作用就是帮助决策者判明市场机会，因此也可称为市场机会研究。

技术经济评价中的主要内容之一就是通过市场调查及预测对某一产品的市场机会进行评价。这一评价的指标体系通常包括市场容量、增长潜力及竞争能力3个方面。在本节中主要论述这3个指标的定义、衡量方法、衡量结果的表示方法及质量判别标准，至于市场调查及预测的一般方法可参见市场与行销研究方面的资料。

2.1. 市场容量

所谓某一产品的市场容量就是该产品当前在市场上可能的销售数量。对于一种待开发的新产品而言，通过市场调查可以知道：(1) 目前是否从国外进口这种产品，以及进口的数量及价格；(2) 国内是否有性能与其相近的同类产品销售，以及销售的数量及价格；(3) 通过市场预测还可以估计此新产品投入市场后可取代现有产品

的程度。根据上述信息就可以按式（1）定量地衡量此产品的市场容量：

$$MCA = IMP + SPR \times MSH \quad (1)$$

式中　MCA ——本产品的市场容量，t/a；
IMP ——本产品目前的进口数量，t/a；
SPR ——国产的相似产品的销售量，t/a；
MSH ——本产品在国内预期的市场占有率，%，（其计算方法见2.4.）。

市场容量的表达方法通常是用年销售量来表示的，但在判别市场容量的质量时，用年销售金额（万元/年）来表示往往更为恰当。

2.2. 增长潜力

某一产品的增长潜力是指其需求量的预期增长速度，通常用需求增长率（或称市场增长率）来表示，其数值需通过市场预测来确定。

市场预测是根据过去及现在的需求情况来推断将来的需求情况。为此首先就要通过市场调查弄清此产品的主要用途、国内外的消费量及消费比重（每种用途的消费量与总消费量之比），以及每种用途的消费系数（每种用途的单位产品所需本产品的数量）。

市场预测通常有多种方法。对于新产品而言，一般可从以下几种方法中选用。

2.2.1. 经验判断法

由参加预测的人员根据资料及经验进行推断，然后将这些推断汇总起来作出预测。

使用此法时参加预测的人员不能太少（最好在10人以上），而且这些人员应当是了解情况的专家、销售人员、用户代表等，要向他们提供充分的资料并要求他们填写经过精心设计的、统一格式的预测表格。在每一轮汇总后要将汇总的结果反馈给参加预测的人员，允许他们修改自己的推断，通常经过两三轮之后就可得到比较集中的意见，再用统计方法处理得出预测结果。这种方法通常称为德尔菲（Delphi）法。

如果某一产品有几种用途，则应分用途进行预测后再将预测结果加和起来。

2.2.2. 趋势外推法

这种方法是根据过去的销售数据用作图或其它数学方法外推至将来某一时期。对于新产品而言，单单依靠过去的进口数据进行外推是不可取的，因为一个国家的进口量往往受需求以外的各种因素影响而波动。这时最好是根据市场容量（见2.1.）进行外推（假定过去的MSH为常数）。但即使如此，所得的结果也是很不准确的，只能供初步评价使用。

2.2.3. 类比推断法

这种方法是将过去已发生的情况作为类比模型，而将要预测的情况与此模型比较，如二者相似，则可按模型的情况来推断要预测的情况。例如国际上工程塑料的销售量约占塑料总销售量的5～7%，而聚碳酸酯的销售量约占工程塑料销售量的10%，若中国到2000年时也可达到类似的情况，而以当时塑料的需求量为10Mt计，则需要聚碳酸酯50～70kt。

由于存在着许多不相似的因素与不定因素，故类比推断法的准确度也是不高的，只能供初步评价使用。

2.2.4. 相关分析法

这种方法是在影响某一产品销售量的许多因素中找出主要因素，进而找出一个或数个主要因素与该产品销售量之间的关系，从而推算出该产品未来的销售量。这时所用的数学工具为一元或多元回归分析。

2.2.5. 消费比重法

这种方法是根据某一产品在各个用途中的消费比重以及各种用途的增长率，来推算该产品的需求增长率。

$$MGR = \sum_{i=1}^{n} (CR)_i \times (GR)_i \quad (2)$$

式中　MGR ——该产品的需求增长率，%/a；
n ——用途总数；
$(CR)_i$ ——第i种用途的消费比重；
$(GR)_i$ ——第i种用途的需求增长率，%/a。

由于消费比重受很多因素的影响而变化，而且对于新产品通常只能引用国外的消费比重数据，不尽符合本国情况，因此这种方法的准确度较差，只能供初步评价使用。

2.2.6. 消费系数法

这种方法是根据某一产品在各种用途中的消费系数，以及各种用途的预测需求量，推算出该产品在未来某一时期的需求量。

$$FMD = \sum_{i=1}^{n} (CC)_i (FUD)_i \quad (3)$$

式中　FMD ——该产品的预测需求量，t/a；
$(CC)_i$ ——该产品在第i种用途中的消费系数；
$(FUD)_i$ ——第i种用途的产品的预测需求量。

例如颜料钛白主要用于涂料、塑料、造纸及化学纤维工业中，其消费系数分别为0.036、0.005、0.002及

0.004，而这4类产品在将来某年的需求量分别为1050kt、3000kt、9000kt及1200kt，则该年颜料钛白的预测需求量为0.036×1050+0.005×3000+0.002×9000+0.004×1200=75.6kt。

此法的准确度关键在于消费系数的选取，这时应当考虑技术进步对消费系数的影响而对消费系数作相应的调整，例如考虑到高档白色涂料在涂料消费量中所占的比重有增长的趋势，可将颜料钛白在涂料方面的消费系数调整为0.04。

为了提高此法的准确度，如可能时还应将每一用途分为几个方面，对每方面采用不同的消费系数。例如在造纸方面就可以进而分为字典纸、杂志纸、新闻纸、书籍纸、卷烟纸等方面。

2.3. 竞争能力

所谓某一产品的竞争能力是指该产品在同一用途中替代其它产品的能力，通常用该产品的市场占有率来表示。

某一产品的市场占有率是指该产品在某一用途中的销售量占该用途中所有同类产品的销售量的比例。销售量可以重量或金额来计算。

市场占有率的预测通常是根据年替代率（即该产品每年替代其它同类产品的分率）来推算至某一年时的市场占有率。例如若颜料钛白今年在国内白色颜料市场中的市场占有率为6%，而年替代速度为5%时，则明年其市场占有率预计为：0.06+[1−0.06]×0.05=0.107，即10.7%。

市场占有率的一般推算式如下：

$$(MSH)_n=(MSH)_0+[1-(MSH)_0]\times ASR\times\sum_{i=1}^{n}(1-ASR)^{i-1} \quad (4)$$

式中 $(MSH)_n$——n年后的市场占有率；

$(MSH)_0$——目前的市场占有率；

ASR——年替代速度。

有时实际情况由于存在着相互替代关系而变得更为复杂。例如钛白与锌钡白两种白色颜料，在高档涂料中钛白有替代锌钡白的趋势，而在低档涂料中却有被替代的趋势。

如果这种替代钛白的年替代速度是稳定的（例如钛白替代锌钡白的年替代速度为5%，而锌钡白替代钛白的年替代速度为4%），则可以用具有稳定转换概率的马尔可夫链这一数学工具来推算二者的市场占有率。

这时转换概率矩阵为：

$$\begin{bmatrix}0.96 & 0.04\\ 0.05 & 0.95\end{bmatrix}$$

若在今年钛白的市场占有率为6%，而锌钡白的市场占有率为94%，则其状态概率向量为：

$$\prod(0)=[0.06 \quad 0.94]$$

由此可推出下一年的状态概率为：

$$\prod(1)=[0.06 \quad 0.94]\begin{bmatrix}0.96 & 0.04\\ 0.05 & 0.95\end{bmatrix}$$
$$=[0.96\times0.06+0.05\times0.94 \quad 0.04\times0.06+0.95\times0.94]$$
$$=[0.1046 \quad 0.8954]$$

即一年后二者的市场占有率分别为10.46%及89.54%。

当预测的时期足够长时(例如10年以上)，系统会达到稳定状态，其状态概率不随时间而变。这时可得

$$[\prod_1 \quad \prod_2]=[\prod_1 \quad \prod_2]\begin{bmatrix}0.96 & 0.04\\ 0.05 & 0.95\end{bmatrix}$$
$$=[0.96\prod_1+0.05\prod_2 \quad 0.04\prod_1+0.95\prod_2]$$

由此可得
$$\prod_1=0.96\prod_1+0.05\prod_2$$
$$\prod_2=0.04\prod_1+0.95\prod_2$$

解此联立方程后可得：$\prod_1=0.56$；$\prod_2=0.44$，即到若干年后钛白的市场占有率可达到56%。

2.4. 市场机会的综合评价

为了对市场机会进行综合评价，首先要设定上述3项指标的质量判别标准。

市场容量

大于1000万元/a者为大

等于100～1000万元/a者为中

小于100万元/a者为小

市场增长率

大于10%/a者为高

等于3～10%/a者为中

小于3%/a者为低

5年后的市场占有率

大于30%者为高

等于10～30%者为中

小于10%者为低

若将市场机会分为极好、好、中等、差、极差5档，则可得出以下的综合评价表（见表1）。

表1　市场综合评价表

市场容量	市场增长率	市场占有率	市场机会	市场容量	市场增长率	市场占有率	市场机会
大	高	高	极好	中	中	低	中等
大	高	中	极好	中	低	高	中等
大	高	低	好	中	低	中	差
大	中	高	极好	中	低	低	差
大	中	中	好	小	高	高	好
大	中	低	中等	小	高	中	中等
大	低	高	好	小	高	低	差
大	低	中	中等	小	中	高	差
大	低	低	中等	小	中	中	差
中	高	高	极好	小	中	低	极差
中	高	中	好	小	低	高	差
中	高	低	好	小	低	中	极差
中	中	高	好	小	低	低	极差
中	中	中	中等				

在研究及开发项目中，通常只有在开题评价中市场机会为极好或好的项目才值得投资进行研究及开发，而且若在中间评价或工业化评价时发现市场机会变为差或极差时，则应坚决停止开发。

2.5.　预定开发规模的确定

预定开发规模是指第一套工业生产装置的规模，在开题评价时可根据下式确定：

$$FPC \leqslant MCA \times (1+MGR)^{TRD} + EMP \qquad (5)$$

式中　FPC——预定开发规模，t/a；

TRD——研究及开发全过程所需的时间，通常为3～8年；

EMP——预期出口量，t/a。

在中间评价及工业化评价时都应当根据新的市场调查及预测结果来修正预定开发规模。在工业化评价中有时还需要根据规模经济原理论证最适宜的预定开发规模。

3.　技术分析与评价

3.1.　技术分析与评价的意义及作用

所谓技术是指根据自然科学原理和实践经验而发展起来的工艺过程、作业程序、操作方法等。技术分析是指从各个有关方面（如原料、反应、工艺流程、化学工程、设备、操作控制、产品、环境污染、资源消耗等）对一项技术进行分析，弄清其情况及特点。而技术评价则是在技术分析的基础上，根据选定的指标体系（如先进性、适用性、可靠性等）对该技术的质量进行判定。有时还需要对同一产品的多种制造技术逐一进行分析及评价，以便从中选出最优的技术路线。

在研究及开发过程中，最好是能通过开题评价就选定技术路线，如果有2～3条技术路线一时难分优劣，可以在试验室规模下分别进行研究，然后通过中间评价最后予以选定。在绝大多数情况下，技术路线的选择正确与否是决定开发成败的关键。在选择技术路线时，必须依据技术评价及经济评价的结果，而技术评价往往是经济评价的基础。例如对收率的判定若有5%的误差就可能使全部经济评价失效。有时甚至会因技术评价时的一点疏忽（如对产品的安全性了解不透）而导致整个开发项目中途停止。

技术分析与评价的最大困难是有许多方面很难进行定量分析及评价，因此评价人的技术水平及经验具有很大的作用。决策者在参考评价报告进行决策时往往也要考虑到评价人的可信度。

3.2.　技术分析的主要内容

对每一条技术路线通常都应从以下9个方面进行分析。

(1) 原料：包括原料类型、规格要求（纯度及杂质含量）、来源、价格、运输方法、稳定性及安全性等。

(2) 反应：包括反应原理、主反应、平行反应及次级反应的反应式及反应速度，原料中杂质的影响，各种反应条件（温度、压力、浓度等）对产率的影响，催化剂的类型、来源、寿命、再生方法等。

(3) 工艺流程：包括主要的操作单元、各主要物流的名称、流量及组成、并附工艺流程图（在开题评价中附方框流程图即可）。

(4) 化学工程：包括各主要操作单元的功能目标及约束条件，其中包括流动、传热及传质的特征，以及操作方式的要求（如间歇、半连续、连续等）。

(5) 设备：包括各主要操作单元的核心设备的类型、主要尺寸、材质、重量等。在开题评价中一般可不必对设备进行分析，在特殊情况下则需考虑设备类型、材质及关键参数（如过滤面积、传热面积等）。

(6) 操作控制：包括特殊的控制要求、开停车特点等（在开题评价中可省略）。

(7) 产品：包括产品规格，稳定性、安全性，主要副产品的数量及出路等。

(8) 环境污染：包括废水、废气、废渣的种类、数量及成分，以及治理的可能性。此外，还包括噪音、辐射热等物理型污染的情况。

(9) 资源利用：包括主要原材料的预计消耗、所需能源的类型及数量。

3.3. 技术先进性

一项技术的先进性是指它在世界范围内所处的地位，只有在世界范围内处于领先或接近领先地位的技术才能称为先进技术。因此，要评价一项技术的先进性，就必须首先了解生产同一产品的各种技术的发展历史、现状及发展趋势。

尽管技术的发展过程是错综复杂的，但只要仔细加以分析便可以辨别其世代及流派，而用以作为技术先进性的评价依据。

在化工产品生产技术的发展过程中，往往会由于规模的增大、原料的转换、新技术的引入等原因而导致新一代技术的出现。它通过与老一代技术的竞争而逐渐占据了优势。例如，过氧化氢的第一代技术是1879年投产的过氧化钡法，第二代技术为1909年投产的电解法，第三代技术为1953年投产的蒽醌法，目前蒽醌法在世界上占绝对优势。因此除了在极特殊的情况下，不应再投资开发电解法技术。

由于竞争等各种原因，在同一技术中往往也会形成许多流派。如蒽醌法就蒽醌而分有乙基蒽醌法、叔丁基蒽醌法及戊基蒽醌法，就催化剂分有镍催化剂及钯催化剂，就反应器型式分有悬浮床及固定床，大体上可以区分为一流技术、二流技术及三流技术。从技术先进性的角度看来，最新一代技术中的第一流技术应当成为首要的选择对象。

3.4. 技术适用性

由于各国的具体情况不同，有些最先进的技术在某些国家中应用时并不能取得预期的技术经济效果，反而不如采用次先进的技术。因此某一技术在某一国家中的适用性是以该技术在该国家中应用时预期的技术经济效果来衡量的。

通常应当从以下几个方面去分析某一技术的适用性：

(1) 资源特点　包括资源的类型及组成（有用成分含量及有害杂质含量）。例如，美国硼砂公司拥有最先进的硼砂生产技术，但其原料要用天然硼砂矿，而中国西藏虽有此种矿，但因目前开发及运输条件不具备，只能使用硼镁矿，因此该技术目前在中国不适用。前苏联的酸法加工硼镁矿的技术也比较先进，但要求硼镁矿中B_2O_3含量大于15%，而中国的多数硼镁矿品位较低，其选矿技术尚未过关，故酸法技术目前也不适用。

(2) 市场容量　有些先进技术要求一定的规模。若其技术的最小经济规模大于中国的市场容量时，则该技术在中国的适用性有问题。

(3) 发达程度　有些先进技术的自动化程度很高，对操作及维修人员的技术素质要求相当高，而在有些发展中国家中则难以满足这一要求而影响这些技术的使用效果。

3.5. 技术可靠性

技术可靠性通常是指某一技术的成熟程度，一般用有无工业化成功的先例来衡量，大体可分以下几种情况：

已有多个工业化成功先例者，技术成熟程度为90～100%；

已有一个工业化成功先例者，技术成熟程度为75～90%；

已完成开发研究但尚未工业化者，技术成熟程度为50～75%；

已有多项有关专利发表但尚未工业化者，技术成熟程度为30～50%；

尚处于研究阶段者，技术成熟程度小于30%。

在研究及开发项目的技术评价中，技术可靠性不仅是指技术成熟程度，更重要的是指技术上成功的可能性。

在评价一项技术成功的可能性时，应当对其所包括的各个操作单元逐一进行分析，辨明其技术关键并估计能够成功地解决这些关键问题的可能性（用成功的概率来表示），这些成功概率的连乘积可表示此技术成功的可能性。

4. 投资估算

4.1. 投资估算的意义及作用

从经济评价的角度来看，投资估算是首要的一个步骤。因为经济评价所采用的指标是经济效益，这就要求计算成本及利润，而成本中与投资有关的项目必须通过投资估算而求出。另一方面，资金利用效率是判断经济效益的一个重要指标，它也要求有投资的数据才能进行计算。

在研究及开发过程中，为了判明一个项目的预期经济效益，首先就要进行投资估算。尽管由于存在许多不确定的因素，这种估算往往不够详尽及准确，但仍可以在不同阶段中作为决策的依据。

4.2. 投资估算的类型及准确度

投资估算大体上可分为以下5种类型。

(1) 数量级估算　主要是根据以前的类似工厂的数量用简单的方法进行估算，其误差一般在±50%以内。

(2) 粗略估算　通常是根据主要设备费用乘以各种系数进行估算，其误差一般在±30%以内。

(3) 初步估算　通常是根据各个主要设备的费用分别乘以不同的系数再加上各种有关费用进行估算，其误差一般在±20%以内。

(4) 概略估算　通常是根据工艺软件包或基础设计

进行估算，其误差一般在±10%以内。

(5) 详细估算　通常是根据扩大初步设计或基础工程设计进行估算，其误差一般在±5%以内。

对于研究及开发项目的技术经济评价而言，数量级估算大体上可以满足开题评价的要求，粗略估算可以满足中间评价的要求，而初步估算则大体上可以满足工业化评价的要求。这时不可能也不必要追求过高的准确度，这是因为这类评价中不确定性较大，而且所要求的准确度越高，所需的时间与费用往往也越多。因此下面只介绍适用于前三类估算的几种常用方法。

4.3. 类比估算法[2]

这种方法是以已知其投资及生产能力的现有装置作为类比模型，而以需估算其投资的同一产品的预定开发规模的生产装置为类比物，按下式进行估算：

$$FCI = ACI(FPC/APC)^m \tag{6}$$

式中　FCI——预定开发规模的生产装置的建设投资，万元（人民币）；

ACI——已知规模的现有生产装置的建设投资，万元（人民币）；

APC——与 ACI 相应的已知规模，t/a；

m——装置能力指数。

m 的数值因行业而不同，中国由于尚未系统地测算各行业的装置能力指数，可暂时取 $m=0.62$。当已有两个规模的数据时，可采用自行算出的 m 值。

对于新产品的开发而言，由于国内没有现有生产装置可供类比，只能采用国外报刊资料所载的数据或外商的初步报价，这时应注意弄清其所指的投资的含义及范围，而且要考虑通货膨胀率的影响并选用适当的外汇折算率（通常应选用影子汇率）。

例如，1985 年外商对生产某一产品的装置的建设费用的报价为：规模为年产 40kt 者为 558 万美元，年产 20kt 者为 446 万美元。由此可测算出 m 值为：

$$m=\frac{\lg(558/446)}{\lg(40/20)}=0.32$$

当在 1988 年拟建设一套规模为年产 10kt 的装置，则按式 (6) 所算出的建设费用为

$$FCI=446(10/20)^{0.32}=357 \text{ 万美元}$$

考虑通货膨胀为 10%，美元的影子汇率为 1 美元对 6 元（人民币），则预计的建设费用为

$$357\times(1+0.1)^3\times6=2851 \text{ 万元(人民币)}$$

这种估算方法误差较大，通常只适用于开题评价。

4.4. 单因子估算法

这类方法是以类似产品的已知数据为依据，按照某一因子进行比例估算。根据其所选择的因子的不同，有以下 3 种方法。

(1) 按资金周转率估算[3]　所谓资金周转率，就是年产品价值与投资之比，故在已知投资周转率及产品销售时就可按下式算出投资：

$$FCI=FPC\times UPP/TOR \tag{7}$$

式中　UPP——产品售价，万元/t；

TOR——资金周转率，1/a。

TOR 的值在 0.1～5 之间，因产品而不同。

(2) 按设备重量估算　假设投资与设备总重量成正比，则可根据类似产品的生产装置的单位生产能力的设备重量按下式算出投资：

$$FCI=(0.5\sim4.0)\times FPC\times UEW \tag{8}$$

式中　UEW——单位生产能力的设备重量，t/(t·a)。

前面的系数可根据材质选择，全碳钢时取低限，全不锈钢时取高限。

以上两种方法误差都相当大，只适用于开题评价。

4.5. 操作单元法[4]

这种方法是根据某一工艺过程的复杂程度及规模求出操作单元平均投资，再乘以操作单元数，即可求出其投资。

$$FCI=FUI\times NFU \tag{9}$$

式中　FUI——操作单元平均投资，万元（人民币）；

NFU——操作单元数。

工艺过程的复杂程度(DPC)可按下式计算：

$$DPC=2\times10^{FT+FP+FM} \tag{10}$$

式中　FT——与温度有关的系数；

FP——与压力有关的系数；

FM——与设备材质有关的系数。

根据 DPC 与规模即可求出 FUI。

据国外资料报道，此法的准确度可满足中间评价的要求。

4.6. 系数法[5-7]

这种方法是根据流程图用简易设计法对主要设备进行计算，求出各主要设备的价格，再汇集成设备的总价格，然后乘以系数，即可求出装置的建设费。

$$FCI=FC\times TEP \quad (11)$$

式中 FC——投资估算系数；

TEP——设备总价格，万元。

此法由于不太复杂而且又比较准确（误差一般在±30%以内），故较为普遍采用。

此法的准确度主要取决于FC的选取。最初系采用对固体物料处理FC=3.10，对固-流体物料处理FC=3.63，对流体物料处理FC=4.74。多年来，许多研究者[8~10]都致力于改进FC的选取方法，引入了形形色色的校正系数，使计算过程复杂化，而准确度却并无显著提高。其主要原因是影响FC的因素很多，其影响程度随工艺过程而异，很难作普遍的处理。

近年来，随着模糊数学的发展，为这一问题的解决开辟了新的方向[11]。现简介如下。

设投资估算系数的数值在2.0~7.0的范围内，可以分为六级：

很小	FC=2.0~2.25
小	FC=2.50~2.87
中等	FC=3.12~3.50
大	FC=3.87~4.37
很大	FC=4.87~5.50
非常大	FC=6.12~7.00

每级的最高数值与下级的最低数值之间的区域为过渡区（模糊区），此区域中的任一数值对这两级的隶属度都小于1而大于零。

影响FC数值的自变量有以下几个。

(1) 估算范围。数值范围为1.0~10.0，分为3级：界区内（1.0~2.0）、界区内及部分界区外（4.5~6.5）、界区内及界区外（9.0~10.0）。

(2) 工艺过程类别。数值范围为1.0~10.0，分为3级：固体（1.0~2.0）、固体及流体（4.5~6.5）、流体（9.0~10.0）。

(3) 主要设备复杂程度。以在各主要设备处输入及输出流股数之和的总和来表示，其数值在10~800之间，分为3级：简单（10~40）、中等（75~125）、复杂（300~800）。

设隶属度函数的形状为梯形，因而可利用专用程序CONFUCIUS进行模糊模拟，就可以求出在某一特定情况下的FC值并可根据其模糊程度来判断其可靠性。4个自变量可以一定的数值输入，也可以模糊程度的形式输入（即输入梯形的4个特征值）。

这种方法的优点是可以将主观的标准转换为适当的变量，从而可将人们的经验纳入模型之中，使评价结果较少取决于评价者，并较易于在电子计算机上进行评价。但其应用尚待于进一步开发。

4.7. 模块法[12]

这种方法是将塔、容器、热交换器、泵、压缩机、加热炉等各类主要设备的价格分别乘以特定的系数，再将其汇集起来求出装置的建设费。

此法的准确度较高（其误差一般在±20%以内），可以满足工业化评价的要求，但各个系数需要通过大量的调查及统计分析才能求得。

以上各法所算出的投资都只是直接建设费，不包括设计费、建设单位管理费、场地竣工清理费等间接建设费，这部分费用一般为直接建设费的25~50%。

5. 成本估算

5.1. 成本估算的意义及作用

某一产品在生产过程中所发生的全部费用的总和，就是该产品的成本。成本可以按时间（如年、月等）计，也可以按单位产品（如吨、件等）计。

产品成本是一项重要的综合经济指标，因此成本的估算是技术经济评价的一个中心环节。在产品售价一定时，成本的高低就决定着利润的大小，因而也就决定着经济效益的优劣。在研究及开发项目的技术经济评价中，通过成本估算不仅可以预测开发成功后可能取得的经济效益，而且还可以为技术路线的选择提供重要依据。在某些情况下，通过成本估算还可以求出某一工艺过程的最小经济规模，从而可以为确定预定开发规模提供重要依据。

在技术经济评价中，通常将成本分为3个部分进行估算。这3部分是与原材料及动力有关的费用、与劳务有关的费用及与资金有关的费用。下面就分别说明它们的估算方法。

5.2. 与原材料及动力有关的费用

这部分费用包括原料、主要材料、辅助材料、燃料及动力等方面的费用。其估算方法比较简单，通常是根据技术分析中算出的各种原材料、动力预计消耗量，分别乘以其价格，再汇集起来。也可以将各种原材料及动力消耗定额，分别乘以其价格，汇集成单位产品所需的原材料及动力费用，再乘以预期开发规模，即可得出这部分费用。

当工艺过程中有副产品或副产动力时，它们的价值应从这部分费用中扣除。

与原材料及动力有关的费用大致与产量成正比，故又称为可变成本。

5.3. 与劳务有关的费用

这部分费用包括有关生产及管理人员的工资及工资

附加费，按规模由生产成本中提取的职工福利基金，以及有关的管理费用等。它们的估算方法如下。

(1) 有关生产人员及管理人员的工资及工资附加费　有关生产及管理人员的数目可按同行业的劳动生产率来估算：

$$NOL=FPC\times UPP/PDC \qquad (12)$$

式中　NOL——有关生产及管理人员的数目，人；

PDC——同行业的劳动生产率，万元/(人·年)，其值一般在 1~10 之间，当无确切数据时，可取 PDC=3。

将 NOL 乘以平均工资，再乘以(1+附加工资率)，即可得出有关生产及管理人员的工资及工资附加费总值。附加工资率的值通常在 20～60%之间，平均在 35%左右。

(2) 由生产成本中提取的职工福利基金　提取的方法视具体规定而不同，可以按产量提取，也可以按工资总额提取。

(3) 有关管理费用　在估算车间成本时可按成本的 2%计，在估算工厂成本时可按成本 5%计。

以上 3 部分合计即为与劳务有关的费用，由于其中有一部分随产量而变化，而另一部分则不随产量而变化，故称为半可变成本。

5.4. 与资金有关的费用

这部分费用包括折旧费、大修理费、固定资金贷款利息、流动资金贷款利息等。它们的估算方法如下：

(1) 折旧费　为简化起见，在估算时通常采用定额折旧法，折旧期一般取 10 年，故年折旧费等于 0.1×FCI。

(2) 大修理费　通常取年大修理费为投资的 5%。

(3) 固定资金贷款利息　在估算时可假定全部投资都是贷款，故其年利息就等于投资乘以年贷款利率。

(4) 流动资金贷款利息　流动资金由应收帐款（按 30 天的销售额计）、原材料库存（按 30 天的原材料费用计）及 30 天成品库存（按 30 天的产品成本计）三者之和构成。假定全部流动资金都是贷款，其年利息就等于流动资金乘以年贷款利率。

6. 经济效益预测

6.1. 经济效益预测的意义及作用

经济效益是技术经济评价的指标体系中的一个重要部分。在一般的经济评价中，经济效益通常是指一个项目实现后为投资者所带来的直接经济利益。但是在研究及开发项目的评价中，经济效益并不仅指项目实现后实际得到的直接经济利益，还包括项目推广后预期的经济效益，以及项目实现并推广后为国民经济所带来的间接经济效益。这是因为研究及开发项目通常是投资大、周期长、风险高，不能用短期的、狭隘的眼光来看待其经济效益。

对研究及开发项目进行经济效益预测的作用在于从经济上判别是否值得对某一项目进行投资，也可作为对多个项目进行比较，以确定其优先顺序的依据。

在研究及开发项目的评价中，有关经济效益方面的指标通常包括赢利能力（或资金利用效率）及效益-代价比两个方面，它们都要以经济效益预测的结果为依据。

6.2. 赢利能力的衡量方法

研究及开发项目的赢利能力是指第一个工业化生产装置的赢利能力。通常有以下 3 种衡量方法：

(1) 投资回收期；

(2) 净现值；

(3) 内部收益率。

投资回收期中由于没有考虑货币的时间价值，故称为静态的方法。而净现值及内部收益率中考虑了货币的时间价值，故称为动态的方法。

对于研究及开发项目的评价，在计算赢利能力时通常作以下的简化处理：

(1) 考虑建设期及开工期的长短，因为这两段时间已计入研究及开发周期内，故可假定当投资时即可立即建成按预定开发规模投产的工业生产装置；

(2) 不计入研究及开发的成本，因为第一套工业生产装置带有试点或示范的性质，不能指望从中收回研究及开发的成本；

(3) 不考虑产品税、附加税及所得税；

(4) 产品售价及成本均不随时间而变化。

6.3. 投资回收期

投资回收期是指用一个项目的净收入来抵偿其投资所需的时间。它是评价赢利能力的一种简单而常用的标准。其简单计算式如下：

$$PBP=FCI/FPC\ (UPP-UPC) \qquad (13)$$

式中　PBP——投资回收期，年；

UPC——单位产品成本，万元/t。

这种方法的缺点是没有考虑货币的时间价值以及在回收期以后的收入。但由于它比较直观（投资回收期的倒数就是粗略的投资回收率），计算方法也比较简单，在初步评价中较常应用。其质量判别标准如下：

当 $1\geqslant PBP>0$ 时，赢利能力极好；

当 $3\geqslant PBP>1$ 时，赢利能力好；

当 $5\geqslant PBP>3$ 时，赢利能力中等；

当 $10\geqslant PBP>5$ 时，赢利能力差；

当 PBP＞10 时，赢利能力极差。

6.4. 净现值

所谓净现值是指将所有的现金流出（负值）及现金流入（正值）都换算到“现在”这一时间点上，然后求得的总和。这种换算的过程称为折现。折现时所用的利率称为折现率。

在研究及开发项目评价中，净现值可按如下的简化式计算：

$$NPV=-FCI+\sum_{t=1}^{PLC}[NIC/(1+DCR)^t] \qquad (14)$$

式中 NPV——净现值，万元；

PLC——装置的寿命期，年，通常可取 PLC=10；

NIC——年净收入，万元/a，NIC=FPC（UPP-UPC）；

DCR——折现率。

显然，当 NPV＜0 时是不应进行投资的。

在净现值中考虑了货币的时间价值，也考虑了整个装置的寿命期内的现金流。在经济评价中得到普遍应用。但其缺点是不适于在不同规模的项目之间进行比较。为了克服这一缺点，可以采用净现值率作为比较的标准。净现值率是一项目的净现值与其总投资现值之比，可按下式计算：

$$NPVR=NPV/FCI=\sum_{t=1}^{PLC}[ROI/(1+DCR)^t]-1 \qquad (15)$$

式中 NPVR——净现值率；

ROI——投资收益率，ROI=NIC/FCI。

净现值率的质量判别标准大致如下：

当 NPVR≥5 时，赢利能力极好；

当 5＞NPVR≥1 时，赢利能力好；

当 1＞NPVR≥0.2 时，赢利能力中等；

当 0.2＞NPVR≥0.05 时，赢利能力差；

当 0.05＞NPVR≥0 时，赢利能力极差。

6.5. 内部收益率

简单地说，内部收益率就是当净现值为零时的折现率

$$\sum_{t=1}^{PLC}[NIC/(1+IRR)^t]=FCI \qquad (16)$$

式中 IRR——内部收益率。

在实际计算时通常是先求出 FCI/NIC 的值，再根据折现表用内插法求出 IRR。

例如，当 PLC=10、NIC=250、FCI=1000 时，欲求出 IRR，可先求出

$$FCI/NIC=1000/250=4$$

再根据折现率表查得，当 DCR=0.21 时

$$\sum_{t=1}^{10}[1/(1+DCR)^t]=4.054$$

而当 DCR=0.22 时

$$\sum_{t=1}^{10}[1/(1+DCR)^t]=3.923$$

故可求得

$$IRR=0.21+[(4.054-4.000)/(4.054-3.923)]\times 0.01=0.2141$$

在内部收益率中既考虑了货币的时间价值及装置寿命期内的全部现金流，又便于在不同规模项目之间进行比较，故应用最广泛。其质量判别标准大致如下：

当 IRR≥1 时，赢利能力极好；

当 1＞IRR≥0.3 时，赢利能力好；

当 0.3＞IRR≥0.15 时，赢利能力中等；

当 0.15＞IRR≥0.1 时，赢利能力差；

当 IRR＜0.1 时，赢利能力极差。

6.6. 效益-代价比

某一研究及开发项目的效益-代价比，是指该项目成功后预计可给国民经济带来的经济效益与为该项目的成功所付出的经济代价的比值。

研究及开发项目的总经济效益可按下式估算：

$$TEB=DRB+(0.05\sim 0.3)\times IEB \qquad (17)$$

式中 TEB——总经济效益；

DEB——直接经济效益；

IEB——间接经济效益。

直接经济效益是指研究及开发项目成功且生产量完全满足市场需求的净收入，其值可按下式计算：

$$DEB=[MCA\times(1+MGR)^{TRD}+EMP]\times(UPP-UPC)\times PLC \qquad (18)$$

间接经济效益是指该项目成功后所提供的新产品得到应用后所带来的经济效益，例如某种新型化肥施用后使粮食增产而带来的净收入。

研究及开发项目的总成本包括试验室研究费用、开发研究费用、第一套工业生产装置投资及推广投资四部分，即：

$$TEC=LRE+DRE+FCI+DCI \qquad (19)$$

式中 TEC——总成本；

LRE——试验室研究费用；

DRE——开发研究费用；

DCI——推广投资。

试验室研究费用通常根据所需的人力（以人·年为单位）进行估算，当前每人·年所需的费用可按2万元计。

开发研究费用在初步评价时可按其技术可靠性及技术复杂程度在试验室研究费用的5～20倍之间选定。在中间评价时则应根据试验室研究报告中所建议的开发研究规模及内容进行估算。在工业化评价时应根据开发研究的决算。

第一套工业生产装置的投资在初步评价中可用数量级估算的结果，在中间评价时可用粗略估算的结果，在工业化评价时可用初步估算的结果。

推广投资可按第一套工业生产装置的投资进行数量级估算：

$$DCI=FCI\times[(FDC/FPC)^{n}-1] \tag{20}$$

式中　FDC——预计推广规模（t/a），可按下式计算：

$$FDC=[MCA\times(1+MGR)^{(RD)}+EMP]-FPC \tag{21}$$

综上所述，研究及开发项目的效益-代价比为：

$$BCR=TEB/TEC \tag{22}$$

式中　BCR——效益-代价比。

参考文献

[1] 国家计划委员会编，《建设项目经济评价方法与参数》，3～17页，中国计划出版社，北京，1987年。

[2] Haselbarth, J. E., *Chem. Eng.*, **74**(23), 214(1967).

[3] Kindoo, G., *Chem. Eng.*, **58**(10), 145, 148(1951).

[4] Zevnik, F. C. et al., *Chem. Eng. Progr.*, **59**(2), 70～77(1963).

[5] Lang, H. J., *Chem. Eng.*, **54**(10), 130～133(1947).

[6] Lang, H. J., *Chem. Eng.*, **54**(9), 117～121(1947).

[7] Lang, H. J., *Chem. Eng.*, **55**(6), 112～113(1948).

[8] Guthrie, K. M., *Chem. Eng.*, **76**(6), 114～142(1969).

[9] Hirsch, J. H. et al., *Chem. Eng. Progr.*, **56**(12), 37(1960).

[10] Miller, C. A., *Chem. Eng.*, **72**(9), 226～237(1965).

[11] Turunen, I. et al., *Eng. Costs and Prod. Econ.*, (7), 279～292(1984).

[12] Hand, W. E., *Petro. Refiner*, **37**(9), 331(1958).

基本参考文献

1. 高岡成禎著，王林译，《化工过程的评价法》，化学工业出版社，北京，1981年。
2. Axtell, O., Robertson, J. M., "Economic Evaluation in the Chemical Process Industries", John Wiley & Sons, Inc., 1986.
3. Happel, J., Jordan, D. G., "Chemical Process Economics", Marcel Dekker, Inc., 1975.
4. J. L. 里格斯著，吕薇等译，《工程经济学》，中国财政经济出版社，北京，1989年。
5. Valle-Riestra J. F., "Project Evaluation in the Chemical Process Industries", McGraw-Hill Book Co., 1983.

jishu yuce

技术预测　Technological Forecasting

陈玉祥　合肥工业大学预测研究所

1. **技术预测的定义** …… 63
2. **技术预测的主要任务** …… 63
3. **技术预测原理** …… 63
3.1. 连贯性原则 …… 63
3.2. 类推原则 …… 64
3.3. 相关原则 …… 64
3.4. 概率推断原则 …… 64
4. **技术预测的分类** …… 64
4.1. 按职能分类 …… 64
4.2. 按预测范围分类 …… 64
4.3. 按预测结果分类 …… 64
4.4. 按时间分类 …… 65
5. **技术预测方法** …… 65
5.1. 德尔菲法 …… 65
5.2. 类推法 …… 66
5.3. 增长曲线法 …… 66
5.4. 替代曲线法 …… 66
基本参考文献 …… 67

1. 技术预测的定义

预测是对尚未发生或目前还不明确的事物进行预先估计和推测。科学预测是“在正确认识客观规律的基础上作出对事物发展趋势的科学推测和判断”。现代预测科学是在一定的理论和方法指导下，以事物发展的历史和现状为出发点，以统计数据和调查资料为依据，在对事物发展过程进行深刻的定性分析和严密的定量计算基础上，研究并认识事物的发展规律，进而对事物的未来发展预先作出科学的推测。

技术预测是指以科学技术活动为对象的科学预测活动。这里的“技术”是指与科学发现、技术发明联系在一起，可以应用于物质生产，以社会为对象的广义技术，是把科学用于人类社会生产的实践过程。

2. 技术预测的主要任务

科学的预测是人们正确行动的先导。没有科学的预测，就很难作出正确的决策。随着当代科学技术的发展，技术预测已成为管理决策和科技规划过程中必不可少的工具和活动。技术预测的主要任务包括以下几方面：

① 对科学技术的发展趋势和发展水平进行探索和远景估计，为制定科研规划和技术开发计划提供依据；

② 探讨新技术的可行性，预测新技术的适用性及可能带来的社会经济效益和弊端，以指导新技术的应用与推广的决策；

③ 确定新技术的发展与应用的时间过程，为制定设备、工艺、产品的发展计划提供依据；

④ 预测新技术对现有技术的影响，以及它们之间的转移和替代过程；

⑤ 协助鉴别技术进步的经济潜力和可能产生的社会影响。

随着科学技术的迅速发展，科学技术作为直接生产力在国民经济发展中的地位日趋突出。因此，注重科技预测，了解科学技术的现状和未来，已成为制定产品开发计划和科技发展规划的一个重要组成部分。

3. 技术预测原理

科学预测是对客观规律的认识。马克思主义认识论的基本原理是科学预测的理论基础。在技术预测实践中，人们可以从以下4个方面对预测对象的发展变化规律进行研究。

3.1. 连贯性原则

可以说，没有一种事物的发展与其过去的行为没有联系。过去的行为不仅影响到现在，还会影响到未来，这

意味着，任何事物的发展都有时间上的延续性。这一特点又被称为事物发展的“惯性”。技术发展的延续性主要体现在发展方向、发展速度、变化周期等技术特征往往在一段时间保持不变。因此，通过对预测对象发展趋势延续性的分析，可以建立各种类型趋势外推预测模型，对技术发展进行预测。

3.2. 类推原则

如果说连贯性原则是依据事物发展的延续性预测未来的话，那么类推原则主要是根据不同事物之间的相似性预测未来。例如，许多技术的发展都遵循一条萌芽——发展——成熟——被淘汰或替代的生命周期演变过程，通过对技术发展过程中的某些相似之处的分析，就可以根据先发展的技术演化过程类推当前技术可能的发展趋势与变化。在类推预测中，关键是寻找与预测目标存在某种类似之处的先导事件。在技术预测中，可以从以下3方面进行类推或类比：

① 依据历史上曾经发生过的事件类推当前和未来，例如可以根据黑白电视机的发展过程类推彩色电视机的市场需求和变化趋势；

② 依据其它地区（或其它国家）曾经发生过的事件进行类推；

③ 根据局部类推总体，通过抽样调查或其它方式进行一些具有代表性的调查，分析市场和技术变化动态，预测和类推可能发生的全局性变化。

3.3. 相关原则

许多技术领域之间都存在着某种直接或间接的联系。一项新技术的发展往往依赖于其它技术和工艺的发展与突破。同样，一项技术的突破往往会促进甚至引发一连串的技术革新。因此，如果我们对有关技术领域之间的相关性和结构关系有所认识和了解，那么，就可以对该项技术的未来发展方向和取得突破的可能性进行预测。

3.4. 概率推断原则

所谓概率原则，就是当推断预测结果能以较大概率出现时，就认为预测结果是成立的。可以认为，一切预测都是关于预测对象的概率性描述，未来的最大特点在于它的多样化和不确定性。在实际预测中，实现概率应伴随预测结果同时给出。如果一项预测既有丰富的数据资料为基础，又有明确的概率说明，那么，这种预测往往更能得到人们的信任。

4. 技术预测的分类

4.1. 按职能分类

按职能技术预测可以分为探索性预测、规范性预测和反馈性预测。

如果预测的重点是研究未来技术进步的可能途径，而很少注意社会的限制、要求和希望，也不考虑如何促其实现的预测，称做探索性预测。

当将期望目标、要求和限制条件作为预测的规范要素时，即称为规范性预测。规范性预测的任务是根据社会的需要和可能，确定技术发展的方向和目标，估价达到目标的可能时间和顺序。

探索性预测和规范性预测的区别是：前者是建立在可能，而后者是建立在需要的基础上。探索性预测和规范性预测应互相补充、配合应用。如果没有制订规范性预测，提不出对某种技术的需要，则通常就不对这种技术进行探索性预测；如果探索性预测认为不可能达到目标时，亦不需要制订规范性预测。

如果探索性预测和规范性预测相互补充，使它们处于一个不断反馈的统一体中，则构成了反馈性预测。反馈性预测是技术预测的高级阶段，它有助于人们确定科技发展方向，集中力量能动地推动科技发展，达到预期目的。

4.2. 按预测范围分类

在不同的管理层次上，都需要进行技术预测。按预测的范围，又可分类如下。

(1) 国家水平　国家层次上的技术预测主要是为编制科技规划，制定科技政策服务的。通过系统的技术预测可能及时地发现新的科学思想和新的技术发展方向，并对其可能产生的社会经济效果进行评价。日本每5年进行一次的“30年技术发展预测”即是这类预测的典范。

(2) 部门水平　对于高速发展的技术集约部门，如电子工业、化学工业和机械工业等，科技进步对产业发展的作用十分明显。因此，部门技术预测的任务是：确定本部门的科研目标和对新技术的需求，选择本部门的优先发展领域，帮助制定部门的长远科技发展规划，为资源分配提供依据。

(3) 研究院所及企业水平　在院所及企业公司的活动范围内预测相关的科学技术领域的发展趋势，分析可能出现的技术竞争领域，为制定本单位的技术发展规划，有目的地组织科技开发和新产品开发计划，合理组织和适时调整科研资源的分配提供依据。

就技术预测的对象来说，在国家层次上，往往是对整个科学技术体系的发展趋势进行预测；在院所和企业水平上，则主要是对某一分支学科或技术领域进行预测；而在部门水平上，两种情况兼而有之。

4.3. 按预测结果分类

从对预测结果的要求上讲，预测又可以分为定性预测、定量预测和定时预测。

(1) 定性预测　主要是研究预测对象的未来性质，如事物发展的总体趋势，事件发生的各种可能性及其产生的影响，即将制定并将要执行的决策是否会达到预期的目的等等。

进行定性预测时，主要是通过对历史资料的分析和对未来条件的研究，凭借预测者的主观经验和逻辑推理能力，对事物未来的性质进行推测和判断。常用的定性预测技术有各种专家调查法、类推法、主观概率等等。

(2) 定量预测　是对预测对象未来的数量特征加以确定。如对各种技术参数和特征指标的预测等等。

定量预测是在历史数据和统计资料的基础上，运用数学分析方法，建立描述预测目标和相关因素关系的模型，并利用它进行定量测算。常用的定量预测技术有回归分析法、时间序列趋势外推法，以及增长曲线模型等方法。

(3) 定时预测　是对预测对象未来的表现时间进行确定。如某项新技术能够应用于生产上的时间，产品更新换代的适当时机，某项决策达到预想效果所需的时间等等。

定时预测一般是依靠人们的逻辑推理和判断进行的。因此，定时预测的方法主要是各种调查分析法和类推法等。在对产品更新换代进行定时预测时，也可采用增长曲线法。

4.4. 按时间分类

同经济预测一样，技术预测也可分为短期预测（5年）、中期预测（15年）和长期预测（50年）。在技术预测中，短期和中期预测最为重要，因为短中期预测可以配合制定中近期发展计划，合理地计划重大研究项目的工作顺序和工作期限。其中，中期预测时间界限定为15年，是因为它与一项新的技术开拓到生产应用所需的时间相对应。在预测方法学上，15～30年间的预测最为困难，这是因为15～30年间是处于另一轮技术开拓时期，未知因素比较多。因而对于传统的预测方法（主要是探索性预测），认为合理的预测时间界限到15年。随着规范性预测的发展，在15～30年间的时间界限内进行预测的效果也有所改进。30年以上的长期预测，一般多属资源预测。

5. 技术预测方法

随着系统科学和计算机应用技术的发展，自60年代以来，预测方法也有了很大的发展。但是，由于技术预测的对象科技发展更具有不确定性，更难用定量数据描述，因此，各种定量预测方法在技术预测中的应用十分有限。在科技预测中，专家学识和经验判断仍扮演十分重要的作用。由于一般的时间序列分析和回归分析等定量模型在各类管理书籍中都有介绍，且在技术预测中的应用有限，因此这里不再说明。下面主要结合技术预测的特点，重点介绍德尔菲法、类推法、增长曲线和替代曲线法。

5.1. 德尔菲法

德尔菲法（Delphi method）是一种最常用的技术预测方法，也是专家调查法的一种。德尔菲法最早出现于50年代末期，1964年，美国兰德公司的O. Helmen和Gordon发表了“长远预测研究报告”，首次将德尔菲法应用于技术预测中，此后这一方法便迅速地被各国预测人员所采用。除了技术预测领域，德尔菲法也普遍应用在制订政府政策、经济预测等其它方面。

概括地说，德尔菲法是采用函询调查的方式，就所预测问题向有关领域的专家分别提问，而后将他们回答的意见综合整理，匿名反馈给各个专家，再次征求意见，然后再加以综合、反馈。一般须进行3轮循环，而后得到一个比较一致的预测意见。如上所说，与其说德尔菲法是一种预测方法，不如说是一种格式化的集中一组专家意见的调查方法。

德尔菲预测的主要特点如下。

(1) 匿名性　德尔菲法是通过向专家发调查表的方式征询专家意见的。被调查的专家们互不见面，以“背靠背”的方式接受调查。这样做可使各位专家充分发表个人的见解，而不会受到象召开专家会议进行面对面讨论时所产生的那些心理因素的影响。

(2) 反馈性　德尔菲法采用多轮调查的方式进行。即在每一轮调查表收回后，由预测工作者将各位专家提供的意见和资料进行综合整理与分类，再随同下一轮调查表一起发送给各位专家，这样可促使专家们进行再思考，完善或改变自己的观点，或者作出新的判断。它实际上是通过意见的反馈来组织专家之间的信息交流和讨论。

(3) 调查的统计特性　和一般的专家会议预测只归纳大多数专家的观点不同，德尔菲法还运用统计的方法描述专家组的不同看法和存在的差异，从而可以对定性因素作出定量的估价。

运用德尔菲法进行技术预测，其中关键环节是专家选择、调查表设计、调查结果的综合处理。调查表是进行德尔菲预测的主要工具，调查表设计要简明、集中、用词确切，其设计质量直接影响到预测结果；至于对专家应答结果的处理和表达方式，主要取决于预测问题的类型和对预测的要求，但是，基于统计原理对专家意见进行数字特征估计仍是最主要的。国外预测学者曾运用德尔菲法进行事后预测试验，研究结果表明，专家应答意见是接近或符合正态分布的，并且，经过几轮反馈，其均值与真值的偏移程度也大大减少。

5.2. 类推法

类推法（analogies method）是以下述定义为基础的：

① 如果两种事物在某一方面或某些方面有共同之处，则它们可能在其它方面也有共同之处；

② 类推是一种关于两个或更多要素（事物）的直觉思维或思维链。这些要素（事物）包含着以某一关键因素的同一性为基础的类似性。

用类推法进行预测包括以下几个基本步骤：

① 根据预测对象的性质，确定先导事件。即根据经验或迟发事件的发展情况，去寻找与之类似的先导事件。预测时，称已发生的事件为先导事件，尚未完全发生的事件为迟发事件。

② 总结先导事件的发展过程。拟合先导事件的时间序列，研究其发展规律、主要发展阶段的标志及其关键特征，并绘出先导事件的特性参数随时间变化的图形。

③ 分析两个事件之间的一致性和它们之间的差异，以及各种外界条件，如地理环境、国家差别、社会经济发展水平等对事件发展可能带来的影响，以确定是否可以在两事件之间进行类推。

④ 根据先导事件的变化过程预测迟发事件未来的发展趋势，并根据当前的科技进步和环境影响，对类推预测加以调整。

5.3. 增长曲线法

许多技术的发展基本上都经历一个问世、发展、成熟直至被另一项新技术替代或淘汰的过程。对于具有这种演变趋势的预测目标，可以运用增长曲线法（growth curves method）的预测模型进行预测。由于这种模型是依据一定的演变理论为前提推导出来的，所以在某些情况下，往往能比简单时间序列法提供更加精确的时间预测。

增长曲线预测，就是运用增长曲线数学模型来描述该技术某项技术指标随时间的发展趋势。在技术预测中，应用较广泛的增长曲线模型有皮尔（R. Pearl）模型、龚帕兹（B. Gompertz）模型和林德诺（I. Ridenour）模型。以皮尔曲线为例，其数学模型如下：

$$y=\frac{K}{1+Be^{-At}} \qquad (A>0)$$

式中 y——预测变量；

t——时序参数；

A，B——模型参数；

K——增长极限值。

其曲线形式如图1所示。

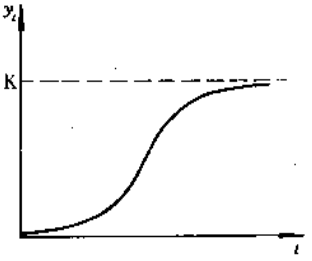


图1 增长曲线的基本形态

从图1中可以看到，当一种新技术刚刚出现时，由于许多问题尚待解决，所以技术性能的提高很缓慢。随着对该项技术的认识和研究的深入，发展速度逐步加快，并出现技术突破，技术性能急剧增长。然而，当达到一定的水平后，继续提高性能变得越来越困难了。因此，增长再一次慢了下来。从整体上看，增长曲线呈现某种“S”形状，所以有人把增长曲线称为S曲线。

其应用过程是，首先通过逻辑分析，选定描述某项技术发展过程的增长曲线形式，利用收集到的有关技术参数的历史统计数据，建立该项技术的预测模型。常用的模型参数估计方法有三段估计法、差分法和回归分析法等等。

5.4. 替代曲线法

新技术取代旧技术，这是技术发展的必然趋势。例如，合成纤维和合成橡胶的出现，不断地替代天然纤维和天然橡胶；电炉炼钢不断取代平炉炼钢等等。典型的技术替代过程如图2所示。

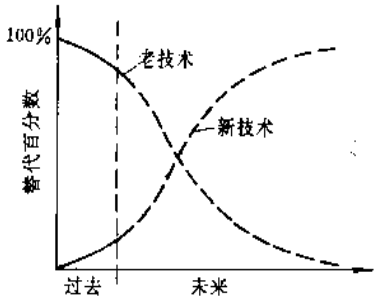


图2 新老技术替代过程

替代预测模型的建立，应满足下列两个假设条件：

① 如果一项新技术替代老技术的过程已经开始，并已代替了一定的比例（虽然很小，但已表现出新技术的经济生命力），那么，替代过程将一直进行到底；

② 替代的速率与老技术尚未被替代的部分成正比例。

从图2中可以看出，我们可以用增长曲线来描述新老技术的替代过程，并用上面介绍的替代曲线法（substitution curves method）建立相应的预测模型。

在实际中，新老技术的替代过程并不象图2那样简单，可能会出现下列多种情况：

① 新老技术的替代并不是完整的移交，只是在部分应用领域内进行，新技术只起到对老技术的市场进行分割的作用。

② 新技术可能扩大老技术的应用领域。

③ 新老技术的替代不是100%，可能只是在某种程度上替代。例如，电子表虽然比机械表有许多优点，但也不可能完全取代机械表。

④ 应用于同一领域的技术可能并不仅是两代技术，可能是多代技术并存；替代也不是严格的一代替换一代，而是高级的一代技术同时替换比它低级的各代技术。

由于存在上述多种情况，故在运用替代曲线进行预测时，必须根据具体情况，对公式加以必要的修正。

基本参考文献

1. 王路光、杨耀祖译，《科学技术预测》，电子工业出版社，北京，1986年。
2. 孙明奎著，《预测和评价》，浙江教育出版社，杭州，1986年。
3. 惠益民，《技术预测》，北京航空学院出版社，北京，1985年。
4. 李铁映、张昕，《预测决策方法》，辽宁科学技术出版社，沈阳，1984年。
5. 陈玉祥著，《技术经济预测》，中国科学技术出版社，北京，1991年。

ji'an huahewu

季铵化合物　Quaternary Ammonium Compounds

周启昭　化学工业部北京化工研究院

1. **概述** …… 69
2. **性质** …… 71
2.1. 物理性质 …… 71
2.2. 化学性质 …… 72
2.3. 生物性质 …… 72
3. **制备方法** …… 72
3.1. 叔胺为原料 …… 72
3.1.1. 长链烷基叔胺为原料 …… 73
3.1.2. 双长链烷基叔胺为原料 …… 73
3.1.3. 其它结构叔胺为原料 …… 73
3.2. 伯胺、仲胺为原料 …… 74
3.3. 二胺或多胺为原料 …… 74
3.4. 含羟乙基季铵化合物的制备 …… 75
3.5. 吗啉基杂环季铵化合物的制备 …… 75
3.6. 其它季铵化合物的制备 …… 76
3.6.1. 甜菜碱型季铵化合物 …… 76
3.6.2. 双季铵盐 …… 76
3.7. 生产方法举例 …… 77
4. **产品规格及检验方法** …… 77
4.1. 产品规格 …… 77
4.2. 检验方法 …… 77
4.2.1. 容量法 …… 77
4.2.2. 气相色谱法 …… 78
4.2.3. 高效液相色谱法 …… 78
4.2.4. 其它仪器分析法 …… 78
5. **安全、包装及贮运** …… 78
5.1. 毒性及安全 …… 78
5.2. 包装及贮运 …… 78
6. **经济概况** …… 78
7. **用途** …… 79
7.1. 织物柔软剂 …… 79
7.2. 改性白土 …… 79
7.3. 阳离子表面活性剂 …… 79
7.4. 杀菌剂和消毒剂 …… 79
7.5. 阳离子变性淀粉 …… 80
7.6. 其它 …… 80
参考文献 …… 80

1. 概　述

季铵化合物是指铵盐 $NH_4^+X^-$ 的4个氢原子被有机基团所取代形成4个N—C共价键的化合物。4个有机基团可以是饱和烃、不饱和烃、链烃、芳烃或含氮含氧的多种多样基团，但其共同的特点是中心氮原子为5价，在分子中带有正电荷。季铵化合物中阴离子为卤原子或酸根时为季铵盐，为 OH^- 时为季铵碱。杂环含氮化合物如吡啶鎓、喹啉鎓仍属季铵化合物。

季铵化合物通常是由叔胺与卤代烷反应而得，也可说是两个反应物加成的复盐。如碘化乙基三甲基铵[51-93-4]是从二甲胺与碘乙烷制备，但也可以从二甲基乙基胺与碘甲烷化合生成，所得产品相同。如果取代基R为4个不同基团，则可生成光学活性的季铵化合物，该化合物具有四面体构型。早在1899年即已被W. J. Pope的试验合成与结构测定工作所证实[1]。

季铵化合物通常有两种命名法。其一是根据国际纯化学和应用化学联合会(IUPAC)有机化合物命名法，采用“字母次序法”即按有机基团英文名称的第一个字母的顺序排列。如氯化丁基乙基甲基丙基铵（其英文名字母排列为丁基butyl、乙基ethyl、甲基methyl、丙基propyl）。美国《化学文摘(CA)》系统即是采用此法命名。另一种命名法是“增添规律法”，如氯化甲基乙基丙基丁基铵其中较复杂的基团排在后面。

季铵化合物在阳离子表面活性剂中占有重要位置，所以在日用化学及工业应用中发展较快。季铵化合物主

表1 季铵化合物示例

品名 (英文名)	商品名	生产公司	CAS登录号
氯化三甲基牛油基铵	Arquad T-50	Armak	[8030-78-2]
(trimethyltallowammonium chloride)	Adogen 471	Sherex	
氯化三甲基豆油基铵	Arquad S-50	Armak	[61730-41-3]
(trimethylsoyaammonium chloride)	Adogen 415	Sherex	
氯化三甲基椰油基铵	Arquad C-33	Armak	[61789-18-2]
(trimethylcocoammonium chloride)	Arquad C-50	Armak	
	Adogen 461	Sherex	
氯化二甲基二椰油基铵	Arquad 2C-75	Armak	
(dimethyldicocoammonium chloride)	Adogen 462	Sherex	[61789-77-3]
氯化二甲基二氢化牛油基铵	Arquad 2HT-75	Armak	[61789-80-8]
[dimethyldi(hydrogenated tallow) ammonium chloride]	Adogen 442	Sherex	
氯化三甲基十二烷基铵	Arquad 12-33	Armak	[112-00-5]
(trimethyldodecylammonium chloride)	Arquad 12-50	Armak	
氯化三甲基十八烷基铵	Arquad 18-50	Armak	[112-03-8]
(trimethyloctadecylammonium chloride)			
氯化三甲基十六烷基铵	Arquad 16-29	Armak	[112-07-7]
(trimethylhexadecylammonium chloride)	Variquat 228	Sherex	
	Arquad 16-50	Armak	
氯化二甲基烷基苄基铵			
(dimethylalkylbenzylammonium chloride)			
烷基=-n $C_{12}H_{25}$	Arquad B-100	Lonea	[139-07-1]
n $C_{14}H_{29}$		Armak	[139-08-2]
n-$C_{16}H_{33}$		Sherex	[122-18-9]
n-$C_{18}H_{37}$		Mason	[122-19-0]
氯化三甲基牛油基铵与氯化二甲基二椰油基铵的1∶1混合物	Arquad T-2C-50	Armak	[8030-78-2]
(1∶1 mixture of trimethyltallow ammonium chloride and dimethyldicocoammonium chloride)			[61789-77-3]
N,*N*,*N*′,*N*′,*N*′ 五甲基-*N*-牛油基-1,3-丙基二铵二氯化物	Duoquad T-50	Armak	[68607-29-4]
(*N*,*N*,*N*′,*N*′,*N*′-pentamethyl-*N*-tallow-1,3-propane diammonium dichloride)	Adogen 477	Sherex	
氯化甲基双(2-羟乙基)椰油基铵	Ethoquad C/12	Armak	[58499-53-9]
[methylbis(2-hydroxyethyl)cocoammonium chloride]	Variquat 638	Sherex	
氯化甲基聚氧乙烯基(15)椰油基铵	Ethoquad C/25	Armak	[61791-10-4]
[methylpolyoxyethylene(15)cocoammonium chloride]	Variquat K215	Sherex	
氯化甲基双(2-羟乙基)十八烯酸基铵	Ethoquad C/12	Armak	[55957-12-5]
[methylbis(2-hydroxyethyl)oleylammonium chloride]			
氯化甲基聚氧乙烯(15)十八烯酸基铵	Ethoquad C/25	Armak	[37208-39-2]
[methylpolyoxyethylene(15)oleylammonium chloride]			
氯化甲基双(2-羟乙基)十八烷基铵	Ethoquad 18/12	Armak	[28724-32-5]
[methylbis(2-hydroxyethyl)octadecylammonium chloride]			
氯化甲基聚氧乙烯(15)十八烷基铵	Ethoquad 18/25	Armak	[28724-32-5]
[methylpolyoxyethylene(15)octadecylammonium chloride]			
氯化正十二烷基(61%)十四烷基(23%)二甲基苄基铵	Maquat LC-125	Mason	[139-07-1]
[n-dodecyl(61%)tetradecyl(23%)dimethylbenzylammonium chloride]			[139-08-2]
氯化正十四烷基(60%)十六烷基(30%)二甲基苄基铵	MC-1416	Mason	[139-08-2]
[n-tetradecyl(60%)hexadecyl(30%)dimethybenzylammonium chloride]			[122-18-9]
氯化正十二烷基(40%)十四烷基(50%)二甲基苄基铵	MC-1412	Mason	[139-07-1]
[n-dodecyl(40%)tetradecyl(50%)dimethylbenzylammonium chloride]			
氯化正十二烷基(61%)十四烷基(23%)二甲基二氯苄基铵	DLC-1214	Mason	[33377-87-6]
[n-dodecyl(61%)tetradecyl(23%)dimethyldichlorobenzylammonium chloride]			[68566-47-8]
氯化十八烷基二甲基苄基铵	SC-18	Mason	[122-19-0]
(n-octadecyldimethylbenzylammonium chloride)	Varisoft FDC	Sherex	
8%氯化二烷基甲基苄基铵	TC-76	Mason	
(8% dialkylmethylbenzylammonium chloride)			
氯化正十二烷基(35%)十四烷基(5%)十六烷基(60%)二甲基苄基铵	MQ2525	Mason	[139-07-1]
[n-dodecyl(35%)tetradecyl(5%)hexadecyl(60%)dimethylbenzylammonium chloride]			[139-08-2]
			[122-18-9]

要商品及牌号见表 1[2]。

2. 性　质

2.1. 物理性质

季铵化合物的结构确定了其物理性质。最简单的氯化四甲基铵[57-57-0]易溶于水而不溶于脂肪族化合物、苯、醚类等非极性溶剂。随季铵盐分子量的增加，在极性溶剂中的溶解度逐渐减小，而在非极性溶剂中的溶解度则逐渐增加。氯化三甲基十八烷基铵在水中的溶解度仅为 27%（重量），如提高烷基的分子量则其在水中的溶解度更为降低，所以氯化二甲基双十八烷基铵 [107-64-2] 在水中很难溶解只能悬浮分散，这也是这种类型化合物在实际应用中具有的特性。在季铵盐结构中增加羟基取代基团，会提高其在极性溶剂中的溶解度，数据见参考文献[2]。季铵化合物具有结晶的固体形态，有一定的熔点。某些季铵盐可生成水合物溶液或结晶物质。

季铵盐中包括的 C_{12} 或 C_{12} 以上的链烃是亲油基团，其性能与硬脂酸钠的亲油基团相同。此类阳离子表面活性剂在水中的行为见图 1 所示的氯化三甲基十二烷基铵与水的体系[3]。图中曲线经简化，除去了表示不稳定的多晶型物的曲线。

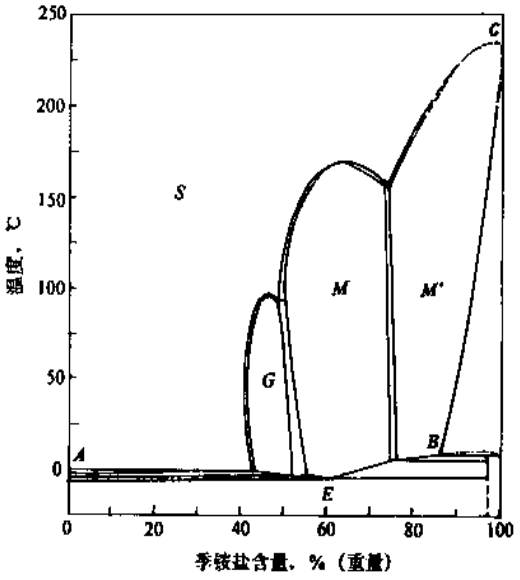


图 1　氯化二甲基十二烷基铵 水的体系图

A—水的冰点；*B*—水与季铵盐水合物的共熔点；*B'*—水合物的异元熔点；*C*—无水盐的熔点；*S* 区—均一液体；*G* 区—均一胶体；*M* 及 *M'* 区　结晶相

季铵盐是表面活性的胶体电解质，在溶液中生成聚集体。这种聚集体或胶束的形成是由于铵基的亲水性和烃链的疏水性。据认为，胶束是由许多分子所组成，而各个分子是以极性基团取向周围的水溶液。开始形成胶束的浓度称临界胶束浓度（critical micelle concentration，简称 C. M. C.），是表面活性剂的一种量度，C. M. C. 愈小则表示此种表面活性剂形成胶团所需的浓度以及达到表面饱和吸附的浓度就越低，也即是起到润湿、乳化、加溶、起泡等作用所需的浓度越低。表 2 列出部分季铵化合物的临界胶束浓度[4]，该性质是表面活性剂的重要因子。

表 2　季铵化合物的临界胶束浓度

品　　名	临界胶束浓度 mol/L×10^3L	测定法
溴化二甲基烷基铵		
溴化二甲基正辛基铵	137(25℃)	传导率
溴化二甲基正癸基铵	65(25℃)	传导率
溴化二甲基正十二烷基铵	16(25℃)	传导率
溴化二甲基正十六烷基铵	1(60℃)	传导率
氯化二甲基烷基铵		
氯化二甲基正癸基铵	65(25℃)	染料滴定
氯化二甲基正十二烷基铵	16(30℃)	染料滴定
氯化二甲基正十四烷基铵	4(40℃)	染料滴定
氯化二甲基正十六烷基铵	1.3(30℃)	传导率
氯化二甲基正十八烷基铵	0.34(25℃)	传导率
氯化二甲基二烷基铵		
氯化二甲基二辛基铵	26.6	传导率
氯化二甲基二癸基铵	2	传导率
氯化二甲基辛基癸基铵	1.8	传导率
氯化二甲基双十二烷基铵	0.18	传导率
氯化二甲基烷基苄基铵		
氯化二甲基己基苄基铵	43.4	染料滴定
氯化二甲基癸基苄基铵	6.1	染料滴定
氯化二甲基十二烷基苄基铵	2.8	染料滴定
氯化二甲基十四烷基苄基铵	0.37	染料滴定
氯化二甲基十六烷基苄基铵	0.044	染料滴定
氯化二甲基十八烷基苄基铵	0.0071	染料滴定
氯化烷基羟乙基铵		
n-$C_{16}H_{33}N^+(CH_3)_2(C_2H_4OH)Cl^-$	1.20(30℃)	传导率
n-$C_{16}H_{33}N^+(CH_3)(C_2H_4OH)_2Cl^-$	1.0(30℃)	传导率
n-$C_{16}H_{33}N^+(C_2H_4OH)_3Cl^-$	1.0(30℃)	传导率

季铵盐分子中的亲油部分具有正电荷，很易吸附在负电荷的表面。例如，在水介质中的固体表面（即固-液表面）一般是负电性的，季铵盐正离子容易吸附于其上，形成固体表面的憎水性，从而使季铵盐具有了某些特殊用途，如用于矿物的浮选、铺路用乳化沥青所需的乳化剂等。其它如纺织工业中用作柔软剂、抗静电剂、涂料工业中用作颜料分散剂等，都是基于季铵盐具有正电荷的季铵离子容易吸附在负电表面的特性。

2.2. 化学性质

(1) 分解反应 季铵化合物是活泼的有机化合物，对热敏感，在水溶液中不仅可离解成叔胺及烷基卤化物，还可能分解成烯烃、叔胺及卤化氢，如式 (1)、(2)。

$$[R_4N]X \longrightarrow R_3N + RX \quad (1)$$

$$[RCH_2CH_2NR'_3]X \longrightarrow RCH{=}CH_2 + R'_3N + HX \quad (2)$$

此处 X 为阴离子 (卤素、OH^-、OR^-)，如 X 为强碱性阴离子 OH 、OR ，则分解反应按 (2) 式进行。

季铵化合物热分解过程如下：

$$[C_3H_7CH{=}CHCH_2CH_2CH_2N(CH_3)_3]OH \xrightarrow[\text{加热}]{-H_2O}$$

$$C_3H_7CH{=}CHCH_2CH{=}CH_2 + (CH_3)_3N$$

(2) 加氢裂解反应 含有苄基、烯丙基或其它基团的季铵化合物在催化加氢条件下可从氮原子上 α 位的碳原子处裂解。如氯化三甲基苄基铵，加氢裂解成甲苯及氯化二甲基铵：

$$[C_6H_5CH_2N(CH_3)_3]Cl \xrightarrow{H_2} C_6H_5CH_3 + [HN(CH_3)_3]Cl$$

(3) 与蛋白质反应 高分子量的季铵盐 (如含十二烷基以上者) 与蛋白质反应，能生成沉淀。在等当量时，沉淀量最大。蛋白质过量时，沉淀量反而减少。由于表面活性的作用，沉淀物可再分散。沉淀是在蛋白质的等电点以上的 pH 值范围才能形成。如在等电点以下，则生成更为复杂的蛋白质变性物质。

(4) 与淀粉作用 淀粉是含有许多羟基的多聚糖类，与特种季铵化合物可生成阳离子淀粉，是变性淀粉的一个重要分支，其反应式如下：

$$ST{-}OH + [ClCH_2\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{C}}HCH_2N(CH_3)_3]^+ Cl^- \longrightarrow$$

$$ST{-}O{-}\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{C}}H_2CHCH_2N(CH_3)_3]^+ Cl^-$$

式中季铵盐 (通称为阳离子剂) 可由三甲胺与环氧氯丙烷合成，反应如下式：

$$N(CH_3)_3 \cdot HCl + ClCH_2CH\underset{\displaystyle O}{\underset{\diagdown\diagup}{}}CH_2 \longrightarrow$$

$$[ClCH_2\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{C}}HCH_2N(CH_3)_3]^+ Cl$$

2.3. 生物性质

季铵化合物在生命体中也是重要组成之一，例如在复合维生素 B 之中，有两个组成含有季氮原子，胆碱 $HOCH_2CH_2N^+(CH)_3OH^-$ 氢氧化三甲基羟乙基铵，是脂肪代谢过程甲基转移反应的重要参与物，乙酰胆碱也是季铵化合物，它是神经脉动传递不可缺少的物质。

季铵化合物在生理反应中常见的有 3 种作用：(1) 箭毒反应 (curare action)；(2) 蕈毒碱反应；(3) 神经堵塞反应。箭毒中活性物质能使肌肉麻痹而不影响神经中枢和心脏，但它在应用上存在一些缺点，所以正在研究合成适宜的季铵化合物以更好地满足医用。蕈毒碱作用是直接刺激平滑肌，给予初级的短时的刺激，但进一步可较持久地使交感神经麻醉叫做烟酸作用。许多季铵化合物有不同程度的这种反应。神经堵塞作用使神经系统中断脉冲，有明显的麻醉效果。

季铵盐有杀菌活性，1935 年后有大量关于季铵盐的研究报告发表，其中也包括杀菌作用与杀菌剂的报告。这些盐包括脂肪族、芳香族和杂环族，都具有表面活性，其杀菌活性与结构关系的研究表明，长链碳特别是含苯基的取代物是重要的因素。一般，C_{15}～C_{18} 长链显示高杀菌活性，而阴离子，除了因溶解度有间接影响外，无直接影响。杀菌剂通过与细胞壁的相互作用，影响组织的代谢而形成杀菌作用。溶解度则促进表面活性的作用并发挥杀菌效率。

3. 制备方法

3.1. 叔胺为原料

这是最通用的制备方法，以叔胺与季铵化剂反应生成季铵化合物：

$$R{-}\underset{\displaystyle R''}{\underset{|}{\overset{\displaystyle R'}{\overset{|}{N}}}} + R'''X \longrightarrow \left[R{-}\underset{\displaystyle R'''}{\underset{|}{\overset{\displaystyle R'}{\overset{|}{N^+}}}}{-}R''\right] X^-$$

因为初始叔胺有不同结构，所以有多种最终产品，工业上可利用的季铵化剂见表 3[2]。

表 3 季铵化剂及所得季铵化合物

叔胺	季铵化剂	最终季铵化合物
R_3N	氯甲烷	$R_3\overset{+}{N}CH_3Cl^-$
R_3N	硫酸二甲酯	$R_3\overset{+}{N}CH_3CH_3SO_4^-$
R_3N	硫酸二乙酯	$R_3\overset{+}{N}C_2H_5C_2H_5SO_4^-$
R_3N	苄基氯	$R_3\overset{+}{N}CH_2$-C$_6$H$_5$ Cl^-

下面介绍几类由不同叔胺结构所形成的主要季铵化合物。

3.1.1. 长链烷基叔胺为原料

此类产品是阳离子表面活性剂中的主要产品，叔胺由起始原料长链伯胺制得，早在1950年就已有工业生产，但早期使用甲醛甲酸法，反应收率低，约为80～85%，还有三废污染，因此国外已逐渐淘汰。70年代后，有甲醇加氢法及甲醛加氢法问世。

甲醛加氢法新工艺先进行伯胺甲基化，反应式如下：

$$RCH_2NH_2+HCHO \rightleftharpoons RCH_2NHCH_2OH \rightleftharpoons$$

$$RCH_2N{=}CH_2 + H_2O \xrightarrow{H_2} RCH_2NHCH_3$$

进一步反应生成叔胺：

$$RCH_2NHCH_3+HCHO+H_2 \longrightarrow RCH_2N(CH_3)CH_3 + H_2O$$

乙醇、异丙醇均可为其反应用溶剂，反应压力1.5～4MPa，温度150℃，叔胺收率可达95%以上[5]。叔胺再与季铵化剂反应制得季铵化合物。简要举例如下：

(1) 以二甲基十六烷基胺为原料与氯甲烷于高压釜内在80℃下加热1h，生成物由含适量乙醇的乙酸乙酯再结晶即得氯化三甲基十六烷基铵：

$$RN(CH_3)_2 + CH_3Cl \longrightarrow [RN(CH_3)_3]^+Cl^-$$

(2) 以二甲基十六烷基胺与氯乙醇于100℃下反应15h，得氯化二甲基十六烷基羟乙基铵：

$$RN(CH_3)_2 + OHCH_2CH_2Cl \longrightarrow [RN(CH_3)_2CH_2CH_2OH]^+Cl^-$$

(3) 以椰油（十二碳为主）二甲基胺与苄基氯（过量10%）于120℃加热2h，得到氯化二甲基烷基苄基铵（收率>90%）：

$$RN(CH_3)_2 + C_6H_5CH_2Cl \longrightarrow [RN(CH_3)_2CH_2C_6H_5]^+Cl^-$$

(4) 同上例但使用硫酸二甲酯为季铵化剂，即得烷基铵硫酸甲酯盐：

$$RN(CH_3)_2 + (CH_3)_2SO_4 \longrightarrow [RN(CH_3)_3]^+CH_3SO_4^-$$

3.1.2. 双长链烷基叔胺为原料

双长链烷基季铵盐可由高级脂肪醇为起始原料，经过双长链烷基叔胺中间物而制备，反应条件为：以Na_2CO_3为催化剂，于90～95℃及0.3MPa下，反应4～5h，收率可大于90%[6]。反应式如下：

$$2ROH + NH_2CH_3 \xrightarrow[\text{加热}]{\text{催化剂}} NR_2CH_3$$

$$NR_2CH_3 + CH_3Cl \xrightarrow{Na_2CO_3} [NR_2(CH_3)_2]^+Cl^-$$

3.1.3. 其它结构叔胺为原料

所用叔胺可自最简单的三甲基胺起直至其它结构者，简要举例如下：

(1) 三甲胺与长链卤代烷烃反应制备[7]：

$$RX + N(CH_3)_3 \longrightarrow [RN(CH_3)_3]^+X^-$$

也可由一氯醋酸起始，酯化或酰化后再与叔胺反应[8]：

$$ROH + ClCH_2COOH \longrightarrow ROOCCH_2Cl \xrightarrow{N(CH_3)_3} [ROOCCH_2N(CH_3)_3]^+Cl$$

$$RNH_2 + ClCH_2COOH \longrightarrow RNHCOCH_2Cl \xrightarrow{N(CH_3)_3} [RNHCOCH_2N(CH_3)_3]^+Cl^-$$

(2) 二甲基苯胺或二甲基氨基丙酮与烷基苄基氯反应制备：

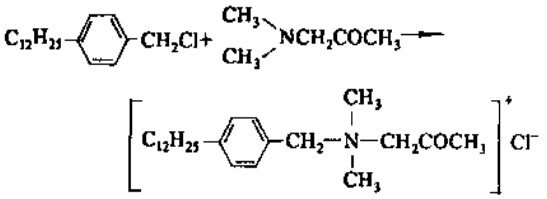
烷基苄基氯是以烷基苯和三聚甲醛为原料，用Zn、Cl_2为催化剂在冰醋酸中，于50℃下搅拌2h，迅速加入HCl反应后经水洗、碱洗、减压蒸馏制得：

$$C_{12}H_{25}C_6H_5 + HCHO + HCl \longrightarrow C_{12}H_{25}C_6H_4CH_2Cl$$

再与二甲基苯胺于100℃下反应得季铵化合物：

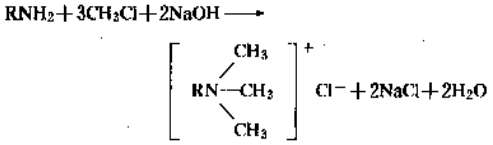
$$C_{12}H_{25}C_6H_4CH_2Cl + C_6H_5N(CH_3)_2 \longrightarrow [C_{12}H_{25}C_6H_4CH_2N(CH_3)C_6H_5]^+Cl^-$$

也可与二甲基氨基丙酮在苯中加热回流反应得季铵化合物：



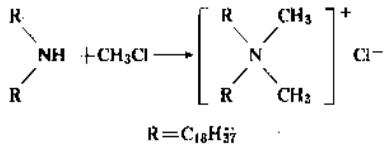
3.2. 伯胺、仲胺为原料

(1) 以伯胺为原料 脂肪族伯胺可与氯甲烷合成制备季铵盐。此法需在高温高压下经碱催化反应，可用水或异丙醇等有机溶剂，反应式如下：



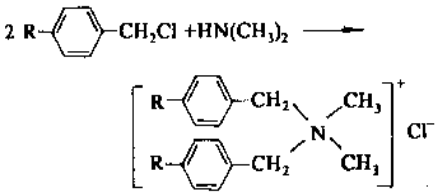
(2) 以仲胺为原料

a. 由椰油基仲胺同氯甲烷反应 反应式如下：



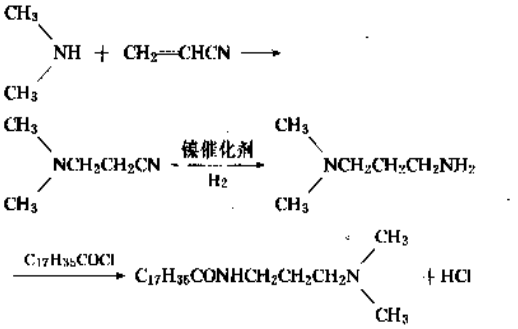
在仲胺与氯甲烷中加少许 $NaHCO_3$（一般加1～5%）异丙醇水溶液，于80～85℃反应4h，收率>90%，粗产品经压滤、除去杂质即得精产品。

b. 由二甲胺与烷基苄基氯反应 该反应可在甲醇-水溶剂中进行，加入 $NaHCO_3$，加热至60～70℃，维持数小时，所得产品经水洗、减压浓缩，再以甲醇-水溶解，石油醚抽提精制。反应式如下：



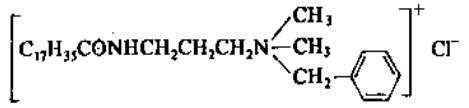
3.3. 二胺或多胺为原料

(1) 将二甲胺于35℃搅拌下滴加于丙烯腈中，回流加热1h，得 *N*-氰乙基二甲胺，收率95%。而后在100℃，9MPa下加氢得二胺，再与硬脂酸酰氯反应1h，用10% NaOH水溶液洗涤后，蒸馏得(1)：



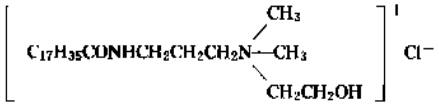
(1)

再与季铵化剂反应，即可得季铵化合物。如与苄基氯反应可得(2)：



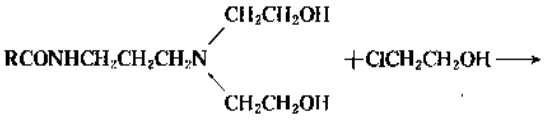
(2)

或与氯乙醇反应得(3)，商品名 Aerosol SE。

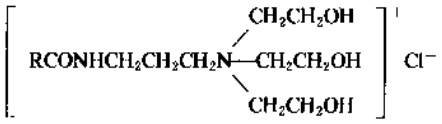


(3)

(2) 由双羟乙基丙二胺和脂肪酸于甲苯中，在155～160℃回流煮沸9h得缩合物(4)，再与氯乙醇反应，得季铵化合物(5)：

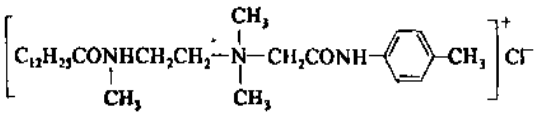


(4)



(5)

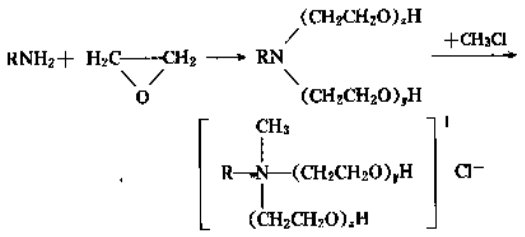
(3) *N*-酰基-*N*-甲基-*N'*-甲基乙二胺与氯乙酰对甲苯胺反应，煮沸回流8h，可得到季铵化合物(6)：



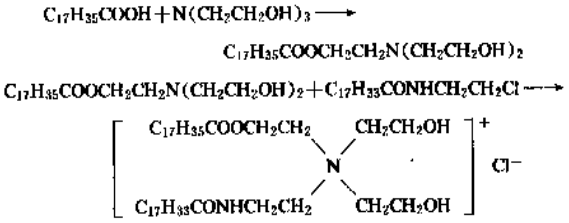
(6)

3.4.　含羟乙基季铵化合物的制备

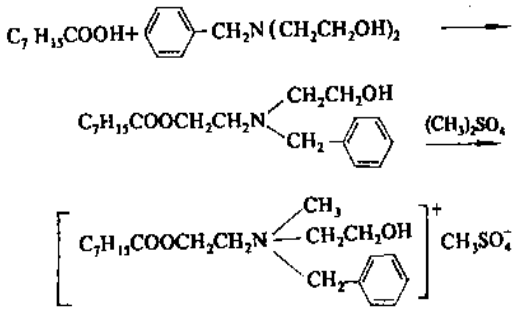
（1）由伯胺环氧乙烷加成物与氯甲烷于90～95℃下反应而得，反应式如下：



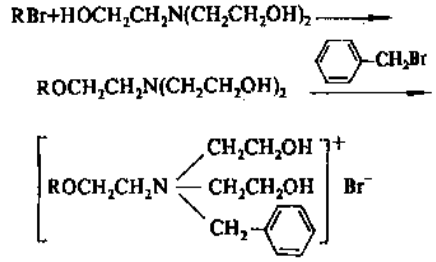
（2）由脂肪酸粗苯液加入三乙醇胺回流煮沸得硬脂酸双（二羟乙基）氨基乙酯、再加入氯乙基油酰胺煮沸回流4h，反应后蒸出溶剂苯，即得膏状产品。反应式如下：



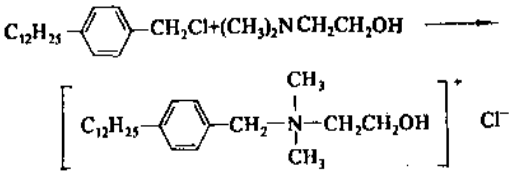
（3）由辛酸与苯甲基二乙醇胺反应在K_2CO_3存在下，于160℃加热反应数小时再升温至200℃脱水得脂肪酸羟乙基苯甲基氨基乙酯，再与硫酸二甲酯反应而得产品，反应式如下：



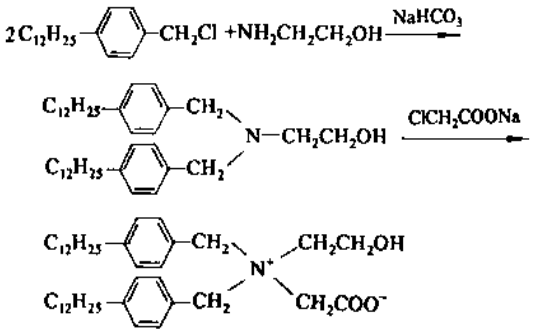
（4）由溴乙烷与三乙醇胺先合成醚类，再与苄基溴进行季铵化反应即得产品[4]，反应式如下：



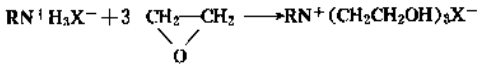
（5）烷基苄基氯与二甲基乙醇胺在异丙醇中回流煮沸6h，再以己烷抽提除去未反应物，于减压下浓缩水溶液即得产品。反应式如下：



（6）由两份烷基苄基氯与1份乙醇胺在异丙醇水溶液中，于$NaHCO_3$存在下制备*N*，*N*-双（烷基苄基）乙醇胺，再与氯乙酸钠在异丙醇水溶液中回流煮沸12h，即可制得甜菜碱两性表面活性剂。反应式如下：



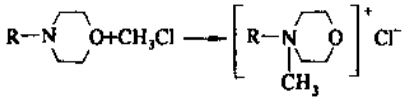
此外，用季铵盐与环氧乙烷反应也可制取含羟乙基的季铵化合物[9]，反应式如下：



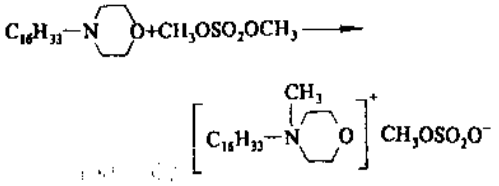
3.5.　吗啉基杂环季铵化合物的制备[4]

吗啉基杂环季铵化合物可由*N*-高级烷基吗啉与季铵化剂反应而制得[5]。

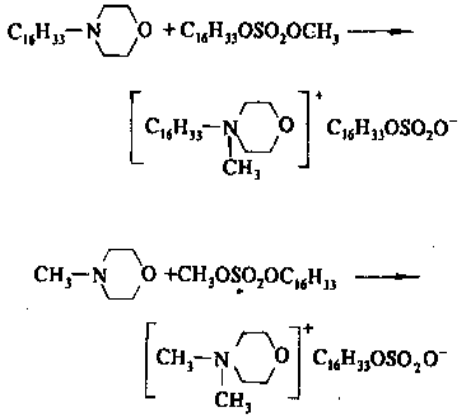
（1）与CH_3Cl反应



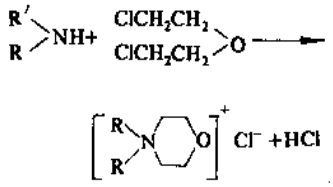
（2）与硫酸二甲酯反应



(3) 与不对称二烷基酯反应



此外，仲胺与二氯二乙醚于95℃下回流44h也可得吗啉季铵化合物，反应式如下：

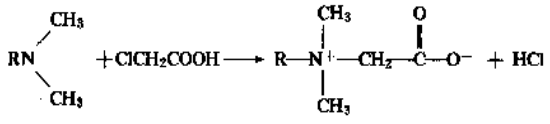


3.6. 其它季铵化合物的制备

3.6.1. 甜菜碱型季铵化合物

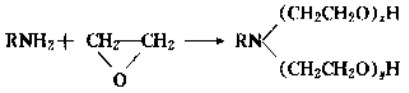
甜菜碱型季铵化合物作为两性电解质，最早出现于1876年，当时是从甜菜碱中离析出来。其化学合成方法如下：

(1) 叔胺与一氯醋酸于95～105℃下反应2～3h，反应物中加入纯碱以中和副产盐酸，其反应式如下：

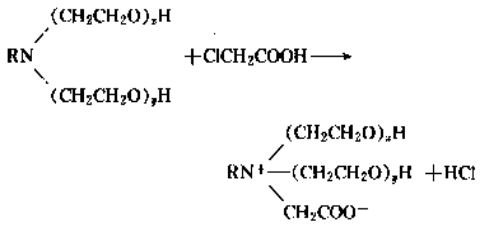


其它烷基酰胺甜菜碱，烷基磺基甜菜碱及烷基酰胺磺基甜菜碱，亦用此方法与相应的叔胺合成而得[10]。

(2) 由伯胺和环氧乙烷的加成物与一氯醋酸反应而得。制取加成物的反应条件为：120℃，0.2MPa下反应3h，然后降温至<100℃，出料，转化率97%，反应式如下：

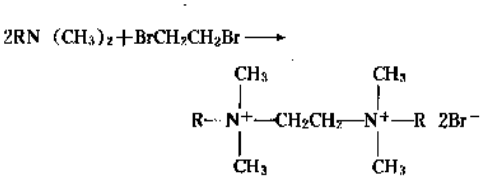


加成物与一氯醋酸的反应条件为95～105℃，10～13h。收率可达93%以上。反应式如下：

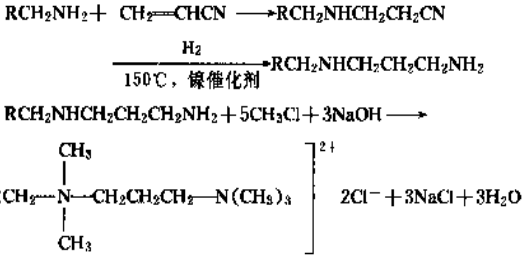


3.6.2. 双季铵盐

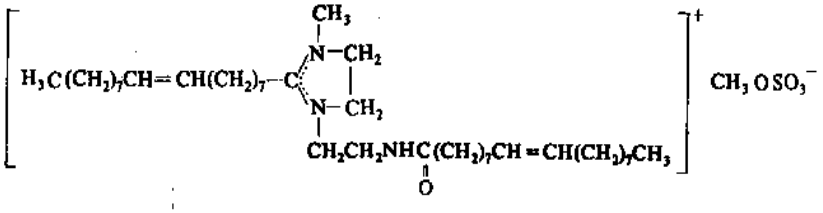
(1) 由两份叔胺与二卤化物反应生成[11]，反应式如下：



(2) 由伯胺与丙烯腈加成后，加氢得二胺，再与氯甲烷合成而得[4]。反应式如下：



此外，咪唑啉衍生物也可与季铵化剂硫酸二甲酯反应以制备季铵化合物，该化合物有很好的水溶解性能，特别适于作纤维柔软剂[12]。其分子式为：



3.7. 生产方法举例

以氯化二甲基烷基苄基铵为例，其生产分两个工序。首先由脂肪伯胺制取二甲基烷基叔胺再与苄基氯反应制得产品。二甲基叔胺在国外早在本世纪 50 年代就有生产，但早期采用甲醛甲酸工艺，70 年代后有甲醇加氢法及甲醛加氢法两种新工艺问世。前者反应温度较高需 300℃左右、反应压力约 5.0MPa，产物收率 90%以上；后者反应温度较低在 150℃以下，压力 1.5～4MPa，产物收率可达 95%以上[5]，故甲醛法工艺操作条件方面具有明显优势，是其它工艺远不能及的。第二步为季铵化合物制备，通常在不锈钢或玻璃搪瓷衬里的设备中加入一定量叔胺及溶剂，如异丙醇、水或两者的混合物，加热至 80～100℃，再加入季铵化剂。叔胺与季铵化剂（卤代烷）的反应是放热反应，所以需要冷却，反应后产物用过滤法除去不溶解的盐类。

工艺流程示意图见图 2。熔化的脂肪胺与甲醛浓水溶液及氢气加入甲基化釜（1）中，在加氢催化剂作用下反应，所得粗叔胺经精馏塔（2）精制后，再于季铵化釜（3）中与苄基氯进行反应，粗产品经精馏塔（4）除去低沸物。产品经脱色过滤器（5）脱色后进入成品罐（6）。

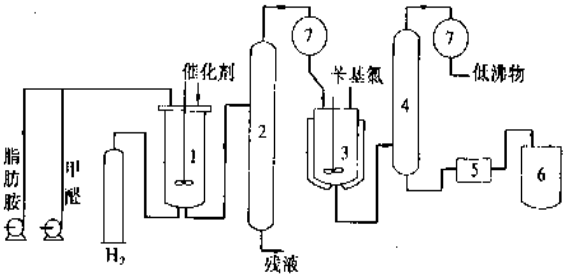


图 2　生产氯化二甲基烷基苄基铵的流程示意图
1—甲基化釜；2—脱水精馏塔；3—季铵化釜；
4—精馏塔；5—脱色过滤器；6—成品罐；7—冷凝器

4. 产品规格及检验方法

4.1. 产品规格

季铵化合物根据分子量的大小为白色或淡黄色固体或膏状物，部分商品以异丙醇或水溶液出售。以下为几种商品的规格：

（1）氯化二甲基双牛油基铵[12]

色度（Gardner）	≤2
游离胺，%（重量）	≤1.5
胺的盐酸盐，%（重量）	≤0.5
总氯化合物，%（重量）	≤75

（2）日本东邦公司 Anstox C-200X（86 年）

外观	淡黄褐色透明状液体
色度（Pt-Co）	2
pH 值（1%水溶液）	4～6.5
活性组成（季铵盐），%	50±2

（3）日本东邦公司 Catinal STL-80（86 年）

外观	25℃时为白色至浅黄粉末或块状固体
pH 值（1%水溶液）	4～6.5
组成：异丙醇，%	15～20
水分，%	<2.5
灼烧残渣，%	<0.5
游离胺，%	<0.5
砷	<2ppm
重金属	<10ppm
活性组分，%	77～82

（4）日本 KAO 公司氯化二甲基硬脂酰基铵（1988年）

外观	白色固体	
pH 值(2%溶液)	6～8	
挥发损失(105℃,2h)，%	31～37	其中：
水分	5	
异丙醇	26～32	

（5）美国 Sherex 公司 Varisoft 818 表面活性剂（1987年）

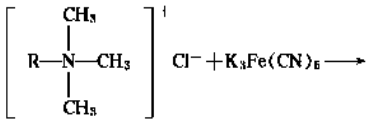
色度(Pt-Co,75%异丙醇水溶液)	<4
水分，%	4
季铵化合物，%	≥83
pH 值(5%异丙醇/水溶液)	7.5～9.5

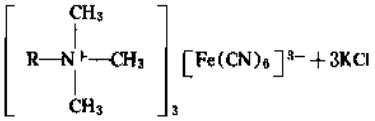
4.2. 检验方法

4.2.1. 容 量 法

（1）亚甲基蓝分相逆滴定法[14]　日本标准表面活性剂检验均采用此法，于试样季铵化合物中加入酸性亚甲基蓝溶液和氯仿，用阴离子表面活性剂标准溶液滴定，直至氯仿层和水层呈同一蓝色。此法是阴离子表面活性剂定量法的逆滴定法，系利用季铵离子与阴离子型表面活性剂之间的沉淀反应。此法适用于长链季铵化合物但对水溶性较差的，以及 C_8 以下的低级烷基季铵化合物分析不适用。阴离子标准溶液，可以用重结晶的十二烷基硫酸钠或以二异辛基磺化琥珀酸钠盐配制。

（2）铁氰化钾法　分析原理是季铵盐与铁氰化钾形成黄色沉淀，这是较方便的定性分析方法。其反应式如下：

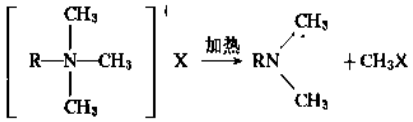




如将过量的试剂铁氰化钾以碘量法分析，即可定量计算出季铵离子含量。

4.2.2. 气相色谱法

(1) 热裂解法 将试样导入气相色谱仪进样口、加热分解，生成的二甲基烷基叔胺用气相色谱法分析。其分解反应如下式：



(2) 氢化锂铝还原分析法 将试样用 $LiAlH_4$ 还原，生成二甲基烷基叔胺。反应在250℃的试样室中进行，生成的叔胺及苄基氯化物或卤代烷用气相色谱法分析。

4.2.3. 高效液相色谱法

固定相用多孔硅胶、硅烷化键合物（日立凝胶3010或3011），洗脱液为含0.5mol/L高氯酸钾的甲醇溶液，流速为1.1ml/min，柱温30℃，检测器为紫外吸收光谱仪，在波长220nm处可对氯化二甲基烷基苄基铵进行分析，或在260nm处分析烷基吡啶氯化物。当烷基链长在C_{12}～C_{16}时，约30min即可全部分析完毕。

4.2.4. 其它仪器分析法[14]

(1) 红外吸收光谱法 阳离子表面活性剂的红外光谱资料较少，主要用于定性分析。

(2) 紫外吸收光谱法 紫外光谱法具有快速、简便、干扰比红外光谱法小的特点，将此法与红外光谱法相结合，应用于表面活性剂的定性分析非常有效。

5. 安全、包装及贮运

5.1. 毒性及安全

季铵化合物较其它表面活性剂毒性大，其口服半致死量为0.05～0.5g/kg体重。对皮肤的刺激和对粘膜的损伤，与其毒性大体相关。含芳香烃基者毒性较大。含长链基团者毒性大于含短链者，含正构基团者毒性大于含支链基团者。

一些常见季铵化合物的毒性见表4[15]。

由于季铵化合物对皮肤，特别是粘膜处的刺激侵害，操作时需配备防护手套，护目镜及工作服。不慎与浓缩液接触后，应迅速用大量清水冲洗，一般无大伤害。

5.2. 包装及贮运

产品的品种甚多，一般公司出售粉剂、膏状物及异丙醇水溶液。粉剂包装可用纤维板小桶（50kg），塑料桶（50kg），亦可内用塑料袋、外用铁桶（100～180kg）。液体用聚乙烯圆桶（100kg）、内衬环氧或酚醛树脂的圆桶容积208L［55gal（美）］，亦可用铝锡铁合金小罐装（15kg），大量液体利用槽车（不锈钢材料）。贮运时，应避免与强氧化剂或还原剂共装，亦不适宜与阴离子表面活性剂混装于一处。此外，贮罐及运输设备需要防晒、防冻并通风良好。

6. 经济概况

季铵化合物属于精细化工产品。85年美国季铵盐年产量约92kt，90年约104kt，年增长率为2.5%。在美国市场[16]织物柔软剂占总消费量的56%，杀菌剂占12%，有机白土占11%，防腐剂占4.5%，护肤用品4.3%。84年欧洲主要市场亦是柔软剂占60%以上。

表4 季铵化合物毒性

名 称	剧烈的口服中毒 LD_{50}	慢性的口服中毒	皮肤侵害	眼粘膜刺激 mg/kg体重	较轻粘膜刺激 mg/kg体重
氯化三甲基二氢化牛油基铵	>500mg/kg		1%溶液对皮肤组织侵害	1%溶液，>30	
氯化三甲基大豆油基铵	800mg/kg	4:100稀释无毒		10%溶液，14.3	10%溶液，0.66
氯化三甲基椰油基铵	1000mg/kg			10%溶液，17.2	10%溶液，1.2
氯化二甲基二椰油基铵	1100mg/kg	1:1000稀释无毒	10%溶液，中等刺激	2%溶液，16	2%溶液，0.75
氯化二甲基二氢化牛油基铵	7000mg/kg	一天，1g/kg体重	10%溶液21天，中等刺激	10%溶液，11.7	10%溶液，0.43
氯化三甲基十二烷基铵	250～300mg/kg			1%溶液，3.6	10%溶液，0.9
				10%溶液，59.6	1%溶液，0.5
氯化二甲基十八烷基铵	1000mg/kg			10%溶液，11.9	10%溶液，1.8
氯化三甲基十六烷基铵	250～300mg/kg			1%溶液，3.6	10%溶液，1.08
				10%溶液，47.5	
氯化二甲基烷基苄基铵 ($R=C_{12}$～C_{18})	0.3～0.35ml/kg				

85年美国季铵盐市场应用情况见表5。

表5　美国季铵盐市场应用情况

应用领域	用　　途	季铵盐 10kt
家用品	纤维织物柔软剂，各种清洗剂及洗涤剂	5.3
化妆品	香波，头发定型调理剂溶液或液体皂	0.599
油田用品	防腐剂，钻井润滑剂	0.9
工业及公共卫生	消毒清洗剂	0.81
塑料助剂	润滑剂，抗结块抗静电剂，防腐剂	0.18
道路交通	沥青乳化剂	0.09
纺织皮革	鞣革及纺织后整理剂	0.788
杀虫剂	杀虫，杀菌，消毒及水处理	0.27

季铵化合物生产所用原料，85%由动物及植物油脂进行加工制得，只有10～15%来自石油化工原料。欧美主要生产国所用原料为牛油脂肪酸、占总耗量的80%，其它C_{12}～C_{14}植物脂肪酸来自东南亚盛产的椰子油、棕榈油、棕榈核油等。在中国，猪油、棉籽油、苍山籽油的利用有待开发。

中国季铵盐到1990年止，只有小型工厂生产，消耗定额及成本较高[17]。

7. 用　途

7.1. 织物柔软剂[18]

由于季铵化合物对带负电荷的表面有亲合力，因而有许多用途，其中最大的市场是织物柔软剂。纤维织物由于摩擦产生静电，从而既妨碍加工过程顺利进行，又使制品容易吸附空气中的尘埃而积成污垢，严重时还会因静电火花引起火灾事故。此外，当织物或毛发带上静电以后，还往往会使手感粗糙不适，缺乏柔软性。各类纤维的静电效应与纤维本身吸湿导电性、静电积蓄与衰减有关。一般纤维表面电阻约为$10^{11}\Omega$，但经季铵化合物处理后即可降至$10^{7}\Omega$。季铵盐抗静电柔软性的效果决定于其烷基的链长，有两个长链烷基时柔软效果更好。性能次序为氯化二甲基双十八烷基铵＞氯化三甲基十八烷基铵＞氯化三甲基十二烷基铵＞氯化三羟乙基十八烷基铵。美国市场上有3种以季铵盐为主的柔软剂产品，第一种是含3～8%（重量）季铵盐的分散液，它是在洗涤过程中使用。第二种产品是用于无纺布和聚酯泡沫塑料的季铵盐配方，其中一般含有脂肪酸转移剂，可使季铵盐从基质转到织物上。第三种是将洗涤剂、以季铵盐为主的柔软剂和抗静电剂混合使用，这样可同时使织物柔软、抗静电，还可熨烫[19]。其标准配方为：乙氧基化非离子洗涤剂25～30%（重量），柔软剂组分（季铵化合物）4.5～7.5%，三乙醇胺4～7%，乙醇4～15%，其余为水。

柔软剂用季铵盐须透明，最大浊点小于20℃（50℉），并要求碘价高，也就是不饱和度高。一般说来，不饱和度高者浊点低。咪唑啉季铵盐和酰胺基季铵盐亦可用于柔软剂，但易使织物泛黄，效果较差。

氯化双牛油基铵除可用作织物柔软剂外，还可作为活性组分用于头发调理剂，以改善头发的梳理性，光泽和手感。护发香波的配方中即使用了这类组分。

7.2. 改性白土

在国外，季铵化合物的第二大用途是制取有机改性白土。这种有机改性白土的主要用途是加到钻井泥浆中以改变体系的润滑性和流变性。70年代后期世界钻井数量迅速增加，钻井深度日益加大，有机改性白土使用量亦迅速增长。80年代初，美国每年用于有机改性白土生产的季铵盐估计约14kt。有机改性白土是用离子交换反应生产的，将白土分散在水中，然后用等当量的季铵盐分散液在充分混合条件下与之作用，带正电荷的季铵阳离子取代了白土表面带正电荷的无机离子。然后将这种有机白土产品从分散液中滤出，干燥碾磨到适当的颗粒大小。在这类反应中，可使用3种季铵盐，即氯化二甲基二氢化牛油基铵、氯化二甲基氢化牛油基苄基铵和氯化甲基二氢化牛油基苄基铵。

7.3. 阳离子表面活性剂

季铵化合物容易吸附于固体表面，也能赋予固体表面某些特性（如憎水性），因而可有某些特殊用途。如作为一种阳离子表面活性剂，常用于矿物浮选剂，使矿粉表面变成憎水性，易附着于气泡上浮选出来。又如在乳化沥青中作乳化剂，当铺洒在路面上时，碎石表面因强烈吸附阳离子表面活性剂而成亲油表面，同时乳化沥青与带负电的凝聚体接触后，乳化状态即行消失而发生“破乳”，这样沥青就容易粘附在碎石上面。使用季铵化合物作乳化剂无需使用任何污染性溶剂也是一大优点。这种乳化剂用于快速施工可节省能源（不需加热融化沥青），尤其适于修补路面可节省修路时间，所以在筑路与维修现代化高速公路方面占有重要地位。

7.4. 杀菌剂和消毒剂[15]

季铵化合物广泛用于食品工业加工设备和医院、餐馆、奶牛场等处用具的表面消毒，并且现在已进入了家庭厨房、卫生间所使用的洗涤剂中。此种洗涤剂由季铵化合物与非离子表面活性剂一起配制，既可洗净又可消

毒，以前最常使用的是从苄基氯与二甲基烷基叔胺反应制取的产品。80年代，商业上主要用椰油脂肪酸制取，所得氯化二甲基二烷基铵其长链烷基碳数是8～10。这类化合物浓度高时是粘性液体，但一般市场出售的是水溶液，无刺激性，无气味，并且在长时间内具有较高的活性，性能优于含酚含氯的消毒剂，其杀菌力为苯酚的150～300倍。这类季铵盐对革兰氏细菌特别有效，在软水体系中，浓度低到5ppm时也可抑制这种细菌的生长。但在硬水体系中使用时，由于无机盐的影响，浓度要求达到1000ppm以上方有效。表6介绍氯化二甲基烷基苄基铵的最小抑菌浓度[4]。

表6 氯化二甲基烷基苄基铵的最小抑菌浓度[4]

菌名	最小抑菌浓度 ppm
伤寒沙门氏菌(*Salmonella typhosa*)	4
痢疾志贺氏菌(*Shigella dysenteriae*)	2
大肠杆菌(*Escherichia coli*)	15.5
产气气杆菌(*Aerobacter aerogenes*)	62
副伤寒沙门氏菌(*Salmonella paratyphi*)	15.5
肠炎沙门氏菌(*Salmonella enteritidis*)	31
普通变形杆菌(*Proteus vulgaris*)	62
铜绿色极毛杆菌(*Pseudomonas aeruginosa*)	31
霍乱弧菌(*Vibrio cholerae*)	2
金黄色化脓小球菌(*Micrococcus pyogenes Var. aureus*)	1.25
肺炎球菌Ⅱ型(*Pneumococcus* Ⅱ)	5
酿脓链球菌(*Streptococcus pyogenes*)	1.25
威氏梭状芽孢杆菌(*Clostridium Welchii*)	5
破伤风梭状芽孢杆菌(*Clostridium tetani*)	5
溶组织梭状芽孢杆菌(*Clostridium histolyticum*)	5
水肿梭状芽孢杆菌(*Clostridium oedematiens*)	5

二甲基二烷基季铵化合物，对油井中存在的厌氧性细菌大都有效。这些细菌是硫酸酯的还原剂，其繁殖常引起油井的严重腐蚀问题，并可使岩层堵塞。此外，季铵盐的表面活性作用还可促使从砂石岩层中驱油。所以，这种季铵盐在现代油田化学品中也占了一席之地。

7.5. 阳离子变性淀粉

季铵盐与淀粉化合制成的阳离子变性淀粉广泛用于造纸工业和纺织工业。国外60年代开始工业化，66年至77年美国造纸工业年消耗阳离子淀粉从19kt增至60kt，平均以11%的速度增长。

阳离子淀粉系用有机铵盐（通称为阳离子剂）与淀粉分子中的羟基进行醚化反应而得，反应式见2.2.(4)。与原淀粉相比，阳离子淀粉的糊化温度低，糊粘度大，在室温下清澈、流动性好，而且在取代度达到0.07时该种淀粉即可用冷水溶胀；此外，阳离子淀粉糊长时间放置没有凝沉现象，粘度始终比较稳定，这是由于分子中有相互排斥的带电基团所致，所以在糊的稳定性方面，阳离子淀粉更为优越。

阳离子淀粉的另一主要特征是自身带有正电荷，能够与带负电荷的纤维发生不可逆吸附，所以被造纸工业广泛使用。美国有60～70%的造纸厂用之为湿部添加剂，可有增强、助留及助滤等功效。它还可以明显提高纸和纸板的力学强度和表面强度，使纸张适合于轮转胶版印刷，并且印刷图象鲜明逼真。此外在添加阳离子淀粉后，可以提高填料用量而仍维持纸张的原有强度，这样可降低浆耗或提高草/木浆用量比，达到缓解木浆的供应紧张局面和降低生产成本的目的。

阳离子淀粉对纤维素的亲合力大大优于酸解淀粉、热降解淀粉和氧化淀粉，故特别适合于纸张的表面施胶。此外，对于呈负电性的造纸湿部化学助剂，如染料、湿强剂、抗水剂等，阳离子淀粉都有较好的吸留效果，可提高这些助剂的使用效率，而降低其用量。例如加0.2～0.3%的阳离子淀粉可以降低30%的松香用量，并随之降低造纸明矾的用量。所以阳离子淀粉也是造纸工业不可缺少的一种湿部添加助剂。

阳离子淀粉在造纸过程中的添加量以助留为目的时，一般用量为0.2～0.5%。以补强为目的时，随浆料而异，用于草浆的量比用于木浆者稍多，一般在1～3%之间。

7.6. 其 它

80年代以来又发展出一个使人重视的新用途，即在液相催化反应工艺中用作相转移催化剂。这一用途的发现引起化学工艺研究工作者极大的兴趣，一般如欲在互溶性很小的两相（如油相和水相）间进行反应时，需要激烈搅拌或者添加第三溶剂，而使用相转移催化剂既能省略或减弱此等措施，又可加快反应速度，在工艺过程的革新中是很可贵的[20]。

1977年最廉价的该种催化剂是氯化甲基三辛基铵，商品名Aliquat 336或Adogen 464，由美国Ashlard化学公司生产。至80年代各大公司提供的此类催化剂又有所增加，可参见有关文献[21]。

其它还可用作防结块剂中的组成部分起到防止肥料结块的作用。

参考文献

[1] Pope, W. J., Peachey, S. J., *J. Chem. Soc.*, 1127(1899).
[2] Kirk-Othmer, 3rd. ed., vol. 19, pp. 523～526, 1982.
[3] Broome, F. K., *J. Am. Chem. Soc.*, 73, 3350(1951).
[4] 王 一成，《阳离子表面活性剂的合成》，49，110，197，205页，轻工业出版社，1984年。

[5] 蒋泽英等,精细化工,(4,5),61(1990)。
[6] 孙宝兴等,精细化工,(4,5),63(1990)。
[7] US 2692286 (1954), Richard, D. S. (California Research Corp.).
[8] US 2231594(1943),Harris,B. R.,
[9] GB 1283730(1971),Reck,R. A. (Armak Co.).
[10] J. O. Lenick 著,王林海译,日用化学工业译丛,(4),9(1987)。
[11] Pancira,H. C. et al.,*J. Am. Oil Chem. Soc.*,**56**,1015(1979).
[12] DE 2721847(1977),(Proict and Gamble Co.).
[13] 《国外化工产品质量规格汇编续集(一)》,441,446页,化学工业部标准化研究所,1989年。
[14] 钟雷著,《表面活性剂及其助剂分析》,116,345,387,440页,浙江科学技术出版社,杭州,1985年。
[15] 同[2],pp. 529,530。
[16] 殷福珊等,日用化学工业,(3),45(1991)。
[17] 《世界精细化工产品技术经济手册》,14~17页,化学工业部科学技术情报研究所,北京,1988年。
[18] 宋波,精细化工,4(1),34~38(1991)。
[19] R. A. Reck 著,谢君安译,日用化学工业译丛,(1),6(1988)。
[20] 王金娣,精细化工,(4,5),68(1990)。
[21] E. V. 戴姆洛夫著,贺贤璋译,《相转移催化作用》,67页,化学工业出版社,北京,1988年。

jiwusichun

季戊四醇 Pentaerythritol

见多元醇。

jishengchong ganran hualiao yaowu

寄生虫感染化疗药物　Parasitic Infections，Chemotherapy

章元琅　国家医药管理局上海医药工业研究院
徐懋丽　国家医药管理局上海医药工业研究院

1. **概述** …… 84
2. **驱肠道线虫药** …… 85
2.1. 中草药及其有效成分 …… 85
2.1.1. 山道年 …… 85
2.1.2. 卡英酸 …… 86
2.1.3. 川楝素 …… 86
2.1.4. 使君子 …… 86
2.2. 酚类 …… 87
2.2.1. 已雷琐辛 …… 87
2.2.2. 双氯酚 …… 87
2.3. 哌嗪类 …… 87
2.3.1. 哌嗪，磷酸哌嗪 …… 87
2.3.2. 三氯酚哌嗪 …… 88
2.4. 咪唑类 …… 88
2.4.1. 四咪唑 …… 88
2.4.2. 左旋米唑 …… 88
2.4.3. 噻苯达唑 …… 89
2.4.4. 芬苯达唑 …… 89
2.4.5. 甲苯达唑 …… 89
2.4.6. 坎苯达唑 …… 89
2.4.7. 奥苯达唑 …… 90
2.4.8. 阿苯达唑 …… 90
2.4.9. 氟苯达唑 …… 90
2.5. 嘧啶类 …… 91
2.5.1. 噻嘧啶 …… 91
2.5.2. 奥克太尔 …… 91
2.5.3. 莫仑太尔 …… 91
2.6. 季铵盐类 …… 92
2.6.1. 贝芬宁 …… 92
2.6.2. 噻乙吡啶 …… 92
2.6.3. 司替碘胺 …… 92
2.6.4. 吡维铵 …… 93
2.7. 其它驱胃肠道线虫药 …… 93
2.7.1. 阿米太尔 …… 93
2.7.2. 双硫氰苯 …… 93
2.7.3. 非班太尔 …… 94
2.7.4. 伊维菌素 …… 94
3. **抗丝虫病药** …… 94
3.1. 有机胂类 …… 94
3.1.1. 卡巴胂 …… 94
3.1.2. 二氯苯胂 …… 95
3.1.3. 三嗪胺胂 …… 95
3.2. 硝基呋喃类 …… 95
3.2.1. 呋喃坦啶 …… 95
3.2.2. 呋喃唑酮 …… 95
3.3. 咪唑类 …… 96
3.3.1. 左旋咪唑 …… 96
3.3.2. 甲苯达唑 …… 96
3.3.3. 甲硝唑 …… 96
4. **其它抗丝虫病药** …… 96
4.1. 乙胺嗪 …… 96
4.2. 美曲膦酯 …… 96
4.3. 硝硫氰胺 …… 96
4.4. 舒拉明 …… 97
4.5. 阿莫地喹 …… 97
5. **抗绦虫病药物** …… 97
5.1. 天然药物 …… 97
5.1.1. 槟榔碱 …… 97
5.1.2. 鹤草酚 …… 98
5.2. 合成药物 …… 98
5.2.1. 米帕林 …… 98
5.2.2. 氯硝柳胺 …… 98
5.2.3. 地孟汀 …… 99
5.2.4. 丁萘脒 …… 99
5.2.5. 吡喹酮 …… 99
6. **抗血吸虫病药** …… 99
6.1. 有机锑类 …… 99
6.1.1. 酒石酸锑钾 …… 99
6.1.2. 二巯基丁二酸锑钠 …… 100
6.1.3. 没食子酸锑钠 …… 100

6.2. 非锑剂…… 100
6.2.1. 硫恩酮…… 100
6.2.2. 海恩酮…… 101
6.2.3. 呋喃丙胺…… 101
6.2.4. 尼立达唑…… 101
6.2.5. 奥沙尼喹…… 101
6.2.6. 双萘羟酸副品红…… 102
6.2.7. 吡喹酮…… 102
6.2.8. 硝硫氰胺…… 102
6.2.9. 奥替普拉…… 102
6.2.10. 美曲膦酯 …… 103
6.3. 中草药及其有效成分…… 103
6.3.1. 南瓜子氨酸溴氢酸盐…… 103
6.3.2. 青蒿素…… 103
6.4. 其它吸虫病化疗药物…… 103
6.4.1. 硫氯酚…… 104
6.4.2. 六氯酚…… 104
6.4.3. 联硝氯酚…… 104
6.4.4. 羟氯扎胺…… 104
6.4.5. 雷复尼特…… 105
6.4.6. 碘硝酚腈…… 105
6.4.7. 六氯对二甲苯…… 105
6.4.8. 海托林…… 105
6.4.9. 吡喹酮…… 105
6.4.10. 三氯苯达唑 …… 105
7. **杀软体动物药——灭螺药**…… 106
7.1. 五氯酚钠…… 106
7.2. 二硝环己酚…… 106
7.3. 蜗螺净…… 106
7.4. 氯硝柳胺…… 107
7.5. 螺灭…… 107
7.6. 溴乙酰胺…… 107
7.7. 莫酰苯胺…… 107
参考文献…… 108

1. 概 述

寄生虫病在全世界广泛流行，严重危害人类健康，尤其是在热带与亚热带一些卫生条件落后地区和国家，疫情更为猖獗。中国幅员辽阔，地理环境复杂，南北气候和居民生活习惯不同，寄生虫病种类繁多，且具有显著的地方性特点。特别是中国人口的80%在农村，寄生虫病的感染率与发病率较高，对人民健康危害性亦大。因此寄生虫病的防治是一项重要工作。寄生虫感染化疗药物是防治工作中重要组成部分。

线虫病常见是钩虫病、蛔虫病、蛲虫病及鞭虫病等。这些线虫成虫，寄居人体肠道内，故称肠道线虫病。钩虫病流行于北纬35°与南纬30°之间，根据早年世界卫生组织统计，全世界感染达4亿5千万人。蛔虫病流行更广，患者极多，全世界约有1/3人感染了蛔虫，对人类健康和儿童的发育影响很大。蛲虫病流行区遍及热带、温带、甚至寒带地区，普遍从口感染，特别是托儿所、幼儿园患者众多。鞭虫寄生在人体外的发育条件与蛔虫相同，所以常和蛔虫并存寄生于人体，估计世界感染约3亿5千万人[1]。在发展中国家有40～99%的人群感染上述肠道线虫病，中国线虫病发病率也较高，辽宁省农村小学蛔虫病感染的学生多达77.9%。

在8种人体丝虫感染中，两类受到世界卫生组织的较大关注，即可引起象皮肿等严重临床表现的淋巴丝虫病和可引起河盲症的盘尾丝虫病。前者流行于27亿人口的许多热带和亚热带国家，有约9亿人口遭严重威胁，受到感染人数超过9000万。盘尾丝虫病流行于5.8亿人口的34个国家中，蒙受威胁者有8500万人，感染人数达1760万，其中33.6万人致盲[2]。中国人体寄生的2种丝虫，则为班氏丝虫与马来丝虫，它的成虫均寄生在淋巴腺或淋巴管中，流行地区从山东南部到广东都是丝虫病发病区，但是分布并不平均，有的地区多，有的地区少。南方沿海一带和大湖的地区、山区与内地水源比较充足的地方，丝虫病出现最多。这些地方水多，生蚊子多，天气既暖又湿，适合丝虫的传播。所以山东南部、江苏北部、安徽、湖北、福建、浙江、湖南、广西、贵州、四川等省，都有丝虫病出现，有的乡村中受染的病人达50%以上。

寄生于人体绦虫有4大类：带绦虫、膜壳绦虫、棘球绦虫和裂头绦虫。绦虫寄生于人体肠道内所引起的疾病，称为肠绦虫病，主要是牛肉绦虫和猪肉绦虫病，猪肉绦虫的幼虫（囊尾蚴）寄生人体所致疾病是为囊虫病，它可侵犯人体各种脏器，引起相应症状，其中以侵犯脑部最为严重。棘球绦虫幼虫所致疾病是为包虫病，是常见的一种人兽共患寄生虫病。绦虫病的感染在全国各地都有出现，牧区较为严重。囊虫病世界各地均有，尤以发展中国家为多。中国则在黑龙江、辽宁、吉林、河南、河北等地较为多见。牛肉绦虫则在内蒙、广西、四川、贵州、云南、西藏、新疆等地都有流行。包虫病（棘球蚴病）在全世界分布甚广，主要流行畜牧地区。包虫病最多见于肝部位，肺部次之，脑、骨骼等偶尔也被侵犯。根据国内四个省（区）人体感染率抽样调查，甘肃为2～5.6%；新疆为12.3%；西藏为4.5～25.1%；四川（甘孜州）为0.8%[3]。

吸虫病首推血吸虫病对人类危害最大，血吸虫病是由血吸虫寄生于人体静脉中所引起的疾病。寄生人体的血吸虫，主要有日本血吸虫、埃及血吸虫和曼氏血吸虫3种，根据世界卫生组织统计，在74个发展中国家内2亿人受到感染，5～6亿人遭受疾病的威胁。中国是世界上日本血吸虫病流行严重的国家之一，1949年以来，血吸虫病防治工作取得了很大成绩，至1989年底，在12个流行省（市）中，流行范围已大为缩小。但90年代以来，在鄂、湘、赣、皖四省湖区和川、滇两大山区，居民患病率又复增高。江西省的沿湖村庄的居民，感染率高达80%以上。江苏省钉螺面积每年以36%的速度回升。湖南省1988年遭受水灾，急性血吸虫病人成倍增加。统计全国还有钉螺面积3466km^2，血吸虫病人达100万，受威胁人口达1亿多[1]，这些情况必须引起高度重视。

其它吸虫如姜片虫，则寄生人体小肠内。姜片虫病主要流行于中国、东南亚和南亚地区，这些地区气候温暖，水源丰富，水生植物种类多，生长茂盛，特别是菱、藕、水芹等多种水生植物种植较为普遍，有利于传播。在中国沿海诸省及长江中下游广泛流行。肝片吸虫和华枝睾吸虫均寄生于肝部位，前者多寄生于反刍动物，人体亦有感染。后者全世界约有1900万人感染，主要见于中国、日本、朝鲜、印度、菲律宾、越南等国。肺吸虫主要寄生人体肺部，流行很广，主要分布在亚洲，尤以远东地区朝鲜、日本、菲律宾、中国较为多见，南亚、东南亚地区，如越南、泰国、孟加拉、印度、印尼、新几内亚等地也有。非洲的扎伊尔、几内亚、索马里等及美洲的美国、加拿大、墨西哥、秘鲁及巴西等，都有不同程度的流行。肺吸虫病在中国主要分布地区是浙江、福建和台湾。

寄生虫感染化疗药物，可分圆线虫感染化疗药物，抗绦虫感染化疗药物及抗吸虫感染化疗药物3个方面。其中抗线虫化疗药物，又分为驱肠道线虫药与抗丝虫病药。而抗吸虫感染化疗药物，又分为抗血吸虫病药，抗其它吸虫（如姜片虫、肝片吸虫、华枝睾吸虫、肺吸虫等）病药物以及杀软体动物剂——灭螺药。

线虫感染化疗药物用于治疗线虫病，早期多为天然中草药及其有效成分，如用于驱蛔的山道年、使君子。1880年开始用麝香草酚治疗钩虫病，另一种酚类药物已烷雷琐辛，曾用于驱蛔虫、钩虫、蛲虫、绦虫和姜片虫。直至1958年用酚乙胺驱肠虫以后，才逐渐走向广谱、低毒、安全性大的新化疗药物时代。1947年乙胺嗪（海群生）发现后，金属类化合物（如卡巴胂等）治疗丝虫病日益减少，特别是随后研究发现乙胺嗪的原料中间体哌嗪，具有良好驱蛔虫和蛲虫作用，而且毒性低。除以上药物外，近年研制了咪唑类，如左旋咪唑、甲苯达唑、阿苯达唑、奥苯达唑等；以及嘧啶类，如噻嘧啶、奥克生太、莫仑太等，都是当代驱治线虫的广谱新药。

绦虫病化疗药物：使用槟榔驱绦虫已有1400余年历史，仙鹤草根芽中有效成分鹤草酚，可作用于绦虫的头节，对颈节和体节也有一定作用，且能迅速穿透虫体壁，使虫体痉挛致死。吖啶类疟绦平（阿的平）是化学合成产物中最早具驱绦虫效的药物。氯硝柳胺（灭绦灵）能破坏头节，驱出绦虫。吡喹酮是驱绦虫的首选药物。甲苯达唑效果亦佳。囊虫病除用上述吡喹酮治疗外，亦使用阿苯达唑，该药不仅有疗效，且副反应轻，但囊虫死亡缓慢。包虫病则多采用甲苯达唑、氟苯达唑、芬苯达唑和阿苯达唑治疗，皆有一定疗效。

治疗血吸虫病有效药物，原以锑剂为主，如酒石酸锑钾、没食子酸锑钠等。由于锑剂毒性大，且效果较差，因而转向非锑药物的发展。1932年发现第一个非锑抗血吸虫药物硫恩酮，后又发现其有效代谢产物海恩酮，用于治疗埃及和曼氏血吸虫病。1963年中国发现的呋喃丙胺是第一个非锑治疗日本血吸虫病药物，该药不仅用于血吸虫有效，且对姜片虫、华枝睾吸虫均有治疗作用。随着尼立达唑、副品红、硝硫氰胺和吡喹酮的相继出现，证明这些新药不仅可同时治疗曼氏、埃及和日本血吸虫病外，还兼有广谱杀虫的性能，如吡喹酮既对血吸虫病，又对绦虫、姜片虫、华枝睾吸虫和肺吸虫病，均有疗效。中国还在中草药方面做了大量工作，取得了进展，如从南瓜子中提出有效成分南瓜子氨酸，证明对日本血吸虫的童虫有抑制作用。80年代还发现青蒿素及其衍生物，对感染日本血吸虫的实验动物有较好的抗虫效果。

灭螺药是杀灭血吸虫中间宿主钉螺的药物，这样可以中断血吸虫对宿主的危害。早期生产的五氯酚钠灭螺药，伴有杀死鱼虾与污染环境的缺点。氯硝柳胺与螺哌则较佳，80年代出现蒸酰苯胺与溴乙酰胺更有推广的前途。

2. 驱肠道线虫药

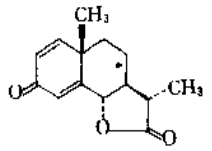
2.1. 中草药及其有效成分

2.1.1. 山道年

山道年（santonin）系菊科植物山道年草（*Artemisia cina*）花蕾中的有效成分。中国的同属植物如蒿蒿（*Artemisia maritima L.* 和 *A. cina Berg.*）等的花头中含有多结晶形的内酯，如山道年或称α-山道年（α-santonin）、伪山道年（ψ-santonin）、苦艾内酯（Artemisia）。东北蒿蒿（*A. finita Kitag*）中则含有β-山道年（β-santonin），是α-山道年的立体异构体，它们亦具有驱蛔作用，尤以α-山道年的作用为最强。

α-山道年［481-06-1］（1），1,2,3,4,4a,7-六氢-1-羟基-α,4a,8-三甲基-7-氧代-2-萘乙酸-γ-内酯（1,2,3,4,4a,7- hexahydro-1-hydroxy-α,4a,8-trimethyl-7-oxo-

2- naphthalene acetic acid- γ- lactone)，$C_{15}H_{18}O_3$，分子量246.29，熔点170～173℃，$[\alpha]_D^{25}$ −170°～175°(c=2，于乙醇中)，有苦味，白色片状结晶，曝光后变为黄色，密度1.187g/cm³。本品溶于乙醇、乙醚、氯仿（1g山道年能溶于15ml乙醇中，亦能溶于2ml氯仿或5ml沸乙醇中），不溶于水，微溶于沸水。



(1)

山道年全合成，由3-酮-4,10-二甲基-1,2,3,8,9,10-六氢萘(3-keto-4,10-dimethyl-1,2,3,8,9,10-hexahydronaphthalin)与甲基丙二酸酯缩合得丙二酸酯衍生物，经二氧化硒脱氢，再水解与脱羧，得7-位丙酸中间体，最后环合得成品[5]。

由于合成药价高，一般仍使用植物提取产物。

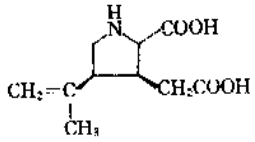
山道年的作用是能兴奋蛔虫神经节，导致虫体肌肉发生痉挛性收缩，使其不能附着于肠壁，在泻药的作用下，被排出体外，排出的虫仍具有活动状态。经山道年接触后的蛔虫处于兴奋状态，活动增强，故对胆道蛔虫病发作期及肠梗阻者忌用。以免病情加剧。本品对其它肠道寄生虫无驱虫能力。

药物的毒副作用较大，加之近年驱蛔新药日益增多，一般已不采用。

成人每次60mg，每小时1次，共服3次。小儿每次10mg/岁，每1～2小时1次，连服2次。服完最后1次时，加服硫酸镁导泻。

2.1.2. 卡英酸

卡英酸（海人草酸，kainic acid）[487-79-6]（2），2-羧基-4-异丙烯基吡咯烷-3-醋酸（2-carboxy-4-isopropenyl-3-pyrrolidine acetic acid），$C_{10}H_{15}NO_4$，分子量213.12，熔点251℃（分解），$[\alpha]_D^{20}$ −14.8°（c=1.01），无臭有酸味的白色针状结晶，溶于水而难溶于甲醇、乙醇、乙醚或丙酮等有机溶剂中，本品存于海人草（亦称鹧鸪菜）[Digenea simplex (Wulf.) Ag.]中，系驱蛔虫的有效成分。



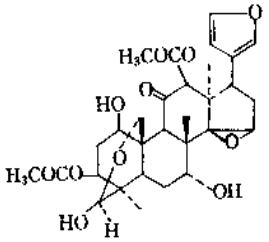
(2)

日本上柳 等[6]全合成，所得海人草混旋体，以L-麻黄碱拆分，得L-α-卡英酸。但目前生产上仍由植物中提取供应使用。

口服仅1次，用量5～20mg。

2.1.3. 川楝素

川楝素（toosendanin）（3），$C_{30}H_{38}O_{11}$，是从楝科植物川楝树（*Melia toosendan S. et Z.*）的树皮和根皮中提取的生物碱。树皮与根皮即苦楝皮，为民间常用之驱蛔药。川楝素为白色粉状物、味苦，熔点178～180℃[7]。



(3)

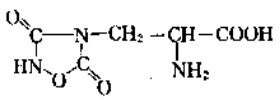
用氯仿从川楝树皮的水浸液中，以逆流连续萃取法，取得川楝素。

川楝素具有优良驱蛔作用，效果优于山道年。动物试验证实，药物能麻痹猪蛔的头部神经节。且对蛲虫与鞭虫都有一定驱虫作用。

成人1次口服250mg，小儿酌减。

2.1.4. 使君子

使君子（*Quisqualis indica L.*）的果实，内含脂肪油、使君子氨酸、生物碱等，其中使君子氨酸为驱蛔有效成分。使君子氨酸(quisqualic acid)[52809-07-1]（4），$C_5H_7N_3O_5$，分子量189.1，熔点187～188℃。



(4)

本品用提取法制成[8]，将使君子粗粉，加苯浸泡4天脱脂，苯浸后残渣，以2.5倍1%醋酸于50℃时，再浸6h，滤液用强酸性阳离子树脂吸附，含氨基酸成分被交换，以水与0.15mol/L氨水洗脱，收集洗脱产物，浓缩再以乙醇精制而得。

使君子酸的体外实验，对蛔有效浓度为1∶1000（重量/体积），在1∶500时呈显著活性。使君子氨酸钾盐曾临床试用，有一定驱蛔效果。使君子常炒熟嚼食，其味甘美可口，儿童乐于接受。

儿童1粒/岁，总量不宜超过20粒。

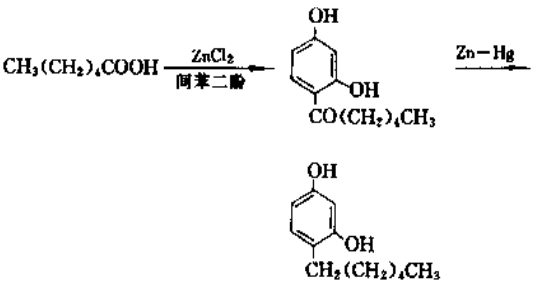
2.2. 酚　类

酚类提供了很多有价值的驱虫药物，这类药物的效力在于它的酸性羟基原子团与生物体的蛋白质碱性原子团相结合的能力，因此酚能使蠕虫及细菌产生不同程度的中毒现象。但由于药物对哺乳动物的组织同样产生相当大的毒性反应，因此也就限制了它在临床上的应用。

2.2.1. 己雷琐辛

己雷琐辛（hexylresorcinol）[136-77-6]（5），2，4-二羟己基苯（2，4-dihydroxy hexylbenzene），$C_{12}H_{18}O_2$，分子量194.27，熔点67.5～69℃，味涩，有微弱的脂肪臭，置舌尖上有麻痹感。本品为白色或略带红色的针状结晶，在空气中或遇光易变为棕色。水中溶解极微，在乙醇、甲醇、甘油、乙醚、氯仿或植物油中均易溶。

由己酸、间苯二酚及氯化锌缩合，加热到130～150℃，约3h可得己酰间苯二酚，再以锌汞齐还原，则能制得成品[9]。



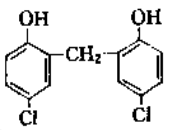
(5)

主要用于驱除蛔虫，对钩虫、鞭虫、蛲虫等肠道线虫均有驱虫效果。

成人一次服用1g，儿童减量，重复应用需间隔3天，对短膜壳绦虫亦有作用。

2.2.2. 双氯酚

双氯酚（dichlorophen）[97-23-4]（6），2,2-亚甲基-双-(4-氯苯酚)[2，2-methylene（bis-4-chlorophenol)]，$C_{13}H_{10}Cl_2O_2$，分子量269.12，熔点177～178℃，白色或乳白色粉末，不溶于水，易溶于醇、醚及碱性溶液中。



(6)

由对氯苯酚与甲醛缩合而得[10]。

本品能驱肠虫，对治疗绦虫病效果亦佳。

每日2～4g，连服2日。

2.3. 哌嗪类

哌嗪为驱蛔虫常用药物，代替了早期应用的驱蛔药山道年。该药服用后比较安全，不致似山道年那样引起胆道蛔虫病和肠蛔虫梗塞。哌嗪有枸橼酸盐、磷酸盐等，常用的枸橼酸盐商品名驱蛔灵。三氯酚哌嗪能使虫体坏死，用于治疗钩虫病与鞭虫病也有作用。

2.3.1. 哌嗪，磷酸哌嗪

哌嗪（piperazine）又名对二氮己烷（diethylene didmine）[110-85-0]（7），$C_4H_{10}N_2$，分子量86.14，熔点106℃，具咸味，叶片状结晶，在空气中吸收水分与二氧化碳，易溶于水和甘油，微溶于乙醇（1g哌嗪可溶于2ml乙醇中），不溶于乙醚。10%水溶液pH值为10.8～11.8。可由二氯乙烷与氨的酒精溶液作用而成。

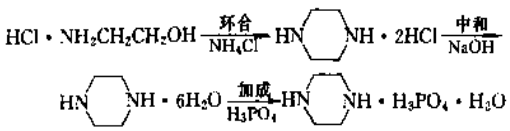


(7)

哌嗪枸橼酸盐为含有结晶水的枸橼酸盐[41372-10-5]，$(C_4H_{10}N_2)_3 \cdot 2C_6H_8O_7 \cdot xH_2O$和无水枸橼酸盐[144-29-6]，$(C_4H_{10}N_2)_3 \cdot 2C_6H_8O_7$；其磷酸盐则有含结晶水的磷酸盐[18534-18-4]（8），$(C_4H_{10}N_2) \cdot H_3PO_4 \cdot H_2O$和无水磷酸盐[14538-56-8]，$(C_4H_{10}N_2) \cdot H_3PO_4$。它们都是驱除蛔虫和蛲虫的有效药物。

磷酸哌嗪（8），含1分子结晶水，分子量202.15，无臭，味微酸带涩，白色结晶粉，能在85℃以上水中溶解，不溶于醇、醚、氯仿中。

(8)可由环氧乙烷与氢氧化铵反应成为氨基乙醇，再用盐酸制出盐酸氨基乙醇。另法则采用氯乙醇为原料，以氨水加压或常压氨化直接获得盐酸氨基乙醇。盐酸氨基乙醇与氯化铵在高温下环合，得盐酸哌嗪，以碱中和后，成为六水哌嗪，最后加入磷酸到pH值为6.6，即成磷酸哌嗪[11]。



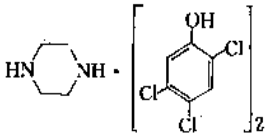
(8)

哌嗪是有效的驱蛔药，对蛲虫也有一定作用。抗虫机理，可能是阻断乙酰胆碱对蛔虫肌肉的兴奋作用。或作用在兴奋肾上腺素的反应系统，从而抑制肌肉活动。亦可能是改变虫体肌肉细胞膜对离子的通透性，影响自发冲动的传播，导致虫体肌肉呈弛缓性麻痹而被驱出体外。本品在将虫体麻痹前，不表现兴奋作用，故比较安全。

成人口服1次2～3g，儿童按0.1～0.15g/kg服药，总量不得超过成人量。驱蛲虫时，每天给药为1.5～2g，连服7～10天。

2.3.2. 三氯酚哌嗪

三氯酚哌嗪（triclofenol piperazin）[5714-82-9]（9），双-(2,4,5-三氯酚)哌嗪[bis-(2,4,5-trichlorophenol) piperazine]，$C_{16}H_{16}Cl_6N_2O_2$，分子量481.07，熔点109～110℃，系含有酚气味的结晶盐。商品名Ranestol（Paek-Davis）。



(9)

由2mol 2,4,5-三氯酚与1mol哌嗪，一起反应成盐即得[12]。

本品对蛔虫、钩虫、鞭虫，均有驱除效果，抗虫作用可能是由于三氯酚及哌嗪二者复合应用的效果，致使寄生虫造成半坏死及半麻痹作用状况。

每天50mg/kg，分次服用，连服2～3天，无需禁食或加服泻药。

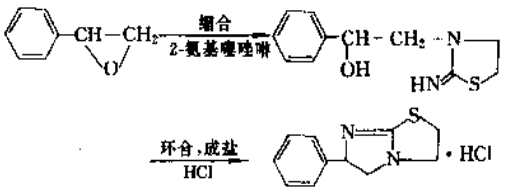
2.4. 咪唑类

四咪唑有广谱驱肠道线虫作用，以驱蛔虫和钩虫效果为佳，对阿米巴亦有作用。左旋咪唑是四咪唑的左旋体，为驱虫有效的药物部分。故用于驱蛔虫和钩虫的效果更佳，且有抗丝虫作用。苯并咪唑类最早应用的为噻苯达唑，除有广谱驱虫效果外，亦用于杀菌保鲜上，这方面已为国际所公认。甲苯达唑可用于治疗钩虫、蛔虫、蛲虫、鞭虫和绦虫等肠道寄生虫病，药物副作用小。其它如芬苯达唑、阿苯达唑、奥苯达唑及氟苯达唑等，相继进入市场，这些是一类疗效高而副作用低的新广谱驱肠道线虫药物。

2.4.1. 四咪唑

四咪唑（teramisole）[5036-02-2]，D,L-2,3,5,6-四氢-6-苯基咪唑[2,1-*b*]-并噻唑(D,L-2,3,5,6-tetrahydro-6-phenylimidazol[2,1-*b*]-thiazole)，$C_{11}H_{12}N_2S$ 分子量204.31。本品为混旋的化合物，盐基熔点为87～89℃。常用其盐酸盐[5086-74-8]（10），$C_{11}H_{12}N_2S \cdot HCl$，分子量240.75，熔点266～267℃，为味苦的白色颗粒结晶，易溶于水（四咪唑盐酸盐25g能溶于20℃的100ml水中），少溶于乙醇、微溶于氯仿、丙酮。商品名驱虫净（上海五洲制药厂）。

制法路线甚多，目前主要采用氰化苯乙烯为原料与2-氨基噻唑啉缩合，制得中间体2-亚胺基-3-(2-羟基-2-苯乙基)噻唑啉，最后环合并成盐而得[13]。



(10)

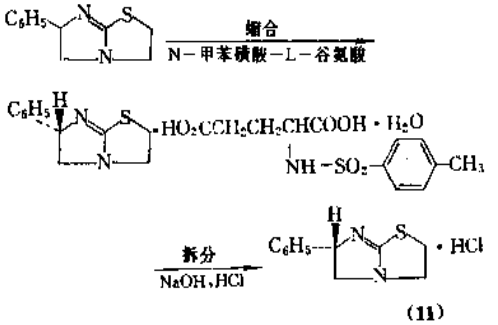
本品能驱蛔虫、钩虫、蛲虫。其抗虫机理可能是抑制琥珀酸脱氢酶的活动，阻断延胡酸还原为琥珀酸，影响虫体的无氧代谢，使虫体肌肉麻痹，故易被宿主肠道蠕动排出体外。

驱蛔为一次服用3mg/kg，驱钩、蛲虫则需连服3天。由于左旋咪唑广泛应用，目前四咪唑已不用于人体驱虫。

2.4.2. 左旋米唑

左旋米唑（levamisole）[14769-73-4]，L-2,3,5,6-四氢-6-苯基咪唑[2,1-*b*]-噻唑(L-2,3,5,6-tetrahydro-6-phenylimidazo[2,1-*b*]-thiazole）是四咪唑的左旋体，其盐基为$C_{11}H_{12}N_2S$，分子量204.31。药用为其盐酸盐[16595-80-5]（11），$C_{11}H_{12}N_2S \cdot HCl$，分子量240.75，系白色结晶，熔点227～229℃，$[\alpha]_D^{20}$ −124°+2°（c=0.9，水），易溶于水。商品名Nemacide（ICI Co.），Ripercol（Cyanamid Co.）.

左旋米唑是由四咪唑干氯仿中，加入D-樟脑-10-磺酸在−28℃时拆分而得[14]，或采用*N*-对甲苯磺酰-L-谷氨酸拆分而成[15]。



(11)

左旋米唑是四咪唑的D,L-混旋体中的左旋体，是有效的驱虫成分，而右旋体驱虫作用甚弱。目前用于驱虫，多数采用左旋咪唑。

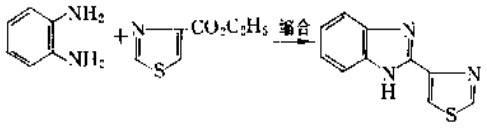
驱虫剂量略小于四咪唑，成人口服2.5～3mg/kg。驱蛔虫效果最佳1次即可，而驱钩虫与蛲虫则需多服2～3次。杀微丝蚴作用时，每天4.5mg/kg，分3次口服，连

服 3～5 天。

2.4.3. 噻苯达唑

噻苯达唑（thiabendazole）[148-79-8]（12），2-（4-噻唑）-1H-苯咪唑 [2-（4-thiazolyl）-1-benzimidazole]，$C_{10}H_7N_3S$，分子量 201.25，熔点 304～305℃。白色或类白色结晶，几乎不溶于水，微溶于乙醇、氯仿、醚、酯等，溶于二甲基甲酰胺。商品名 Thibenzol (Agvet)，Equizol (Merck).

由邻苯二胺与 4-噻唑甲酸乙酯（4-thiazolecarboxic ester），于聚磷酸中缩合而得[16]。



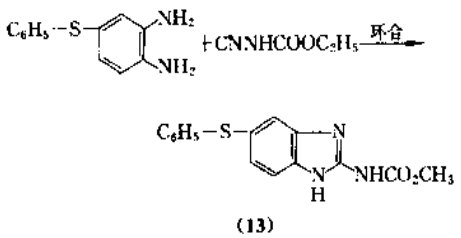
(12)

本品亦系广谱驱虫药，对蛔虫、钩虫、蛲虫、鞭虫等肠道线虫，均有驱虫效力。对类圆线虫及旋毛虫也有活性。20 万分之 1 浓度的药物，置于粪便中作用 24h，则 90%以上虫卵被杀灭。目前该药还广泛用于杀菌防霉和水果保鲜，并获得国际公认。

2.4.4. 芬苯达唑

芬苯达唑（fenbendazole）[43210-67-9]（13），5(6)-苯硫基-苯并咪唑基-2-氨基甲酸甲酯（methyl 5-(6) phenyl-thio-benzimidazole-2-carbamate），$C_{15}H_{13}N_3O_2S$，分子量 299.35，熔点 233℃（分解）。为无味、无色或类白色结晶粉末，不溶于水，易溶于二甲基亚砜。

由苯硫基苯二胺与氰氨基甲酸甲酯等苯并咪唑环合剂，进行环合而得[17]。



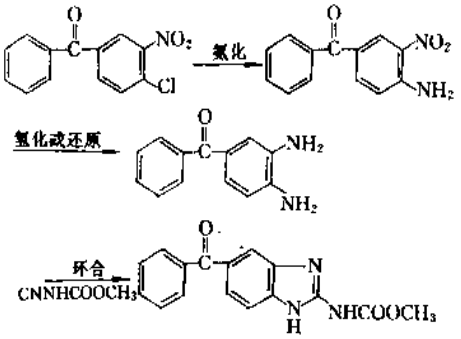
(13)

本品亦为广谱驱虫药，目前主要用于牲畜。对牛羊等感染的所有线虫，几乎都有很好驱虫效果。对绦虫感染治疗效果亦佳。曾用于人体驱蛔虫、钩虫及鞭虫，都有较好效果。驱蛔时采用单剂量 1 次服用 0.2～0.5g，驱钩虫与鞭虫时，则需加大剂量到 1.5g。由于药物毒副反应小，故儿童剂量与成人相同。

2.4.5. 甲苯达唑

甲苯达唑（mebendazole）[3143-39-7]（14），5-苯甲酰基-苯并咪唑基-2-氨基甲酸甲酯（methyl,5(6)-benzoyl-benzimidazole-2-carbamate），$C_{16}H_{13}N_3O_3$，分子量 295.30，熔点 288.5℃。无味的白色或类白色结晶，不溶于水、乙醇、醚及氯仿，可溶于甲酸、乙酸中。商品名 Mebenvet (Crown Co.)，Vermox，Telmin (Janssan Co.)。

由 4-氯-3-硝基二苯甲酮，氨化得 4-氨基-3-硝基二苯二甲酮，然后以催化氢化或硫化钠还原，得 3，4-二氨基二苯甲酮的二氨化合物，最后用氰氨基甲酸甲酯等环合剂，环合制得粗品，采用乙酸与甲醇精制，获得有效精品[18]。



(14)

实验证明甲苯达唑可抑制虫体对葡萄糖的利用，致使糖原空虚，导致三磷酸腺苷（ATP）的缺乏，令虫体无法生存，尚可抑制虫卵发育，但对哺乳动物，即使采用大剂量，也不影响对糖的吸收利用。

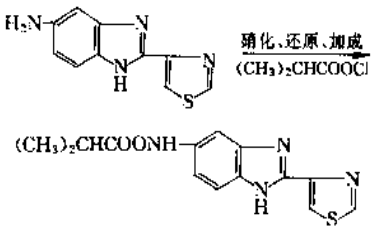
本品为高效低毒、广谱的驱肠虫药物，对蛔虫、钩虫、蛲虫、鞭虫、绦虫以及肠道类圆线虫，均有良好治疗效果，对丝虫、猪囊虫也有一定的活性。

驱蛔虫和蛲虫，采用单剂量 1 次服用 200mg；驱钩虫与鞭虫时，每天 2 次，每次 100mg，连服 3 天。

2.4.6. 坎苯达唑

坎苯达唑（cambendazole）[26097-80-3]（15），2-(4-噻唑基)-5(6)-苯并咪唑基-氨基甲酸甲酯（isopropyl-2-[4-thiazolyl]-5-(6) benzimidazole carbamate），$C_{14}H_{14}N_4O_2S$，分子量 302.35，熔点 238～240℃（分解），无气味、白色或类白色结晶粉末，可溶于醇及二甲基甲酰胺中，几乎不溶于水（0.02mg/ml）。商品名 Bonlam。

可由噻苯达唑硝化，再还原为 5(6)-氨基噻苯达唑，将此氨基化合物中间体与氯甲酸异丙酯作用，获得成品[19]。



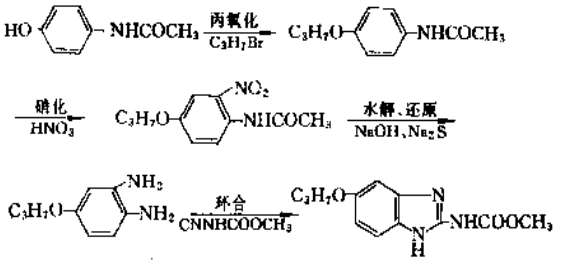
(15)

本品为噻苯达唑的衍生物，动物实验证明，驱虫效果为原料药物6～8倍，对虫卵孵化及幼虫发育均有特殊抑制作用，剂量为噻苯达唑的1/3。用于饲料添加剂，可加入0.03%的药物，即能预防寄生虫感染。该药用于治疗肠道寄生虫病及旋毛虫病。

2.4.7. 奥苯达唑

奥苯达唑(oxibendazole)[20559-55-1](16)，5(6)-正丙氧基-苯并咪唑基-2-氨基甲酸甲酯(methyl 5(6)-n-prooxybenzimidazol-2-carbamate)。$C_{12}H_{15}N_3O_3$，分子量249.27，熔点230～230.5℃。无味、白色或类白色结晶粉，溶于醋酸中，极微溶于二氧六环、甲醇、乙醇或氯仿，不溶于水。商品名蠕虫清(江苏金坛县兽药厂)。

由对乙酰氨基苯酚(扑热息痛)为原料，经溴丙烷丙氧基化后，用硝酸硝化在氨基邻位加入硝基，水解除去乙酰基，再将硝基以硫化钠还原，获得二氨基化合物的中间体，最后环合得成品[20]。



(16)

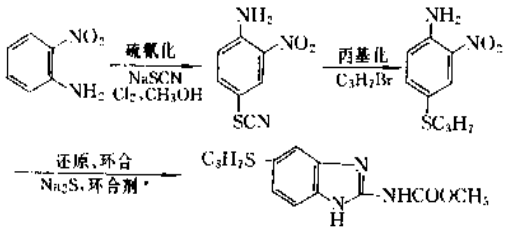
奥苯达唑的杀虫机理，可能是抑制虫体对糖原的利用，导致糖源枯竭，使寄生虫无法生存和发育。除用于家畜广谱驱肠道线虫外，对人体的蛔虫、钩虫、蛲虫、鞭虫等均有杀虫作用。动物试验还证明，对彭亨丝虫亦有很好杀虫活性。

单剂量一次服用10mg/kg。

2.4.8. 阿苯达唑

阿苯达唑(albendazole)[54965-21-8](17)，5(6)-正丙硫基-苯并咪唑-2-氨基甲酸甲酯methyl 5(6)-n-propylthio-benzimidazole-2-carbamate]，$C_{12}H_{15}N_3O_2S$，分子量265.33，熔点208～210℃，白色或类白色粉末，难溶于有机溶剂，不溶于水，微溶于热的稀盐酸和醋酸中。商品名Valbazen (Smith Kline)，肠虫清(中美史克公司)。

以邻硝基苯胺为原料，在甲醇中通氯并与硫氰化钠作用，在4-位上加入硫氰基。进一步与溴丙烷作用，得4-丙硫基-2-硝基苯胺，然后用硫化钠还原和环合剂($CNNHCOOCH_3$)环合得阿苯达唑[21]。



(17)

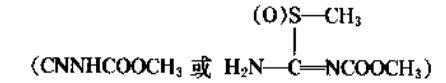
本品为一种广谱驱虫药，对牛、羊等家畜胃肠道线虫、绦虫、肺线虫、肝片吸虫，都有驱虫作用。亦用于人体驱肠道线虫、囊虫、绦虫等，均有很好驱虫效果。

家畜采用剂量为2.5～10mg/kg，人体驱蛔虫、钩虫、蛲虫及鞭虫等，单剂量1次服400mg(每片200mg时服2片)。囊虫病剂量每天15～18mg/kg，连服10天为1疗程，间隔15至20天，可再服1疗程，一般可用2～3个疗程。

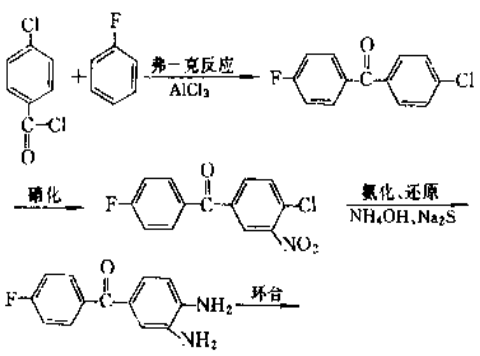
2.4.9. 氟苯达唑

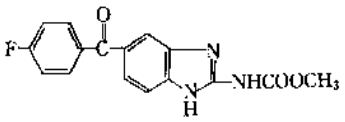
氟苯达唑(flubendazole)[31430-15-6](18)，5-(对氟苯甲酰)-2-苯并咪唑甲酸甲酯[5-(p-fluorobenzoyl) 2-benzimidazolecabamic acid methyl ester]，$C_{16}H_{12}FN_3O_3$，分子量313.30，熔点260℃。无味，白色或类白色粉，不溶于水，溶于甲酸、乙酸中。商品名弗本诺(比利时杨森药厂)。

由对-氯苯甲酰氯与氟苯进行弗-克反应，再硝化、氨化、还原，制得二氨化合物中间体后，加入环合剂



环化制得成品[22]。





(18)

本品为一种新的广谱驱虫药，对钩虫、蛔虫、蛲虫及鞭虫等各种肠道线虫，均有良好驱虫效果。一般认为比甲苯达唑更具优越性，对某些寄生虫虫种，有更高的敏感性，且未见有致畸现象。对丝虫感染的实验动物，亦具抗虫作用。

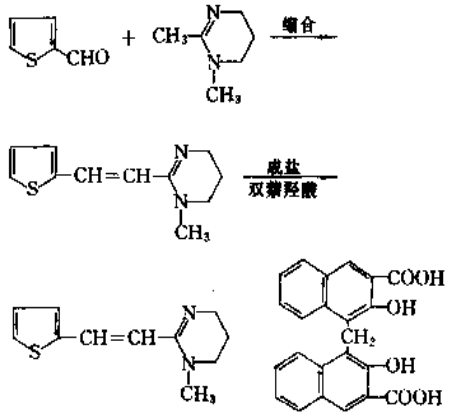
2.5. 嘧啶类

嘧啶类如噻嘧啶是驱除蛔虫、蛲虫、钩虫及毛圆线虫等高活性的广谱驱虫药。特别是制成双萘羟酸盐以后，毒副作用减少，疗效增加，是目前广谱驱肠道线虫最佳药物之一。同类药奥克生太驱鞭虫效果特别好。莫仑太驱虫活性似乎较噻嘧啶为高，但目前仍广泛用于牲畜和家禽。

2.5.1. 噻嘧啶

噻嘧啶 (pyrantel) [2204-24-6] (19)，反式-1,4,5,6-四氢-1-甲基-2-[2-(2-噻吩基)-乙烯基]嘧啶。常用双萘羟酸盐(*E*-1,4,5,6-tetrahydro-1-methyl-2-[2-(2-thienyl)-vinyl]-pyrimidine. pamoate)，$C_{34}H_{30}N_2O_6S$，分子量 594.68，熔点 178～179℃ (盐基)；262～265℃ (双萘羟酸盐)，后者无嗅无味，浅黄色结晶，不溶于水，微溶于乙醇，易溶于吡啶、二甲基甲酰胺和碱液中。商品名 Combantrin (Pfizer Co.)，疳病痊 (白云山药厂)。

由 2-噻吩醛与二甲基四氢嘧啶缩合而得噻嘧啶盐基，最后成盐获得双萘羟酸噻嘧啶成品[23]。



(19)

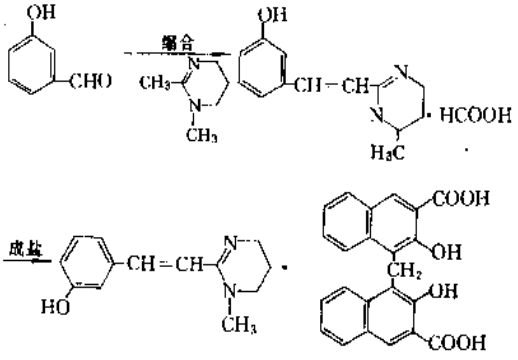
本品为一种广谱驱虫药，对肠道寄生虫具有神经肌肉阻滞作用，并引起其痉挛性麻痹。较乙酰胆碱的作用强 100 倍。

用于治疗钩虫病、蛔虫病和蛲虫病，剂量为每天 10mg (盐基) /kg，临睡前顿服。驱蛔虫时只服 1 次，驱钩虫、蛲虫时，则连服 2～3 天。

2.5.2. 奥克太尔

奥克太尔(oxantel)[36531-26-7]。反-间-[2-(1,4,5,6-四氢-1-甲基-2-嘧啶基)-乙烯基]-酚，常用为双萘羟酸盐(*E*-*m*-[2(1,4,5,6-tetrahydro-1-methyl-2-pyrimidinyl)-vinyl]-phenol • pamoate)[68813-55-8](20)，$C_{36}H_{32}N_2O_7$，分子量 604.63，熔点 248～252℃。无嗅、无味，米黄色结晶性粉末，微溶于水、乙醇、氯仿及二氧六环。辉瑞药厂以本品与噻嘧啶(1∶1)混合而成，商品名为 Telopar (Pfizer Co.)；酚嘧啶、羟嘧啶 (杭州民生药厂)。

由间羟基苯甲醛为原料，同二甲基四氢嘧啶缩合，得中间体甲酸盐。最后以双萘羟酸置换，成品为奥克太尔双萘羟酸盐[24]。



(20)

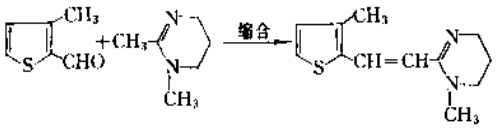
本品驱鞭虫效果甚佳，可称得上是治鞭虫特效药。亦用于牛羊等牲畜的毛首线虫的驱除。

按 20mg/kg 给药，分 2～3 天服用，半空腹时给药。

2.5.3. 莫仑太尔

莫仑太尔 (morantel) [20574-50-9] (21)，反-1,4,5,6-四氢-1-甲基-2-{2-[2-(3-甲基)-噻吩]-乙烯基}-嘧啶 (E-1,4,5,6-tetrahydro-1-methyl-2-{2-[2-(3-methyl)-thienthyl]-vinyl}-pyrimidine)，$C_{12}H_{16}N_2S$，分子量 220.33，熔点 169～171℃ (酒石酸盐)；264～266℃ (双萘羟酸盐)。无嗅、无味、浅黄色结晶，反式曝露在日光中，易逐渐转变为顺式，而降低药效。商品名 Banminth II (Pfizer Co.)。

采用 3-甲基噻吩醛为原料与二甲基四氢嘧啶缩合而得，然后再进一步成盐[25]。



(21)

中国已将莫仑太尔用于临床，对驱肠道线虫，疗效与噻嘧啶近似。国外则广泛用于家畜驱虫。

剂量5～10mg/kg，驱蛔只需单剂服用；驱钩虫与蛲虫时，则采用每天1次，连服2～3天。

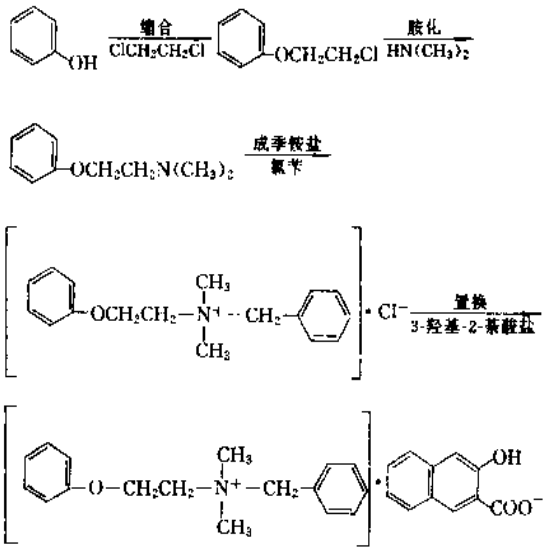
2.6. 季铵盐类

该类药物如贝芬宁，又名天虫宁。在驱肠道线虫曾广泛应用，对十二指肠钩虫的疗效，优于治疗美洲钩虫。因药物副作用较大，中国已改用其它广谱驱虫药取代。噻乙吡啶、司替碘胺均为治疗蛲虫等药物，中国也曾有生产。

2.6.1. 贝芬宁

苄芬宁羟萘酸盐(bephenium hydroxynathoate)[3818-50-6](22)，苄基二甲基(2-苯氧乙基)季铵3-羟基-2-萘酸盐(benzyldimethyl-[2-phenoxyethyl]-ammo-nium, 3-hydroxy-2-naphthoio acid salt)，$C_{28}H_{29}NO_4$，分子量443.54，熔点170～171℃，味苦、淡黄色结晶粉，不溶于水和乙醚，能溶于乙醇。商品名灭虫宁(上海大众制药厂)，Alcopart (Wellcome)，Frantin (Wellcome)。

由苯酚为原料与二氯乙烷缩合，得苯氧氯乙烷，采用二甲胺胺化，于0.98～1.18MPa (10～12kgf/cm²)的压力下，制得中间体苯氧乙基二甲胺，加入氯苄制成季铵盐的氯化物，最后置换为羟基萘酸盐的贝芬宁成品[26]。



(22)

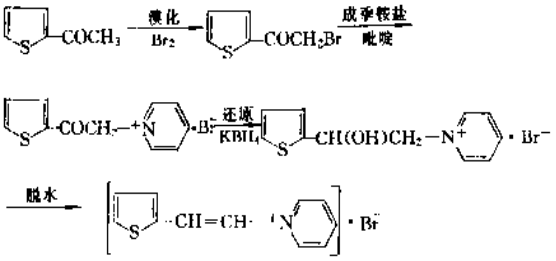
本品对钩虫、蛔虫、鞭虫均有抗虫作用，以抗钩虫效果为最佳。对畜禽肠道线虫均有驱虫效力，但不能用于猫科动物。

成人1次服用3g，儿童0.2～0.3g/岁。

2.6.2. 噻乙吡啶

噻乙吡啶(thienpyridine)(23)，溴化1-[2-(2-噻吩基)-乙烯基]吡啶(1-[2-(2-thienyl)-vinyl]-pyridine-bromide)，$C_{11}H_{10}BrNS$，分子量268.17，熔点178～182℃。桔黄色结晶，在水、甲醇、乙醇及二甲酰胺中易溶，有引湿性，水溶液中具明显荧光。

以2-乙酰噻吩为原料，经溴化得2-溴代乙酰噻吩，当吡啶存在时，成季铵盐。最后以硼氢化钾还原，消除脱水得成品[27]。



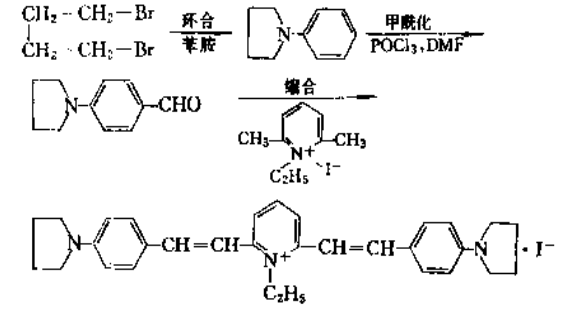
(23)

本品驱肠道线虫，如钩虫、蛔虫和蛲虫。口服0.25g/次或成人与儿童均按5mg/kg体重给药。

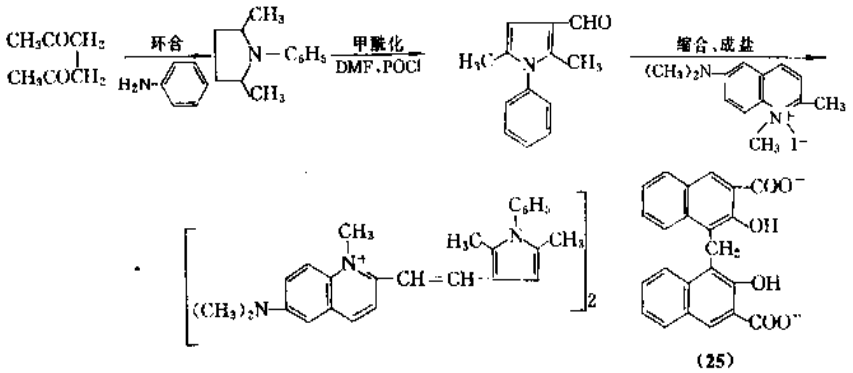
2.6.3. 司替碘胺

司替碘胺(stilbazinum iodide)[3784-99-4](24)，1-乙基-2,6-双[对-(1-吡咯烷基)-苯乙烯基]-吡啶季铵碘化物(1-ethyl-2,6-bis[p-(1-pyrrolidinyl)-styryl]-pyridinum iodide)。$C_{31}H_{35}IN_2$，分子量577.56，熔点282～283℃。红色结晶粉末，几乎不溶于热甲醇中。商品名Monopar (Wellcome Co.)。

由二溴丁烷与苯胺环合为吡咯苯，又经甲酰化制得对吡咯苯甲醛，再与2,6-二甲基吡啶-*N*,*N*-碘乙烷缩合制出成品司替碘胺。



(24)



(25)

本品驱蛲虫作用甚佳。每天10mg/kg，分2次服，连服3天。

2.6.4. 吡维铵

吡维铵（pyrvinium）[3546-41-6]（**25**），双-{6-二甲氨基-2-[2-(2,5-二甲基-1-苯基吡咯-3-基)-乙烯基-1-甲基喹啉季铵]}。双萘羟酸盐（bis-{6-dimethylamino-2-[2-(2,5-di-methyl-1-phenylpyrrol-3yl)-vinyl-1-methylquinolinium]}·pamoate）。$C_{75}H_{70}N_6O_6$，分子量1151.44，熔点210～215℃。无嗅无味，深红色结晶，几乎不溶于水或乙醚，性稳定，溶于醋酸中。商品名扑蛲灵，吡维铵（上海制药二厂）

由己二酮与苯胺环合为2,5-二甲基-1-苯基吡咯，经甲酰化制得上述吡咯物醛中间体，再与二甲氨基喹那啶-*N*-碘甲烷缩合，制成双萘羟酸盐成品[29]。如式(1)所示。

本品具有很好抗蛲虫作用，对鞭虫和钩虫作用较弱，对蛔虫近乎无效，抗虫机理可能是阻碍虫体葡萄糖的吸收，影响虫体生长和繁殖。

每次5～7.5mg/kg，睡前顿服，可间隔2～3周再服1次，反复用2～3次。

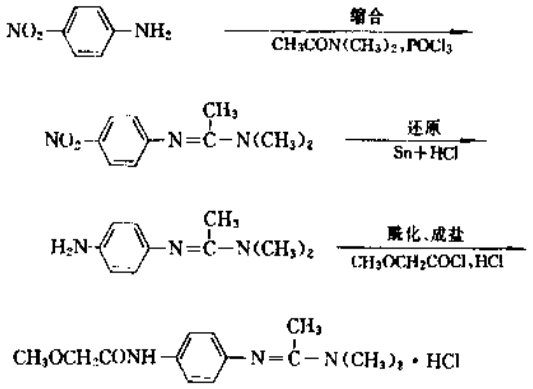
2.7. 其它驱胃肠道线虫药

其它驱肠道线虫药，如阿米登太、双硫氰苯及灵脱，均有广谱抗线虫效。抗生素类杀虫药，伊维菌素，对线虫及螨虫均有显著驱虫效果，已用于治疗盘尾丝虫病。

2.7.1. 阿米太尔

阿米太尔（阿米登太，amidantel）[49745-00-8]（**26**），*N*-{4-[1-(二甲氨基)-亚乙基]-氨基}-苯基-2-甲氧基乙酰胺（*N*-{4-[1-(dimethyl-amino)-ethylidene]-amino-phenyl-2-methoxy-acetamide hydro-chloride），$C_{13}H_{20}ClN_3O_2$，分子量285.77，盐基熔点为87～88℃，盐酸盐熔点为206～208℃。药用盐酸盐系白色粉状结晶，易溶于水与醇，难溶于乙醚及乙酸乙酯。

以对硝基苯胺与二甲基乙酰胺为原料。进行缩合与还原，再用甲氧乙酰氯酰化，最后成盐获得[30]。



(26)

阿米太尔为一种广谱驱虫药，对钩虫、蛔虫、蛲虫和丝虫等，均具有抗虫作用。在四川等地临床试验结果，对人体感染的十二指肠钩虫与美洲钩虫的杀虫效果，均很显著。

成人口服350mg，儿童则采用7mg/kg，睡前服用。

2.7.2. 双硫氰苯

双硫氰苯（bitoscanate）[4044-65-9]（**27**），1，4-双异硫氰酸苯酯（1，4-diisothiocyantobenzene），$C_8H_4N_2S_2$，分子量192.25，熔点130～132℃。本品无嗅，无味，白色针状结晶，不溶于水，溶于乙醇及氯仿中。

由苯二胺通硫代光气（$CSCl_2$）即可获得。亦可由对苯二胺，于二硫化碳与氨存在下制得[31]。



(27)

药物主要分布在血液、肝、肺等脏器内，其代谢机

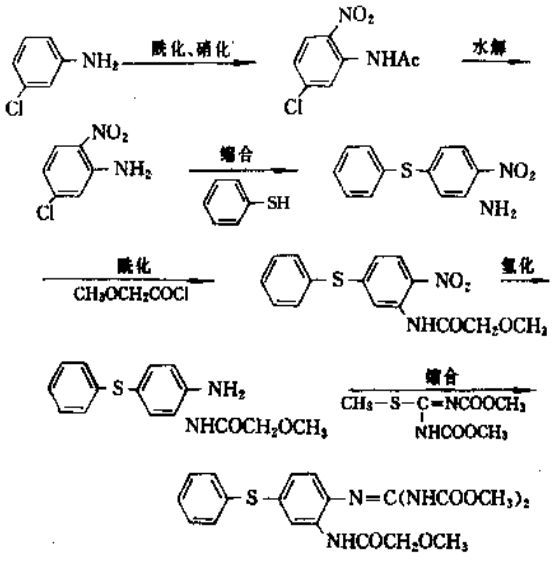
理足与氨基结合成硫脲类化合物，从尿排出体外。临床主要用于治疗钩虫。

每次 100mg，间隔 12h，连服 3 次。但一般对蛔虫、蛲虫无显著驱虫效。

2.7.3. 非班太尔

非班太尔（febantel）又称灵脱（rintal）[58306-30-2]（28），*N*-｛2-［2，3-双-（甲氧基羰基）-胍基］5-（苯硫基）-苯基｝2-甲氧基乙酰胺（*N*-｛2-［2，3-bis-(methoxycarbonyl)-guanidino］5-(phenylthio)-phenyl｝2-methoxy-acetamide），$C_{20}H_{22}N_4O_6S$，分子量 446.48，熔点 131～133℃。无嗅、无味的白色结晶，微溶于大多数有机溶剂。商品名 Rintal（Eaver-Lockhart）。

以间氯苯胺为原料，经酰化与硝化，然后水解得中间体 5-氯-2-硝基苯胺。再进一步与苯硫醇缩合，得 2-硝基-5-苯硫基苯胺。酰化使用甲氧基乙酰氯，生成 2-硝基-5-苯硫基甲氧乙酰苯胺，再将硝基氢化或还原为氨基，最后加入 *S*-甲基异硫脲-*N*-*N'*-双甲酸甲酯缩合，则获得成品[32]。

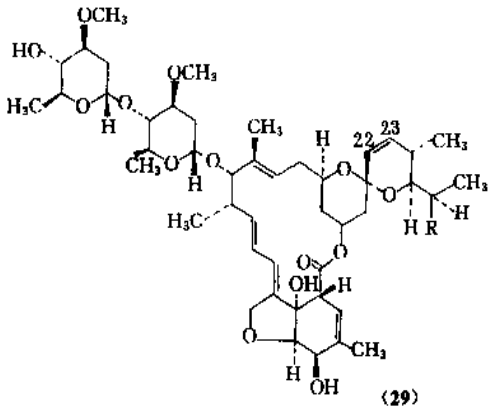


(28)

本品为新型畜用广谱驱虫药，对各种不同线虫和绦虫，都具有高强度的驱虫活性。由于药物毒副作用小，对各种动物均能耐受。

2.7.4. 伊维菌素

伊维菌素（ivermectine）[70288-86-7]（29），是具有杀虫活性的大环内酯类抗生素。系美 Merck Sparp & Dohme Co. 由链霉菌菌丝中分离而得的阿维菌素（avermectine）（29）。阿维菌素是一种广谱抗线虫新药，若将阿维菌素以选择性催化氢化，利用催化剂 $[(C_6H_5)_3P]_3C_6H_5S$ 时，可在结构的 22 与 23 位氢化，即得伊维菌素[33]。



(29)

R＝C_2H_5，B_{1a}[70161－11－4]；
R＝CH_3，B_{1b}[70209－81－3]。

伊维菌素是极好的杀线虫药物，亦是治疗盘尾丝虫病最佳药物，并对螨、虱、疥癣、蜱、蝇等，均有显著效果。特别是杀螨效力，在牲畜上应用，治愈率几乎达到 100%。口服 0.2mg/kg。

3. 抗丝虫病药

丝虫病治疗药物，早期以胂剂为主，自从 1947 年发现乙胺嗪（海群生）以来，临床上都以该药为首选，用于口服治疗班氏、马来和罗阿丝虫病，乙胺嗪能大量杀死微丝蚴。近年来还先后发现多种类型化合物，对棉鼠丝虫有抗虫作用，如有机磷类、咪唑类、硝基呋喃类、异硫氰酸酯类和喹啉类等，其中如敌百虫、左旋咪唑、甲苯达唑、硝硫氰胺、阿莫待喹和舒拉明等，都已经用于临床。特别是伊维菌素用于盘尾丝虫病治疗，报道已有 6 万以上的患者，现场试验结果，表明该药大有前途。

3.1. 有机胂类

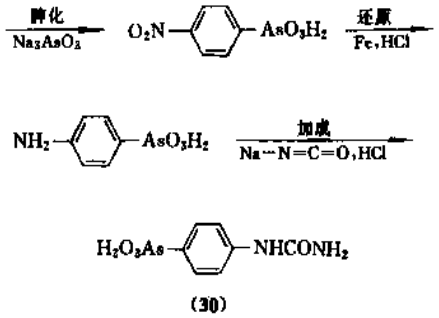
胂类是早期治疗丝虫病有效药物，如卡巴胂、二氯苯胂、三噻胺胂等，均有很好杀丝虫作用。

3.1.1. 卡巴胂

卡巴胂（carbarsone）[121-59-5]（30），对脲基苯胂酸（*p*-ureidopgenylarsonic acid），$C_7H_9AsN_2O_4$，分子量 260.08，熔点为 174℃。几乎无嗅无味，微酸的白色粉末，微溶于水，乙醇，几乎不溶于乙醚，氯仿，易溶于碱性液。

由对硝基苯胺为原料，经低温重氮化，加入亚砷酸钠胂化，铁粉还原而得氨基苯胂酸，最后加成得对脲基苯胂酸，即为卡巴胂[34]。





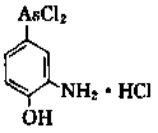
(30)

本品含胂 28.85%，系五价胂剂。对丝虫病有杀灭成虫的疗效，但对微丝蚴作用差。本品可与乙胺嗪合用。还有抗阿米巴、滴虫等作用。

每天 0.25～0.5g，分 2 次口服，连服 10 天为 1 疗程。

3.1.2. 二氯苯胂

二氯苯胂(dichlorphenarsine)[455-83-4]，3-氨基-4-羟苯基-二氯化胂盐酸盐(3-amino-4-hydrooxyphenyl-dichlor-arsine hydochlorid)[536-29-8](**31**)，$C_6H_6AsCl_2NO\cdot HCl$，分子量 209.41，熔点 200℃，无嗅，具吸湿性的白色粉末，易溶于水与乙醇，置于安瓿内必需充氮气或惰性气体，并在低温下存放。



(31)

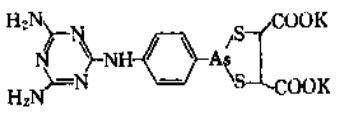
由 $AsCl_3$ 与邻氨基苯酚作用而成[35]。

本品在水中易水解，而产生氧酚胂(oxophenarsin)市售品常与缓冲剂柠檬酸钠以重量比 1∶3.33 混合，使形成的溶液 pH=6.2，与人体血液相近似。该药以往习惯用于治疗梅毒，亦可用来杀灭丝虫成虫。

每次最大剂量为 150mg。

3.1.3. 三嗪胺胂

三嗪胺胂(trimelarsan，Mel W)[13355-00-5]，2-[对(4,6-二氨基)-1,3,5-三嗪-2-基苯胺基]-1,3,5-环乙二硫胂-4,5-二甲酸钾盐(dipotassium-2-[*p*-(4,6-diamino)-1,3,5-triazin-2yl-aminophenyl]-1,3,2-dithiarsolan-4,5-dicarboxylate)[37526-80-0](**32**)，$C_{13}H_{11}AsK_2N_6O_4S_2$，分子量 532.51，白色粉末，溶于水。



(32)

本品对马来及班氏丝虫均有明显作用。

开始使用 2mg/(kg·d)，如无反应可增至 4mg/(kg·d)，肌肉注射 1～3 天。

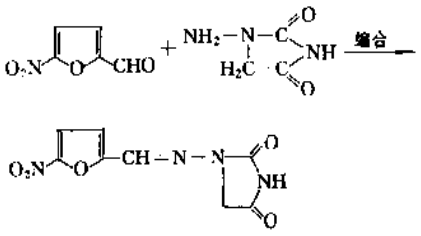
3.2. 硝基呋喃类

这类药物，很多是既有杀血吸虫作用，亦有杀丝虫效果，如呋喃坦啶、呋喃唑酮以及呋喃嘧酮，后者在中国大量用于临床，但未正式投入生产。

3.2.1. 呋喃坦啶

呋喃坦啶(furadantine)[17140-81-7](含单分子结晶水)，*N*-(5-硝基-2-呋喃亚甲基)-1-氨基乙内酰脲[*N*-(5-nitro-2-furfurylidene)-1-aminohydantoin][67-20-9](**33**)，$C_8H_6N_4O_5$，分子量 238.16，熔点 270～272℃(分解)。味苦、有微臭，黄色细小针状结晶，水 100ml(于 pH=7 时)可溶解 90mg，微溶于酒精，遇碱生成盐。

由氨基乙内酰脲与硝基呋喃醛缩合而得[36]。



(33)

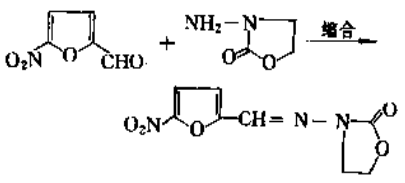
本品既有杀菌作用，亦可用于治疗丝虫病，对感染棉鼠丝虫的动物体内成虫和微丝蚴，均有很好杀虫作用。

采用 70mg/kg，1 次给药，或 40mg/(kg·d)，连续给药 5 天，能杀死所有丝虫成虫。

3.2.2. 呋喃唑酮

呋喃唑酮(furazolidone)[67-45-8](**34**)，3-[5-硝基糠叉氨基]-2-噁唑烷酮(3-[5-nitrofurfurylidene amino]-2-oxazolidinone)，$C_8H_7N_3O_5$，分子量 225.16，熔点 275℃(分解)。黄色结晶粉末，几乎不溶于水、醇、醚及四氯化碳。商品名痢特灵(杭州制药厂，苏州第五药厂，西安药厂等)，Furacin (Norden Labs)。

由硝基呋喃醛与 3-氨基噁唑-2-酮缩合而得[37]。



(34)

药物具有抗菌、杀抗米巴与滴虫、丝虫作用。

剂量：94mg/(kg·d)，连续 5 天，对感染棉鼠体内

丝虫，有强烈杀微丝蚴和成虫作用。

3.3. 咪唑类

咪唑类是具有抗丝虫作用的化合物，如左旋咪唑、甲硝唑，苯并咪唑类的甲苯达唑等。

3.3.1. 左旋咪唑

左旋咪唑对丝虫病亦有疗效，详见驱肠道线虫药。

剂量5～8mg/（kg·d），分2～3次服用，连服3～5天，微丝蚴减少率达99.6～99.9%。

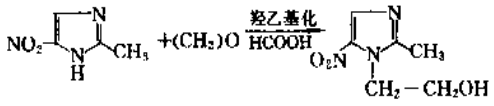
3.3.2. 甲苯达唑

该药除对上述钩虫、蛔虫、蛲虫、鞭虫等肠道线虫有很好驱虫作用外，还对绦虫与丝虫均有活性。对感染棉鼠丝虫的棉鼠给药，有很好杀微丝蚴作用，但对成虫作用较差，详见驱肠道线虫药。动物体内剂量为3mg/kg时，有抗棉鼠丝虫作用。

3.3.3. 甲硝唑

甲硝唑（metronidazole）[443-48-1]（**35**），1-（2-羟乙基）-2-甲基-5-硝基咪唑[1-(2-hydroxyethyl)-2-methyl-5-nitro-imidazole]，$C_6H_9N_3O_3$，分子量171.16。白色结晶，熔点158～160℃。溶于水、乙醇及氯仿。

由2-甲基-5-硝基咪唑与环氧乙烷羟乙基化制得甲硝唑成品[38]。



(35)

本品是抗滴虫病首选药物，继又发现对阿米巴与丝虫有抗虫作用。对感染试验用棉鼠体内的棉鼠丝虫，其微丝蚴与成虫均有作用，但临床效果尚不明显。泰国一丝虫患者，有乳糜尿症状，口服乙胺嗪未见效。服用本品每日3次，每次400mg，连服10天，乳糜尿停止，水肿消退，3个月后患者全身状况显著改善，复查未见微丝蚴。

口服400mg/d，分3次服，连服10天。

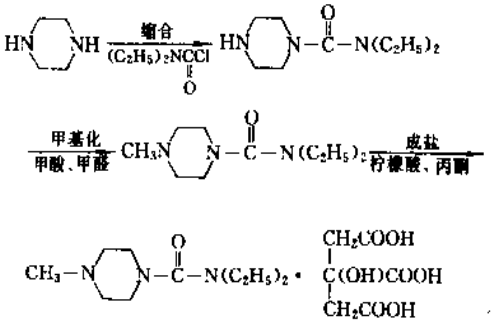
4. 其它抗丝虫病药

其它一些类抗丝虫病药，如常用的乙胺嗪（海群生）、有机磷类的敌百虫，硝硫氰胺、舒拉明及阿莫他喹等，都是具有抗丝虫活性的药物。

4.1. 乙胺嗪

乙胺嗪（海群生，diethylcarbamazine）[90-89-1]，其柠檬酸盐（diethylcarbamazine citrate）[1642-54-2]（**36**），1-二乙胺基甲酰基-4-甲基哌嗪柠檬酸盐（1-diethylcarbamoyl-4-methyl piperazine citrate），$C_{10}H_{21}N_3O \cdot C_6H_8O_7$，分子量391.42，熔点141～143℃，（盐基为47～49℃）。白色结晶，易溶于水及热乙醇，不溶于苯、乙醚、氯仿及丙酮。商品名海群生（Hetrazan，南京制药厂与杭州第二制药厂生产），Dirocide（Squibb），Filaribits（Wellcome）。

以哌嗪为原料，用二乙胺基甲酰氯缩合，制得中间体二乙胺基甲酰哌嗪，再用甲酸与甲醛甲酰化，并用柠檬酸成盐，即得乙胺嗪柠檬酸盐成品。



(36)

本品是治疗丝虫病常用药物，对微丝蚴及成虫均有作用，以杀微丝蚴作用最强。口服后在肠内迅速吸收，血中浓度在3小时内，即达到最高峰，以后逐渐下降，48小时后血液中则不能查出。药物大部在体内代谢，而几乎全部由尿中排泄，24小时内能排出其代谢物70%。

成人为每次250mg（乙胺嗪柠檬酸盐），1天3次，连服7～8天。亦可采用单剂疗法，1次1g，临睡前服下或1g/d，连服3天的3g疗法。儿童4～6mg/（kg·d），连服2～4周。

4.2. 美曲膦酯

美曲膦酯（敌百虫，trichlorfon，dipterex，metrifonate）[52-68-6]（**37**）（见6.2.10.），*O*,*O*-二甲基-2,2,2-三氯-1-羟乙基磷酸酯（*O*,*O*-dimethyl-2，2，2-trichloro-1-hydroxyethyl phosphorate），$C_4H_8Cl_3O_4P$，分子量257.44，熔点83～84℃。白色或淡黄色结晶，能溶于水，亦能溶于乙醇、丙酮、苯与煤油中。商品名Metrifonate，Dipterex（Bayer），Combot（Fort Dodge Lab.）。

美曲膦酯是有机磷类胆碱酯酶抑制剂，杀虫（包括农业害虫与人畜体寄生虫）范围甚广。对感染棉鼠丝虫的棉鼠，给予口服25mg/kg或肌注10mg/kg时，发现有显著的抗丝虫作用。对盘尾丝虫亦有杀灭微丝蚴作用，剂量为7.5～15mg，1次服用，每隔2周1次，可服4～16剂。

4.3. 硝硫氰胺

硝硫氰胺（amoscanat）[26328-53-0]，本品是一种广

谱驱虫药物，药理试验证明，药物对肠道线虫、血吸虫以及丝虫均有强烈杀虫作用。

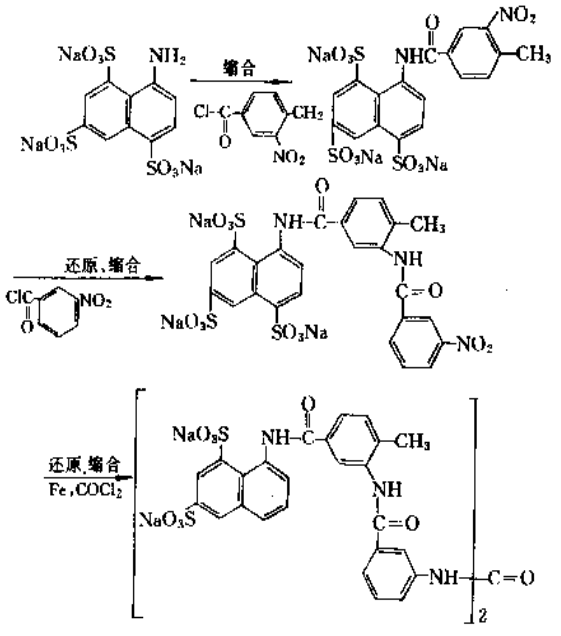
抗丝虫药效试验，采用感染棉鼠丝虫的长爪沙鼠，当给予总剂量为200mg/kg，分2次口服时，证实对微丝蚴减虫率为93%、成虫减虫率达100%。

剂量为100mg/kg，分4天服，或采用12.5mg/(kg·d)，连服5天。

4.4. 舒拉明

舒拉明（suramin）[145-63-1]，舒拉明钠（suramin sodium）[129-46-4]（38），六钠对称-双（间氨基对甲基苯甲酰-1-萘氨基-4-6,8-三磺酸盐脲[hexasodium syin-bis（*m*-amino-*p*-methylbenzoyl-1-naphthylamino-4，6，8-trisulfonate）-carbamide]，$C_{51}H_{34}N_6Na_6O_{23}S_6$，分子量1429.21。无嗅、味微苦，易吸潮的白色或乳黄色粉末，易溶于水，微溶于醇，不溶于苯。

由1-萘胺-4,6,8-三磺酸钠与4-甲基-3-硝基苯甲酰氯反应，并将硝基还原为氨基后与间硝基苯甲酰氯缩合，再将硝基还原，经通光气反应而获得成品[41]。

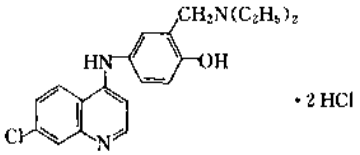


(38)

本品可用于治疗盘尾丝虫病，对成虫有效，对于微丝蚴则无作用。静脉注射是10%水溶液，开始剂量500mg，以后每周增至1g，疗程用4～6次总剂量达4.5～6.5g，治疗6～12个月复查，减虫率可达90～100%。也能用于治疗锥虫病。

4.5. 阿莫地喹

阿莫地喹（amodiaquine）[86-42-0]，阿莫地喹盐酸盐（amodiaquine hydrochloride）[69-440-3]（39），其二盐酸盐二结晶水（amodiaquine dihydrochloride dihydrate）[6398-98-7]，$C_{20}H_{22}ClN_3O \cdot 2HCl \cdot 2H_2O$，分子量464.82。药用为盐酸盐，熔点243℃。黄色结晶，微溶于水及乙醇。商品名卡莫喹 Camoquin（Park-Davis Co.）



(39)

本品详见抗疟药。本品既有抗疟作用，也有抗丝虫作用（见抗原虫化疗药物）。

5. 抗绦虫病药物

驱绦虫药，品种不少，天然药物有槟榔、仙鹤草等。槟榔早已分离出有效成分槟榔碱，而且可以由全合成制取。仙鹤草中有效成分鹤草酚，亦已分离获得。

阿的平又称疟绦平是抗疟药兼有杀绦虫作用。氯硝柳胺（niclosamide），能够驱除各种绦虫，效果甚佳，亦为很好的灭螺药。丁萘脒驱绦效果甚佳，常见有盐酸盐与双萘羟酸盐两种，后者副作用较轻微。

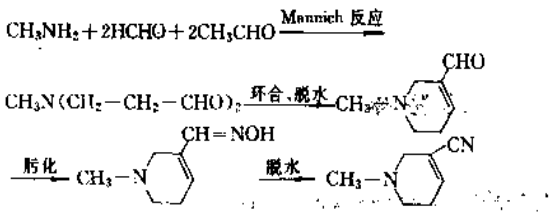
地孟丁是驱绦虫新药，用于人体，效果甚佳，且对蛲虫、蛔虫等，均有作用。吡喹酮早期是以驱绦药出现，对人与牲畜体内多种绦虫，都有显著杀虫作用，后来发展为抗血吸虫病首选药物。甲苯达唑与阿苯达唑都是广谱驱虫药，即能杀死肠道线虫，又有抗绦虫效果。巴龙霉素是一种抗生素，具有广谱抗菌作用，也有杀阿米巴、滴虫及梨形鞭毛虫的药效，而且是良好抗绦虫病药物。

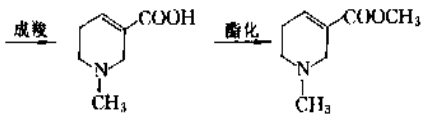
5.1. 天然药物

5.1.1. 槟榔碱

槟榔碱（arecoline）[63-75-2]（40），是由棕榈科属槟榔（*areca catechu L.*）的种子提取而得，$C_9H_{13}NO_2$，分子量155.19，沸点209℃，油状液体。溴氢酸盐为溴化氢作用于槟榔碱而得，[300-08-3]，$C_8H_{13}NO_2 \cdot HBr$，具有苦味的白色晶体，熔点169～171℃，溶于水及乙醇。

本品全合成是由Mannich 1942年报道，以甲胺、甲醛与乙醛反应，生成双醛，经脱水环合等六步得成品。





(40)

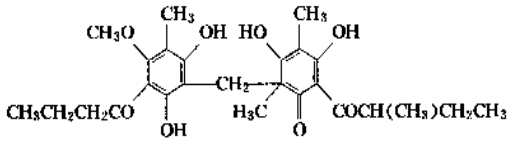
美专利以 β-丙氨酸副产物仲胺类原料，经甲基化、成羧、环合、氢化等可得槟榔碱，有工业生产价值[42]。

槟榔碱与槟榔用于驱虫已有多年，对驱绦虫效果最佳。本品具有使虫体麻痹弛缓作用，而后将全虫排出体外。对猪肉绦虫的作用强，而对牛肉绦虫驱虫作用较弱，临床证明槟榔能使猪肉绦虫全虫麻痹，可打下各部节片，治愈率可达 100%。

口服槟榔碱为 4mg/kg。

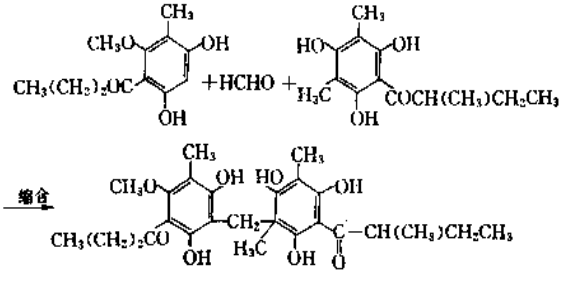
5.1.2. 鹤草酚

鹤草酚 (agrimophol) 是蔷薇科 (*Rosaceae*) 龙牙草属植物仙鹤草 (*Agrimonia pilosoledeb*) 中提取而得 (41)。具有显著驱虫作用，也对血吸虫有杀虫活性。1974 年中国分离出主要驱绦成分，定名为鹤草酚。药物为黄绿色斜方棱晶，熔点 138.5～139.5℃，易溶于氯仿和苯，微溶于甲醇、乙醇和石油醚，几乎不溶于水。



(41)

本品除用植物提取外，已经合成[43]。采用 α-甲基丁酰氯与 2，4-二甲-均苯三酚，通过弗-克反应制出 2，4-二甲基-6-(α-甲基丁酰基)-均苯三酚。以此产物为原料，在硫酸酸性介质中，加入伪缩乌酚与甲醛，制得鹤草酚。



(41)

本品为较理想的驱绦药，作用与氯硝柳胺相似，而且副作用小。药物能迅速穿透绦虫体壁使虫体痉挛致死。

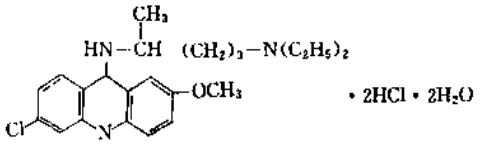
成人 0.8g，儿童 25mg/kg，1 次服用。若用鹤草芽浸膏时，成人 1.5g，儿童 45mg/kg，1 次口服，服后 1h，加服硫酸镁常量导泻。

5.2. 合成药物

驱绦用的化学合成药也不少，如吖啶类的疟绦平 (又名阿的平) 与阿兰巴，均为早期使用驱绦药。现在已很少采用。氯硝柳胺 (灭绦灵) 为驱绦有效药，在牲畜驱绦时，大量应用。丁萘脒与吡喹酮均为驱绦其佳药物。地孟丁、甲苯达唑和阿苯达唑，亦具有良好驱绦作用。

5.2.1. 米帕林

米帕林 (疟绦平、阿的平，mepacrine、quinacrine) [83-89-6]，其盐酸盐 [69-05-6] (42) 常用为二盐酸盐。二结晶水 [6151-30-0]，尤以后者常用，$C_{23}H_{30}ClN_3O \cdot 2HCl \cdot 2H_2O$，分子量 508.91 (见抗原虫化疗药物)。



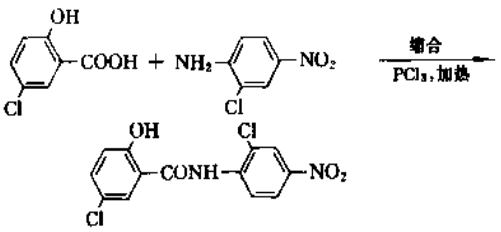
(42)

米帕林早期曾用于治疗绦虫病，1947～1964 年治疗数千例绦虫病患者，采用口服 0.8g 剂量，治愈率为 85%。由于药物副反应较为严重，现已为其它药物所替代。

5.2.2. 氯硝柳胺

氯硝柳胺 (niclosamide) [50-65-7] (43)，*N*-(2′-氯-4′-硝基苯基)-5-氯水杨酰胺 [*N*-(2′-chloro-4-nitrophenyl)-5-chlorosalicylamide]，$C_{13}H_8Cl_2N_2O_4$，分子量 327.12，熔点 228～232℃。淡黄色或类白色粉末，几乎不溶于水，微溶于乙醇、乙醚，能溶于热的乙醇等有机溶剂中。商品名灭绦灵，Yomesan (Bayer Co.)，Niclocids (Miles)。

以 5-氯水杨酸与对硝基邻氯苯胺缩合而得[44]。



(43)

本品为有效驱绦药物，又能杀血吸虫的中间宿主钉螺，是灭螺药。绦虫头节与药物接触后，立即被杀灭。

驱绦剂量，首次 1～1.5g，间隔 1 小时再服 1 次，总

量不超过 3g。

5.2.3. 地孟汀

地孟汀 (dimantine, dymanthine) [124-28-7], *N*, *N*-二甲基十八烷胺，盐酸盐 (*N*, *N*-dimethyl octadecylamine hydrochloride)[1613-17-8](**44**)，$C_{20}H_{43}N$，分子量 297.55，盐基的凝固点为 22.89℃，药用盐酸盐。商品名 Thelmesan。

$$CH_3-(CH_2)_{17}N(CH_3)_2 \cdot HCl$$

(**44**)

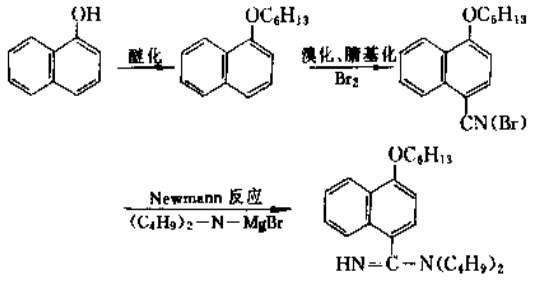
由十八胺与甲醛作用而得[45]。

药物用于驱绦虫、蛔虫、蛲虫等。每日 1 次，50～150mg/次，连服 3 天。

5.2.4. 丁萘脒

丁萘脒(bunamidine)，[1055-55-6]，盐基(Bas)[3748-77-4](**45**)，*N*,*N*-二丁基-4-己氧基-1-萘甲脒[*N*, *N*-dibutyl-4-(hexyloxy)-1-naphthalene carboximidamide]。$C_{25}H_{38}N_2O$，分子量 382.57，盐酸盐熔点 214～214.8℃。无嗅、无味的白色粉末，可溶于水。商品名 Scolaban (Wellcome Co.)

由 1-萘酚为原料，醚化制取 1-萘环己醚，将 4-位溴化为 1 环己氧基-4-溴萘，再制成腈基，最后用格氏试剂经 Newmann 反应，获得丁萘脒[46]。



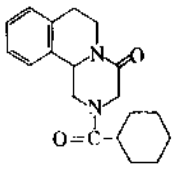
(**45**)

本品为广谱驱绦虫药物，畜用为主。用于犬绦虫病的治疗(包括细粒棘球绦虫)，可将绦虫在宿主肠道内消化，亦用于羊体莫尼茨绦虫。

犬剂量为 25～50mg/kg (盐酸盐计)，羊则为 25～50mg/kg (双萘羟酸盐计)。

5.2.5. 吡喹酮

吡喹酮 (praziquantel) [55268-74-1](**46**)，2-环己羰基-4-氧-1,2,3,6,7,11b-六氢-4*H*-吡嗪并[2,1*a*]异喹啉 (2-cyclohexylcarbonyl-4-oxo-1,2,3,6,7,11-b-hexahydro-4*H*-pyrazino[2,1-*a*]-*i*-quinoline)，$C_{19}H_{24}N_2O_2$，分子量 312.41，熔点 136～140℃，白色或类白色结晶粉末，难溶于水，易溶于氯仿及乙醇。商品名 Droncit (Bayvet)，Biltricid (Miles.)。



(**46**)

治疗绦虫病所用剂量为 11mg/kg，1 次服用。

6. 抗血吸虫病药

寄生于人体的血吸虫，主要有曼氏血吸虫，埃及血吸虫和日本血吸虫，前二者主要流行于非洲、南美、中东及南欧地区，后者主要流行于亚洲，是危害人类最严重的五大寄生虫之一。

治疗血吸虫病药物，可分为有机锑化合物与非锑化合物两大类。锑剂毒性大，从 60 年代以来，非锑药物不断出现，临床使用锑剂已渐减少。

有机锑类药物，有酒石酸锑钾，必须静脉注射给药，50 年代，中国学者合成了二巯基丁二酸锑钠和没食子酸锑钠，可供肌肉注射或口服。

非锑药物中，硫蒽酮和海葱酮为治疗曼氏血吸虫病的主要药物，但对日本血吸虫病无效。1961 年，中国学者研究合成了非锑口服抗日本血吸虫病新药呋喃丙胺，具有疗效高、毒性低、排泄快的优点，可用于急慢性及晚期的日本血吸虫病患者，同时还创造了与敌百虫合并使用疗法增强了药物的疗效。同类型的呋喃双胺、呋喃烯唑、以及双萘羟酸副品红、六氯对二甲苯、尼立达唑、硝硫氰胺等都曾经应用于日本血吸虫病的临床治疗，并肯定了疗效和副反应。1975 年，联邦德国学者报道了吡喹酮，能治 3 种血吸虫病，效果较强，各国进行了大量临床观察，证实了是具有疗效高、疗程短、副反应小、服用方便的治疗血吸虫病药物。

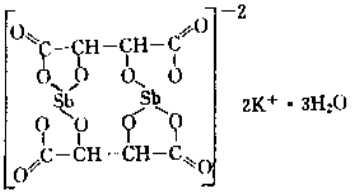
中草药方面，有从南瓜子中提取和合成的有效成分南瓜子氨酸和自黄花蒿提取的青蒿素及合成的衍生物等，在实验动物上都有较好的杀日本血吸虫效果。

6.1. 有机锑类

6.1.1. 酒石酸锑钾

酒石酸锑钾 (antimony potassium tartrate, tartar emetic)[28300-74-5](**47**)，二甲双[桥-酒石酸根合(4-)]二锑-(2)三水化合物 (dipotassium bis[μ-tartarto(4-)]diantimonate(2-)trihydrate)，$C_8H_4K_2O_{12}Sb_2 \cdot 3H_2O$，分子量 667.86。透明结晶或白色粉末，无嗅，有甜味，在 20℃

时，溶于13份水，溶于20份甘油中，略溶于沸水，不溶于乙醇。



(47)

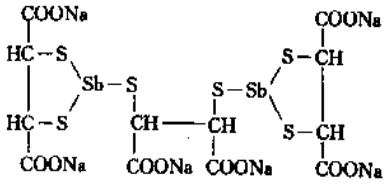
将酒石酸制成甲盐后，与Sb_2O_3锑化，即可合成[47]。

本品为锑剂，自1918年用于治疗埃及血吸虫病以来，至今仍为治疗血吸虫病有效药物，中国用其治疗日本血吸虫病。

本品对胃肠道有强烈刺激，不能口服，只能作静脉注射，总剂量按25mg/kg，分为20次，每日注射一次，连续注射20天为一疗程，适用于重感染者和年老体弱者。50年代开始至70年代，流行区大规模推广12mg/kg的3天疗法。

6.1.2. 二巯基丁二酸锑钠

二巯基丁二酸锑钠，(Sb-58，Stibocaptate)[3064-61-7](48)，2,3-内消旋-二巯基琥珀酸锑钠(antimony sodium-2,3-meso-dimercaptosuccinate)，$C_{12}H_6O_{12}S_6Na_6Sb_2 \cdot H_2O$，*分子量952.01，白色结晶或黄色固体，易溶于水*，水溶液较不稳定，必须在24h之内使用。



(48)

将二巯基丁二酸，用Sb_2O_3锑化而合成[48]。它在不同条件下可与锑生成化学结构及含锑量不同的产物。本品系以3分子二巯基丁二酸钠与2原子锑形成环状锑硫化合物，即Sb-58。

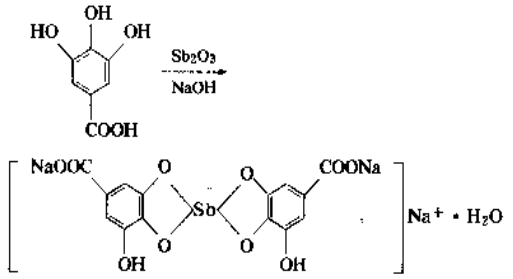
本品对埃及血吸虫病的疗效较高，对曼氏及日本血吸虫病的疗效次之，国外用其钾盐(代号Tw-Sb/6)，毒性均大。本品在中国曾用于治疗耕牛血吸虫病，毒性低，疗效好。

本品有一般锑剂的共同毒副作用，表现在消化道、呼吸道一系列症状，对心脏、肝脏的毒性较钾盐低。用10%水液肌肉注射，总剂量是30～50mg/kg，每周注射1～2次，共注射5次。

6.1.3. 没食子酸锑钠

没食子酸锑钠(Sodium Antimono Gallate)[78969-80-9](49)，二没食子酸-(3，4)-亚锑酸三钠[trisodium digallo-(3,4)-antimonite]，$C_{14}H_8Na_3O_{11}Sb$，分子量542.96，淡黄色或白色粉末，用水结晶，得无色透明斜方块状晶体，易失水，无熔点或分解点。商品名锑-273(浙江金华药厂)。

将没食子酸钠盐，用三氧化锑锑化即可制得[49]。



(49)

本品为没食子酸与锑的络合物，是中国合成的口服锑剂，用于治疗日本血吸虫病，疗效不及酒石酸锑钾，3个月、6个月的粪检阴转率为50～80%左右。对消化道刺激较严重。主要是呕吐，可使用肠溶制剂。对肝脏毒性较大，偶可出现阿-斯综合症及中毒性肝炎。

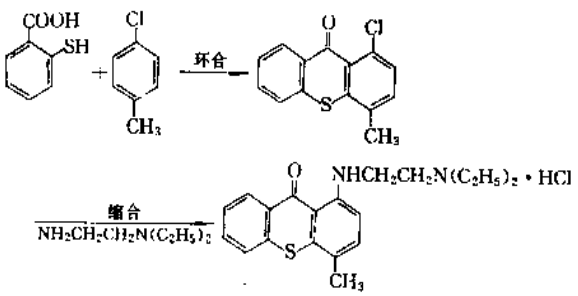
口服总剂量350mg/kg，连服10天为一疗程。

6.2. 非锑剂

6.2.1. 硫恩酮

硫恩酮(lucanthone hyhrochloride，Miracil D)[548-57-2](50)，1-[(2-二乙氨基-乙基)-氨基]-4-甲基-硫恩-9酮、盐酸盐(1-[(2-diethylamino-ethyl)-amino]-4-(methyl)thioxanthen-9-one)hydrochloride，$C_{20}H_{24}N_2OS \cdot HCl$，分子量376.6，熔点195～196℃，黄色结晶，味苦，易溶于水，略溶于乙醇。

可用邻巯基苯甲酸与对甲基氯苯，环合成1-氯-4-甲基硫恩-9-酮，再与二乙胺基乙胺缩合而得。



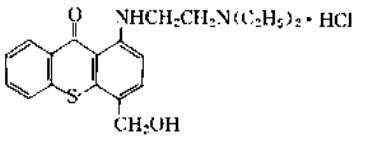
(50)

本品为口服非锑剂抗血吸虫病药物，对埃及血吸虫病效果很好，对曼氏血吸虫病较差，对日本血吸虫病无

效。副反应有头昏、呕吐、腹痛及精神症状。口服剂量为0.5～1g/d，连服3天为一疗程。

6.2.2. 海恩酮

海恩酮（hycanthone）[3105-97-3]（**51**），1-[（2-二乙氨基）乙氨基]-4-（羟甲基）-硫恩-9-酮，盐酸盐（1-[(2-diethylamino) ethylamino]-4-(hydromethyl)-thioxanthen-9-one）hydrochloride），$C_{20}H_{24}N_2O_2S \cdot HCl$，分子量392.5，熔点173～176℃（分解）。黄棕色结晶粉末，溶于水及乙醇，不溶于丙酮及乙醚。



（51）

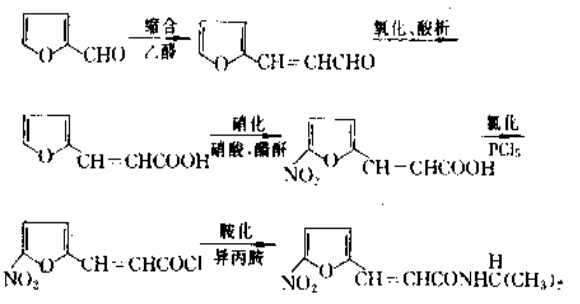
可由硫恩酮用灰霉菌核经生物氧化作用而制得[51]。

海恩酮为硫恩酮在动物体内的代谢物，其抗曼氏血吸虫的作用较硫恩酮大6～9倍，应用剂量亦低。对曼氏血吸虫病的疗效约为50～90%，对日本血吸虫作用差，本品已取代硫恩酮作为曼氏及埃及血吸虫病药物。副反应有短暂的呕吐、恶心、腹痛等。由于对肝有损伤，肝硬化或肝炎病者忌用。参考剂量为口服3mg/(kg·d)，连服5天为一疗程，肌肉注射3mg/kg，1次注射。

6.2.3. 呋喃丙胺

呋喃丙胺（furapromide，F-30066）[31365-44-3]（**52**），*N*-（异丙基）-*β*-（5-硝基-2-呋喃基）-丙烯酰胺（*N*-(isopropyl)-*β*-(5-nitro-2-furyl) acrylamide），$C_{10}H_{12}N_2O_4$，分子量224.21，熔点187～188℃，黄色粉状结晶，微溶于水。

糠醛与乙醛缩合成呋喃丙烯醛，经氧化、酸析得呋喃丙烯酸，用硝酸、醋酐硝化而得5-硝基呋喃丙烯酸，再氯化成5-硝基呋喃丙烯酰氯，最后与异丙胺胺化而得成品[52]。



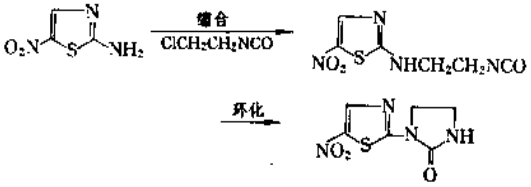
（52）

本品为中国设计研究成功的第一个非锑口服抗日本血吸虫病药，对日本血吸虫童虫和成虫均有明显疗效，适用于治疗急性血吸虫病，或慢性血吸虫的重复感染。对无黄疸、腹水和肝功能尚好的晚期血吸虫病患者均可应用。吸收快，排泄快，在体内无蓄积作用。亦能用于华支睾吸虫及姜片虫的治疗。成人口服剂量3g/d，儿童1～2g/d，连服10～15天，或15～20天。

6.2.4. 尼立达唑

尼立达唑（niridazole）[61-57-4]（**53**），1-(5′-硝基-2′-噻唑)-2-咪唑烷酮[1-(5′-nitro-2′-thiazolyl)-2-imidazoli-dinone]，$C_6H_6N_4O_3S$，分子量214，熔点261～262℃。淡黄色粉末，不溶于水，难溶于大多数有机溶剂。商品名Anbilhar（Ciba Co.）。

5-硝基-2氨基噻唑与异氰酸氯乙酯缩合再环化即得[53]。

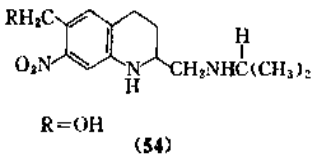


（53）

本品在国外是用于治疗曼氏及埃及血吸虫病，也可治疗阿米巴及滴虫病。中国用于治疗临床日本血吸虫病。剂量为20mg/kg，疗程为10～14天，但对中枢神经系统有较严重副反应。

6.2.5. 奥沙尼喹

奥沙尼喹（oxamniquine）[21738-42-1]（**54**），6-羟甲基-2-异丙基氨基-7-硝基-1,2,3,4-四氢喹啉（6-hydroxy-methyl-2-isopropylamino-7-nitro-1，2，3，4-tetrahydroquinoline），$C_{14}H_{21}N_3O_3$，分子量279.34，熔点147～149℃。商品名UK 4271（Pfizer Co.）



R=OH

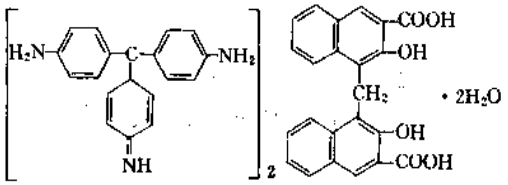
（54）

从R=H，经氧化、还原后，得到R=OH，即奥沙尼喹。

本品对曼氏血吸虫有较强的杀灭作用，其效果较海恩酮高2～3倍，较尼立达唑高5～11倍，适用于治疗曼氏血吸虫病。其副反应可出现血清谷-丙转氨酶（SGPT）和血清谷-草转氨酶（SGOT）的升高，白细胞计数降低等现象。肌肉注射剂量为5～7mg/kg。

6.2.6. 双萘羟酸副品红

双萘羟酸副品红（pararosaniline pamoate）（**55**），α-（对氨基苯基）-α-（4-亚氨基-2，5-环己二烯-1-亚基）对甲苯胺-4，4′-亚甲基双（3-羟基-2-萘酸）盐，（2∶1）水合物［α-（*p* aminophenyl）-2-（4-imino-2，5-cyclohexadien-1-ylidene）-*p*-toluidine-4，4′-methylene bis（3-hydroxy-2-naphthoic acid），salt（2∶1）dihydrate］，$C_{61}H_{54}N_6O_8$，分子量998，熔点222～223℃，深绿色结晶，微溶于水，易溶于乙醇。

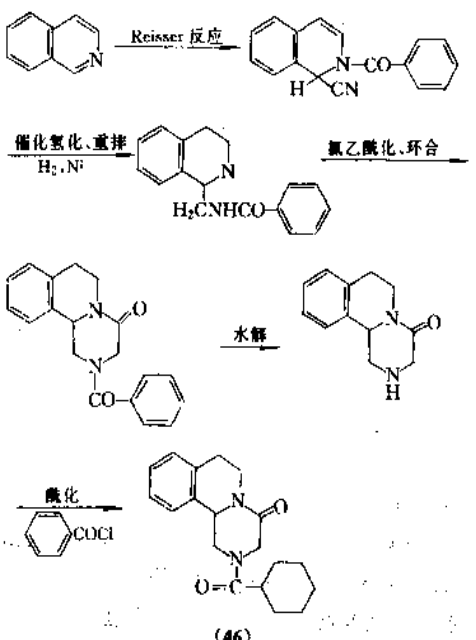


(55)

本品系由副品红与双羟萘酸钠合成[55]。对埃氏、曼氏、日本血吸虫均有较强的杀虫作用。口服剂量为50mg/kg，治疗3个月后阴转率可达90%以上，但因肠道吸收慢而不完全，排泄慢，有蓄积作用，副反应较严重，对肝、心、肾均有影响，已停止应用。

6.2.7. 吡喹酮

本品的CAS登录号、性质和商品名，详见5.2.5.。以异喹啉为起始原料，经Reisser反应，生成物加压氢化，制得的中间体用磷酸水解，与环己甲酰氯缩合即得[56]。



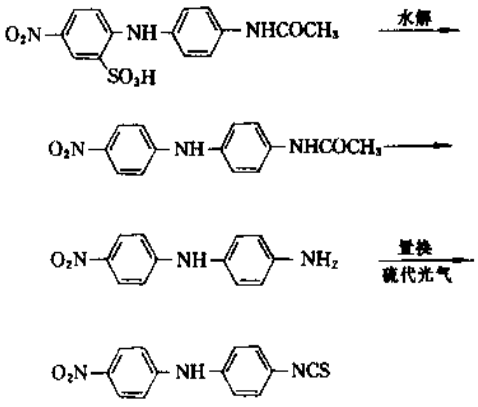
(46)

本品对多种血吸虫、绦虫、华枝睾吸虫、肺吸虫均有良好效果，对血吸虫的作用不受虫株宿主的性别年龄及感染强度的影响。能作预防用。口服10mg/kg，每天3次，连服2天。

6.2.8. 硝硫氰胺

硝硫氰胺（amoscante，C 9333-GO/CGP 4540）［26328-53-0］（**58**），4-异硫氰基-4′-硝基二苯胺（4-isothiocyano-4′-nitrodiphenylamine），$C_{13}H_9O_2N_3S$，分子量271.3，熔点198～201℃，柠檬黄色粉末或橙色结晶，无嗅、无味、溶于二甲基亚砜、二甲基乙酰胺，略溶于丙酮、乙醇，不溶于水。

由4-硝基-6-磺酸-4′-乙酰胺基二苯胺经硫酸水解后再与硫代光气反应而得[57]。



(56)

硝硫氰胺对曼氏和日本血吸虫有较强的杀灭作用，对埃及血吸虫无效，对钩虫、姜片虫、蛔虫、丝虫也有一定的抗虫作用，为广谱驱虫药。

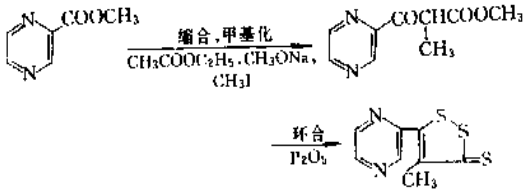
本品对神经系统及消化系统方面，有一些不良症状，如头昏、头痛、失眠、共济失调和定向功能障碍、视力模糊。偶有肝区压痛、谷丙转氨酶升高现象，但停药一周后可减轻或消失。

治疗血吸虫口服剂量为7mg/（kg·d），连服3天。治疗钩虫病：口服125mg，每次服用间隔2～4h，1天服完。

6.2.9. 奥替普拉

奥替普拉（吡噻硫酮 oltipraz，pythione）［64224-21-1］（**57**），4-甲基-5-（2′-吡嗪基）1，2-二噻茂-3-硫酮［4-methyl 5-（2′-pyrazinyl）-1，2-dithio-3-thione］，$C_8H_6N_2S_3$，分子量224.09，熔点163～164℃，红色针状结晶，不溶于水，溶于二氯乙烷。

用吡嗪甲酸甲酯与乙酸乙酯缩合，甲基化后用五硫化磷环合而成[58]。

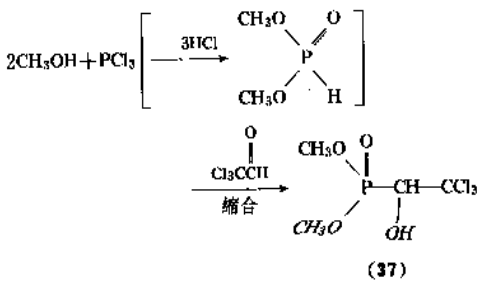


(57)

奥替普拉是抗血吸虫病药物，能治疗埃及、曼氏、间插血吸虫病。用于日本血吸虫感染小白鼠的治疗，剂量是 1g/（kg·d），连服 5 天，治愈率达 100%，家兔治疗效果差，犬血吸虫病几乎无效。

6.2.10. 美曲膦酯

本品的 CAS 登录号、性质和商品名见 4.2.。可由甲醇与三氯化磷、三氯乙醛，一步制得[59]。并可用水、乙醇精制。



(37)

美曲膦酯是一种昆虫杀虫剂，中国用于治疗日本血吸虫病，系采用肛栓剂型与呋喃丙胺作联合治疗法，可提高减虫率达 98～100%，此疗法已成为普治血吸虫病的方法。

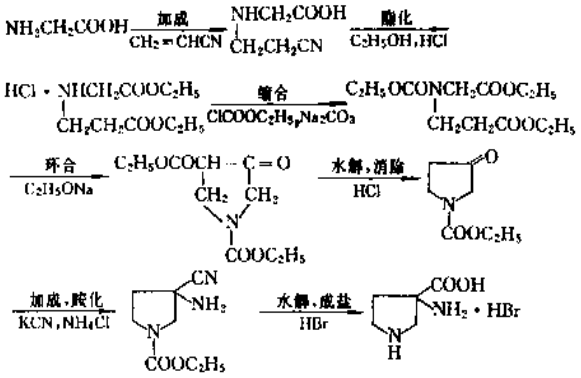
本品有头晕、头痛、失眠、肌酸痛乏力等神经系统反应，有恶心、呕吐、腹泻等消化系统反应及心血管方面的反应。但可用阿托品、解磷定等药减轻副作用。口服 4～6mg/（kg·d），10～15 天为一疗程。

6.3. 中草药及其有效成分

6.3.1. 南瓜子氨酸溴氢酸盐

南瓜子氨酸（南氨酸）氢溴酸盐（cucurbitin hydrobromide）[6807-92-7]（58），（±）3-氨基吡咯烷-3-羧酸氢溴酸盐[（±）3-amino-pyrrolidine-3-carboxylic acid hydrobromide，$C_5H_{10}N_2O_2HBr$]，分子量 211.05，熔点 286℃（分解），无色晶形固体，溶于水。

南瓜子氨酸的合成，由 *N*-乙氧羰基-*N*-乙氧羰乙基甘氨酸乙酯经乙醇钠环合，盐酸水解、消除后得 1-乙氧羰基吡咯烷-3-酮，然后与氰化钾加成，经氯化铵胺化、氢溴酸水解而成盐得成品[60]。

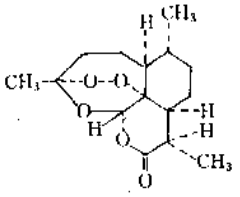


(58)

本品有驱除绦虫、蛲虫、蛔虫的作用，动物实验证明对日本血吸虫童虫有抑制作用，杀虫效果不理想，灭虫率约 43～68%，对急性血吸虫感染患者，有退热作用。口服剂量是 0.9g/d。

6.3.2. 青蒿素

青蒿素（artemisinin arteannuin，黄蒿素）（59），是中国发现的，具有广谱驱虫效果和特有的抗疟药。它是含有过氧基团和 δ 内酯的新型倍半萜，存在于天然中草药黄花蒿（*Artemisia annual*）之中，也叫黄蒿素，$C_{15}H_{21}O_5$，分子量 281，白色针状结晶，熔点 156～157℃，味苦，不溶于水，能溶于乙醇、甲醇、乙醚，易溶于乙酸乙酯、氯仿、丙酮。



(59)

中国南北各省均有大量野生菊科植物黄花蒿，但青蒿素含量很低，须经大量有机溶剂抽提、分离出有效单体。

青蒿素不仅是一个良好的抗疟药物，它及其衍生物对血吸虫亦有明显的杀虫效果，毒副反应小，是一种非常有前途的抗血吸虫病的药物（见抗原虫化疗药物）。

6.4. 其它吸虫病化疗药物

寄生于人体内脏致病的吸虫，除血吸虫外还有姜片虫（*Fasciolopsis*）、华枝睾吸虫（*Clonorchis sinensis*）即肝吸虫，肺吸虫（*Paragonimus*，*Westermani*）等。

抗吸虫病药物有硫双二氯酚、六氯对二甲苯，它们对肺吸虫、肝吸虫、姜片虫病均有治疗作用，前者对肺

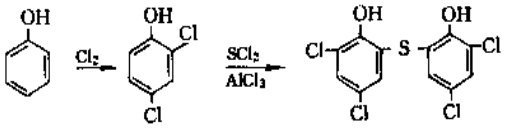
吸虫病疗效尤佳，后者治疗肝吸虫病最好。另外，六氯酚、硝氯酚、羟氯扎胺、雷复尼特、海托林、三氯苯达唑等，分别对3种吸虫都有明显治疗效果，它们都作为兽药。

最近，发现吡喹酮对人畜感染的3种吸虫病均有高效、副作用小、无延迟反应的优点，是目前比较理想的广谱抗寄生虫病药物。

6.4.1. 硫氯酚

硫氯酚（bithionol，bitin）[97-18-7]（60），2，2′-硫双-（4，6-二氯酚）[2，2′-thiobis-（4，6-dichlorophenol）]，$C_{12}H_6Cl_4O_2S$，分子量356.07，熔点188℃。白色或灰白色结晶粉末。不溶于水、乙醇及其它有机溶剂，无嗅或带酚嗅。商品名Lorothidol（Wihthrop）。

苯酚经氯化得二氯苯酚，然后硫化而得产品[61]。



（60）

本品对肺吸虫、姜片虫、华枝睾吸虫均有治疗效果。以治疗肺吸虫疗效最佳。副作用小，主要有胃肠道反应。大剂量服用时可能出现中毒性肝炎。

治疗肺吸虫病：口服成人3g/d，小儿按50mg/kg，每天分3次服用。

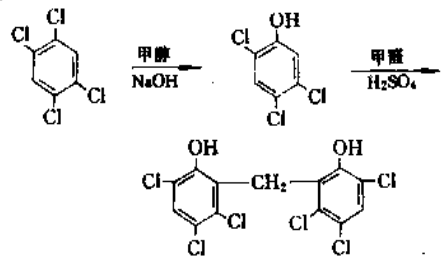
治疗姜片虫病：口服成人3g/d，儿童50mg/kg，1次服用。

治疗肝吸虫病：口服成人3g/d，儿童为50mg/kg，每天分3次服用，7～10天为一疗程。

6.4.2. 六氯酚

六氯酚（灭菌酚、G-11、hexachlorophene）[70-30-4]（61），2，2′-亚甲基双-（3，4，6-三氯酚）[2，2′-methylene-bis(3，4，6-trichlorophenol)]，$C_{13}H_6O_2Cl_6$，分子量406.93，熔点164～165℃。白色结晶，不溶于水，溶于乙醇、丙酮、乙醚、氯仿。商品名Gamophen（Surgikast）。

由四氯苯水解成3，4，6-三氯酚，用甲醛缩合而成[62]。



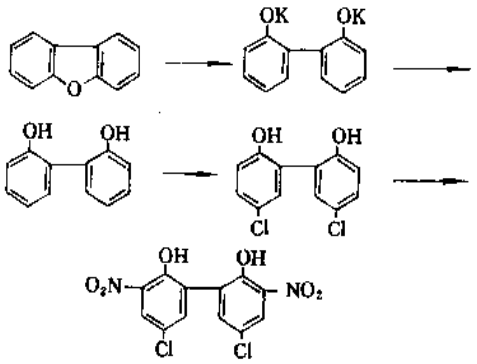
（61）

本品经山羊动物实验，采用剂量20mg/kg时治疗肝片吸虫有良好效果。中国曾以本品临床治疗华枝睾吸虫，四个月的阴转率为67.9%，但因毒性较大，只适用于兽用及消毒剂。

6.4.3. 联硝氯酚

联硝氯酚（niclofolan，menichlofolan，bileven-M）[10331-57-4]（62），4，4′-二氯-6，6′-二硝基-2，2′-联酚（4，4′-dichloro-6，6′-dinitro-2，2′-biphenol），$C_{12}H_6Cl_2N_2O_6$，分子量345.1，熔点178～182℃。橙黄色结晶粉末，无嗅。易溶于丙酮、冰醋酸，微溶于水、乙醇，极易溶于氢氧化钠溶液。

本品由于羟基、卤素、硝基等位置及数目可能不同，大多系一种异构体的混合物。可由2，2′-二羟基-5，5′-二氯联苯经浓硝酸硝化而合成[63]。



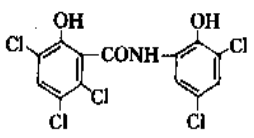
（62）

本品对人肺吸虫有较好疗效，对姜片虫、华枝睾吸虫也有一定的治疗效果，也有杀灭钉螺作用。其副反应为：服后大部分患者感到腰、腿酸痛，尚有头痛呕吐、全身灼热感，亦有发现尿中有中等量蛋白，约治后1个月消失。个别患者治后，因视神经损害引起失明。

口服剂量2mg/（kg·d）。

6.4.4. 羟氯扎胺

羟氯扎胺（肝-1、oxyclozanide，zanil）[2277-92-1]（63），3，3′，5，5′，6-五氯-2，2′-二羟基苯酰替苯胺（3，3′，5，5′，6-pentachloro-2，2′-dihydroxybenzanilide），$C_{13}H_6Cl_5NO_3$，分子量401.48，熔点209～211℃。乳白色粉末，溶于水，略溶于乙醇及丙酮中。



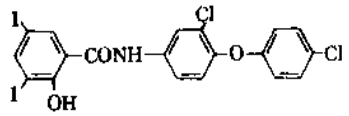
（63）

用3，5，6-三氯水杨酸，制成酰氯后，与3，5-二氯-2羟基苯胺反应而成[64]。

本品经鼠、牛、鹿等动物实验，证明系高效抗肝片吸虫病药物。对牛给以 7.5～10mg/kg 剂量，可以消灭大部分肝片吸虫，而对动物本身未发现其它异状，但对肠线虫无效。

6.4.5. 雷复尼特

雷复尼特（rafoxanide，flukanide）[22662-39-1]（64），3,5-二碘-3′-氯-4′（对氯苯氧基）水杨酰替苯胺[3,5-diiodo-3′-chloro-4′-(*p*-chlorophenoxy)Salicylanilide]，$C_{19}H_{11}Cl_2I_2NO_3$，分子量 626.02，熔点 170℃。白色结晶粉末。不溶于水，溶于有机溶剂。商品名 Ranide（Merck Sharp & Dohma Co.）



(64)

4，5-二碘水杨腈与 3-氯-4-（对氯苯氧基）苯胺的重氮盐缩合而成[65]。

本品对未成熟的肝片吸虫有很好的效果。山羊肝片吸虫感染 10 周后，用本品 25mg/kg 灌药的治愈率为 99～100%，但在感染 6 周后，用 7mg/kg 的剂量治疗，其治愈率仅为 50～90%。

6.4.6. 碘硝酚腈

碘硝酚腈（碘硝氰酚，nitroxynil，dovenix）[1689-89-0]（65），3-碘-4-羟基-5-硝基苯腈（3-iodo-4-hydroxy-5-nitro benzonitrile，$C_7H_3IN_2O_3$），分子量 290.03，熔点 137～138℃，黄色粉末，不溶于水，溶于醇及乙醚中。

本品系由对羟基苯腈用发烟硝酸硝化得 3-硝基-4-羟基苯腈，再用碘化钾碘化而成[66]。

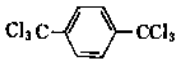


(65)

本品对动物的肝片吸虫有很好的治疗效果。如感染肝片吸虫的牡牛，在皮下注射 10mg/kg，1 周后的疗效可达 100%。

6.4.7. 六氯对二甲苯

六氯对二甲苯（hexachloro paraxytene）[68-36-0]（66），1,4-双（三氯甲基）苯[1,4-Bis(trichlo-romethyl)-benzene]，$C_8H_4Cl_6$，分子量 312.86，熔点 107～111℃。白色针状或粉末结晶，无味，有特殊臭，难溶于水，能溶于二甲苯、乙醇，遇光分解。商品名：血防-846（上海第六制药厂），血防-846 乳干粉（金华制药厂）。



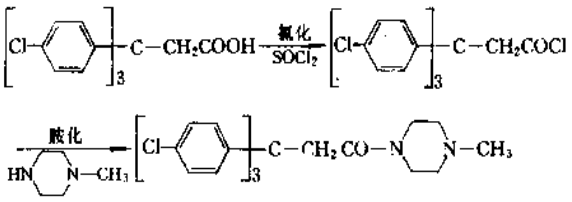
(66)

由对二甲苯经光照氯化而得[67]。为广谱驱虫药，可治疗曼氏、日本血吸虫病，对华枝睾吸虫及肝片吸虫的幼虫在高浓度时有杀虫作用。对肺吸虫的成虫作用较童虫为佳。疗效与硫双二氯酚相仿。对姜片虫也有一定的治疗作用。本品对肝、肾疾患、精神病史及孕妇均需忌用。口服剂量治疗肺吸虫，华枝睾吸虫病为 50mg/kg，治血吸虫病，口服乳干粉 50mg/（kg·d），服 7 天。

6.4.8. 海托林

海托林（hetolin）[2390-22-9]（67），1-甲基-4[3,3,3-三（对氯苯基）-丙酰]哌嗪（1-methyl-4[3,3,3-tris(*p*-chlorophenyl)-propronyl]piperazine），$C_{28}H_{25}Cl_3N_2O$，分子量 487.85，熔点 213～215℃。乙酸乙酯重结晶。其盐酸盐（dicroden）熔点 267～269℃，能极易溶于热水及乙醇中。

由 3,3,3-三对氯苯丙酸，经氯化亚砜氯化后，与 1-甲基哌嗪胺化即得[68]。



(67)

海托林经大鼠、兔、羊等动物实验证明，对 15 天、30 天及 40 天的枝双腔吸虫感染具有高度效果。兔子有效口服剂量为 60～80mg/kg，羊的有效口服剂量为 60mg/kg。

6.4.9. 吡喹酮

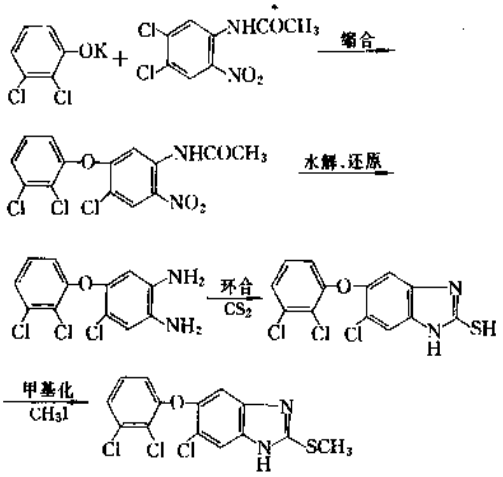
吡喹酮（praziquantel）见 5.2.5. 和 6.2.7.。

6.4.10. 三氯苯达唑

三氯苯达唑（triclobendazol）[68786-66-3]（68），5-氯-6-（2,3-二氯苯氧基）-2-甲硫基-1*H*-苯并咪唑 [5-

chloro-6-（2,3-dichlorophenoxy）-2-methylthio-1*H*-benzindiazole]，$C_{14}H_9Cl_3N_2O_5$，分子量359.65，熔点175～176℃，溶于甲醇等有机溶剂，不溶于水。商品名肝蛭净（Ciba Co.）。

由2,3-二氯苯酚钾盐与2-硝基-4,5-二氯-乙酰苯胺缩合后，经水解、还原及与二硫化碳环合成的硫氢咪唑，用碘甲烷甲基化而得[69]。



(68)

本品对肝片吸虫的任何阶段的幼虫及成虫都有杀灭作用。对曼氏血吸虫病及球虫病均有疗效。毒性低、副反应小，尤其对牛羊等动物耐受量高，现已作为兽药进入中国市场。使用剂量为10mg/kg，驱虫率达90～100%。

7. 杀软体动物药——灭螺药

消灭血吸虫的中间宿主钉螺，为避免重复感染，寻找预防药物，防止尾蚴侵入皮肤或杀死未发育成熟的幼虫，都是防、治结合的重要措施。

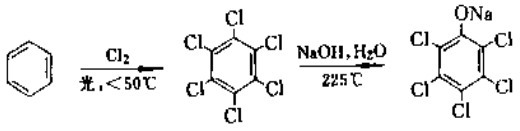
灭螺药有五氯酚钠、氯硝柳胺等，但均伴有杀死鱼虾类的缺点。二硝基环己酚、蜗螺净、螺灭以及氯硝柳胺的乙醇胺盐（具螺杀）、哌嗪盐（螺161），杀螺作用明显，对鱼毒性都有改善；具螺杀在目前仍为常用的灭螺药之一。80年代，中国学者相继发现合成了烟酰苯胺、溴乙酰胺，它们对钉螺都有较强的杀死作用，而其有效浓度与对鱼虾的致毒浓度则相差较多。

其它杀螺药如diquot、molucid、paraquate、triphenyltin acetate等，价格较贵，未能广泛应用，但仍不失为有希望的灭螺药物。

7.1. 五氯酚钠

五氯酚钠（pentachlorophenum natricum，sodium pentachlorophenolate）[87-86-5]（**69**），C_6Cl_5ONa，分子量288.3，熔点189～190℃，白色结晶粉末，略有嗅，易溶于水及有机溶剂。

用六氯苯经碱水解而得[70]。



(69)

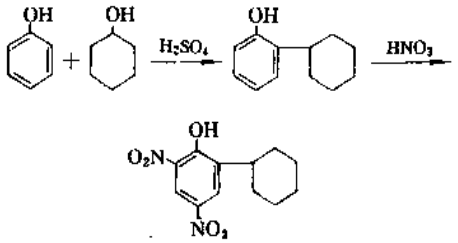
本品为杀虫剂及杀灭钉螺药物，其杀螺效力于10ppm浓度在25℃时可达100%，但对鱼类有毒害，伤害秧苗，对人的皮肤粘膜有刺激，大量接触可引起中毒。

浸杀法，加药10～15g/m³水喷洒法，喷洒10g/m²。

7.2. 二硝环己酚

二硝环己酚（dinitrocyclohexylphenol）[131-89-5]（**70**），2,4-二硝基-6-环己烷苯酚（2,4-dinitro 6 cyclohexyl phenol），$C_{12}H_{14}N_2O_5$，分子量226.25，熔点105～106℃。易溶于水，溶于石油醚、苯、二甲基甲酰胺。

由苯酚与环己醇在浓硫酸催化下缩合得邻环己甲烷苯酚，再经硝化而成[71]。



(70)

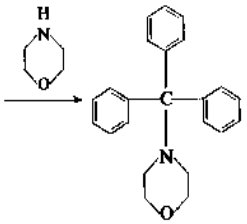
本品为杀虫剂，在3～5ppm时能杀灭水生螺及钉螺，对哺乳动物和鱼类的毒性小。

7.3. 蜗螺净

蜗螺净（trifenmorph）[1420-06-0]（**71**），*N*-三苯甲基吗啉（*N*-triphenylmethy morpholine），$C_{23}H_{23}NO$，分子量329，熔点174～176℃。白色结晶，溶于水、乙醇、四氯化碳、氯仿、二氯乙烷，对热、碱性稳定，在弱酸条件下易水解。

苯与四氯化碳经弗-克反应缩合，得三苯基氯甲烷的三氯化铝盐，可用盐酸溶液水解后再与吗啉缩合而得成品[72]。

$$C_6H_6 \xrightarrow[AlCl_3]{CCl_4} (C_6H_5)_3 \cdot CCl \cdot AlCl_3 \xrightarrow{盐酸} (C_6H_5)_3 \cdot CCl$$



(71)

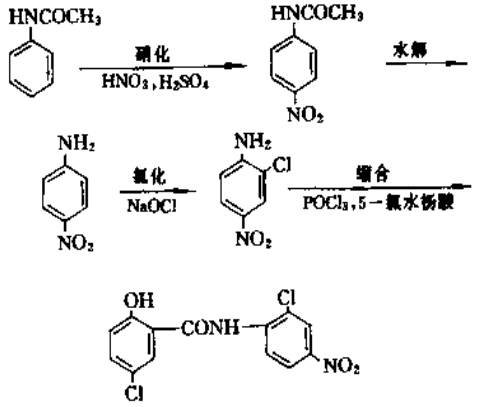
本品可杀灭水生和半水生蜗牛，能杀扁卷螺和钉螺。

0.1～0.5ppm 浸泡 1h，可杀灭扁卷螺，用 8ppm 浸泡 24h，杀灭钉螺可达 96.7～100%，但在此浓度时对鱼类产生毒性。

7.4. 氯硝柳胺

氯硝柳胺 (niclosamide) [50-65-7] (**43**)，*N*-(2′-氯-4′硝苯基)-5 氯水杨酰胺 [*N*-(2′-chloro-4′-nitrophenyl)-5-chlorosalicylamide]，$C_{13}H_8Cl_2N_2O_4$，分子量 327，熔点 233℃，灰黄色结晶，水中溶解度为 5～8ppm (20℃)。溶于热乙醇、环己酮及氢氧化钠溶液中。商品名血防-67 (上海第六制药厂)。

用退热冰 (苯乙酰胺) 经硝化、水解以及氯化后，再与 5-氯水杨酸酰氯缩合而合成[73]。

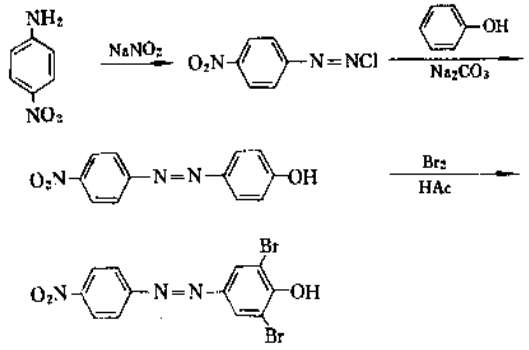


本品为驱绦虫的有效药物，又为杀灭血吸虫中间宿主钉螺药物。由于该药为微酸性的酰胺化合物，能与氨基醇类化合物及强碱如哌嗪形成盐类，以增加其在水中的溶解度。与氨基乙醇制成“贝螺杀”(Bylusicide)，与哌哔嗪形成盐类物 (螺-161)，均为有效的杀钉螺剂，可用以涂敷或喷洒、浸泡用。

7.5. 螺　灭

螺灭 (yuriminum) [328-96-7] (**72**)，3,5-二溴-4 羟基-4′-硝基偶氮苯 (3,5-dibromo-hydroxy-4′-nitroazobenzen)，$C_{12}H_7O_3N_3Br_2$，分子量 461，熔点 206～207℃。黄色结晶，易溶于有机溶剂。

对硝基苯胺经重氮化后，与苯酚偶合，再通过溴化而得[74]。



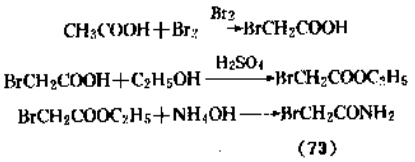
(72)

本品能杀灭淡水螺及钉螺，当 5.4ppm 浓度在 25℃时，与螺接触 48h 后，可使半数致死。喷洒 5g/m²，钉螺死亡率为 80～100%。对鱼类致死浓度稍高于钉螺。

7.6. 溴乙酰胺

溴乙酰胺 (bromo acetamide) [683-57-8] (**73**)，α-溴化乙酰胺(α-bromoacetamide)，C_2H_4BrNO，分子量 137.47，熔点 88～90℃。针状结晶。溶于水，难溶于醇，不溶于乙醚。商品名速灭螺 (江都兽药厂)。

醋酸在吡啶和酯酐中，与溴反应而得 α-溴化乙酸，经酯化后再与氨水反应得产品[75]。



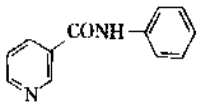
(73)

本品有效的杀虫剂量仅为五氯酚钠的 1/10，杀灭螺卵的剂量为五氯酚钠的 1/60。当高于杀螺的有效浓度约 6 倍时 (6ppm)，对鱼类仍无毒。水溶性好，使用方便，是一种对鱼类安全的高效杀螺药，它对中华双腔吸虫和胰阔盘吸虫的第一宿主枝小丽螺也有良好的效果。

使用方法有喷洒及浸泡，现场浸杀钉螺的浓度为 1～1.5ppm。喷洒剂量为 1～1.5g/m²。

7.7. 蒸酰苯胺

蒸酰苯胺 (nicotinanilide) [1752-96-1] (**74**)，3-吡啶甲酸酰苯胺 (3-pyridylanilide)，$C_{12}H_{10}N_2O$，分子量 198，熔点 116℃，白色结晶粉末，不溶于水。中国制成铜盐或硫酸铵的盐，以 1∶1∶2 的比例配成水溶液，同样，蒸酰苯胺的盐酸盐水溶性亦大。



(74)

由烟酸制成酰氯后，与苯胺胺化即成，然后制成盐类[176]。

烟酰苯胺的3种盐类都具有杀螺效果，对鱼类毒性低，易溶于水，使用方便，其喷洒灭螺的效力比五氯酚钠好，对植物的毒性也比五氯酚钠低。

参考文献

[1] 实用热带病学编写组，《实用热带病学》，358页，中国医学科学院寄生虫病研究所，上海，1980年。

[2] Maurice, J., Pearce, Marina 著孙德健译，国外医学寄生虫病分册，(1)，9～13(1988)。

[3] 刘约翰主编，《寄生虫病化学治疗》385页，西南师大出版社，重庆，1988年。

[4] 高淑芬，中国血吸虫病防治杂志，1(2)，1～4(1989)。

[5] Abe, Y. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 1422(1956)；黄鸣龙等，化学学报，**22**(6)，493(1956)。

[6] 上柳次三郎等，日本药学杂志，**77**(6)，613(1957)；US 2902492(1959)，2954384(1960)。

[7] 舒国欣、梁晓天，化学学报，**38**(2)，196～198(1980)；**33**(1)，35～47(1975)。

[8] 中国医学科学院药物研究所，《中草药有效成分研究》，(I)，408页，人民卫生出版社，北京，1972年。

[9] 徐开望等，《有机药物合成手册》，338页，上海医药工业研究院，上海，1976年。

[10] US 2334408(1944)，Gump, L.，(Burton T. Bush).

[11] Ferrero, p. et al., *Bull. Soc. Chim. Belg.*, **56**, 349～368(1947)；*CA* **42**, 4526(1948).

[12] US 2980681(1961), Short, F. W., Elslager, E. F. (Park Davis)；*J. Med. Chem.*, **5**, 642(1962).

[13] 陈玉书等，医药工业，(11)，11(1979)。

[14] Bullock, M. W. et al., *J. Med. Chem.*, **11**(1), 169～171(1968).

[15] 文重等，医药工业，(2)，14(1978)。

[16] Brown, H. D. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 1764(1961).

[17] Barder, C. et al., *Experientia*, **30**, 753(1974).

[18] US 3657267(1972), Van Gelder, J. L. H. et al. (Janssen Co.)；上海医药工业研究院，医药工业，(2)，12(1977)。

[19] Brown, H. D. et al., *Experientia*, **26**, 550(1970)；ZA 680035](1969), Hoff, D. R. (Merck & Co.)；*CA* **72**, 904614(1970)。

[20] GB 1123317(1968)；US 3574845(1971), Actor, P. P. et al. (S K & F).

[21] US 3915986(1975), Gyurik, R. J. et al., (Smith Kline)；黄之游等，医药工业，**17**，483(1986)；张长利，医药工业，**19**，379(1988)。

[22] DE 2029637(1971)；US 3657267(1972), Van Golder, J. L. et al., (Janssen Co.)；Raeymackers, A. H. M. et al., *Arzneim. Forsch.*, **28**, 586(1978).

[23] Mc Farland, J. W. et al., *J. Med. Chem.*, **12**, 1066(1969)；上海医药工业研究院，医药工业，**2**，5(1972)。

[24] Mc Farland, J. W. et al., *J. Med. Chem.* **15**(4), 365～368(1972).

[25] GB 1120587(1968), Austin, W. C. et al. (Pfizer Co.).

[26] US 2918401(1959), Copp, F. C. et al. (Wellcome).

[27] GB 1221061(1971), Berg, S. S. et al. (MAY & BakerLtd.).

[28] US 3085935 (1963), Phillips, A. P., Burrows, R. B. (Wellcome).

[29] US 2925417(1960), Elslager, E. F. (Park Davis).

[30] Wollweber, H. et al., *Arzneim. Forsch.*, **29**(1), 31(1979)；秦秀芳等，医药工业，**16**(3)，101(1985)。

[31] Lieber, E. et al., *J. Org. Chem.*, **27**, 2214(1962).

[32] Wollweber, H. et al., *Arzneim. Forsch.*, **28**-II(12), 2193(1978).

[33] Calvet, M. C. et al., *Nature*, **278**, 558(1979)；Williams, D. R. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **104**(17), 4708(1982).

[34] Stickings, R. W. E., *J. Chem. Soc.*, 3131(1928).

[35] Bauer, B., *Z. Angew. Chem.*, **34**, 261(1921).

[36] 彭司勋等，《药物化学》，313页，人民卫生出版社，北京，1964年；US 2610181(1952), Hayes, (Eators Labs.).

[37] 杭州第一制药厂，医药工业，(2)，18(1974)；US 2759931(1956), 2927110 (1960), Drake, H. & Gever, O., (Norwich).

[38] US 2944061(1960), Jacob, R. M. et al., (Rhone Poulone).

[39] GB 689598(1953), Boon W. R. & Jones, W. G. M., (ICI)；DE 923967(1955), Geuss, W. & Bayer, O. (Bayer Co.).

[40] 上海第一医学院，上海红旗药厂，化学世界，(2)，57(1960)。

[41] Fischl, V., Schlossberger, H., 《Handbuch der Chemotherapie》, p343, Fischers Medizinische Buchhandlung, Leipzig (1939).

[42] Mannich, C., *Ber.*, **75B**, 1480 (1942)；*CA*, **52**, 17263(1958)；US 2506458(1950), Knox, L. H., (NOPCO Chem. Co.).

[43] 沈阳药学院，化学学报，**34**，313(1976)。

[44] Schraufstatter, E. et al., *Z. Naturforsch.*, **16b**, 95(1961)；Gönnert, R. et al., *Arzneim. Forsch.*, **10**, 881(1960).

[45] Reck, R. A. et al., *J. Org. Chem.*, **12**, 517～521(1947).

[46] Harfenist, M. et al., *J. Med. Chem.* **14**(2)97～103(1971).

[47] US 2335585(1943), Davies(Am. Cream Tartar).

[48] 都汝运等，化学学报，23，105(1957)。

[49] 王殿翔，《药物化学进展》，上海科技出版社，117页，1964年。

[50] Archer, S. et al., *J. A. C. S.* **74**, 4296(1952).

[51] Rosi, D. et al., *Nature* (London), **208**, 1005(1965).
[52] 雷兴翰等，药学学报，**9**，429(1962)。
[53] 黄兰荪等，药学学报，**10**(10)，622(1963)。
[54] Wageeh, El-Hamouly, et al., *J. Med. Chem.* **31**, (8), 1629 (1988).
[55] 钱世珍等，药学学报，**15**(3)，157(1980)。
[56] DE 2 362 539(1975), Seubert, S. et al. (E. Merck, W. Ger.).
[57] DE 1 932 690(1970), Antos, K. et al. (Cesk. Akad. Ved).
[58] Leroy, J. P. et al., *Carr Chemother Proc. Internat Congr. Chemother*, **10**, 148(1978).
[59] 同[36]，358 页。
[60] 孙存济等，中国科学，7，852(1961)。
[61] US 2 849 494(1958), Copper Godfrey (Monsante).
[62] 天津红旗制药厂，《灭菌酚生产工艺规程》，1968 年。
[63] Seishi Yamashiro, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **17** 10(1942).
[64] US 3 349 090(1965), Broome, W. J. et al. (ICI).
[65] BE 724 688(1969), Mrozik, et al. (Merck & Co.).
[66] US 3 331 738 (1967), Collins, R. F. et al. (Mayl Baker Co.).
[67] Notman Rabjohu, *J. Am. Chem. Soc.* **76**(5), 5479(1954).
[68] BE 634 833(1964), (Hoechst).
[69] BE 865 870(1978), Gallay, J. J. (Ciba Geity).
[70] 上海医药工业研究院，灭螺药物研究工作专报，(1965)。
[71] US 2 384 365 (1945), Toseph W. Britton, et al. (Dow Chemical Co.).
[72] US 3 577 413(1971), Adams, C. R. et al. (Shell).
[73] US 3 079 097(1963), Gonnert, R. et al. (Bayer).
[74] 饭岛利彦等，寄生虫薬雑誌，**13**(1)，70 75，(1964).
[75] 朱达培等，寄生虫学与寄生虫病杂誌，**2**(1)，17(1984)。
[76] 陈震平等，浙江人民卫生实验院院报，**34**，41(1983)。

jiaqing he tuoqing

加氢和脱氢　Hydrogenation and Dehydrogenation

高荣增　中国石油化工总公司规划院

1.　**加氢**…… 111
1.1.　催化加氢反应…… 111
1.2.　催化剂…… 112
1.3.　催化加氢反应器…… 112
1.4.　各种不饱和化合物加氢…… 112
1.4.1.　烯烃加氢…… 112
1.4.2.　炔烃加氢…… 113
1.4.3.　芳烃、杂环加氢…… 114
1.4.4.　醛、酮加氢…… 114
1.4.5.　腈、肟和硝基化合物加氢…… 115
1.4.6.　羧酸及其酯加氢…… 115
1.5.　石油加氢精制…… 116
1.5.1.　油品加氢精制…… 116
1.5.2.　加氢裂化…… 117
1.5.3.　润滑油加氢…… 117
2.　**脱氢**…… 118
2.1.　正构烷烃脱氢…… 118
2.1.1.　正构 C_3～C_4 烷烃脱氢…… 118
2.1.2.　高碳正构烷烃脱氢…… 118
2.2.　乙苯脱氢…… 118
2.3.　环己醇脱氢…… 119
2.4.　催化重整…… 119
参考文献…… 119

1.　加　氢

有机化合物分子中一个或一个以上的不饱和官能团在催化剂存在下与氢加成称之为催化加氢。在催化加氢反应中，有些原子或官能团被氢置换，称之为氢解。

自从Sabatier在1897年发现烯烃类化合物(乙烯)可以在细镍粉的存在下，用氢气还原成饱和烃以来，催化加氢得到了很大发展，它已成为有机合成、石油炼制的重要加工过程。它的应用范围很广，从双键到芳烃、杂环都可以直接加氢生成饱和烃；从硝基到酰胺等各种官能团都可以被加氢还原。

催化加氢按反应物与催化剂的存在形态，大体上可分为多相催化加氢 (hetergeneous catalytic hydrogenation) 和均相催化加氢(homegeneous catalytic hydrogenation)。多相催化加氢在工业上应用最广，历史最久，但它存在着选择性不高、反应方向不易控制、立体选择性差等缺点。均相催化加氢使用可溶性催化剂，反应在均相溶液中进行，反应条件比较温和，使非均相催化加氢存在的缺点得到一定程度的克服[1]，目前应用最广的催化剂是铑和钌的配合物，例如，三(三苯膦)氯化铑$(Ph_3P)_3RhCl$和氢化三(三苯膦)氯化钌等。

1.1.　催化加氢反应

催化加氢反应为放热反应

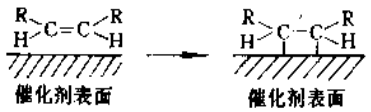
$$A+nH_2 \rightleftharpoons B \qquad \Delta H<0$$

加氢反应速度通常随着温度升高、压力增大和催化剂用量增多而增加。但所有这些增加反应速度的因素均会降低加氢反应的选择性。

目前被普遍接受的催化加氢反应历程是，在一定的反应条件下，催化剂的活性中心，对氢分子进行化学吸附，氢在吸附过程中解离成氢原子。同时催化剂又使不饱和的双键或叁键的π键打开形成活泼的吸附化合物，

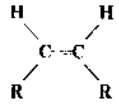


活性氢原子与不饱和化合物碳－碳双键的碳原子结合，生成加氢产物。



几乎所有的不饱和化合物都能被催化加氢，但是，它们被加氢的难易程度是不同的。表1列举了一些不饱和化合物催化加氢时的活性次序。

表1 各种不饱和化合物在催化加氢时活性大致次序

不饱和化合物	反应产品
RCOCl	$RCHO$, RCH_2OH
RNO_2	RNH_2
RC≡CR	 RCH_2CH_2R
RCHO	RCH_2OH
RCH=CHR	RCH_2CH_2R
RCOR	R_2CHOH, RCH_2R
$C_6H_5CH_2OR$	$C_6H_5CH_3+ROH$
RC≡N	RCH_2NH_2
多环芳烃	部分还原
RCOOR′	$RCH_2OH+R'OH$
RCONHR′	RCH_2NHR'
 RCOO N⁺	 无反应

表中所列的次序，不是一成不变的。它们与催化剂的品种、反应温度、压力、溶剂等条件有关，也受被加氢物中的其它官能团对反应物官能团的影响。一般说来，在表上部的一些化合物，能在表下部的一些化合物存在下选择地被加氢，反之却很困难。

1.2. 催化剂

加氢催化剂种类很多，大多数均由活性组分和载体组成。也有无载体的纯活性组分。活性组分对氢有较强亲合力，是位于化学周期表第Ⅵ族和Ⅷ族的元素。一般称为加（脱）氢组合。最常用的有铁、钴、镍、铂、钯、铑等，这些金属在使用中可以呈金属状态存在，也可以氧化物或硫化物状态存在。其中贵金属铂、钯、铑和高活性的雷尼镍（Raney nickel）等主要用于双键、叁键的加氢和硝基、羰基的还原，金属硫化物、一般性的雷尼镍及亚铬酸铜等主要用于苯环、杂环的加氢和羧酸衍生物的还原；金属硫化物还广泛应用于有机硫化物的加氢脱硫。

近年开发的过渡金属合金催化剂如 Pt-Rh、Pt-Pd、Pd-Ag、Pd-Au、Ni-Cu 等是很有前途的加氢催化剂。

催化剂载体的作用不但增加活性组分的表面积和分散度，也改变催化剂的织态结构，甚至能和催化剂一起形成活性中心，因此催化剂的载体对催化剂有着重要影响。常用的载体有炭（活性炭、石墨）、氧化铝、硅酸铝、分子筛、硅胶、硅酸镁、矾土和硅藻土等。

1.3. 催化加氢反应器

随着催化加氢工艺的发展，开发了多种工业反应器、有釜式反应器、多层塔盘式反应器、管式反应器、悬浮床反应器、滴流床反应器、沸腾床反应器与料仓式反应器等。

1.4. 各种不饱和化合物加氢

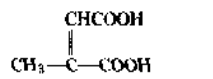
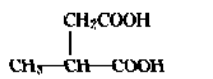
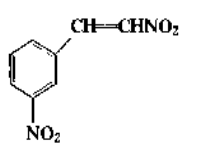
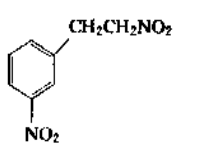
1.4.1. 烯烃加氢

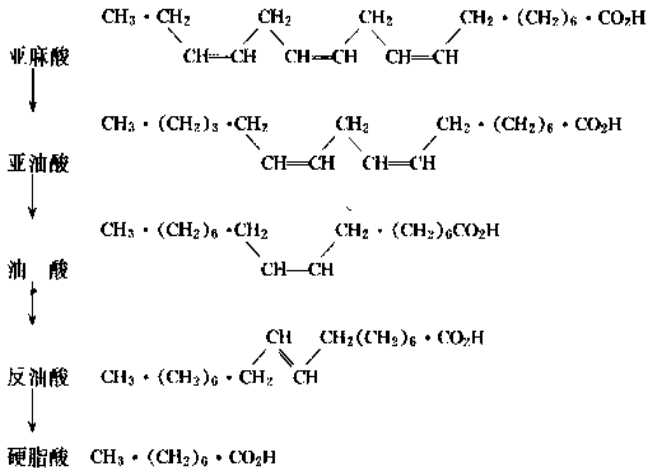
烯烃的双键氢化是催化加氢的主要反应。通常在温和条件下，即可顺利使烯烃双键饱和，只有少数立体位阻较大的烯烃难于加氢。烯烃催化加氢常用的催化剂为铂、钯、镍等，有时亦采用雷尼镍。铑、钌催化剂应用较少，但它具有良好选择性，在还原不饱和醇、不饱和卤化物和不饱和酯时，可以避免分子中含氧基团的氢解[2]。

近年来，烯烃均相催化加氢引起人们的重视[3]，其优点：（1）对官能团加氢具有较好的选择性；（2）不同类型的多烯可选择加氢，如沉香醇的末端双键可选择性加氢；（3）对毒物不敏感，催化剂不易中毒；（4）在多数情况下，不会发生非均相催化加氢时可能伴随的异构化、歧化、氢解等副反应。

表2列举一些含有易还原基团的烯烃，在氯化三苯基膦铑配合物催化剂存在下加氢的产率[4]。

表2 在 $Rh(PPh_3)Cl$ 催化剂存在下，一些 α,β 不饱和化合物的加氢产率

加氢物	产物	产率 %
$C_6H_5CH=CHCOOH$	$C_6H_5CH_2CH_2COOH$	85
$C_6H_5CH=CHCOOC_2H_5$	$C_6H_5CH_2CH_2COOC_2H_5$	93
		92
		60
$C_6H_5CH=CHCN$	$C_6H_5CH_2CH_2CN$	86
$C_6H_5SCH_2CH=CH_2$	$C_6H_5S(CH_2)_2CH_3$	93



(1)

在工业生产中，裂解汽油加氢是烯烃加氢重要的应用领域。裂解汽油中除含有相当数量芳烃、烷烃外，还含有一定数量的双烯与单烯烃。裂解汽油加氢分两段进行，第一段将其中双烯加氢生成单烯烃，加氢产物可作为高辛烷值汽油组分；第二段加氢，将其中单烯烃加氢生成烷烃，加氢产物可作为芳烃抽提的原料。第一段加氢一般为低温液相加氢（低于 100℃），催化剂采用贵金属 Pd-Al_2O_3，也有少数采用非贵金属镍、钴、钼、钨等催化剂，但其反应温度要高于 100℃。二段加氢一般为气相加氢，采用非贵金属催化剂 Co-Mo-Al_2O_3 系列，反应温度 300～380℃，压力 2.5～3.5MPa。

烯烃加氢在工业中最早的应用是食用油脂部分加氢。食用的氢化油脂主要用于生产人造奶油、起酥油和代可可脂。它是一种轻度氢化的半液体式塑性脂。

食用油脂加氢目的是尽可能减少其中所含的高度不饱和脂肪酸，如 3 个双键以上的亚麻酸，以提高油脂对空气氧化和加热变化的稳定性；增加油脂的柔软性及稠度。同时要避免过度加氢，生成不易消化的硬脂酸。

食用油脂中各种不饱和脂肪酸的双键加氢顺序，按式(1)进行。

以上加氢反应说明：具有 3 个双键的亚麻酸首先加氢生成 2 个双键的不饱和酸（亚油酸），再进一步加氢生成一个双键的油酸，最后，加氢生成饱和的硬脂酸。食用油脂加氢过程中，除双键被饱和外，尚有顺式-反式变化及双键位移等。

食用油脂加氢设备有间歇式悬浮床反应器、连续悬浮床反应器及固定床反应器，其中间歇式悬浮床反应器采用较为普遍。

食用油脂加氢采用的催化剂，通常采用镍催化剂，有碳酸镍、甲酸镍及镍-硅胶等。铜（铜-铬、铜-铬-镍）亦可作为加氢催化剂，它比镍系催化剂具有较好的选择性，特别是对亚麻酸加氢生成亚油酸更为有效。但铜催化剂不易从加氢产物中除尽，需要专门的方法进行处理。

食用油脂加氢条件：温度 140～190℃，压力 2～3MPa。

1.4.2. 炔烃加氢

碳-碳叁键和双键加氢的相对活性与催化剂的种类有关，对大多数催化剂而言，碳-碳叁键更容易加氢。因此，炔烃加氢可按分步进行，亦可在双键存在下进行叁键加氢。它已应用于裂解气脱乙炔的生产过程中。乙炔加氢反应如下：

$$C_2H_2+H_2 \longrightarrow C_2H_4+174.75kJ/mol$$
$$C_2H_2+2H_2 \longrightarrow C_2H_6+311.67kJ/mol$$

裂解气中乙炔选择性加氢的催化剂，目前大多数采用钴、镍或贵金属钯等作为催化剂的活性中心，铁、银等作为助催化剂，α-Al_2O_3 为载体。乙炔加氢反应器，主要由入口处反应物中乙炔浓度而定，乙炔浓度较低时，一般采用单级绝热固定床反应器，乙炔浓度较高时，则采用多级串联绝热反应器或等温绝热反应器。

乙炔加氢条件：温度 27～93℃、压力 2.16～2.45MPa。

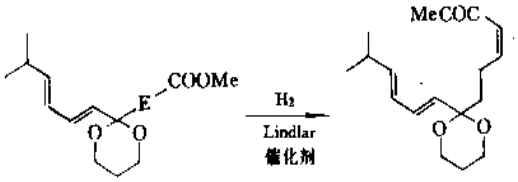
炔烃选择加氢是合成烯烃的主要生产方法。炔烃选择性加氢常使用的催化剂是 Pd-Pb-$CaCO_3$，称之为Lindlar 催化剂。

$$C_3H_7—C\equiv C(CH_2)_4\cdots C\equiv CH \xrightarrow[\text{Lindlar 催化剂}]{+H_2}$$

$$C_3H_7\cdot C\equiv C(CH_2)_4\cdots CH=CH_2 \xrightarrow[\text{Lindlar 催化剂}]{+H_2}$$

$$C_3H_7\cdots CH=CH—(CH_2)_4—CH=CH_2$$ [5]

Lindlar 催化剂还广泛应用于含有顺式烯烃的天然产物的合成。例如双烯炔酯可顺利加氢成 (*Z*, *E*, *E*)-三烯酯。



1.4.3. 芳烃、杂环加氢

芳烃的加氢比其它基团困难。未取代的苯环最难氢化，因此苯环欲选择性加氢较难实现。多环芳烃在不同反应条件下既可部分加氢，也可以完全加氢，如萘在雷尼镍催化剂作用下，不同的反应温度可使它部分加氢生成四氢化萘，也可加氢生成十氢化萘。萘环上如有官能团取代，就比较容易加氢，特别是象羟基、氨基等推电子官能团。

芳环加氢最常用的催化剂是铂及铑，用它们作催化剂时，反应可在一般温度下进行。而用雷尼镍和钌作催化剂时，则需高温高压。亚铬酸铜用得很少，主要用于蒽菲的部分加氢，生成9,10-二氢化物。

(1) 苯加氢　苯加氢制取环己烷，是典型催化加氢反应之一。这一反应无论在基础理论研究中，还是在工业生产上都有十分重要的意义。环己烷是重要的石油化工中间产品，是制造己内酰胺、尼龙66单体的第二步产品。

苯环加氢生成环己烷反应式如下

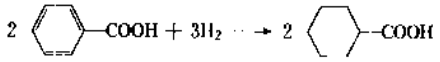
$$C_6H_6+3H_2 \longrightarrow C_6H_{12}+207.2kJ/mol$$

苯加氢的经典方法是气相加氢，采用固定床列管反应器，管内装填镍催化剂。目前工业生产中采用铂金属催化剂代替镍催化剂进行气相苯加氢。催化剂以三氧化二铝为载体，反应器仍为固定床管式反应器，反应器进口温度约400℃，出口温度为200℃，反应温度不超过420℃，以防止环己烷异构化生成甲基环戊烷，反应压力约3.0MPa。苯在反应过程中，几乎完全转化为环己烷。

近来，苯加氢的重大改进是采用液相悬浮床加氢，采用镍—铝合金粉为催化剂，初期催化剂活性高时，在主反应器内苯已完全转化为环己烷，随着催化剂活性下降，苯在主反应器内不能完全转化时，在增设的后反应器内进行补充加氢，使苯完成转化为环己烷。后反应器为固定床反应器，催化剂仍为镍催化剂，但其形态与主反应器内镍催化剂不同。主反应器条件为温度186～190℃，压力2.81MPa，后反应器条件：温度190～210℃。

(2) 苯甲酸加氢　苯甲酸加氢生成六氢苯甲酸，它是以甲苯为原料生产己内酰胺的中间体。

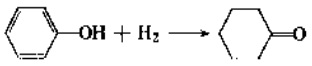
苯甲酸加氢反应式如下：



苯甲酸加氢采用的催化剂为钯/石墨，在一系列搅拌式悬浮床反应器内进行反应。转化率可达99%。

苯甲酸加氢条件：温度约170℃，压力1～1.7MPa。

(3) 苯酚加氢　苯酚选择性加氢生成环己酮，它是70年代开发的新工艺。



苯酚加氢反应可以在气相进行，也可在液相进行。气相加氢采用固定床管式反应器，催化剂为Pd-2Al₂O₃，载体在载钯前用NaOH预处理并经氢活化。反应温度140～149℃，压力1MPa。转化率为95～96%。液相加氢采用一系列搅拌悬浮床反应器或滴流床反应器，催化剂为Pd-C或Pd-$CaCO_3$-$CaHPO_4$等，在反应器浆液中加入碳酸钠、氢氧化钠或酚钠作为促进剂，以提高催化剂的活性和产品选择性。环己酮选择性达97%。

苯酚加氢条件：温度156～179℃，压力常压～0.2MPa。

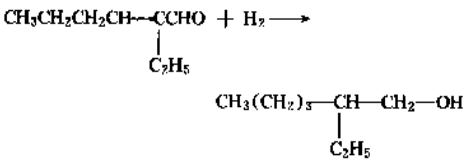
1.4.4. 醛、酮加氢

醛、酮的羰基比芳环易于加氢。醛、酮加氢生成醇，它具有产品纯度高、产率高等特点。常用的催化剂有雷尼镍、钯、铂以及氧化铬和其他金属（如铜、锌）组成的复合物。以雷尼镍、钯、铂作催化剂时，反应可以在室温（或稍高）和较低的氢压下进行；以氧化铬组成的复合物作催化剂时反应则在比较强烈的条件下进行。

芳醛、酮在雷尼镍催化剂作用下于50%水-乙醇溶液中加热，加氢也可生成烃[6]。

(1) 辛烯醛加氢　辛烯醛加氢是辛醇生产中重要的化工过程。辛醇（2-乙基己醇）是增塑剂的重要原料，也是农药乳化剂的原料。

辛烯醛加氢生成2-乙基己醇，其反应式如下：

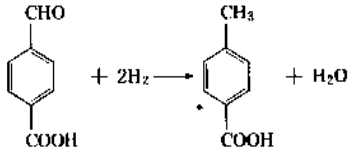


辛烯醛加氢，首先是烯键饱和，随后醛加氢生成饱和醇。加氢反应可在液相或气相进行。催化剂采用镍/硅胶。液相反应采用滴流床反应器，反应温度160～200℃、压力4MPa；气相反应采用固定床管式反应器，反应温度210～220℃，压力0.6MPa。

(2) 对羧基苯甲醛加氢　对二甲苯氧化制对苯二甲

酸的过程中产生少量的对羧基苯甲醛（4-CBA），此物质与对苯二甲酸的分子结构几乎完全相同，很难从产品中除去。目前普遍采用对4-CBA进行选择性加氢，生成对甲基苯甲酸（PT酸），它很容易通过萃取或洗涤，从对苯二甲酸中分离出去。

对羧基苯甲醛加氢反应式如下：



对羧基苯甲醛加氢催化剂为钯/炭。反应器采用液相固定床。反应温度280℃，压力6.7MPa。

1.4.5.　腈、肟和硝基化合物加氢

含氮不饱和官能团也易被加氢。腈化合物中大多数容易加氢生成伯胺，也有生成仲胺与叔胺，为防止仲胺生成，在反应物中加入能与伯胺结合的物质。最常用的方法是腈在氨和铵盐的存在下进行加氢。另外，以液氨为溶剂进行腈加氢也是较好的方法。腈加氢常用的催化剂是雷尼镍与铂。在铂或钯催化剂作用下，腈在室温下即可顺利加氢。若用雷尼镍作催化剂，加氢则需在高压下进行。铑使用较少，主要用于碱性腈类与腈烷基醚的加氢。反应可在室温和较低氢压下顺利地进行。

（1）己二腈加氢　己二腈加氢生成己二胺，它是尼龙66的单体之一，也是聚氨酯的原料。己二腈加氢反应式如下：

$$NC(CH_2)_4CN+4H_2 \longrightarrow H_2N(CH_2)_6NH_2+313.5kJ/mol$$

其反应过程：

$$NC(CH_2)_4CN+H_2 \xrightarrow{H_2} NC(CH_2)_4CH{=}NH$$

己二腈　　亚氨基己腈

$$\xrightarrow{H_2} NC(CH_2)_4CH_2NH_2 \xrightarrow{H_2} NHCH(CH_2)_4CH_2NH_2$$

氨基己腈　　亚氨基己胺

$$\xrightarrow{H_2} NH_2(CH_2)_6NH_2$$

己二胺

己二腈加氢可在高压下进行，也可在低压下进行。以钴为催化剂，液氨为溶剂时，反应压力为20～30MPa，温度130～175℃，采用固定床列管反应器；以雷尼镍为催化剂、乙醇为溶剂时反应压力则低于3MPa，温度60～90℃，采用悬浮床反应器。低压加氢，反应条件缓和，副产物较少，产品质量好，转化率达97%以上，但反应器结构与操作复杂。高压加氢的产品质量不如低压加氢。

（2）肟加氢　肟加氢生成伯胺，在其反应过程中，肟加氢首先生成羟胺或亚胺，进一步加氢生成伯胺。

肟加氢反应式如下：

$$RR_1C{=}NOH \xrightarrow{H_2} RR_1CHNHOH \xrightarrow{H_2} RR_1CHNH_2+H_2O$$

肟加氢常用的催化剂是铂、钯和雷尼镍，其中雷尼镍催化剂较好，但需在较高温度与压力下进行加氢反应（70～100℃，8.66～9.81MPa）。使用铑催化剂时，环烷酮肟的加氢反应即可在室温、压力196～297kPa下进行。

（3）硝基化合物加氢　硝基化合物极易被加氢还原，其加氢速度大于碳碳双键及碳氧双键的加氢。带有其它可还原官能团的硝基化合物加氢时，由于硝基比其它官能团易于加氢，因此，只要选择一定的反应条件，可以对硝基进行选择性加氢。硝基化合物加氢常用催化剂为铂、钯和雷尼镍。以铂、钯为催化剂时，加氢反应在较温和条件下生成相应的伯胺；以雷尼镍作催化剂时加氢反应则在较高的氢压下进行，如3-硝基-4-甲基异丙苯加氢在温度为100～120℃，压力4.8～10^3MPa下才能生成相应的胺。

硝基化合物也可采用均相催化加氢方法加氢。采用的催化剂为钌的络合物$[(C_6H_5)_3P]RuCl_2$[7]。

1.4.6.　羧酸及其酯加氢

羧酸直接加氢生成醇是很困难的，羧酸酯就比较容易加氢生成醇。因此，工业上，羧酸直接加氢很少，而是以其酯加氢生产醇为主。

（1）脂肪酸酯加氢　脂肪酸直接加氢生成高碳醇，需要高的反应温度、压力与抗酸催化剂以及耐腐蚀的不锈钢设备。在工业上一般采用油脂与甲醇进行酯交换生成脂肪酸酯，再加氢生成高碳醇。其反应式如下：

$$\begin{array}{l}RCOOCH_2\\ RCOOCH\\ RCOOCH_2\end{array} + 3CH_3OH \rightleftharpoons 3RCOOCH_3 + \begin{array}{l}CH_2OH\\ CHOH\\ CH_2OH\end{array}$$

$$3RCOOCH_3 + H_2 \longrightarrow RCH_2OH + CH_3OH$$

脂肪酸酯加氢常用的催化剂为铬酸铜。加氢反应可在固定床反应器或滴流床反应器或悬浮床反应器内进行。悬浮床反应以约2%铬酸铜粉末为催化剂悬浮于甲酯中，在反应温度250～300℃压力30MPa时，可使所有的双键加氢，其产品为饱和醇。固定床和滴流床反应采用的催化剂为硅胶上负载20～40%的铬酸铜，加氢产品为饱和醇。若采用含锌、镉或由铝、铬混合氧化物组成的特殊催化剂[6]可生成不饱和醇；含有改性剂的贵金属催化剂也可获得高得率的不饱和醇[8]。不饱和醇主要用于化妆品生产及制药。固定床加氢反应条件：温度200～300℃，压力25～30MPa。

（2）顺酐加氢　顺酐加氢生成丁二醇。丁二醇具有广泛的用途，可用来生产四氢呋喃，又是生产聚对二甲酸丁二酯的原料，近年来1,4-丁二醇生产发展很快。

顺酐直接加氢制丁二醇，其反应条件甚为苛刻。英国 Davy-Mckee 公司开发了顺酐酯化低压加氢工艺，为目前普遍采用的工艺。首先顺酐与乙醇酸化生成顺丁烯二酸二乙酯，然后进行低压加氢，顺丁烯二酸二乙酯中碳-碳双键首先加氢生成马来酸二乙酯，再进一步加氢生成1,4-丁二醇。催化剂为还原态亚铬酸铜，其中铜含量32～38%、铬 22～30%，稳定剂为 Ba 或 Mn。加氢反应温度 150～240℃，压力 2.5～3.0MPa（另见丁二醇类）。

1.5. 石油加氢精制

石油加氢精制是石油产品精制，改质和重油加工的重要手段。特别是近年来含硫原油和高硫原油普遍开采及加工后，为解决油品质量和环境污染问题，石油加氢精制有了很大的发展。石油加氢精制，根据原料及目的产物的不同，大体上可分为3类即油品加氢精制、加氢裂化和润滑油加氢。

1.5.1. 油品加氢精制

油品加氢精制能有效地使原料油中的硫、氮、氧等非烃化合物氢解，使烯烃、芳烃选择性加氢饱和并能脱除重金属和沥青等杂质。具有处理原料范围广、产品质量好等优点。

1.5.1.1. 加氢精制主要反应

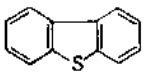
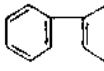
(1) 加氢脱硫

硫醇　$RSH+H_2 \longrightarrow RH+H_2S$

硫醚　$R-S-R+2H_2 \longrightarrow 2RH+H_2S$

二硫化物　$(RS)_2+3H_2 \longrightarrow 2RH+2H_2S$

噻吩系　  　$+4H_2 \longrightarrow R-C_4H_9+H_2S$

硫芴　  　$+2H_2 \longrightarrow$　  　$+H_2S$

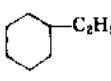
含硫化合物的加氢反应速度与分子结构和分子量有关，其反应速度顺序如下：

噻吩＜氢化噻吩≈硫醚＜二硫化物＜硫醇。

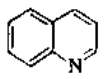
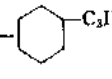
环状硫化物的稳定性比链状化合物高，环数越多，其稳定性越高，加氢脱硫反应也就越难进行。

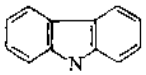
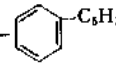
(2) 加氢脱氮

烷基胺　$R-CH_2-NH_2+H_2 \longrightarrow R-CH_3+NH_3$

吲哚　  　$+6H_2 \longrightarrow$　  　$+NH_3$

吡咯　  　$+5H_2 \longrightarrow C_5H_{12}+NH_3$

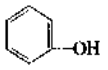
喹啉　  　$+6H_2 \longrightarrow$　  　$+NH_3$

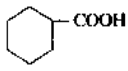
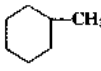
咔唑　  　$+5H_2 \longrightarrow$　  　$+NH_3$

石油馏分中的氮化合物主要是吡啶、喹啉、吡咯、吲哚和咔唑等的衍生物。目前对加氢脱氮反应过程的研究不如硫化物深刻，在 γ-Al_2O_3 的钴钼型催化剂作用下各类含氮化合物加氢脱氮速度顺序大致如下：

吡咯＞吲哚＞吡啶＞喹啉＞苯胺

(3) 加氢脱氧

酚类　  　$+H_2 \longrightarrow$　  　$+H_2O$

环烷酸　  　$+3H_2 \longrightarrow$　  　$+2H_2O$

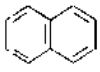
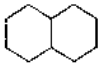
石油馏分中含氧化合物的加氢脱氧反应一般比较容易进行，它的加氢产物是水和相应的烃，石油馏分主要含氧化合物是环烷酸系。在二次加工的石油产品中，还常有一定量的酚。

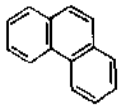
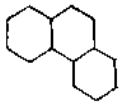
(4) 烯烃加氢饱和　二次加工油中单烯与双烯加氢饱和比较容易进行。

单烯　$R-CH=CH_2+H_2 \longrightarrow R-CH_2-CH_3$

双烯　$R-CH=CH-CH=CH_2+2H_2 \longrightarrow RCH_2\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}HCH_2$

(5) 芳烃加氢饱和

萘　  　$+4H_2 \longrightarrow$　 

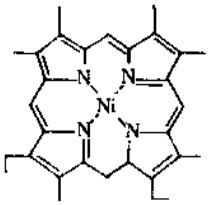
菲（蒽）　  　$+5H_2 \longrightarrow$　 

(6) 加氢脱金属[10]　油品中含有少量金属有机化合物，在加氢精制过程中，金属有机化合物被分解或被催化剂吸附，而留在催化剂上。

沥青胶束的金属桥的断裂

$$R-M-R' \xrightarrow{H_2,\ H_2S} MS_2\downarrow + RH+R'H$$

卟啉金属镍的氢解如下：

 　$\xrightarrow{H_2,H_2S}$　$NiS+4$　 

加氢脱金属是渣油加氢精制的主要反应。

1.5.1.2.　加氢精制工艺条件　加氢精制的反应条件因原料性质、对产品的质量要求和催化剂性能不同而有很大差别，大致范围见表 3。

表 3　油品加氢反应条件

原料油	汽油	煤油	柴油
压力，MPa	2.0～5.0	2.0～3.0	3.0～7.0
温度，℃　初期	280～350	280～300	320～360
末期	370～380	370～380	410
空速（体），h^{-1}	2～8	2～5	2～5
氢油比，m^3/m^3	50～150	70～200	70～500

1.5.1.3.　催化剂　油品加氢精制催化剂中常用的加氢组分有铂、钯、镍等金属和钨、钼、镍及钴混合物的硫化物。它们对各类加氢的活性顺序如下：

加氢饱和

Pt，Pd>Ni>W>W-Ni>Mo-Ni>Mo-Co>W-Co

加氢脱硫

Mo-Co>Mo-Ni>W-Ni>W-Co

加氢脱氮

W-Ni>Mo-Ni>Mo-Co>W-Co

近年来油品加氢精制催化剂的发展，主要以提高脱氮活性和稳定性，降低氢耗为主。其主要途径是调整活性组分的比例以达到最佳化，同时添加第三组分（如 P、F、Br、Cr 等）。

1.5.2.　加氢裂化

加氢裂化是 60 年代发展起来的炼油新工艺。加氢裂化是烃类在催化剂与氢的存在下，转化为低分子量产物的过程。由于石油馏分化学组成复杂，化学反应也十分复杂。概括加氢裂化反应特点如下：

① 稠环芳烃加氢裂化是通过逐环加氢裂化、生成较小分子的芳烃及芳烃-环烷烃。

② 双环以上环烷烃在加氢裂化条件下，发生异构、裂环反应、生成较小分子的环烷烃、随着转化深度增加、最终生成单环烷烃。

③ 单环芳烃和环烷烃比较稳定，不易裂开，主要是侧链断裂或生成异构体。

④ 烷烃异构与裂化同时进行，反应产物中异构烃含量一般超过热力学平衡值。

⑤ 烷烃裂化在正碳离子的 β 位置断裂，所以加氢裂化很少生成 C_3 以下的小分子烃。

⑥ 非烃化合物基本完全氢解，烯烃也基本全部饱和。

1.5.2.1.　催化剂　加氢裂化催化剂属于双功能催化剂，即催化剂由具有加（脱）氢功能的金属组分和具有裂化功能的酸性载体两部分组成。根据原料的不同和对产品的要求，对这两种组分的功能进行适当的选择与匹配。

常用的加氢组分按其加氢活性大致顺序为：

Pt、Pd>W-Ni>Mo-Ni>Mo-Co>W-Co

其中铂与钯虽然具有最高的加氢活性，但由于对硫的敏感性很强，仅能作为两段加氢裂化过程中，无硫，无氨气氛第二段的加氢催化剂。以中间馏分油为主要产品的单段加氢裂化普遍采用 Mo-Ni 或 Mo-Co 组合催化剂。

1.5.2.2.　加氢裂化工艺条件　目前约有 17 种加氢裂化工艺，但主要分为单段加氢裂化与两段加氢裂化两大类。单段又分为一次通过和一段串联循环两种。馏分油与渣油加氢裂化条件见表 4。

表 4　馏分油与渣油加氢条件

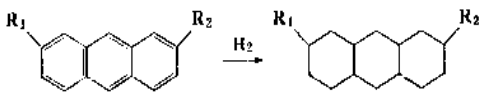
原　料	馏分油	渣　油
温度，℃	300～400	430 左右
压力，MPa	10.5～14	10～20
氢耗，m^3/t	367～432	170～236
反应器	多用固定床	膨胀床、悬浮床、滴流床料仓式反应器以及固定床

1.5.3.　润滑油加氢

润滑油加氢精制在 60 年代得到很大发展，处理量达润滑油总生产量的 60%以上。润滑油加氢精制兼有加氢精制和加氢裂化两种功能，使进料中不符合润滑油性能要求的非理想组分转化为理想组分，以获得高产率的高粘度指数的基础润滑油。

1.5.3.1.　润滑油加氢精制主要化学反应[11]

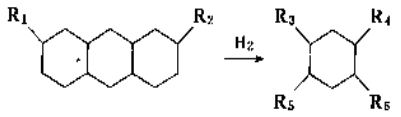
稠环芳烃加氢生成稠环烷烃



粘度指数≈60　　粘度指数～20

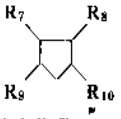
凝点>50℃　　凝点≥20℃

稠环环烷烃的部分加氢开环反应生成带长侧链的单环环烷烃



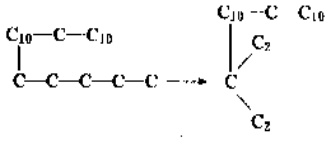
粘度指数＝20　　粘度指数＝110
凝点≥20℃　　凝点≥0℃

或



粘度指数＝140

正构烷烃或分支程度低的异构烷烃，加氢异构化为分支程度高的异构烷烃



粘度指数＝125　　粘度指数＝119
凝点＝19℃　　凝点＜－40℃

1.5.3.2. 催化剂　润滑油加氢催化剂要求具备较强的加氢活性和中等酸性，这种酸性能提供足够的开环活性和尽量低裂化活性，为此，一般采用W-Ni金属组分和低硅氧化铝或氟化氧化铝等组成的催化剂。

1.5.3.3. 加氢条件　润滑油加氢精制条件因原料性质、催化剂和精制深度不同有差异，反应温度300～400℃，压力4.5～18MPa。

2. 脱　氢

有机化合物在催化剂存在下，加热至一定温度，能分解出氢，生成不饱和化合物，这种过程称为脱氢。

脱氢反应是吸热过程，反应后分子数增多。反应动力学表明，提高温度、减低压力有利于脱氢反应的进行。为此，脱氢反应要求较高的反应温度，并在反应物低分压条件下操作。

脱氢是非选择性反应，在脱氢反应时有生成大量的副产物的趋向。

脱氢反应是加氢反应的逆反应。一般要求脱氢反应的产物尽快进行冷却，以尽量减少反应平衡向左移。

重要的工业脱氢反应有：正构烷烃生产烯烃；乙苯生产苯乙烯和正构醇生产醛及烃类等。

2.1. 正构烷烃脱氢

烷烃在较高温度下可脱氢形成烯烃。在更高温度下，烯烃还可进一步脱氢形成双烯或炔烃，它是石油化工中制备烯烃、炔烃的重要方法。

烷烃脱氢反应的特点是其转化率受制于热力学平衡条件，由表5数据可见，在这个反应中，烷烃的平衡转化率随着分子长度和温度增长而提高。从热力学出发，最有利的温度范围为550～600℃，此时平衡转化率超过80%。

表5 $C_nH_{2n+2}\rightleftharpoons C_nH_{2n}+H_2$ 反应中正构烷烃的平衡转化率，%

原料烃	温度，℃					
	350	400	450	500	550	600
癸烷	6	17	37	57	79	88
十五烷	10	22	44	68	84	92
二十烷	11	26	51	73	90	95

2.1.1. 正构C_3～C_4烷烃脱氢

正丁烷脱氢过程于50年代末研究成功之后，C_3烷烃脱氢在80年代实现了工业化。C_3～C_4烷烃脱氢已成为轻烃利用的重要途径。C_3～C_4烷烃脱氢催化剂有非贵金属与贵金属两种。非贵金属催化剂其组成含18%以上的氧化铬，载于γ-氧化铝上。贵金属催化剂为$Pt\text{-}Al_2O_3$。贵金属催化剂的优点是脱氢反应中不发生骨架异构化反应。脱氢反应一般在压力0.033～0.017MPa、温度537～621℃下进行。脱氢反应器采用固定床半再生式与连续再生式两种。固定床半再生催化剂反应周期一般仅为7～15min，反应周期如此短，不是由于催化剂活性下降（此时催化剂仅有少量积炭），而是脱氢反应是强吸热反应，造成反应器温度急剧下降，需要进行加热升温。一般采用以热空气吹入催化剂床层进行烧炭，使催化剂床层升温，储存热量供下一周期使用。再生空气的温度约620℃、压力3.5～70kPa。连续再生反应器与连续重整反应器类似，由3或4个径向反应器叠置而成，反应器个数取决于脱氢化反应的苛刻度。

2.1.2. 高碳正构烷烃脱氢

高碳正构烷烃在催化脱氢过程中，分子烃骨架原则上不发生改变，在生成的烯烃分子内部，双键基本上按统计规律分布。高碳正构烷烃脱氢不仅要抑制骨架异构、裂化而且还要防止单烯烃的再脱氢与脱氢环化等反应。

高碳正构烷烃脱氢常用的催化剂主要组分为铂，或铱和铼。这类催化剂具有高的活性与选择性。催化剂载体为氧化铝、分子筛或硅胶等。反应温度460～500℃、压力0.2～0.4MPa，一次通过转化率为11～14%，选择性约为89～93%。

2.2. 乙苯脱氢

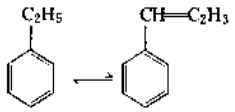
乙苯催化脱氢生成苯乙烯。这是一项工业上十分重要的大量采用的方法。工业上90%苯乙烯的生产，采用

表 6　各反应器内主要反应及温降

反应器名称	主要反应	组成变化	温降，℃
第一反应器	六元环烷脱氢、烷烃异构	环烷烃下降、芳烃有增加	70～80
第二反应器	环烷脱氢、五元环烷异构脱氢及开环、C_7 烷烃裂解	环烷烃继续下降、芳烃增加	30～40
第三反应器	烷烃脱氢环化、加氢裂化	C_7+烷烃减少、芳烃增加	15～25
第四反应器	烷烃脱氢环化、加氢裂化	C_6 烷烃减少、芳烃增加	5～10

此法。近年来乙苯氧化脱氢已取得重大进展。

乙苯脱氢反应方程式



$+ H_2 \quad \Delta H_{600} = 125kJ/mol$

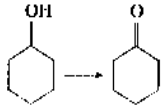
乙苯脱氢是强烈吸热、体积增大反应，高温低压对反应有利。为提高反应的选择性，采用加入蒸汽使苯乙烯的分压减少以及降低反应器的操作压力两种方法。一般反应温度为 600℃，反应压力为常压或负压，用水蒸气作稀释剂，水蒸气与乙苯的重量比在 1～2 之间。脱氢反应器采用绝热床与等温床两种。等温床采用管式反应器。由于绝热床反应器的热效率比较高，催化剂装卸方便，现工业上使用绝热床为主，并以负压操作(0.05MPa)为多。

乙苯脱氢催化剂是以铁为基础，含有 Cr_2O_3、K_2O 等组成。Fe_2O_3 在高温的反应过程中，易还原成低价 FeO，导致催化剂因结炭而失活，加入 Cr_2O_3 可起稳定催化剂作用，其中 K_2O 可抑制催化剂结炭。

2.3.　环己醇脱氢

环己醇脱氢生成环己酮，它是苯酚制己内酰胺的中间体。

环己醇脱氢反应如下：



$+H_2 \quad \Delta H_{573} = 67kJ/mol$

环己醇脱氢除主反应还可能有许多副反应发生。如环己醇脱氢生成环己烯或苯酚等。

环己醇脱氢常用的催化剂有氧化锌、锌钙氧化物和碳酸盐的混合物、二氧化硅作载体的锌、钙、钾氧化物的混合物、以石墨为载体的铜-镁等，采用这些催化剂的反应选择性与转化率都很高。反应器一般采用列管式反应器，反应温度 350～390℃，压力 0.1MPa。

2.4.　催化重整

催化重整是炼油、石油化工的主要生产过程之一，它是以 C_6～C_{11} 石脑油馏分为原料，在催化剂作用下，使环烷烃脱氢、五元环烷异构成六元环再脱氢、烷烃环化脱氢以及烷烃异构化等。这 4 类反应中，前 3 类反应可以生成芳烃，以提高汽油辛烷值，亦可作为芳烃抽提的原料。从 1949 年第一套铂重整装置工业化以来催化重整的催化剂与重整工艺有了很大的改进与提高。

催化剂从单铂发展为双、多金属催化剂，主要目的是为了改善催化剂上催化活性中心的性质，使其更有利于提高催化剂的活性、选择性和稳定性。目前已工业化的双、多金属催化剂主要有三大系列——铂铼、铂锡及铂铱。催化剂载体由 η-Al_2O_3 发展为 γ-Al_2O_3。γ-Al_2O_3 中等孔径多、孔结构稳定性好、能在较苛刻条件下操作。

催化重整工艺中，连续再生催化重整发展较快，它采用重迭式反应器。催化剂依靠重力从第一个反应器依次通过重迭的几个反应器，从最后一个反应器出来，经收集，送入再生器。催化剂在再生器内自上而下依次进行烧焦、氯化和干燥，然后再送入反应器，循环使用。循环一周约一星期。连续再生催化重整工艺在实践中不断改进与完善，最近又发展了低压连续再生工艺，其压力仅为 343kPa。

催化重整各反应器内主要反应及温降情况见表 6。

参考文献

[1] Birch, A. T., Williamson, D. H., *Org. React.*, (1976. 24. 1); Tsuji, T., *Adv. Org. Chem.*, **6**, 109(1969); Cramer, R., *Acc. Chem. Res.*, **1**, 189(1968).

[2] Berkowitz, W. F., et al., *J. org. Chem.*, **47**, 824(1982).

[3] Harman, R. E. et al., *Chem. Rev.*, **73**, 21(1973).

[4] 黄蕴、陈振初编著，《有机合成化学》，136 页，1983 年。

[5] Kaiser, E. M., Beukesser, R. A., *Org. Syn.*, **50**, 88(1970).

[6] Brieger, G., Fu, T. H., *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 757 (1976).

[7] Kniffon, J. F., *J. Org. Chem.*, **40**, 519(1975).

[8] US 4388221(1982), Qualeatti, G. M. (UOP).

[9] US 4455422(1984), Horner, M. et al. (BASF).

[10] Dautzenberg, F. M, et al., *Prepr. ACS Div., Petro Chem.*, **30** (1), 8～20(1985).

[11] J. F. 勒巴日等，《接触催化》，石油工业出版社，491 页，1984。

jiaqing jingzhi
加氢精制 Hydrogen Refining 见石油炼制。

jiaqing liehua
加氢裂化 Hydrogen Cracking 见石油炼制。

jia he jiahuahewu

镓和镓化合物　Gallium and Gallium Compounds

刘国媛　北京有色金属研究总院（1.，4.，5.，6.，7.，8.）
谭浩达　北京有色金属研究总院（2.，3.）

1.　**镓**…… 121
1.1.　资源…… 122
1.2.　性质…… 122
1.2.1.　物理性质…… 122
1.2.2.　化学性质…… 123
1.3.　提取…… 124
1.3.1.　从铝土矿中回收镓…… 124
1.3.2.　从闪锌矿中回收镓…… 125
1.3.3.　其它提镓途径…… 125
1.4.　精炼…… 125
2.　**镓合金和金属间化合物**…… 125
2.1.　镓合金…… 125
2.1.1.　镓基低熔合金…… 126
2.1.2.　冷焊剂…… 126
2.1.3.　镓铟锡堵漏剂…… 126
2.2.　镓的金属间化合物…… 126
3.　**镓化合物**…… 126
3.1.　氢化物…… 127
3.2.　氧化物…… 127
3.2.1.　一氧化二镓…… 127
3.2.2.　一氧化镓…… 127
3.2.3.　三氧化二镓…… 127
3.3.　卤化物…… 127
3.3.1.　一氟化镓…… 127
3.3.2.　二氟化镓…… 127
3.3.3.　一溴化镓…… 128
3.3.4.　一碘化镓…… 128
3.3.5.　三氟化镓…… 128
3.3.6.　三氯化镓…… 128
3.3.7.　三溴化镓…… 128
3.3.8.　三碘化镓…… 128
3.4.　氢氧化物…… 128
3.5.　硫化物…… 128
3.5.1.　一硫化二镓…… 128
3.5.2.　硫化镓…… 128
3.5.3.　五硫化四镓…… 129
3.5.4.　三硫化二镓…… 129
3.6.　氮化物和胺化物…… 129
3.6.1.　氮化物…… 129
3.6.2.　胺化物…… 129
3.7.　镓的砷化物、磷化物和锑化物…… 129
3.7.1.　磷化镓…… 129
3.7.2.　砷化镓…… 130
3.7.3.　锑化镓…… 130
3.8.　有机化合物…… 130
3.8.1.　三甲基镓…… 130
3.8.2.　三乙基镓…… 130
3.8.3.　二烷基一卤化镓…… 131
4.　**规格与分析方法**…… 131
5.　**毒性与安全**…… 131
6.　**贮运**…… 131
7.　**经济状况**…… 131
8.　**用途**…… 132
参考文献…… 132
基本参考文献…… 133

1.　镓

镓 [7440-55-3]，元素符号 Ga，原子序数 31，原子量 69.72，位于元素周期表ⅢA族。1871 年门捷列耶夫预言了镓的存在、并称之为“类铝”元素。4 年后，法国科学家 P. E. Lecoq de Boisbaudran 对比利牛斯山脉的闪锌

矿样品进行光谱分析时，发现了镓。它是门氏周期表发表后被发现的第一个元素。为纪念发现者的祖国，命名为镓。Gallium 一词来源于“Gallic”，意指法国的。

镓的发现虽有100多年的历史，但一直没有找到大量的用途。直到60年代初，发现镓与V族元素磷、砷等的化合物具有半导体性质，在光电器件上具有特殊价值，才引起学术上的兴趣，开始了该元素广阔的工业应用。

1.1. 资 源[1,2]

镓在自然界的储量比较丰富，含量为15ppm，其丰度与铅（16ppm）相近，较锑、铂、铋、银和钨丰富。镓是稀散元素，在自然界无游离态存在，通常与周期表相邻的元素铝、锌、锗伴生，分散在铝土矿、闪锌矿和锗石中。在纳米比亚发现了唯一的以镓为主要成分的硫镓铜矿（$CuGaS_2$），含镓量高达35%，但它和闪锌矿、硫锗铜矿、黄铜矿紧密结合在一起，开采价值不高。

镓可从铝土矿、闪锌矿、黄铁矿和锗石中作为副产品提取，世界大部分镓的生产来源于氧化铝生产的副产品。在铝土矿中含镓0.003～0.008%。除铝土矿外，第二个重要的镓矿源是闪锌矿，含镓量大于0.001%。根据铝土矿和闪锌矿的储量以及镓在其中的含量，可以估计出世界铝土矿中可回收镓的储量为1.6Mt，世界范围的锌矿中镓的储量为6.5kt。镓的最大储量包藏在磷酸盐矿和某类煤矿中，估计可回收几百万吨镓，超过从铝土矿中可提取的镓量。但从磷酸盐矿生产磷时的烟囱灰和煤灰中获取镓很不经济。

1.2. 性 质

1.2.1. 物理性质[3～5]

固态镓是质软而带淡蓝色的金属，液态镓是银白色的液体，与汞类似，有闪亮如镜的表面；但有别于汞的是易浸润玻璃和几乎所有物体的表面，特别是在有氧存在的情况下，生成镓的低价氧化物，使浸润现象加重。镓在一些金属，特别在铝晶格中扩散速度快。如果用一块固态镓在薄铝片上划一条线，镓会很快地扩散到铝晶界中，常温下能形成机械强度很低的镓铝合金，使这条线上的铝立即变脆。

镓有两种稳定同位素：^{69}Ga，占60.4%；^{71}Ga，占39.6%。非稳定同位素有12种。镓的原子半径为0.138nm，Ga^{3+}的离子半径0.062nm，Ga^{+}的离子半径为0.133nm。镓的熔点较低，为29.78±0.01℃。除汞（-39℃）和铯（-28.5℃）外，镓的凝固点比其它任何金属都低。镓的沸点很高，为2403℃。由于测量镓的沸点很困难，到目前为止还没有准确的数据。表1列出了镓的沸点。镓具有元素中最长的液态区间，金属中只有锡具有类似现象。镓熔化时体积缩小，除锑、铋外，金属中很少有这种特性。固态镓的密度（5.904g/cm³）比液态镓（6.095g/cm³）小，镓凝固时体积膨胀3.2%。镓具有过冷凝固倾向，高纯镓的这一特性更为突出。纯镓在冰浴中冒数小时，甚至数天都不结晶。将镓分散于油酸钠（$C_{17}H_{33}CO_2Na$）的酒精溶液中，可过冷到-40℃而不结晶凝固。然而，若加入一小颗镓晶粒，甚至是一小块冰时，镓很快就可以结晶凝固。

表1 镓的沸点

镓的沸点，℃	作 者	参考文献
1983	Н. А. Шека	[6]
2200	Kirk-Othmer	
2230	А. Н. Зелликман	[3]
2237		[4]
2300	Н. Н. Еремин	[2]
2403	C. G. Cochran	[5]
2516	R. G. Bautista	[1]

镓按斜方面心晶系结晶，晶体结构很特殊，晶格由双原子分子组成，这种分子与原子共存结构属稀有现象，Ga_2分子甚至在熔融态镓中依然存在。由于沿001轴存在共价键，镓在结晶性能和电学性能方面都有很强的各向异性。常态（α或Ⅰ）镓的物理性质列于表2。镓还有其它同构相（β、γ、δ、ε），其中一部分是从过冷镓中获得，常压下处于亚稳状态，另一部分是在高压下获得的。只有常态镓（α或Ⅰ）凝固时才膨胀。亚稳态和高压态同构相的物理性质列于表3。

表2 常态（α或Ⅰ）镓的物理性质

性 质	数 值
原子序数	31
原子量	69.717
晶格常数，nm	a=0.4523
	b=0.45198
	c=0.76602
表面张力，mN/m	
30℃	709
400℃	733
硬度（莫氏）	1.5
密度，g/cm³	
固体	
20℃	5.907
24.6℃	5.904
29.65℃	5.9037
液体	
35.6℃	6.153
-16.3℃	6.136

续表

性　质	数　值
29.8℃	6.095
52.9℃	6.08
200℃	5.975
500℃	5.779
600℃	5.72
1100℃	5.445
Ga^{3+}离子半径,nm	0.062
原子间距,nm	0.2447
熔化热,J/g	79.8
汽化热,J/g	4245.42
比热容,J/(kg·K)	
30℃	381.5
−17℃	361.4
−36℃	352.8
热导率,W/(m·K)	
固体(20℃时)	
沿a轴	88.4
沿b轴	16.0
沿c轴	40.8
液体(77℃时)	28.7
线膨胀系数,$℃^{-1}$	
0～30℃	1.8×10^{-5}
体膨胀系数,$℃^{-1}$	
固体	
0～20℃	5.95×10^{-5}
液体	
103℃	1.20×10^{-4}
600℃	1.03×10^{-4}
蒸汽压,Pa	
1000K	0.068×10^{-2}
1198K	0.14
1249K	0.44
1321K	1.74
1478K	16.5
1500K	25.33
电阻率,μΩ·cm	
固体(20℃时)	
沿a轴	8.1
沿b轴	54.3
沿c轴	17.4
	15.05(多晶)
液体(30℃时)	25.795
德拜温度,℃	51.6
动态粘度,mPa·s	
32℃	1.810
50℃	1.739

1.2.2. 化学性质[2,6,7]

镓的化学性质与铝相似，具有两性，但其活性比铝弱。常温下镓在空气中较稳定，由于外表有一层很薄的氧化膜，使镓不受大气中空气的氧化。干燥的纯氧在温度达到260℃时对镓仍没有明显的影响。在灼热的空气和氧气氛下，镓氧化的程度不明显，但却失去了金属光泽，并被一薄层深蓝色氧化物覆盖。在大约1000℃时，镓才被空气和纯氧完全氧化。

在低于100℃的温度下，镓与水不发生作用。除去氧的水，即使在沸腾时，也不与镓发生反应。镓若处于200℃的高压釜中，会被水完全氧化。

常温下，浓无机酸与镓作用很慢。在不加热的情况下，镓在硝酸中较稳定；加热时，镓溶于硝酸。室温下，镓缓慢溶于盐酸和硫酸。浓氢氟酸与镓反应激烈。镓迅速溶于热的浓氯酸中。王水是镓的最好溶剂之一。

镓溶于碱溶液时析出氢，生成镓酸钠溶液，镓在碱性溶液中的溶解度很高，达到kg/L数量级，并随温度的上升而增大。但镓在酸、碱中的溶解度随镓的纯度的提高而减小。

加热时，卤族元素易与镓作用。除碘外，其它卤素在冷却状态下也易与镓作用。除氟化物外，镓的卤化物在水中水解生成相应的氢卤酸。镓的卤化物具有共价特性。它们在许多非极性溶剂中的溶解度很大，以二聚物形式出现。

在镓的化合物中，三价化合物较普遍且稳定。镓的一价化合物如Ga_2O、GaCl，虽能独立存在，但很不稳定。有的一价化合物如$Ga(AlCl_4)$可在较大的阴离子存在的情况下稳定存在。二价镓化合物如GaS、GaSe、GaTe、$GaCl_2$和$GaBr_2$等，它们很不稳定，容易发生氧化或歧化反应，如$GaCl_2$与水反应，生成GaOCl和氢。镓的二卤化物可歧化成Ga^{I}与$(GaX_4)^-$（其中X是卤素）。三价化合物与铝化物相似，具有两性，但其酸性较铝化物稍强。与氢氧化铝不同，氢氧化镓不仅溶于强碱溶液，而且溶于氨水中。在水溶液中镓形成八面配位含水离子$[Ga(H_2O)_6]^{3+}$，由于水解的原因，六水配合物具有酸性反应，弱镓酸盐在水中不可能存在。在镓的许多阳离子和阴离子配合物中，工业上最重要的是与卤素的配离子$[GaX_4]^-$，其氧镓盐在一些有机溶剂中溶解度很大，这一特性被用来提取和净化金属镓。另一些具有工业意义的镓化合物是β-双酮和8-羟基喹啉八面配位螯合物，它们可溶于有机溶剂中，烃氧基镓及其有机衍生物的制备与铝的同类化合物相同。

镓与ⅤA族元素磷、砷、锑生成具有半导体性质的化合物磷化镓、砷化镓和锑化镓等，在电子工业中具有重要意义。

表 3 亚稳态和高压态镓的物理性质

性 质	常压下亚稳态				高压态	高压态
	β	δ	ε	γ	Ⅰ	Ⅱ
熔点，℃	−16.3	−19.4	−28.6	−35.6		
熔化热，J/g	38.0	37.0	36.2	34.9		
熔点时密度，g/cm³	6.22	6.21		6.20		
晶体结构	单斜晶系 C_2/C	三角晶系 $R\bar{3}m$		斜方晶系 $CmCa$	立方晶系 $I\bar{4}3d$	四角晶系 $I4/mm$
压力，GPa					2.8	2.6

镓易与许多金属形成一系列合金。如镓与铝、锌、锡、铟等金属形成低熔点合金，用作焊料。镓与银、锡的合金替代汞齐用于牙科，避免了环境污染。

在 500～1000℃或更高的温度下，镓对大多数金属都有很强的腐蚀性，唯钨例外，而钽、铌和钼的耐腐蚀性则较钨小。

1.3. 提 取[8~10]

镓是稀散金属，直接提取很不经济，它是在生产铝、锌等金属时，从其中间产物中提取。

1.3.1. 从铝土矿中回收镓

世界上 90%的镓是从氧化铝生产中回收。从铝土矿中生产氧化铝的方法有拜尔法和烧结法。在拜尔法生产过程中，绝大部分镓富集于经多次循环后的返回母液，含镓量达到 80～300mg/L。采用烧结法处理铝土矿时，镓主要富集于碳酸化返回母液，含镓量为 30～60mg/L。从上述返回母液中抽取部分提取回收镓，其方法有：

(1) 碳酸化法 碳酸化法提镓流程示于图 1。向返回母液中间断地缓慢通入 CO_2，并充分搅拌，由于镓与铝沉淀时的 pH 值不同，因此，在 CO_2 参与下，90%的铝以 $Al(OH)_3$ 形态析出，沉淀物中约有 10%的镓随 $Al(OH)_3$ 返回。脱铝母液经第二次碳酸化后，富镓沉淀物含 Ga 达 1～2%，再用 NaOH 溶液溶解该沉淀物，然后电解获取金属镓，废电解液含 Ga 0.3g/L，返回，用于第一次碳酸化脱铝过程。

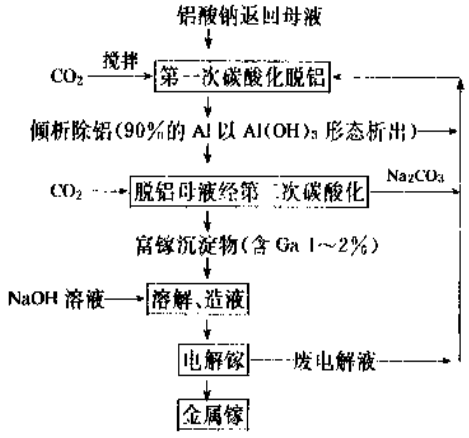


图 1 碳酸化法提镓流程

本法的优点是不影响氧化铝的生产工艺过程，所产出的 $Al(OH)_3$ 可作产品出售。美国和前苏联均采用此法生产镓。

(2) 汞齐电解法 汞齐电解法提镓流程示于图 2。利用镓与汞易生成汞齐的原理，在合适的温度、电流密度和搅拌速度下，用金属汞作阴极，将含镓的铝酸钠返回母液电解提镓，在电解过程中镓在汞阴极上析出，与汞形成镓汞齐，然后，在有石墨块的情况下用 NaOH 煮沸处理镓汞齐，使其分解，获得浓镓酸钠溶液。最后将此溶液直接电解制取金属镓。此法便于提取镓，且有利于净化铝酸钠溶液，获得无镓氧化铝，提高了铝的机械强度。匈牙利、意大利、法国等国都已利用此法进行工业生产，虽然汞在整个过程中处于密封槽内，但还存在与汞有关的环境污染。

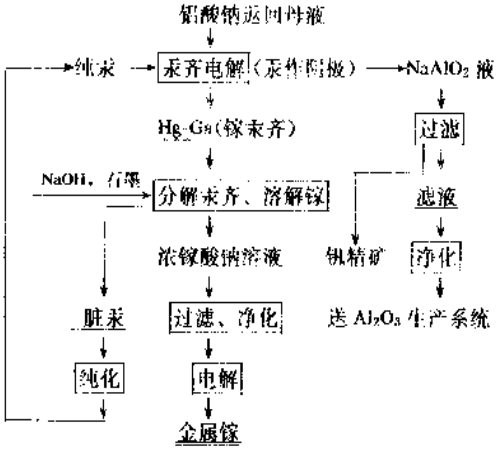


图 2 汞齐电解法提镓流程

(3) 螯合物直接萃取法 直接萃取法提镓流程示于图 3。将羟基喹啉(Kelex 100)直接与铝酸钠返回母液接触来萃取镓。萃取镓的有机相除 Kelex 100 外，还有煤油稀释剂和癸醇添加剂，癸醇有利于萃取镓且可防止第三相的形成。萃取镓后用稀盐酸溶液洗涤除去 99.7%的

Al、Na 等杂质，然后用浓盐酸溶液反萃镓，镓富集在酸性萃取剂中的浓度达到 0.1～10g/L，反萃率大于 98%。最后采用直接电解法提取金属镓。此种方法在法国、日本已投入工业生产，但萃取过程中消耗大量试剂和产生了相当数量的废酸。尽管如此，直接萃取法仍是一个有发展前途的工艺。日本还提出改进方案，用含 ═NOH 基的螯合树脂从返回母液中吸附镓的工艺，镓的吸收率大于 80%。

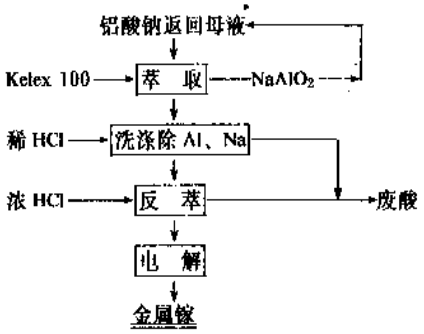


图 3　直接萃取法提镓流程

1.3.2.　从闪锌矿中回收镓

镓的另一来源是锌生产的半产品回收物。湿法提锌的浸出渣或火法炼锌的蒸馏残渣，除主要含有铅、锌、铁及镉外，还含有一定量的镓。提镓通常采用的方法示于图 4。用硫酸处理含镓残渣以除去铅，将滤液中和至 pH ≈5，使 Ga 和 Fe 等呈 $Me(OH)_3$ 共沉淀以与 Zn 分离。利用镓及各金属水解沉出的 pH 值与浓度关系之差别，用碱浸所得之 Ga 与 Fe 共沉淀的氢氧化物，使镓以 $NaGaO_2$ 形态转入溶液，而 Fe 留于沉淀中，从而 $NaGaO_2$ 与 Fe 分离。将 $NaGaO_2$ 溶液电解后获取金属镓。

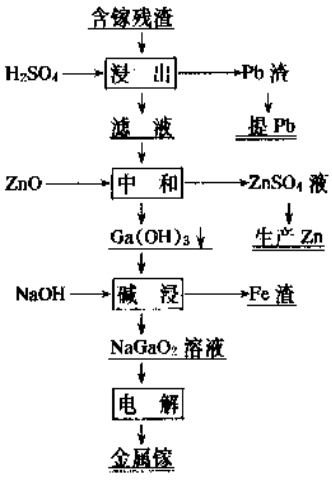


图 4　通用提镓法流程

1.3.3.　其它提镓途径

在英国和欧洲，镓是从煤灰中回收的，将烟道灰尘与苛性钠（或碳酸钾、碳酸钠、硝酸钾）熔融，将所得熔块溶于水，加入盐酸调节 pH 值，除去大部分氧化铝和二氧化硅。再在盐酸溶液中，用萃取方法将镓分离。生产铝时的烟尘也可用盐酸溶液处理，镓也是以三氯化镓的形式被浸取于溶液中，然后，用含有磷酸三丁酯的有机相萃取三氯化镓，再用碱性溶液电解提取镓。

在上述所有的提取过程中，最后一个步骤是把镓的浓缩物转变成镓酸钠溶液，用不锈钢（或液态镓）作阴极，纯镍作阳极，在镓酸钠碱性溶液中进行电解，获取金属镓，其纯度为 99%到 99.99%。

日本工业技术院九州工业技术所采用吸附法回收镓，亚铁氧化锌（或铜）是镓的优异吸附材料，它们可选择性地吸附共存于氯化铝溶液中的微量镓，采用亚铁氧化锌吸附材料，可回收 99%的镓，采用亚铁氧化铜可回收 80%以上的镓。

1.4.　精　炼[11]

镓的许多用途，特别是用镓量最多的电子学领域，要求镓的纯度达到 7N（即 99.99999%）和 8N。为此，必需采用各种提纯工艺除去镓中杂质。用化学方法处理除去镓中机械夹杂物和氧化膜。真空蒸馏工艺除去低沸点易挥发杂质锌、汞、镉、硒等元素。电解精炼除去电位较镓正的杂质。拉制单晶除去分配系数大于或小于 1 的杂质。数种工艺的综合可以将镓的纯度提高到 6N 和 7N 以上。

除直接由铝和锌生产过程中的副产品提取的原镓外，镓的另一来源是二次回收镓，即利用砷化镓废屑回收精制的镓。在日本二次镓的生产比重很大，占镓生产总量的一半，世界二次镓的生产占总量的 25～30%。二次镓回收的方法较多，常用的方法有氯化法和真空加热法。后者是利用高温下镓蒸气压低，而砷的蒸气压高的性质，将砷化镓废料加热到 1100～1200℃时，使砷升华而与镓分离。氯化法是将砷化镓废屑进行氯化，利用三氯化镓与三氯化砷的沸点差异，在 180～210℃下将二者蒸馏分离，所得三氯化镓用氢气还原成高纯镓。另一办法是将氢氧化钠溶于被分离的三氯化镓溶液中，将生成的镓酸钠溶液作电解液进行电解，可获得 6N 纯度的高纯镓，其电流效率为 87.8%。

2.　镓合金和金属间化合物

2.1.　镓 合 金

镓在高温下和许多金属形成固溶体和合金，镓和 In、Sn、Bi、Zn 等能形成一系列低熔合金；和 V、Nb、Zr 等形成 GaV_3、$GaNb_3$ 和 $GaZr_3$ 等在低温下具有超导性能的合金。镓基低熔合金应用较多。

2.1.1. 镓基低熔合金[10,12]

镓基低熔合金的组成和熔点见表4，它可用于制造某些低温控制、自动灭火和信号的报警系统的元件。镓基合金如Ga-Al、Ga-Sn、Ga-Zn等可用作原子能工业中的载热元件。象镁基合金或Gd-Ti合金加入镓则可增加这些合金的硬度。

表4 列出一些镓基低熔合金的组成和熔点

组　分	熔点,℃	组　分	熔点,℃
$GaIn_{15}Sn_{13}Zn_1$	3	$GaIn_{16}In_{12}$	17
$GaIn_{25}Sn_{13}$	5	$GaSn_8$	80
$GaSn_{60}In_{10}$	12	$GaZn_5$	25
$GaIn_{20}Zn_4$	13	$GaTl_{0.5}$	27.3
$GaIn_{5\sim25}$	15.7	$GaIn_{65}Au_8$	30
$GaIn_{24}$	16	Ga基(Cd,Hg,Pb)	57～60
$GaSn_{12}$	17		

2.1.2. 冷焊剂[9,13]

镓基低熔合金的一个重要用途是作金属与陶瓷等间的冷焊剂，特别适于对温度、导热等敏感的薄壁金属管、板等与陶瓷器皿的冷焊接和空洞填塞。使用时只需将液态镓按一定量与欲焊接的金属粉末混合成冷焊剂，在常温下涂于金属与陶瓷欲焊接之处，经一定时间凝固后即成。镓的冷焊剂的组成及性能列于表5。

表5 镓冷焊剂组成及性能

组　成 %	凝固时间(25℃)，h	焊件能承受的最高温度,℃
$GaCu_{65}$	4	900
$GaCu_{80}Sn_{18}$	24	700
$GaCu_{40}Sn_{24}$	24	650
$GaAu_{33}Cu_{33}$	8	650
$GaAu_{66}$	8	527
$GaIn_{65}Au_8$		510
$GaAu_{59}$	8	475
$GaAu_{82}$	5	450
$GaAu_{49}Ag_{21}$	2	425
$GaNi_{65}$	48	250

2.1.3. 镓铟锡堵漏剂[13]

镓基低熔合金也可作为堵漏剂。常用$Ga_{62}In_{25}Sn_{13}$作成三元液态合金，熔点5℃，常温下将其涂敷于金属表面，当升高温度并保持一定时间后焊缝固化。由于焊料与基金属之间的相互扩散作用，使焊缝的熔点升高，并可在比固化高得多的温度下工作，因而起到堵漏作用，$Ga_{80}Cu_{20}$、$Ga_{60}Cu_{40}$对铜、镍堵漏效果好，$Ga_{60}AgCu$（Ag：Cu=8：2～7：3）可补不锈钢。

2.2. 镓的金属间化合物

镓在高温下和Na、K形成Na_5Ga_8，熔点556℃；$NaGa_2$，熔点497℃和K_9Ga_8，熔点620℃。Na_5Ga_8能缓慢地溶于乙醇和冷水中，易溶于热水和酸中，在干空气中稳定；在湿空气中失去光泽，它能缓慢地溶于稀酸中。

镓和铜在高温下形成Cu_4Ga、Cu_4Ga_9、$CuGa_2$。镓铜合金有较好的延展性，但随着镓含量的增加，导电性将下降。镓和银形成Ag_3Ga，Ag_2Ga_3。

当镁中含少量镓时，可增强镁的可锻性和抗腐蚀性，但镓含量为53.4～74.1%合金变得脆而硬，含Ga5%（重量）的低熔Zn-Ga合金的熔点25℃。

铝中含少量镓对铝的机械和电学性质影响很小，但镓含量增大时，化学稳定性有所降低，它在潮湿空气中缓慢地被腐蚀。含Ga24.8%的Ga-In合金的熔点为15.73℃。

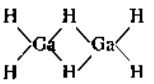
镓和硅形成Ga-Si固溶体系，其中含Si 0.5～0.55%是低共熔体（熔点约18℃）。锗溶于镓中时吸热，其溶解度随温度升高而增加。当镓在锗中的比例增大时，电阻率、硬度相应下降。Ge-Ga合金具有半导体性质并用作半导体材料。镓微溶于固态锡中，液态可以任意比例互溶，含Sn8%的低共熔物的熔点15℃。

镓和钛、锆在540～600℃时作用并形成一定结构和超导临界温度的金属间化合物。如Ti_3Ga（六方结构），Ti_2Ga（六方结构），$TiGa_3$（DO_{22}）；Zr_5Ga，$ZrGa_3$，$ZrGa_2$（DO_{23}）；钒易和镓反应形成V_3Ga（$3A_{15}$）（16.8K），V_6Ga_5，VGa，V_2Ga_5（四方结构）（3.55K），$V_{4.5}$，Ga（9.15K），Nb_3Ga（14.5K），镓即使在高温下也很难和钽作用，钽在镓中溶解度，在450℃为0.01%，800℃1.3%。铬、钼和镓反应可形成立方结构的$GaCr_3$、Ga_4Cr和Ga_2Mo、$GaMo_2$（A_{15}）、Ga_4Mo，后3个化合物的超导临界温度分别为：9.5，0.75，9.5K。铁、钴、镍易和镓形成金属间化合物或固溶体Fe_3Ga（立方）、CoGa（B_2）、Ni_3Ga、Ni_2Ga（B_8）。Ni_3Ga、Ni_2Ga_3（棱形结构）。这类金属化合物通常能使硬度增高。高温下，镓和铑、钯、铂形成GaRh（立方）、Ga_7Pd_3（体心立方）、GaPd（立方）、$GaPd_2$（斜方）、$GaPd_3$、PtGa（单斜）、Pt_3Ga（$L1_2$）、Pt_5Ga_3（斜方）、PtGa（B_{20}）、Pt_2Ga_3（立方）、$PtGa_2$（立方）。镓和镧系、锕系金属元素能生成MGa_2（C_{32}；M=La，Ce，Pr），UGa、UGa_2、UGa_3等。

3. 镓化合物

镓属于元素周期表的第ⅢA族，它的三价化合物最稳定，此外还有一价和二价的化合物。

3.1. 氢化物[14]

镓的氢化物主要有 GaH[13572-92-4]、GaH_3[13572-93-5]。GaH 为不稳定的氢化物。只有 GaH_3 是一种粘胶状液体，在低于−15℃比较稳定。GaH_3 不溶于非极性溶剂中。它的熔点是−15℃，在室温时分解为镓和氢。它的结构式可视为  氯化镓 $GaCl_3$ 与氢化铝锂（$LiAlH_4$）在乙醚中的反应是制备 GaH_3 二聚体 $(GaH_3)_2$ 的一种简便方法 $(GaH_3)_2$，在 −21.4℃熔化，是一种可流动的无色液体，它对热较稳定，但在130℃时开始分解成为金属镓和氢气。GaH_3 的多聚体 $(GaH_3)_n$ 可在0℃时由在乙醚中的氢化镓锂溶液与三氯化镓反应而制得。

$$3nLiGaH_4+nGaCl_3 \longrightarrow 4(GaH_3)_n+3nLiCl$$

$(GaH_3)_n$ 是一种白色固体，比低分子的氢化镓稳定得多。与水反应很慢，但与稀酸猛烈反应，同时放出氢气，在真空下加热至140℃开始释放出氢气，在380～400℃时多聚物完全分解为镓和氢气，氢化镓（Ⅲ）具有相当强的还原能力，但至今尚未发现任何实际应用。

3.2. 氧化物[14~17]

镓的氧化物有一氧化二镓、氧化镓和三氧化二镓，在高温下仅 Ga_2O_3 是稳定的。

3.2.1. 一氧化二镓

一氧化二镓 [12024-20-3]，Ga_2O。它是在真空下于500℃加热金属镓还原 Ga_2O_3 而得。此低价氧化物升华于容器冷却壁上为暗棕色粉末。Ga_2O 在干燥空气中稳定，它的密度为 4.77g/cm³，Ga_2O 是一种强还原剂，它能把稀 H_2SO_4 还原至 H_2S。

$$7H_2SO_4(稀)+2Ga_2O \longrightarrow 2Ga_2(SO_4)_3+H_2S+6H_2O$$

在高镓酸钾或在空气中加热时 Ga_2O 则被氧化成 Ga_2O_3。Ga_2O 在600～830℃时可被氢气或一氧化碳还原成金属镓，在700℃以上它分解成 Ga 和 Ga_2O_3，Ga_2O 和溴反应激烈并常伴随有闪光现象。

3.2.2. 一氧化镓

氧化镓 GaO 是一种灰色粉末，它极不稳定，易于挥发，在110℃就离解。GaO 不溶于水但溶解于酸中，GaO 与 Ga_2O 一样也是强还原性物质，用氢气在600℃还原 Ga_2O_3 或在300℃时加热按化学计量比的 Ga 和 Ga_2O_3 可制备 GaO。

3.2.3. 三氧化二镓

三氧化二镓 [12024-21-4]，Ga_2O_3，在镓的氧化物中它是最稳定的，在空气中加热金属镓使之氧化或在200～250℃焙烧硝酸镓、氢氧化镓以及某些镓的化合物都可形成 Ga_2O_3，Ga_2O_3 有5种同分异构体：α、β、γ、δ、ε，其中最稳定的是 β Ga_2O_3，当加热至1000℃以上或在水热条件下加热至300℃以上时，所有其它的异构体都被转化为 β-Ga_2O_3。可采用各自不同的方法制得各种纯的异构体。

用金属镓在空气中加热至420～440℃；焙烧硝酸盐使之分解或加热氢氧化镓至500℃都可制得 α-Ga_2O_3。

快速加热氢氧化镓凝胶至400～500℃可制得 γ-Ga_2O_3，γ Ga_2O_3 具有缺陷的尖晶石结构。

在250℃加热硝酸镓，然后在约200℃浸渍12h，可制得 δ-Ga_2O_3。

在550℃短暂加热（约30min）δ-Ga_2O_3 可制得 ε-Ga_2O_3。

将硝酸盐、醋酸盐、草酸盐或其他镓的化合物以及 Ga_2O_3 的其它异构体加热至1000℃以上均可分解或转化成 β-Ga_2O_3。

H_2 或 CO 在600℃时可将 Ga_2O_3 还原为较低价的氧化物。当加热至红热时可还原成金属镓。

Ga_2O_3 能与 F_2 作用生成 GaF_3。Ga_2O_3 溶于50%的 HF 中得到产物 $GaF_3 \cdot 3H_2O$。Ga_2O_3 能溶于微热的稀硝酸、稀盐酸和稀硫酸中，与过量2倍的 NH_4Cl 在250℃共熔生成氯化镓。

在加热的条件下 Ga_2O_3 能与许多金属氧化物起反应。现已测定了与碱金属氧化物反应（高于400℃）所得到的镓酸盐 $M_{(I)}GaO_2$，它的晶体结构与 Al_2O_3 相同；它与 MgO，ZnO，CoO，NiO 和 CuO 反应能形成尖晶石型的 $M_{(II)}Ga_2O_4$。

3.3. 卤化物[14,17]

镓能形成 GaX、GaX_3 型卤化物。

3.3.1. 一氟化镓

气态的一氟化镓是在约1400℃时加热金属镓与 AlF_3 而获得。一氟化镓的离解能为 577±14.6kJ/mol，至今，纯净的一氟化镓未曾获得。

3.3.2. 一氯化镓

在约800℃时把三氯化镓蒸气通入熔化的金属镓中可得到一氯化镓。它以一种棕色的升华物收集在反应器的冷却表面上。因它很易歧化，制备纯净的一氯化镓是困难的。液态的一氯化镓是无色的，而固态为暗棕色。在高温下一氯化镓稳定，当温度降低时，会部分发生歧化。

3.3.3. 一溴化镓

在密闭的石英管中加热三溴化镓与金属镓至500℃以上，可获得一溴化镓，在湿气存在下一溴化镓水解，镓逐步地被氧化成三价状态。

3.3.4. 一碘化镓

在密封干燥的石英管中加热三碘化镓与金属镓或加热碘与过量的金属镓可获得一碘化镓。

3.3.5. 三氟化镓

三氟化镓[7783-51-9]，GaF_3。在氢气中，$(NH_4)_3GaF_6$热分解生成无水GaF_3。HF在氮气保护下同加热到550℃的金属镓反应，也可得到无水GaF_3。

GaF_3是无色针状体，密度为4.475g/cm³，与$GaF_3 \cdot 3H_2O$相比它难溶于水。

把氢氧化镓、氧化镓或金属镓溶于稍过量的氢氟酸中（40%）中可制得GaF_3溶液。蒸发溶液至干，可得到$GaF_3 \cdot 3H_2O$，它是一种白色的晶状粉末，易溶于稀盐酸和浓的氢氟酸。

3.3.6. 三氯化镓

三氯化镓[13450-90-3]，$GaCl_3$。在氯气中燃烧镓或氯化氢气体与氧化镓在≥200℃反应均可制得$GaCl_3$。$GaCl_3$具有分子晶格（桥式二聚体），二聚体分子为片状排列，弱的分子间力使它的熔点较低（77.75℃）。其密度为2.47g/cm³（25℃）。无水$GaCl_3$具有很强的吸湿性，在空气中吸收湿气而冒烟，而且逐步地转化为一种胶状物质。它溶于水中放热，易溶于醚中，这一种性质被用于镓的回收，可用乙醚、异丙醚、异丁醚以及用醋酸丁酯从5.5mol/L盐酸中或从被易溶的氯化物所饱和的硫酸溶液中萃取镓。

3.3.7. 三溴化镓

三溴化镓[13450-88-9]，$GaBr_3$。由氮气或二氧化碳的快速气流带入饱和溴蒸气与金属镓反应可方便地制得$GaBr_3$。用镓与纯净的溴反应也可得$GaBr_3$，反应时发生闪光，甚至在0℃时反应也很剧烈。$GaBr_3$熔点122.3℃，沸点279℃，25℃时的密度为3.69g/cm³，采用真空升华法可使$GaBr_3$纯化，所得的$GaBr_3$是无色具有很强吸湿性的晶体。

$GaBr_3$能形成1，2，3，4个水分子的水化物，也有它的15mol H_2O的水化物。

3.3.8. 三碘化镓

三碘化镓[13450-91-4]，GaI_3。以镓溶解在回流的碘（过量5%）的CS_2溶液中，能从冷却的浓溶液中分离出淡黄色的GaI_3结晶，产率约80%。采用升华或区域熔炼纯化的GaI_3，其熔点211.5℃，沸点346℃，密度4.15g/cm³，GaI_3具有吸湿性，在空气中发烟，在真空中160℃时升华，在高温时部分分解并析出单质碘。

3.4. 氢氧化物[18]

（1）偏氢氧化镓GaO(OH)　将$Ga(OH)_3$在100℃或在真空室温条件下用P_2O_5作干燥剂脱水，可得GaO(OH)；也可使$Ga(OH)_3$在水下长时间（6天至7个星期）陈化来制备GaO(OH)。它的晶体结构类似于水铝石，可溶于稀的无机酸中。

（2）氢氧化镓$Ga(OH)_3$　尽管焙烧过的Ga_2O_3具有吸湿性，但Ga_2O_3难溶于水，因此不能用它来制备$Ga(OH)_3$。碱作用于镓盐溶液或酸作用镓酸盐溶液可制备$Ga(OH)_3$。当加热至350℃，$Ga(OH)_3$能部分脱水，温度升至420～500℃，$Ga(OH)_3$失去水并转化为氧化物。$Ga(OH)_3$甚至在冷的情况下也会失去一份水而形成$HGaO_2$。

$Ga(OH)_3$相对地易溶于稀酸和稀碱溶液中，也溶于氨水和碳酸铵溶液中。氢氧化镓具有两性，酸性略大于碱性。

3.5. 硫化物

镓与硫的化合物有，一硫化二镓，Ga_2S；硫化镓，GaS或Ga_2S_2；五硫化四镓，Ga_4S_5；三硫化二镓，Ga_2S_3。

3.5.1. 一硫化二镓

Ga_2S不是从元素直接合成的，而是在925℃时用氢气还原Ga_2S_2制得，也可以在高真空中，在700～720℃用金属镓还原Ga_2S_2来制备。

Ga_2S是一种灰色或灰黑固体，密度4.18～4.22g/cm³。它在900℃以下稳定，900℃以上会发生歧化反应：

$$2Ga_2S \rightleftharpoons Ga_2S_2 + 2Ga$$

在真空中加热至800℃Ga_2S分解成Ga和Ga_2S_3。在室温时Ga_2S在空气中能缓慢地水解释放出H_2S，它也能缓慢地被水和稀酸所分解并释放出H_2S。

3.5.2. 硫化镓

将金属镓与硫按化学计量比（Ga∶S=2∶1）混合，加热至1100℃开始反应，继续在1200～1250℃加热0.5h即可制得Ga_2S_2。它是一种黄色层状晶体，熔点为970±3或965±10℃，密度为3.75g/cm³，在900～1000℃时升华，高于熔点时分解；在高真空中加热至700℃，按下列反应发生歧化：

$$3Ga_2S_2 \rightleftharpoons Ga_2S + Ga_4S_5$$

高于1200℃，发生下列反应：

$$3Ga_2S_2 \rightleftharpoons 2Ga_2S + Ga_2S_3 + S$$

Ga_2S_2 对水稳定，几乎不溶于酸，在空气中加热被氧化并释放出 SO_2。用15%沸腾的醋酸处理释放出 H_2S。Ga_2S_2 与溴能剧烈反应。

3.5.3. 五硫化四镓

把金属镓和硫的1∶1混合物加热至1250℃时形成硫化物 Ga_4S_5，当加热 Ga_2S_3 至950℃以上时发生下列反应也可制备 Ga_4S_5：

$$2Ga_2S_3 \rightleftharpoons Ga_4S_5 + S$$

其密度为3.82±0.03g/cm³。

3.5.4. 三硫化二镓

在950℃把 H_2S 通入金属镓中可制备 Ga_2S_3，在真空中于800℃时升华可得到细的白色晶体，在碘参与下采用化学迁移的方法可获得 Ga_2S_3 单晶。

纯的 Ga_2S_3 是白色晶体，它有3种晶型。γ-Ga_2S_3 为低温稳定型，具有闪锌矿的结构；β-Ga_2S_3 为高温稳定构型，具有纤维锌矿结构；在1000℃时通过退火 β-Ga_2S_3 可制得 α-Ga_2S_3，具有纤维锌矿结构。

因为 Ga_2S_3 与ZnS的构型相似，所以它们在矿物中共生。

Ga_2S_3 熔点约1255℃，在潮湿的空气中会慢慢分解并放出 H_2S。它与其它硫化物不同，能完全溶于稀盐酸而放出 H_2S。它与溴猛烈作用被氧化为硫酸盐。水（尤其是热水）能使 Ga_2S_3 分解。Ga_2S_3 与稀硝酸反应释放出 H_2S，与浓硝酸作用则析出硫。强碱溶液能使 Ga_2S_3 分解为镓酸盐和硫代镓酸盐。

3.6. 氮化物和胺化物[14]

3.6.1. 氮化物

即使在1000℃氮与镓也不直接反应。于1050～1100℃在氨气流中加热金属镓30min可制得疏松的灰色粉末状氮化镓GaN，加入碳酸铵可提供气体以搅动液态金属，并促使与氮化剂的接触。在干燥的氨气流中焙烧磨细的GaP或GaAs也可制得GaN。GaN在1050℃开始分解。GaN晶体属纤维锌矿晶格类型的立方晶系，晶格参数 $a=3.180+0.001$Å，$c=5.166+0.005$Å。在氮气或氨气中即使温度较高GaN也是稳定的。GaN不被冷水、热水、稀或浓酸（盐酸、硝酸和硫酸），或是冷的40%的HF所分解，在冷的浓碱中也是稳定的，但在加热情况下能溶于碱中：

$$GaN + NaOH + 3H_2O \rightleftharpoons Na[Ga(OH)_4] + NH_3$$

3.6.2. 胺化物

把过量的镓加入氢氧化钾的液氨溶液中，可制得四氨基合镓酸钾 $K[Ga(NH_2)_4]$。－36℃时在液态氨中用 NH_4Cl 部分中和 $K[Ga(NH_2)_4]$ 可制得无定型的 $Ga(NH_2)_3$。在真空中加热至180～300℃时，$K[Ga(NH_2)_4]$ 分解，生成二亚氨基合镓酸钾 $K[Ga(NH)_2]$，另外还有一种多聚体的亚氨镓烷 $(NHGaH_3)_x$ 存在。

3.7. 镓的砷化物、磷化物和锑化物[12,13,17]

这些都是1∶1的化合物，GaSb用元素在高温下直接化合而得到，而GaP和GaAs需要在高温高压下化合而得到，这3个化合物也能在气相时相互反应而制得薄膜，它们是十分重要的电子和光电子材料。见表6。

表6　GaP、GaAs、GaSb的物理性质

项　目	GaP	GaAs	GaSb
CAS登录号	[12063-98-8]	[12064-03-8]	[1203 00 0]
熔点，℃	1467	1238	712
晶格常数，nm	0.5447	0.5654	0.5600
密度，g/cm³	4.130	5.316	5.613
分子量	100.70	144.64	191.48
带隙(300K)，eV	2.26	1.42	0.68

3.7.1. 磷化镓[18,19]

GaP可通过下列反应制备：

$$Ga_2O_3 + 2PH_3 \xrightarrow[950℃,\ 3\sim5h]{(H_2\text{或}Ar)} 2GaP + 3H_2O$$

$$Ga + \frac{1}{4}P_4 \xrightarrow[\text{真空或}Ar]{700℃} GaP$$

$$2Ga + Zn_3P_2 \xrightarrow{800℃,\ \text{熔气}} 2GaP + 3Zn$$

$$3GaX + \frac{1}{2}P_4 \xrightarrow{\text{真空},\ 1050℃} 2GaP + GaX_3 \quad (X=Cl,\ Br)$$

或以 PCl_3 与过量的Ga在干燥的石英管中加热至76℃，这是制备GaP相当理想的方法。当反应趋于结束时把温度升至600℃，产率可达95%以上。

用于电子材料的GaP单晶体是在高压炉内采用液封直拉法先合成，然后拉制成单晶体。

以GaP单晶片作衬底，经过液相外延生长，掺入适

当的杂质元素如Zn、O、N等形成发光中心，能发出黄、绿、红光。其中主要是掺Zn-O对发红光，掺入氮发绿光。目前GaP大量用来制作发光二极管、数码管和大屏幕显示等。

3.7.2. 砷化镓[18,19]

GaAs[12064-03-8]，熔点时离解压0.1MPa。室温下材料热膨胀系数$5.7\times10^{-6}K^{-1}$。GaAs在常温下比较稳定，在500℃以上开始分解。在常温下不溶于HCl、H_2SO_4和HF等无机酸中，它与浓硝酸反应有气泡产生，表面呈灰黑色，能与H_2SO_4和H_2O_2的混合液发生反应。GaAs易溶于王水和不同浓度的$HF-HNO_3$混合液中。GaAs对碱比较稳定，与25%的NaOH不起反应。GaAs与卤素发生剧烈反应，并溶于有Cl_2、Br_2、I_2的有机溶剂中（如甲醇和冰醋酸），此性质可用作GaAs的抛光腐蚀剂。

GaAs主要制成单晶体而应用于半导体工业。通常在抽空的石英管中将As和Ga混合并加热至1240℃随后拉制水平单晶即布里支曼（Bridgman）法，此法设备较简单，工艺较易。液封直拉法（LEC）也是制备GaAs单晶的重要方法，此法适合于含有挥发性组分的化合物半导体单晶的生长。此法的原理是利用一种在高温下化学性质稳定而且透明的液体（如B_2O_3）覆盖在化合物熔体上，并用一定压力的惰性气体抑制，使半导体不致离解。其具体作法是将高纯Ga和As按化学配比放入石英坩埚或热解氮化硼坩埚中，在Ga、As上放置已经脱过水的块状B_2O_3。然后在高压炉膛内充氩，压力约38kPa（冷炉）。升温到450℃，B_2O_3熔化覆盖Ga和As。再逐渐地升温至820℃，这时炉内压力随温度升高已接近6MPa，超过As的三相点的温度和压力，固态As熔化并与液态Ga迅速起化合反应，合成反应结束后，然后升温化料，进行单晶生长。

与半导体材料硅相比，GaAs禁带宽度大（1.42eV）、电子迁移率高、少数载流子寿命短，因而是高温、高频、抗辐射、低噪声半导体器件的较好材料。特别是GaAs禁带宽度较大，属于直接跃迁，因而也是高效率激光器和红外光源的合适材料。此外GaAs还广泛用来制作微波器件，如变容二极管、雪崩二极管、肖特基势垒二极管、体效应晶体管、太阳能电池、快速器件、光电集成器件和运算速度比硅的集成电路快得多的GaAs集成电路。

3.7.3. 锑化镓

将化学计量的Ga和Sb的混合物加热熔融可以制得GaSb，然后可用区域熔炼提纯。也可在直拉单晶炉内熔化化学计量的Ga和Sb，然后拉制成供电子材料用的GaSb的单晶体。

GaSb是闪锌矿结构，在水中和空气中稳定，难溶于盐酸和硫酸，在硝酸中钝化。

熔融的GaSb是有金属光泽的灰色液体。在常温下稳定，约在400℃时被空气中的氧气所氧化，在GaSb中掺入Cu、Cd、Zn形成p-型半导体、掺入Se和Te等杂质成为n-型半导体。在酸中的溶解度与半导体的性质有关，n-型半导体晶体溶于氢氟酸和硝酸中，而p-型半导体晶体溶于盐酸和硝酸的混合酸中。GaSb单晶体在电子工业上主要用于制作红外发光二极管、激光器、光检测器和二极管等。

3.8. 有机化合物[20~23]

在分子中至少含有一个Ga—C键的那些化合物称为镓的有机化合物。

3.8.1. 三甲基镓

三甲基镓[1445-79-0]，$Ga(CH_3)_3$。用镓和二甲基汞反应来制备$Ga(CH_3)_3$：

$$2Ga+3Hg(CH_3)_2=\!=\!=2Ga(CH_3)_3+3Hg$$

这个反应进行的很平稳，而且在130℃是定量的反应，该反应需要在低温下加热几天，因为反应产生的$Ga(CH_3)_3$，不需要再进行纯化，所以此法是很简便的。用Grignard试剂（如烷基卤化镁）和$GaCl_3$反应也能制得$Ga(CH_3)_3$：

$$GaCl_3+3CH_3MgBr=\!=\!=Ga(CH_3)_3+3MgBrCl$$

该反应也可用有机锂或有机铝试剂代替Grignard试剂，如用后者，必须过量，并加入KCl，使生成R_2AlX与它形成配合物，便于使产物分离。

$Ga(CH_3)_3$是无色液体，密度1.151g/cm³，熔点−16℃；沸点56℃。它在气态或液态中都是单体。$Ga(CH_3)_3$有高的反应活性，甚至在−76℃与氧气接触就会着火。它的蒸气与空气的混合物在室温下就发生爆炸。

高纯$Ga(CH_3)_3$是实现MOCVD（金属有机化合物气相沉积）工艺制备化合物半导体材料的重要原料，它们可以制成二元、三元、四元化合物半导体材料如GaAs、$Ga_{1-x}Al_xAs$。作为镓的原料可选择$(CH_3)_3Ga$。例如GaAs可在GaAs基片上按下式完成外延生长。

$$(CH_3)_3Ga+AsH_3=\!=\!=GaAs+3CH_4$$

3.8.2. 三乙基镓

三乙基镓[1115 99-7]，$Ga(C_2H_5)_3$。和制备$Ga(CH_3)_3$的方法相似，可按以下反应制备$Ga(C_2H_5)_3$：

$$3Hg(C_2H_5)_2+2Ga\xrightarrow{160℃}2Ga(C_2H_5)_3+3Hg$$

但更方便的制法是$GaBr_3$和Et_3Al反应。

$Ga(C_2H_5)_3$是粘滞的液体，具有特殊的臭味，熔点

-82℃，沸点 143℃。在 30℃时的密度是 1.057g/cm³。在空气中能自燃，在干燥氧气中或与 6M HNO_3 接触即发生爆炸，与水能剧烈反应释放出乙烷：

$$Ga(C_2H_5)_3+H_2O=\!=\!=Ga(C_2H_5)_2OH+C_2H_6$$

3.8.3. 二烷基一卤化镓

从三烷基镓(GaR_3)，通过 Ga—C 键的断裂或交换反应可制得 R_2GaX。

$$R_3Ga+X_2=\!=\!=R_2GaX+RX \quad (X=卤素)$$

R_2GaX 是活泼的共价化合物。

4. 规格与分析方法[24~28]

金属镓一般分为粗镓和各种纯度的镓。粗镓是指镓中杂质总量在 100ppm 以上，镓含量可达到 99.9%和 99.99%，可写成 3NGa 和 4NGa。这类产品除用于对纯度无特殊要求的领域外，主要用作制备高纯度镓的原料。在制备 GaAs、GaP 和 GaSb 等化合物半导体材料时，必须采用高纯镓和超纯镓作原料。镓中杂质总量在 10～1ppm 的产品，称高纯镓，其纯度达到 99.999%和 99.9999%，或写成 5NGa 和 6NGa。镓中杂质低于 0.1ppm 的产品，称超纯镓，类推写成 7NGa 和 8NGa。

对镓质量的分析检验有多种方法，最普通的方法是化学光谱法。在盐酸介质中用乙酸丁酯、乙醚、异丙醚等化学试剂将主体镓分离，采用发射光谱分析法可分析测定镓中 10 多种微量杂质，分析灵敏度为 10^{-5}～10^{-8}%。比色法、荧光法、重量法、络合滴定法和原子吸收法等都可用于测量镓中微量杂质。原子吸收光谱法的精确度好、标准偏差小，可检测出镓中 20 多种杂质。辉光放电质谱法能检测出镓中几十种杂质，检测灵敏度小于 0.001ppm。活化分析也能检测出镓中某些杂质的含量。此外，还可用测定剩余电阻比的方法来确定高纯镓中杂质总含量。剩余电阻比是镓在室温（300K）和液氦温度（4.2K）时电阻率之比，高纯镓的 $R300K/R4.2K$ 典型值高于 55000。该法的优点是灵敏度和精确度高，测量迅速和非接触式测量。其缺点是不能单独地区分出杂质的种类和各杂质的含量。如果将此法与其它分析方法联合使用，不仅可以定性地确定镓的纯度，还可监控和比较提纯的效果。

5. 毒性与安全[29]

金属镓对人、动物和绿色植物虽不是必需的元素，但经口摄入对机体也无害。在正常生产情况下，还未见有镓中毒的事例。在生产过程中对人的危害，主要是与它共存和组成某化合物的其它物质，如磷、砷、碲等造成的。镓的毒性因化合物的种类、侵入途径和方式而异。经口摄入的镓及其化合物，因肠道内呈碱性可分解成不溶性氢氧化镓而不易吸收。如果口摄入 500～1000ppm 氯化镓，由于镓的吸收率很低，仅在骨骼中发现微量。吸入的镓主要从尿中排出，摄入的镓盐主要由粪便中排出。微量镓可存于正常骨骼中，但总量不应超过 1ppm。若吸入氧化镓等粉尘，可引起肺部炎症和硬化，镓可能在肺泡内形成不溶性氢氧化镓而被沉积。镓对神经肌肉有毒性作用，也可引起肾脏损害，对皮肤和粘膜有腐蚀作用，镓中毒无特殊解毒剂。

镓的有机化合物如 $Ga(CH_3)_3$ 遇空气强烈作用会发生爆炸。

因此，从事镓及其化合物生产工作的人，应注意以下事项：(1) 安装局部有效的通风设备，避免工作场所被氧化镓、砷化镓等污染；(2) 使用个人防护用具，防止对皮肤的接触和污染，禁止在工作间进食和吸烟；(3) 定期进行体格检查，注意肾肺、血液、皮肤等的损害。注意与镓共存和结合的化学物质的作用。

6. 贮　运

镓与大多数金属不同，凝固时体积膨胀 3.2%，加之其熔点低等特点，造成贮存和运输上的困难和麻烦。当环境温度较高时，镓有可能交替凝固和熔化，易引起容器开裂，使镓流失和污染。因此，在贮运金属镓，特别是高纯镓时，必须以冷凝形式多层包装密封在具有弹性的塑料容器内。短距离运输时，采用卡车或铁路运输，环境温度不能超过 20℃。长距离输运时，采取空运，但需限量，在运输过程中还应保持连续冷却，避免镓熔化泄漏出来，形成机械强度很低的镓铝合金，使飞机的强度受到损害。

7. 经济状况[30~32]

镓的用量大部分在电子工业方面，用于发光管、激光管、磁泡存贮器和微波器件方面的镓量占总消费量的 90%以上。由于砷化镓有许多超过硅的优点，对于以砷化镓为基的光电器件和集成电路的需求持续上升，以可见光为主体、与光电子有关的磷化镓外延片的需求量也正迅速增加，使得世界镓的需求量逐年上升。80 年代末至 90 年代初世界镓的需求量已达到 70t 以上，日本对镓的需求量占世界总量的 77～80%，且以 10～15%的年增长率增加。日本的用镓领域主要集中在光电子和集成电路方面，其中用于外延方面的比重稍大于晶体方面。美国对镓的需求量占世界总量的 10%以上，主要用于太阳能电池领域。欧洲的镓用量占世界第三位，除用于光电器件外，用于太阳中微子实验的比重在不断增加。

由于光电器件和集成电路的发展，对镓的需求量虽不断增长，但有限的需求使目前世界范围的生产只能保持在一个较低的基础上，生产规模不大。世界最大的镓

生产国是法国、德国、日本和美国，主要的生产厂家有阿尔肯、科明柯、住友金属矿业公司和斯托弗(Stauffer)化学公司等。由于大部分厂家对实际生产数据的保密和专有，尚不知原镓生产的详细数据。世界镓的生产量包括原镓产量和二次回收再生镓的产量在内稍大于世界镓需求量。90年代包括二次回收原料在内，世界镓的总产量达到100t，其中原镓产量只有40t。日本是世界最大的二次回收再生镓的生产国，二次回收镓占80%以上。从废料中回收镓的主要公司有同和矿冶、住友化学工业和住友金属矿业等公司。美国的二次再生镓产品的比重也很大。

中国拥有丰富的铝钒土资源，从铝钒土中提取镓的数量占世界原镓生产的15～20%，山东铝厂年生产能力达7～8t镓，郑州铝厂计划每年生产2～3t镓，贵州铝厂也计划生产镓。中国生产的镓品种有4NGa、6NGa和7NGa，除国内市场外，主要出口日本。

7NGa的价格80年代初期在500美元/kg以上，80年代末期逐渐下跌至300～400美元/kg，90年代还有下降的趋势。价格下跌的原因是供大于求。

8. 用 途[30～33]

镓的主要用途是作化合物导体材料GaAs、GaP、GaAlAs、GaSb、InGaAsP等的原料。大约60%的镓作光电器件，25%作集成电路，其余作其它用途。化合物半导体GaAs与元素半导体Si相比，具有更优异的特性，它的能量损耗低、转换速度快，耐辐射和耐热性强，多用于军事和宇航领域的集成电路。GaAs、GaAlAs和GaP具有很好的光电效应，用作数字显示器、高亮度发光二极管；也用作高性能雷达装置的微波器件，还可用作转换效率高的太阳能电池。InGaAsP/InP系用作光纤通信、卫星通信系统中的激光二极管和探测器等。

氧化镓是制备镓钆石榴石(GGG)单晶的主要原料。GGG用作新型计算机存贮器磁泡，随着计算机技术领域的发展，氧化镓的需求量将有增加。

氧化镓大量用于中微子探测器，测量太阳在氢聚变成氦的过程中所产生的低能中微子。

镓的一个新用途是作含镓的滑雪板蜡，镓蜡从低温到高温都具有优良的润滑性能。为了进一步提高滑雪速度，日本又开发了新型滑雪板，在板的整个滑行面上混入金属镓微粒进行烧结，极大地提高滑行速度。

近来，镓又用于超导体，可提高其机械性能。

镓合金用于牙科代替汞合金受到重视，解决了汞的公害问题。

^{67}Ga同位素对肿瘤具有特殊的亲合力，静脉注射^{67}Ga作肿瘤扫描，病人耐受良好，毒性反应不大。^{72}Ga可用于骨癌治疗，骨头癌变部位能吸收该同位素形成的一种化合物。

镓可改善其它金属合金的性能，镓添加到Mg合金中可提高其纯度、硬度和加工性能。

镓还可作稀土磁体的添加剂和核反应堆的热交换介质。

镓的另一新用途是作测温标准，镓的熔点为29.7714℃，被用作0～100℃之间的测温固定点，校准临床和生物学应用方面的温度计。

参考文献

[1] Bautista, R. G., *J. Miner Met. Mater. SOC.*, 41(6), 30～31 (1989).

[2] Еремин, Н. Н. "Галлий", стр 10～15, Москва, 1964.

[3] Зеликман, А. Н. и др. "Металлургия редких металлов", стр 410, Москва, 1964.

[4] 《科学技术百科全书·无机化学》，第七卷，165页；科学出版社，北京，1980年。

[5] Cochran, C. G., *J. Electrochem. Soc.*, **109**(144), 149(1962).

[6] Шека, И. А. и др. "Галлий", стр 13～19, Киев, 1963.

[7] Коган, Б. И. и др. "Галлий", стр 10～13, Москва, 1973.

[8] Harbuck, D. D., *Light Met.* 5, 983(1989).

[9] 周令治，国外稀有金属，(4)，6～30(1974)。

[10] 周令治，《稀散金属冶金》，142～144页，177～227页，冶金工业出版社，北京，1980年。

[11] 资源と素材，107(2)，109～118(1991).

[12] 稀有金属应用编写组，《稀有金属应用》下册，155～162页，冶金工业出版社，北京，1985年。

[13] 电子工业生产技术手册编委会，《电子工业生产技术手册》，4卷，143～144页，国防工业出版社，北京，1982年。

[14] 顾学民等编，《无机化学丛书》，第二卷，522～586页，科学出版社，北京，1990年。

[15] 何泽人编译，《无机制备手册》，514～526页，燃料化学工业出版社，北京，1972年。

[16] 陈鸿彬，《高纯试剂与制备》，231～232页，上海科技出版社，上海，1982年。

[17] Bailar, J. C. Jr(ed.), "Comprehensive Inorganic Chemistry", vol. 1, pp. 1069～1117, Pergman Press, 1973.

[18] Douns, A. J. "Chemistry of Aluminium, Gallium Indium and Thallium", pp. 111～230, Chapman and Hall, (1992).

[19] 电子工业生产技术手册编委会，《电子工业生产技术手册》，6卷，73～74页，220～243页，国防工业出版社，北京，1989年。

[20] 田民波、刘令编译，《薄膜科学和技术手册》，上册，556～558页，机械工业出版社，北京，1991年。

[21] 陆凤贞等，化学世界，(7)292～295(1986)。

[22] "Organic compounds of Aluminum, Gallium, Indium and Thallium", in Coats, G. E., Wade, K., "Organometallic compounds", pp. 295～354, Methuen, London, (1967).

[23] Tuck, D. G., "Gallium and Indium Organic Compounds", in Wiskinson, G., Stone, F. G. A., Abel, E. W., "Comprehen siue Organometallic Chemistry", pp. 683～724, pergaman

Press, Oxford, 1982.
[24] 陈家英等,稀有金属,4(4),63(1985)。
[25] Лысенко, В. И., Труды комиссии по аналит., химии, А. Н., СССР. 15,200(1965).
[26] Сологовник, С. М., "Методы анализа веществ высокой чистоты", стр 147, Наука, Москва, 1965.
[27] 胡善寅,国外稀有金属,(1),58(1988).
[28] 华崇远,稀有金属,(5),63(1979)。
[29] 王世俊主编,《金属中毒》,第二版,475～480页,人民出版社,北京,1988年。
[30] 鈴木康生 工業レアメタル,(103),42～45(1991).
[31] 鈴木康生 工業レアメタル,(101),41(1990).
[32] 鈴木康生 工業レアメタル,(95),34(1988).
[33] Greber, J. F., *Met. Bull. Month*, 41, 218(1980).

基本参考文献

1. "Ullman", 5th ed., vol, 12, pp. 163～167.
2. "Kirk-Othmer", 3rd ed, vol. 11, pp. 604～620, 1980.
3. Sheka, I. A. et al., "The Chemistry of Gallium", Elesevier, Amsterdam. 1966.
4. Wade, K. et al., "The Chemistry of Aluminium, Gallium, Indium and Thalium" pregaman press, New York, 1974.

jiaan

甲 胺 Methylamines

见胺。

jiaanlin

甲胺磷 Methamidophos

见杀虫剂。

jiaben

甲　苯　Toluene；Toluol

刘希尧　北京燕山石油化工公司研究院

1. **概述**…… 135
2. **物理性质**…… 135
3. **化学性质**…… 137
3.1. 环上取代反应…… 137
3.2. 甲基上取代反应…… 138
3.3. 氧化反应…… 139
3.4. 环加成反应…… 139
3.5. 其它反应…… 139
4. **生产方法**…… 140
4.1. 石油甲苯生产方法…… 140
4.2. 煤焦油甲苯生产方法…… 141
5. **产品规格及分析测试**…… 141
6. **毒性及安全**…… 143
7. **贮运**…… 143
8. **经济概况**…… 143
9. **用途**…… 144
9.1. 制苯及二甲苯…… 144
9.2. 车用燃料…… 144
9.3. 溶剂…… 145
9.4. 其它…… 146
10. **甲苯重要衍生物**…… 146
10.1. 硝基甲苯…… 146
10.2. 甲苯二异氰酸酯…… 146
10.3. 甲苯磺酸…… 147
10.4. 苯甲腈…… 148
10.5. 苄基氯…… 148
10.6. 苯甲酸…… 148
10.7. 甲苯环上烷基化产品…… 148
参考文献…… 149

1. 概　述

甲苯[108-88-3]，$C_6H_5CH_3$，结构式为  ，分子量92.14，常温下是无色、易挥发液体，具有芳香味，但较苯柔和。

甲苯最早发现于天然物质之中，1835年Pelletier和Walter在加热松节油时首先得到[1]，3年后又为Deville从蒸馏一种香软脂膏中获取，因为这种软膏系由南美哥伦比亚的小港Tolu运来，因此取名为toluene，即甲苯[2]。

化学制取甲苯是19世纪40年代后的事情，由Mansfield从煤焦油中分离出苯，也同时分离出了甲苯，他就此于1847年申请了英国专利，从而开辟了大量制取甲苯的主要途径。由于可以之制得甲苯胺，因此甲苯即成为了染料工业的主要原料；再加以深度硝化甲苯制成的三硝基甲苯(TNT)，是威力很大的优选炸药，就更促进了甲苯的生产，这在两次世界大战期间，表现尤为明显。当时煤焦化法为工业制取甲苯的主要技术。

第二次世界大战后期，煤焦化法已满足不了炸药生产对甲苯用量急剧增长的需求，因此开发了石油芳烃的生产技术。战后，塑料、合成纤维及车用燃料生产对甲苯等轻芳烃需求量的更大要求又促进了催化重整等工艺技术的发展。60年代以后，伴随着国际上石化工业的迅速壮大，裂解汽油成为甲苯等苯类芳烃的第二大来源。70年代以来，石油芳烃已是甲苯生产的主要源泉。同时，甲苯又主要用于制苯、二甲苯，生产合成材料以及精细化学品，因此，可以说，现今甲苯既主要生产于石化工业，又主要消费于石化工业。

2. 物理性质

甲苯的物理性质汇于表1。由于熔点随分子对称性增强而提高，因此甲苯的熔点比二甲苯(邻位：-25℃，间位：-47℃，对位：13℃)和苯(5.5℃)均低。

甲苯的热力学性质与蒸气压数据分别见表2和表

3。甲苯与许多沸点范围相近的烃和醇形成共沸液，它们的组成与沸点数据见表4。

表1　甲苯的物理性质[3~6]

性　质	数　值
沸点，℃	110.629
熔点，℃	94.965
密度，g/cm³	
25℃	0.8623
20℃	0.8667
临界温度，℃	318.64
临界压力，MPa	4.109
临界体积，L/mol	0.316
临界压缩因子	0.2639
偏心因子	0.2566
雷特(Riedel)因子	7.0971
Watson 特性因子	10.14
折射率（20℃）	1.4969
粘度(15℃)，Pa·s	6.23×10^{-4}
表面张力，mN/m	
0℃	29.72
20℃	28.52
50℃	24.59
闪点，℃	7
苯胺点，℃	<−30

表2　甲苯的热力学性质[5~7]

性　质	数　值
燃烧热(25℃，定压)，kJ/mol	3910.3
蒸发热，kJ/mol	
25℃	37.99
沸点	33.18
比热容，J/(g·K)	
理想气体	1.125
液态(101.3 kPa)	1.970
生成热 ΔH_f^0，kJ/mol	
气态	50.00
液态	12.00
熵 S^0，kJ/K	
气态	319.7
液态	219.6
生成自由能 ΔF_f，kJ/K	
气态	93.00
液态	114.1

甲苯芳环上的各C—C键键长相等，为0.1397 nm，甲基与芳环的C—C单键键长0.152 nm，属 sp^3—sp^2 键类型。形成大π键的电子在芳环上呈不定域分布，稳定能为163.2 kJ/mol。

表3　甲苯的蒸气压[5]，kPa

温度，℃	蒸气压	温度，℃	蒸气压
0	0.91	160	343.0
20	2.92	180	516.8
40	7.91	200	749.3
60	18.56	220	1053
80	38.86	240	1441
100	74.19	260	1927
120	131.2	280	2530
140	217.8	300	3272

表4　甲苯的共沸液[5,8]

共沸组分	共沸组分沸点，℃	共沸液	
		沸点，℃	甲苯含量，%（重量）
脂肪烃			
2,5-二甲基己烷	109.4	107.0	35
2,3,4-三甲基戊烷	113.5	109.5	60
2-甲基庚烷	117.6	110.3	82
环烷烃			
乙基环戊烷	103.5	103.0	7
1,1,3-三甲基环戊烷	104.9	103.8	16
顺,反,顺-1,2,4-三甲基环戊烷	109.3	107.0	39
顺,反,顺-1,2,3-三甲基环戊烷	110.4	108.0	39
顺-1,3-二甲基环己烷	120.1	110.6	96
羟基化合物			
甲醇	64.7	63.8	31
乙醇	78.3	76.7	32
异丙醇	82.4	81.5	23
正丙醇	97.2	92.6	50
水	100	84.1	86.5
2-丁醇	99.5	95.3	45
1-丁醇	117.8	105.5	72
2-戊醇	119.8	107	72
3-戊醇	116.0	106	65
丙二醇	197.4	110.2	93.5
三元共沸液			
水-乙醇-甲苯		74.5	
水-异丙醇-甲苯		76.2	

甲苯与苯的电子吸收光谱相似，在近200 nm和近260 nm处有两个强苯环带，它们的位置和强度变化受取代基的影响，由此可表征甲苯，见表5。甲苯的红外光谱示于图1，靠近1600cm⁻¹和1500cm⁻¹的两吸收带相应于苯环上C—C键的伸展振动，近3030cm⁻¹的陡带是芳香族C—H键的特征，这些反映着芳烃苯环的共性；1650与2000cm⁻¹之间和1225与950cm⁻¹之间，以及低于

900cm⁻¹的谱带，反映苯环上甲基的取代位置和数目，因此也是甲苯的表征谱带。

表 5　甲苯与苯的电子吸收谱带比较

化合物	苯环电子吸收谱带	
	λ_{max}, nm	ε_{max}
甲苯	261	300
苯	255	230

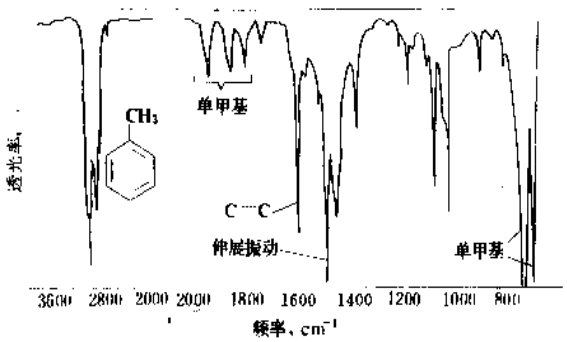


图 1　甲苯的红外吸收光谱图

3.　化学性质

甲苯是典型芳香族化合物，由于具有闭合共轭的苯环体系，π 电子在环体系中大范围离域或相互作用，增加了环体系的稳定性，因而易在苯环上发生亲电取代反应；另一方面，由于苯环上引入 σ 为负值的给电子甲基，有诱导效应，则在形成 π 络合物，尤其 σ 络合物时，表现出与苯行为的差异。甲苯和苯及二甲苯的相对碱性与亲电反应性能见表 6；其数据表明甲苯与氯化氢、四氯基乙烯等亲电子基形成 π 络合物时，甲基诱导效应较少，与 HF-BF_3 等形成 σ 络合物时，甲基通过 σ 键发挥强诱导作用，因此甲苯的反应活性强于苯而弱于二甲苯，甲苯与苯取代反应的相对速率比见表 7。

甲苯甲基上的氢原子也易于进行取代反应。当创造合适条件时，甲苯环上的双键也可以加成饱和，生成各种衍生物。

3.1.　环上取代反应

凡能与苯进行的硝化、卤化、磺化等亲电取代反应，均可在甲苯环上发生，并且较易进行。亲电取代基以正离子形式对甲苯环攻击，攻击的位置是甲基给电子趋势造成的芳环上电子云密度较大的 2、4、6 位置，而且由于甲基位阻效应的结果，4 位即对位产率又大于 2（邻）位。与甲苯进行亲电取代反应的过程，一般包括 3 步：(1) 亲电取代基正离子（亲电进攻试剂）的生成；(2) 芳环上生成 σ 络合物；(3) 脱除质子。硝化反应过程可以

表 6　苯系芳烃的碱性与亲电反应性能

亲电进攻试剂	苯	甲苯	邻二甲苯	间二甲苯	对二甲苯
Ag^+	0.90	1.00	1.08	1.13	0.98
HCl	0.66	1.00	1.23	1.37	1.09
四氯基乙烯	0.54	1.00	1.89	1.62	2.05
HF-BF_3		1	200	2000	100
NO_2^+①	0.054	1			
$Cl_2$②	0.003	1	13.1	1250	6.3

① 24℃时 $CH_3C(=O)ONO_2$ 于 $(CH_3C(=O))_2O$ 中。

② 24℃时 Cl_2 于 $CH_3C(=O)OH$ 中。

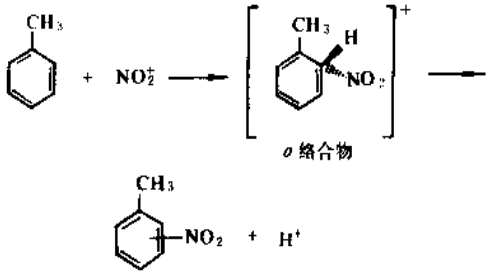
表 7　甲苯与苯取代反应的相对速率比 (k_t/k_b)[9]

反　应	k_t/k_b①
溴　化	605
氯　化	350
苯甲酰化	110
硝　化	23
汞　化	7.9
异丙基化	1.8

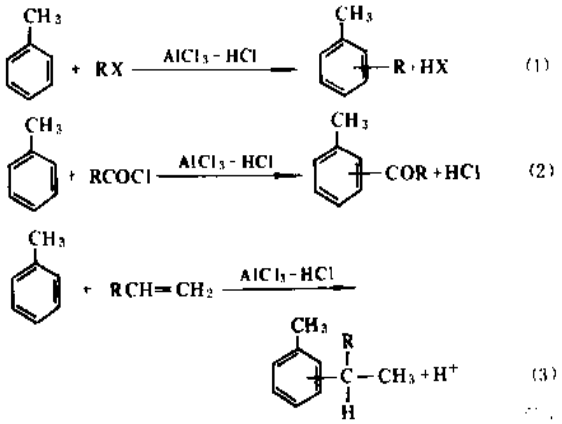
① k_t 和 k_b 分别表示甲苯和苯的取代反应速率常数。

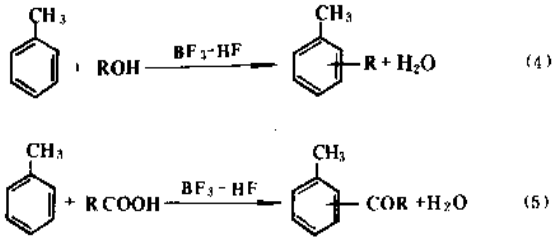
作为代表，反应式如下：

$$HNO_3 + 2H_2SO_4 \longrightarrow NO_2^+ + H_3O^+ + 2HSO_4^-$$



甲苯侧链烷基化和酰化的 Friedel-Crafts 反应，也是典型的亲电取代反应，可用于制备芳烃和芳酮。主要类型有：





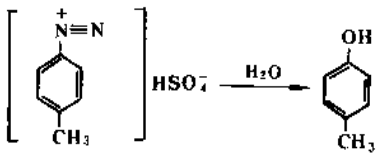
反应进行中，式（1）烷基化的难易程度，由 R 和卤原子性质决定。当给定卤原子时，烷基化程度顺序为叔卤>仲卤>伯卤，当烷基 R 确定时为 RF>RCl>RBr>RI；式(1)、(3)和(4)的单烷基取代中[式(3)中，$RCH{=}CH_2$ 先生成 $RCHCH_3^+$，然后与甲苯作用]，异构体分布随烷基碳数增长而有变化，见表 8，烷基的碳数大于 3 时，烷基正离子异构化而由伯→仲→叔转为稳定的大的正离子；烷基取代可进行的程度，受位阻效应制约，对于取代基为吸电子基的酰基，亲电取代一步停止；进行 Friedel Crafts 反应使用的催化剂是质子酸与非质子酸 $AlCl_3$、$FeCl_3$、$TiCl_4$、BF_3、H_2SO_4、HF、H_3PO_4-硅藻土、无定形硅酸铝、杂多酸、沸石分子筛、阳离子交换树脂等，使用非质子酸 BF_3、$AlCl_3$ 等时，烷基化的同时发生烷基转移平衡，而在使用质子酸的情况下，不发生烷基转移[10]。高温、高浓度、较长时间和催化剂用量过剩情况下，容易导致 Friedel-Crafts 逆反应，即出现反烃化（反烷基化）歧化现象。

表 8　甲苯单烷基取代物中异构体分布

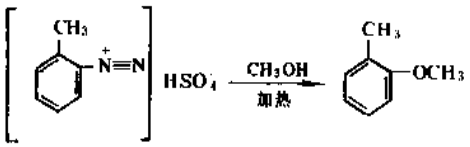
取代基	异构体，%		
	邻位	间位	对位
甲　基	53.8	17.3	28.8
乙　基	45.0	30.0	25.0
异丙基	37.5	29.8	32.7
叔丁基	0	7.0	93.0

甲苯环上电子云密度较大，不能直接进行阴离子亲核取代反应；如要进行这类反应，必须通过强吸电子基取代反应，使甲苯环变为对阴离子充分亲电[11,12]，甲苯重氮盐的氮原子被亲核试剂取代即属于这类反应。此类反应可以通过以下途径进行：

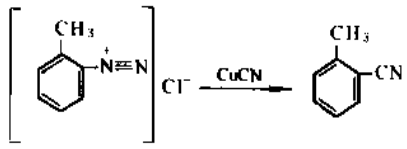
（1）通过羟基置换合成指定结构的酚



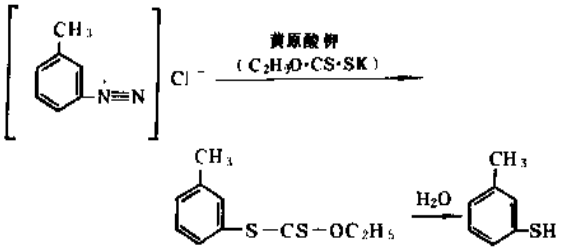
（2）通过烷氧基置换合成酚醚



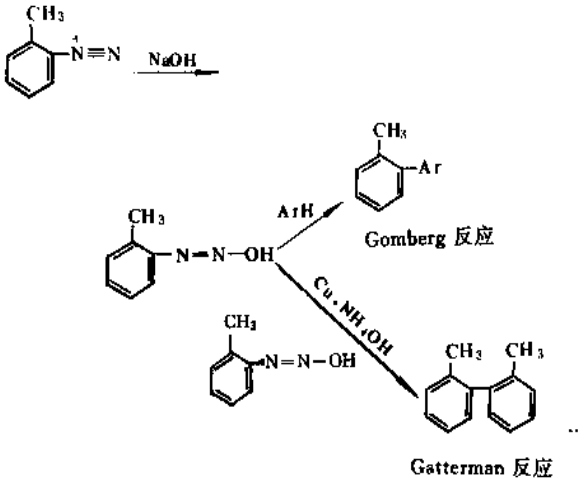
（3）通过氰基置换合成芳腈



（4）通过硫化物基团置换合成甲苯基硫化物

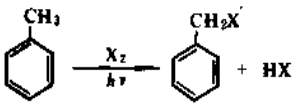


（5）通过甲苯重氮盐在碱性溶液中形成重氮氢氧化物（或者醋酸溶液中形成重氮乙酰氧基化物）进行芳基（Ar）取代反应



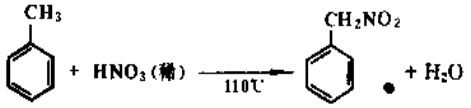
3.2.　甲基上取代反应

甲基上的取代反应，一般在高温下进行，属自由基反应机理，当有光诱导时，易于进行此种取代反应，而不在甲苯环上发生卤代反应。其取代反应如下：

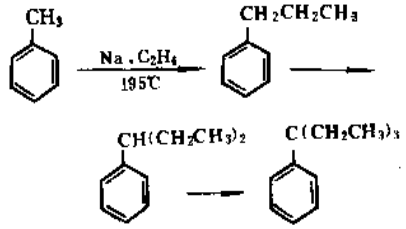


对于氯化反应来说，不仅生成苄基氯，而且可以生成亚苄基二氯和次苄基三氯，当采用 SO_2Cl_2 和 $(CH_3)_3COCl$ 等试剂时，可以实现生成亚苄基二氯等的甲基取代。

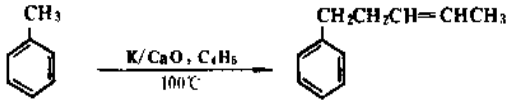
在110℃使用稀硝酸与甲苯反应，可以对甲基实行硝基取代，生成苯基硝基甲烷[13]：



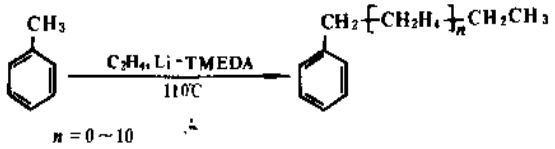
在碱金属存在下，甲苯的甲基可以与乙烯发生烷基化反应而生成正丙苯、3-苯基戊烷、3-乙基-3-苯基戊烷：



氧化钙载钾催化剂可以催化1,3-丁二烯与甲苯的甲基发生取代反应，生成5-苯基-2-戊烯：



在碱催化反应中，用锂作催化剂与四甲基乙二胺（TMEDA）类螯合物耦联，甲苯可与乙烯生成调聚物：



3.3. 氧化反应

甲苯的氧化反应，服从首先在甲基氢原子上进行的规律，依据氧化深度的不同，顺序生成醛和酸，其自动氧化性能不仅远小于异丙苯，而且小于 C_8 芳烃，见表9。表中 k_p 代表烷基芳烃与自由基形成产物过氧化氢的速度常数，$2k_t$ 表示两个相同自由基相互碰撞生成无反应活性物种的速度常数，因此 k_p 越大，$2k_t$ 越小，越易于进行氧化反应。$k_p/(2k_t)^{1/2}$ 表征原料烷基芳烃的自动氧化难易程度[14]。实际的甲苯自动氧化型催化过程，多用钴、锰、铜等醋酸盐催化剂，以溴和溴化氢作引发剂于液相反应，因此溶剂也具有重要作用，极性溶剂有利于生成苯甲醛和酸的反应进行，当氧化深度大而生成苯甲酸时，生成热效应 $\Delta H = -568.1$ kJ/mol，属于烃类氧化中等生成热。

表9　30℃时甲苯和 C_8 芳烃与异丙苯的自动氧化速度常数

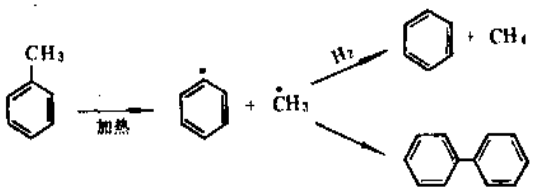
烷基芳烃	$k_p/(2k_t)^{\frac{1}{2}}\times 10^3$，$(mol\cdot s)^{-\frac{1}{2}}$	k_p，$(mol\cdot s)^{-1}$	$2k_t\times 10$ $(mol\cdot s)^{-1}$
异丙苯	1.50	0.18	0.015
乙苯	0.21	1.3	40
对二甲苯	0.0049	0.84	300
间二甲苯	0.028	0.48	300
邻二甲苯	0.033	0.42	154
甲苯	0.014	0.24	350

3.4. 环加成反应

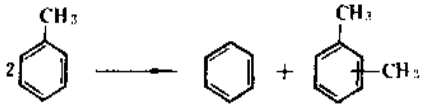
由于具芳香族特性，甲苯环加成较脂肪族双键困难，有两条反应途径可供实现，即自由基反应和催化加氢。氯化饱和自由基反应，需有引发剂，反应选择性不好，并且对甲苯甲基上的取代有影响；催化加氢则易实现甲苯环饱和，但甲苯加氢反应速度低于苯，约为后者的60～70%。

3.5. 其它反应

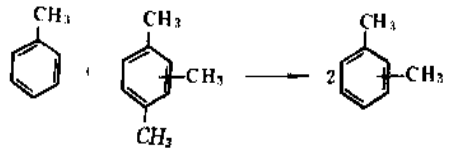
在加热临氢条件下，甲苯发生氢解脱甲基反应[15]：

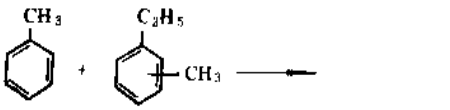


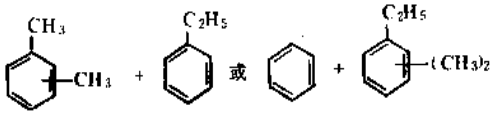
甲苯还可进行歧化反应生成苯与二甲苯，这实际是甲苯环上氢原子与甲基取代反应的一种特例：



甲苯与 C_9 芳烃可以发生烷基转移反应，生成二甲苯：







歧化与烷基转移反应均无氢耗，也无热效应，因而都需要在催化剂作用下进行。

4. 生产方法

4.1. 石油甲苯生产方法

甲苯的主要产源是石油甲苯，它一般经由石油轻芳烃分离获得，石油轻芳烃则由催化重整生成油和裂解汽油时回收得到，二者的生产比例约为6/4，就甲苯生产而言，比例约为9/1，生产技术详见苯：芳烃馏分加工。

石油甲苯的另一来源是由包括低分子烃、液化石油气和轻石脑油等在内的轻烃芳构化转化。伴随ZSM-5择形沸石催化的进展，这类技术从80年代末以来发展迅速，大有赶超铂双金属重整之势，其代表是Cyclar工艺[16,17]，此外尚有M-2-Forming、Aroforming、Pyroform、STAR、Aromax以及Z-Forming等工艺。这些工艺的反应，均可在沸石分子筛催化剂上进行，属碳离子机理，历程一般包括轻烃脱氢和裂解成烯烃，后者经过齐聚和环化，再经氢转移脱氢而成芳烃。反应过程中有两个问题：(1) 因为烷烃芳构化热力学要求温度较高，而且是在酸性中心上进行，所以必须解决严重积炭催化剂的再生问题；(2) 反应过程必然产生相当量的C_1和C_2烷烃，从而限制了芳烃的选择性，当采用Ga或Zn改性ZSM-5类沸石分子筛时，可以提高氢的“逆溢流”效应而改善芳烃选择性。

(1) Cyclar工艺[18,19] 由英国石油公司（BP）联合UOP于1984年开发成功，1990年第1套示范装置在苏格兰Grangemonth炼厂建成，规模为年处理液化石油气50 kt。工艺流程见图2。原料石油液化气与未反应的循环原料气进入烟囱式径向逆流串级反应器，在500℃左右反应，催化剂连续再生。产物中总芳烃产率对进料约为63～66%，氢产率5～6%，总芳烃中C_6芳烃约20%，C_7^+芳烃7%，苯约31%，甲苯可达42%。Cyclar工艺的特点是对进料要求不高，不需预处理，催化剂具有一定抗硫能力，产物中非芳烃含量低，可以直接精馏分离单组分甲苯。

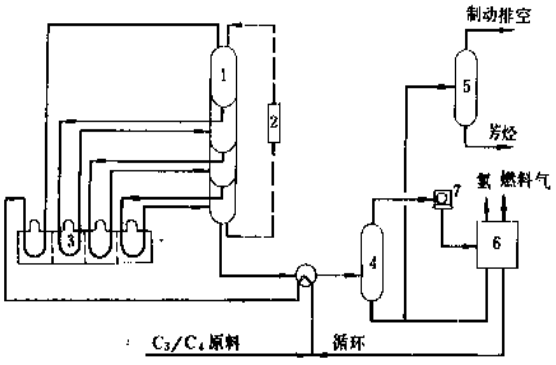


图2 Cyclar技术生产芳烃工艺流程图

1—烟囱式径流反应器；2—催化剂再生系统；3—进料加热器与中间加热器；4 气液分离器；5 液体物流气提塔；6 气体回收部分；7—压缩机

(2) Aroforming工艺[20] 由法国IFP开发，工艺流程近似Cyclar工艺，反应器系统采用多组合等温固定床管式反应器，一组运转，另一组再生，交替进行，该工艺特点是原料适应性宽，可以使用从丙烯到轻石脑油，但C_5和C_6烃最为理想。催化剂是金属氧化物改性的沸石分子筛。Aroforming工艺不仅适合于大型装置，也适合于小型装置。

(3) Pyroform工艺[21,22] 由美国国际动力技术公司（Kinetics Technology International Corp.）在乙烯技术基础上开发成功，以乙烷-丙烷为原料，工艺过程的前几步反应与Cyclar相同，但环化反应不同，其工艺分为热高温Forming和热高温催化Forming两种，后种工艺的示意流程见图3，由于急冷分离，有利于提高液体产率和循环到反应器中的烯烃量，因此具有芳烃收率高（80%）和联产烯烃的特点，而且芳烃中富含二甲苯。

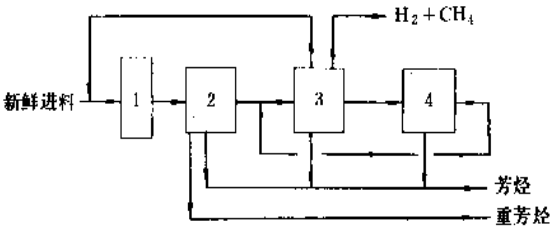


图3 热高温催化Forming工艺示意流程图

1、4 反应器；2—急冷分离；3 压缩分离

(4) M-2 Forming工艺[23] 由Mobil公司开发，催化剂为HZSM-5型沸石分子筛，反应条件类似Cyclar。M-2 Forming工艺使用裂解汽油、石蜡基石脑油、FCC（流化床催化裂化）不饱和气及液化石油气等原料，均可转化为芳烃。操作温度因原料不同而变动，范围为370～538℃，一般在500℃左右，常压下，液时空速1～2 h^{-1}。这种工艺特别适合富含不饱和烃和芳烃的炼厂原料，如催化裂化干气、焦化汽油、裂解汽油等，由于产物中芳烃浓度高，因此可直接分离而不需要溶剂抽提。中国上海石化公司研究院与催化研究所也开发了类似技术，6kt/a间歇式再生装置已在江苏丹阳化肥厂运转成功，当用C_5馏分油作原料时，液体收率58%以上，其中BTX（苯、甲苯、二甲苯）近80%，BTX中甲苯含量可达54%。

(5) Aromax工艺[24] 由Chevron公司开发，在类似于常规催化重整工艺条件下操作，原料为C_6～C_8烷烃，芳烃收率和氢气收率均高于常规铂双金属催化重整，可以加工芳烃抽余油。

(6) Z-Forming工艺[25] 由三菱石油和千代田公司

联合开发，与铂双金属重整工艺相似，反应条件为 500～600℃，0.29～0.69 MPa(表压)，液时空速 0.5～2.0 h^{-1}。8.6 kt/a 的工业装置已在川崎炼厂建成运转。芳烃产率 50～60%，其中 BTX80%以上（甲苯 50%）。

4.2. 煤焦油甲苯生产方法

煤焦油富含芳烃，是煤焦化生产甲苯、苯和二甲苯的主要来源。

煤的焦化在焦化炉中进行，工业用高炉焦和铸造焦的焦化温度约 1000℃或以上，炉底出焦，炉顶逸出的焦炉气经脱除重焦油后，用高沸点煤焦油充作吸收油，在填料塔或板式塔中洗脱粗芳烃，使之与焦炉煤气分离，再经蒸馏回收低沸点粗芳烃馏分，其中苯、甲苯等组成可因焦化方式的不同有所变化(见表 10)[26]，但大体上含甲苯约 15%左右，苯 50%左右，二甲苯 5%左右，其它 C_8 及更高级芳烃约 7～8%，非芳烃约 20%。粗芳烃精制一般采用酸洗法和加氢法：(1) 酸洗法是先将粗芳烃精馏分离成苯、甲苯和二甲苯馏分，再用浓硫酸对甲苯馏分进行酸洗，脱除吡啶和甲基噻吩等杂质后，即得精制的甲苯产品。典型的精馏煤焦化粗芳烃的流程见图 4，前馏分中含有 CS_2、环戊二烯、低沸点烃和部分苯，粗甲苯馏分的组成参见表 11[27]。(2) 加氢法的基本流程是粗芳烃低压加氢脱硫、脱氮和饱和烯烃，然后精馏或精馏抽提。抽提工艺与重整芳烃抽提类似（见苯：芳烃馏分加工）。

表 10　不同焦化方式制得轻焦油中粗芳烃馏分的组成

焦炉形式	粗芳烃馏分相对密度(15.5/15.5℃)	组成,%					
		苯	甲苯	二甲苯	较重芳烃	饱和非芳烃	烯烃
卧式	0.879	61	14	5	7	8	5
	0.869	54	16	7	8	10	5
	0.854	48	13	7	7	17	8
竖式间歇	0.861	54	17	7	7	10	7
	0.851	52	19	7	12	7	3
竖式连续	0.837	42	13	6	7	29	13
	0.826	27	13	10	7	25	18

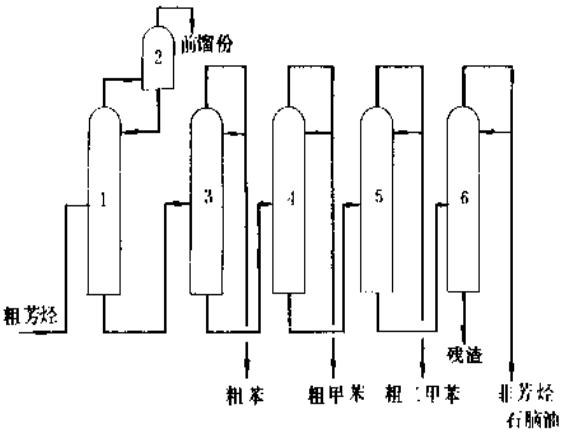


图 4　煤焦油粗芳烃精馏流程

1　脱前馏份塔；2－中间罐；3—苯塔；4—甲苯塔（真空）；5—二甲苯塔（真空）；6—非芳烃塔

表 11　精馏煤焦油粗芳烃的甲苯馏分典型组成

组　分	含量,%（摩尔）
甲　苯	97.0
烷　烃	0.6
烯　烃	0.4
苯	0.02
甲基噻吩	0.8
C_8 芳烃	0.1
吡　啶	1.0

5. 产品规格及分析测试

无论来源于石油[28,29]和焦化[30]，商品甲苯主要分为

表 12　硝化级甲苯质量规格①及分析测试方法

项　目	规　格	ASTM 试验方法	中国标准试验方法
外　观	透明，颜色不深于 3×10^{-6} g/ml 重铬酸钾水溶液		YB 290—75
颜色(铂-钴色标)		D 1209	GB 3143—82
相对密度(15.56/15.56℃)	0.869～0.873	D 3505	
密度(20℃),g/cm³	0.865～0.870	D 4052	GB 2013－80
馏程(101.3kPa),℃	110.6℃时不大于 1	D 850	GB 3146—82
非芳烃含量,%	<1.5	D 2360	
	<0.25		GB 3144—82
酸洗比色	≤2 号色标	D 848	GB 2012－80
酸　值	无游离酸	D 847	GB 264－83
水　分			YB 290—75
铜片腐蚀	铜片颜色变化不超过 1A	D 849	YFG　002
硫化物	无游离 H_2S 或 SO_2	D 853	YFG—001

① ASTM D 841—90。

硝化和工业两级，或一、二两级，也有将工业甲苯再细分为精甲苯和溶剂甲苯者。中国冶金、化工、石化等部门都曾分别提出过一些规格，但通用的质量标准均以ASTM规格为依据，分别由D841和D362规定，见表12和表13，各规格项目的ASTM试验方法及中国相应的标准试验方法[31]一并在两表中给出，甲苯的国际及日、德规格标准见表14。

工业甲苯和高纯甲苯样品的甲苯纯度，可以采用色谱法[32]和冰点法[33]测定，甲苯样中的烃类杂质用色谱法分析[34]。

表13　工业甲苯质量规格①及分析测试方法

项　目	规　格		ASTM试验方法	中国标准试验方法	项　目	规　格		ASTM试验方法	中国标准试验方法
	精甲苯	溶剂甲苯				精甲苯	溶剂甲苯		
外　观	透明，无机械杂质			GB 511—77	硫化物(H_2S和SO_2)，ppm ≤	2		D 853	YFG—001
					酸洗比色 ≤	1号色标		D 848	GB 2012—80
密度(20℃)，g/cm³	0.862～0.868	0.860～0.870	D 891	GB 2013 80	铜片腐蚀	100℃ 0.5h，铜片不呈现大于D1616二级的变色		D 1616	GB 11138 89
馏程(101.3kPa)									
初馏点，℃ ≥	109.8	109	D850	GB 3146—82					
终馏点，℃ ≤	111.0	112.0	D 1078						
水　分	20℃下混浊显示不明显		D 1364	GB 260—77					
					溴价，g/100ml甲苯 ≤	0.3	0.3		GB 1815—79
酸值，mgKOH/g甲苯 ≤	0.047或无游离酸		D 847	GB 264 83	反　应	中性	中性		GB 1816 79
					溶解能力(贝壳松脂丁醇值)，min	100		D 1113	GB 11134 89

① ASTM D 362—84。

表14　甲苯的国际、联邦德国及日本质量标准

ISO 5272—79				JIS K 2435 92		DIN 51633—86		
项　目	一级	二级	标准方法				一级	二级
外观	无色透明，无游离物			色度(铂钴色标)	≤20	外　观	无色透明液体	
色度(铂钴色标) ≤	20	20		相对密度(15/4℃)	0.869～0.873(相对密度法)	密度(15℃)，g/cm³	0.869～0.872	0.868～0.872
密度(20℃)，g/cm³	0.863～0.864	0.864～0.868	ISO5281—80	馏　程	1℃之内(包括110.6℃)馏出97%(体积)以上	蒸　馏		
						初馏点，℃ ≥		110
馏程，℃	110.6±1					90%(体积)馏出温度 ≥		120
酸洗颜色 ≤	0.2g/1000ml $K_2Cr_2O_7$水溶液的颜色					全馏出温段，℃	0.6	
总硫，mg/kg ≤	2	150	ISO 5282—82	硫酸着色	≤2号	硫酸着色，重铬酸钾g/L ≤	0.2	0.4
苯，%(重量) ≤	0.10	0.5		硫醚试验	黄或浅黄绿色			
非芳烃，%(重量) ≤	0.25			中性试验	中性	总硫，%(质量) ≤	0.01	
				铜片腐蚀	60℃ 1h不变色	游离水(15℃)	无	无
C_9芳烃，%(重量) ≤	0.10		ISO 5279			溴价，g/100ml ≤	0.1	0.3
中性试验	中性	中性	ISO 5276					
蒸发残渣 ≤	5	5	ISO 5277—81					

6. 毒性及安全

甲苯的毒性类似苯，其蒸气对中枢神经和植物神经系统有中毒作用，对皮肤和粘膜有刺激作用。低浓度时表现为刺激现象，高浓度时有麻醉作用，对神经系统的作用强于苯，但对造血系统的作用弱于苯，在血液和肺泡空气间的分配系数平均为6.3和14.7，实验及临床结果否定甲苯对骨髓有毒害作用，但对白血球可以引起生物化学变化。美国卫生部和劳工部规定空气中甲苯允许浓度为200ppm，比苯25ppm和二甲苯100ppm的相应值都高，人们感觉到甲苯气味的最低浓度限是2.5ppm（约9.5 mg/m³）[35]。一般吸入量引起的致毒效应见表15[36]。

表15　甲苯吸入量引致的生理致毒效应[36]

吸入甲苯量① ml/L（ppm）	致毒效应
0.38（100）	瞬时抽搐
0.76（200）	上呼吸道短暂而缓和地抽搐
1.52（400）	中度眼抽搐，流泪，狂笑
2.28（600）	狂笑，倦怠，轻度恶心
3.03（800）	快速抽搐，流鼻涕，口感金属味，嗜睡，平衡系统损伤

① 暴露于表内所列浓度中8h。

吸入足量甲苯会导致急性中毒，轻度症状表现为头痛、恶心、自感软弱、感觉异常和失眠；重度症状者，不仅自感智力迟钝、头痛、眩晕，而且运动共济失调，瞳孔散大，心脏过敏和神经紊乱，兴奋态时表现有意识障碍、躁动，乃至哭笑，有癫病样抽搐和血压增高，抑制态时表现为表情淡漠以及木僵状态，甚至出现肝和肾脏损害。当结束染毒后数日，仍有神经过敏、肌肉无力、失眠等现象。长期在较低浓度甲苯环境下工作，因低吸入量造成的慢性中毒，主要表现为植物神经机能障碍的神经衰弱综合症：腱反射增高、手指震颤、脉搏及动脉血压不稳，记忆力损伤，食欲消失、头痛、心悸。长期慢性中毒，会导致红血球显著下降，白血球降低，甚至皮下点状出血，淋巴球增多，肝脏肿大[37,38]。

对于甲苯中毒的安全救护措施，因场所甲苯浓度和中毒程度而异。甲苯浓度大于2%的场所，应当使用输送空气或氧的面具，低于2%浓度的场合，可戴有机溶剂吸收器防毒面具；对急性中毒者，应当转移到新鲜空气处，并遵医嘱，可服用如叶酸、蛋氨酸、葡萄糖醛酸、维生素C、B_1和B_2，以及海波等解毒。

遇有甲苯火灾时，宜用二氧化碳和干粉灭火剂灭火，砂土也有效；水仅可用于冷却暴露在火中的容器。

7. 贮　运[39,40]

甲苯的燃点552℃，闪点4.4℃，与空气混合物的爆炸极限1.27～7.0%，能扩散到相当距离外的火源处点燃，并将火焰传播回来，因此属于易燃易爆危险品。

包装使用铁桶、油罐车、油罐卡车、油罐驳船，外涂易燃品和毒物明显标志。

甲苯贮放时要求将铁桶甲苯存放于阴冷、通风、低温（<28℃）库室，但不得存放在地下室和低洼处，以防止蒸气聚积。甲苯的贮槽或贮室应当安设避雷装置，并标示禁火标志。室外的大型贮槽，应当建有防油堤和装设25～30mm的通气管，管顶复以细孔铜网，用以阻火，高温季节，还需要在槽（罐）顶喷水降温。存贮期限一般为半年。

甲苯运输时要求油罐车皮应停放在水平轨道上，连接装卸设备前，使车皮接地，消除静电。油罐卡车装卸前也应良好接地，装卸时发动机熄火，接地释放静电后操作人员再进行工作。要求装卸甲苯的油罐船，在与岸上油管连接前，应当良好接地，尤应防止船的钢缆发生火花。

8. 经济概况

世界上发达国家的甲苯年总产量约6.6Mt见表16[41]，生产能力近15Mt见表17[42]，其主要来源为石油芳烃。如美国在本世纪70年代末期，焦化甲苯的产量已不足甲苯总产量的1%，日本焦化甲苯不足5%，欧共体源于煤焦化的甲苯也仅15%。1989年发达国家甲苯供需

表16　世界发达国家甲苯产量，10 kt

年份	总计	美国	日本	联邦德国	加拿大	意大利	前苏联④
1980	655.8	334.9	90.8	27.4	46.9	28.7	120.2
1981	604.4	281.9	84.3	26.0	48.0	27.8	
1982	555.6	308.1	83.4	26.8	47.1	26.9	
1983	600.1	256.9	85.6	31.4	41.1	29.9	
1984	535.4	239.3	81.1	35.8	39.5	31.2	
1985	562.1	226.1	82.9	39.0	47.3	34.8	102.3
1986	660.6	264.2	83.4	47.8	39.3	23.2	
1987		305.5	100.6	40.1	39.6	17.8	
1988		293.7	101.8	45.9	41.7	22.8	
1989		316.1	107.5	41.7	39.7	14.8	
1990		281.7③		53.7			
1991		308.4③	105.3②	60.3			55.7④

① *C&EN*, 17 (Apr. 13, 1992).

② 日化協月報，45 (1)，42 (1991).

③ *C&EN*, 55 (Apr. 13, 1992).

④ 俄罗斯产量。

情况可见文献[43]。中国BTX轻芳烃，1982年前产自石油芳烃的量约占总量的2/3，1984年全国BTX总生产能力1.376Mt，中国石油化工总公司0.998 Mt，占72.5%，其中甲苯生产能力为0.36 Mt，占当年中国甲苯总生产能力0.4145Mt的86.8%。1990年中国重整和裂解汽油提供轻芳烃的生产能力增至2Mt，其中甲苯生产能力达到0.70Mt，扣除制苯与二甲苯外，甲苯的年净产量大体保持在0.17～0.20Mt水平，见表18[44]。

表17　世界发达国家甲苯生产能力（1989年），10 kt

国家	能力	国家	能力	国家	能力
美国	534.4	法国	7.7	西班牙	14.5
加拿大	51.7	联邦德国	91.5	英国	10.5
墨西哥	46.5	意大利	47.0	日本	158.2
奥地利	0.3	荷兰	25.0		
比利时	6.9	葡萄牙	14.0		

表18　中国甲苯生产与供需量，10 kt

年份	大陆			台湾省①		
	产量	进口	出口	产量	进口	出口
1983	18.13					
1984	13.36					
1985	21.30					
1986	23.67					
1987	17.94	2.88	0.43			
1988	18.54	4.96	0.05			
1989	16.88	1.44	0.002			
1990	18.09	1.55				
1991		7.09		2.9	13.8	0.414

① 台湾《石化工业》，3月10日（1992）。

甲苯产量的1/3用作车用燃料，其余主要用于制苯和充作溶剂，还有相当一部分用于制备各种化工原料，其消费结构参见表19[45]。

表19　世界甲苯的化工消费结构（1987年）

化工消费	消费比例，%				
	美国	日本	西欧	加拿大	墨西哥
制　苯	56.5	10.1	43.2	71.1	63.5
溶　剂	21.6	34.3	22.8		35.6
甲苯二异氰酸酯	7.5	8.0	11.1		
苯甲酸	2.6				
苄基氯	0.8				
苯　酚			7.9	6.2	
己内酰胺			4.9		
其　它	11.0	47.5	6.8	22.7	
总消费量，10kt	292.2	99.0	197.1	24.2	24.4

甲苯的国际贸易价格参见表20[46]。

表20　甲苯国际合同价格

年　度	美国，US$/t	联邦德国，DM/t	日本，¥/kg
1982	411	840	125
1983	380～411	850～900	115
1984	313～319	880	120
1985	365～371	1095	113
1986	198～213		70
1987	274	560	75
1988	253～264	460	65
1992年10月	241～256	264～269①	290～300①

① US$/t。

9. 用　途

9.1. 制苯及二甲苯

制苯与二甲苯是甲苯的第一化工应用。目前世界上苯产量约1/4产自甲苯脱烷基与甲苯歧化。此外，甲苯歧化或与二甲苯烷基转移也是增产二甲苯及苯的主要工业生产方法（见苯；二甲苯），它们的技术特点见表21，中国已建成这类工业装置7套。

9.2. 车用燃料

本世纪30年代，已经发现车用石油烃掺和甲苯等轻芳烃具有抗爆与增功的效能。甲苯具有很高的掺和辛烷值（表22），而且相对挥发度低，可以与丁烷、戊烷等低价且易挥发组分相混合，因此成为车用燃料的重要调和组分。70年代，美国用于调和汽油的甲苯占其总产量的一半（2.30Mt），但不足汽油组成的2%；80年代末甲苯在汽油中所占比重更大，高辛烷值汽油中的BTX总量达到25%。中国90年代初建设了1.0Mt宽馏分重整装置，用于生产高辛烷值汽油。但是90年代初以来，工业发达国家和地区的环保法规不仅限售含铅汽油，而且为了减少烃排放量，在明确要求汽油中含氧量的同时，对包括甲苯在内的芳烃含量也作了限定。美国空气清洁法规定，41个一氧化碳超标地区销售的车用汽油1992年必须含氧2.7%[折合MTBE (methyl-*tert*-butyl ether) 15%或8%乙醇]，1995年含氧至少2%，苯类含量要小于1%，与此同时，美国政府还对少含芳烃富含氧的汽油采取减税政策，这在促进MTBE等含氧高辛烷值调和化合物生产能力迅速增长的同时，在很大程度上限制了甲苯等芳烃在车用燃料方面的应用，从而一定程度上造成了目前甲苯等苯类产品生产能力过剩的局面[47]。

表 21　甲苯歧化或烷基转移的工业技术

工艺技术名称	开发公司	催化剂类型	反应床类型	原料	反应条件				建成工业装置
					温度,℃	压力,MPa	氢/烃(摩尔比)	空速,h^{-1}	
Tatoray 法	日本东丽 美国 UOP	氢型丝光沸石	固定床	甲苯和 C_9 芳烃	370～500	1.3～3.0	5～12	0.5～1.0（体积）	4 套 1969 年工业化
MSTDP 法	美国 Mobil	ZSM-5 沸石	固定床(气相)	甲苯	460～500	3.5～5.5	2		3 套
LTDP 法		ZSM-5 沸石	固定床(液相)		260～316	4.5	非临氢	1.5(重量)	3 套 1975 年工业化
Xylene-plus 法	美国大西洋富田(Atlantic Richfield)	X 型或 REY 型沸石	移动床	甲苯和 C_9 芳烃	490～540	常压	非临氢	0.7～0.9(重量)	4 套 1968 年工业化

表 22　甲苯等汽油掺和组分的掺和辛烷值 $(R+M)$①/2

掺和组分	$(R+M)/2$
甲　醇	117～120
甲基叔丁基醚(MTBE)	106～111
甲　苯	103～106

① R=研究法辛烷值,ASTM D 2699;M=马达法辛烷值,ASTM D 2700。

9.3. 溶　剂

甲苯是工业上最早应用的烃溶剂的一种，至今已逾百年。溶剂用甲苯没有严格的规格，典型性质要求见表 13。

溶剂的重要通性是：(1) 对溶解物的溶解力；(2) 蒸气压与挥发度，即蒸发速率；(3) 极性；(4) 共沸混合物；(5) 粘度与表面张力等。甲苯的第 (2) 和 (3) 项性质分别见表 23 和表 24，其余性质见表 1 和表 4。

表 23　甲苯等单组分溶剂蒸发速率[48]

溶　剂	蒸发速率 (E)	
	$E_{醋酸正丁酯}=100$	$E_{乙醚}=1$
甲　苯	200	6
邻二甲苯	60	13.5
间二甲苯	73	13.5
对二甲苯	77	13.5
乙　苯	79	14
正辛烷	100	
醋酸正丁酯	100	14
甲基异丁酮	164	
异辛烷	350	2.3
乙　醇	210	8.3
水	21	80

表 24　甲苯等溶剂的极性

溶　剂	偶极矩,$10^{-30}C \cdot m$
甲　苯	1.334
苯	0
对二甲苯	0
邻二甲苯	1.801
间二甲苯	1.134
乙　醇	5.671
醋酸乙酯	6.038

甲苯用作溶剂的使用范围，主要是表面涂料，其次为聚合反应和精细化学品生产，还可用作萃取溶剂。

(1) 表面涂料应用　表面涂料包括涂料油漆、粘合剂、印刷油墨，以及防潮剂、脱膜剂等表面涂层物质。甲苯对涂料的成膜基料溶解力强、并可与之构成一定粘度的流动体系，因此是涂料的优选溶剂。甲苯可以溶解-稀释的基料有：天然树脂、醇酸树脂（尤其 45%以下的短油度醇酸）、热塑性与热固性丙烯酸树脂、氨基树脂、乙烯基树脂、酚醛树脂、橡胶、硝酸纤维素、聚氨酯树脂等，由它们构成的不同品种涂料，约占世界涂料年总产量 19～20Mt 的 70%，所消费的甲苯量占甲苯溶剂总量 2/3 以上。随着节能和无污染的水性涂料发展，预计包括甲苯在内的有机溶剂用量，将会较大幅度下降[49,50]。

高分子合成材料、天然材料和无机材料等三大类粘合剂中前二类的大部分基料，均可被甲苯溶解或稀释，尤其对于弹性体与树脂两类聚合物组成的基料体系，甲苯还是潜溶剂，对所构成的粘合剂粘度和对润湿被粘物表面，都具有重要作用。例如酯-甲苯-橡胶或酮-甲苯-橡胶体系的橡胶粘合剂，其粘度随二元溶剂中甲苯含量的增大而增大。

油墨是染料的有机溶液或颜料在有机溶剂或水介质中的分散体系，甲苯与二甲苯是这类体系的优良分散介

质。例如可以使油墨与聚烯烃薄膜良好粘接的聚酰胺树脂基料，则必以甲苯分散才能获得合适性能。目前中国仅用于塑料彩印的甲苯溶剂，年耗量已超过千吨。

(2) 化学反应应用　许多聚合反应，例如戊烯橡胶和聚硅氧烷发泡灵的生产需用甲苯充作反应溶剂。烯烃聚合反应则多用甲苯作为链转移剂。此外，精细化学品的合成也常用甲苯作为溶剂或脱水剂，苯胺与丙酮经催化缩合制取 RD 防老剂的生产过程中以甲苯充作脱水剂就是典型实例。

(3) 萃取应用　用于萃取的芳烃须有较大溶解能力以获得有效萃取的体系，大多采用甲苯作为萃取溶剂。己内酰胺生产尼龙 6 时，应用甲苯萃取含水介质中的环己酮肟等，是这类重要应用的典型。

9.4. 其　它

甲苯的其它用途主要有：(1) 直接硝化制各种硝基甲苯化合物（见硝基芳烃）。由于甲苯硝化过程分 3 步进行，因此通过控制反应条件，主要是硝化反应用混合酸的组成，可以生产不同硝基取代甲苯化合物（见表 25）。(2) 光催化下直接氯化生产甲苯的甲基氯化物：苄基氯、亚苄基二氯、次苄基三氯，或在较低温度下通过氯化反应制备氯代甲苯化合物（请详细参见氯代烃）。(3) 直接氧化甲苯制取苯甲酸和苯甲醛（见苯甲醛；苯甲酸）。(4) 制取其它衍生物（见 10.）。

表 25　甲苯硝化生成的各种异构体及典型含量

硝化步骤	生成的异构体	典型含量,%
一硝基化	2-硝基甲苯	62.0
	4-硝基甲苯	33.5
	3-硝基甲苯	4.5
二硝基化	2,4-二硝基甲苯	74.8
	2,6-二硝基甲苯	20.7
	3,4-二硝基甲苯	2.5
	2,3-二硝基甲苯	1.1
	3,6-二硝基甲苯	0.9
三硝基化	2,4,6-三硝基甲苯(TNT)	95.5
	3,4,6-三硝基甲苯	2.9
	2,3,4-三硝基甲苯	1.3
	2,3,6-三硝基甲苯	0.3
	3,4,5-三硝基甲苯	痕量
	2,3,5-三硝基甲苯	痕量

10. 甲苯重要衍生物

10.1. 硝基甲苯

硝基甲苯是重要的化工原料，见图 5。2-硝基甲苯主要用于生产甲苯二异氰酸酯和 α-甲苯胺；3-硝基甲苯经还原生产甲苯胺，是偶氮染料的基本中间体；4-硝基甲苯则用于生产纤维的荧光增亮剂和染料原料对甲苯胺（见硝基芳烃）。

10.2. 甲苯二异氰酸酯

甲苯二异氰酸酯(TDI)商品为 2,4-甲苯二异氰酸酯与 2,6-甲苯二异氰酸酯的混合物，二者比例 80∶20，商品名称有 Desmodur T80，Caradate 80，Mondur T80，Lupranet T80，Varanate T80，Hylene TM 等。纯品 2,4-甲苯二异氰酸酯较少，商品名称为 Desmodur T100 或 Mondur TDS。工业产品甲苯二异氰酸酯的规格指标见表 26。

表 26　TDI 工业产品规格

项　　目		指　　标
TDI 含量,%	>	99.5
总氯,%	<	0.10
水解氯,%	<	0.010
酸值,mg KOH/g	<	0.004
色度,铂钴色标		50

甲苯二异氰酸酯的物理性质见表 27，化学性质表现为：(1) 与水反应放出 CO_2，具有光敏性；(2) 与含活性氢的化合物的—OH 和—NH 基可进行剧烈反应，反应速度与该含活性氢的化合物本质有关；(3) 可以发生自聚或与聚醚和聚酯（通过它们的羟基）反应。上述性质的合理利用，在甲苯二异氰酸酯的主要用途是生产泡沫聚氨酯方面得到了充分体现。TDI 与水反应生成的二氧化

表 27　甲苯二异氰酸酯的物理性质

性质与性状	数　　值		
	100%2,4-TDI	80%2,4-TDI 20%2,6-TDI	65%2,4-TDI 35%2,6-TDI
性　状	无色或浅黄透明有刺激味液体		
相对密度(25/15.5℃)	1.22	1.22	1.22
沸点,℃	251	251	251
凝固点,℃	21.5±1	14±1	8.5±1
闪点(闭杯),℃	127	127	127
分解温度,℃	287	287	287
蒸气密度(空气=1),g/cm³	6.0	6.0	6.0
运动粘度 $\eta_{50℃}$,m²/s	1.45×10^{-6}		
折射率 n_D^{20}	1.567		
蒸发热,kJ/kg	337.0		
蒸气压(20℃),Pa	23		
饱和蒸气浓度(20℃),mg/m³	142		

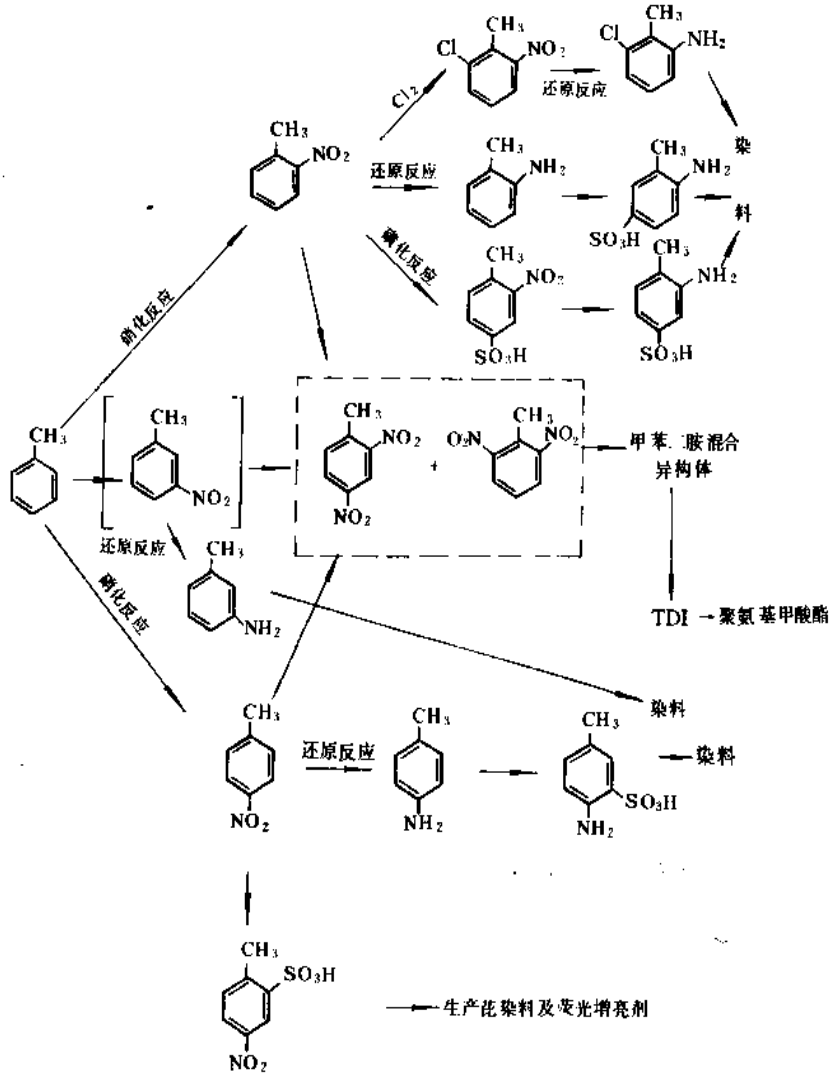


图5　甲苯的一硝基化及二硝基化和衍生物

碳气在反应中被密封于聚氨酯产物之中，通过选用多元醇，可以控制生产从柔软到坚硬的泡沫塑料（见聚氨酯；泡沫塑料）。

甲苯二异氰酸酯大多以二硝基甲苯作原料生产，生产方法参见文献[51～57]。

10.3.　甲苯磺酸

甲苯磺酸由甲苯磺化而得（见磺化与硫酸盐化；磺酸）主要用于制造甲酚，最早工业化合成甲酚的技术之一是甲苯磺化碱熔法，其中制取甲苯磺酸是主导部分，该项技术60年代中后期曾为欧美日各国普遍采用[58～60]。甲苯磺酸还可用作合成顺丁烯二酸二丁酯等酯化反应和缩合反应的催化剂，以及用于生产表面活性剂等。

由甲苯制取甲苯磺酸的磺化剂有硫酸、发烟硫酸和氯磺酸。磺化产物的组成及收率，随温度、磺化剂种类及其与甲苯摩尔比的变动而不同，110℃时用硫酸磺化，生成的甲苯磺酸混合物以对位异构体为主，含一定量邻位和间位异构体；当用氯磺酸在30～45℃磺化甲苯时，生成的混合物中对位甲苯磺酸占84%以上，基本不含间位异构体。用硫酸磺化甲苯，反应温度对生成混合物中异构体组成的影响十分明显，高温有利于异构体邻位向间位转化。实际工业生产中多采用先在较低温度下磺化，然后升温转位，以提高间位甲苯磺酸的比例。例如，可先在100℃左右用98%硫酸磺化甲苯，再升温至150℃

继续磺化，最后升至190℃转位，生成的甲苯磺酸混合物中，间位55%，对位37%，邻位4%左右。使用发烟硫酸磺化甲苯时，先在50℃左右反应，然后升温至100℃左右，同时调节硫酸浓度到75～80%，再升温至190℃，也可以得到异构体组成与上述相近的产物。连续法硫酸磺化甲苯的工艺流程见图6。

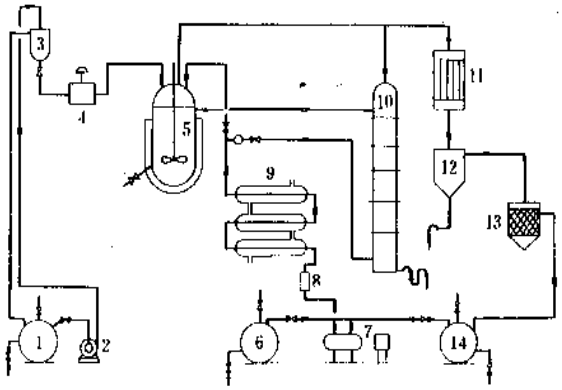
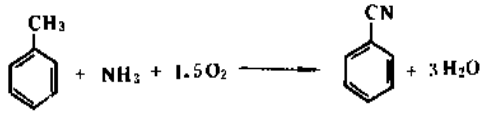


图6 连续法甲苯磺化工艺流程图

1—硫酸贮罐；2—硫酸进料泵；3—硫酸压力调节器；4—流量计；5—磺化反应器；6，14 甲苯贮罐；7—甲苯进料泵；8—甲苯流量计；9—甲苯预热器；10—磺化塔；11—冷却器；12 离析槽；13—干燥器

10.4. 苯甲腈

苯甲腈在塑料、合成纤维和染料生产中具有重要作用。以甲苯为原料进行氨氧化制甲腈的工艺技术已经实现工业化[61～63]，反应按下式进行：



工艺流程见图7，采用固定床反应器，以6% V_2O_5-2% MoO_3/Al_2O_3 为催化剂，在400～500℃，接近常压条件下

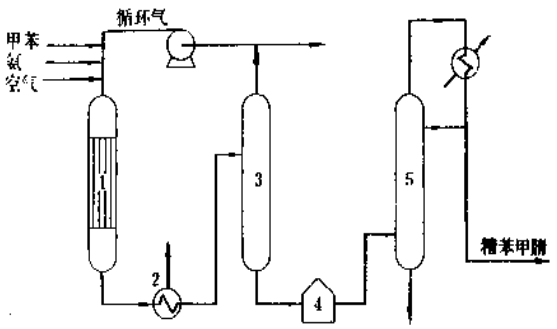


图7 气相反应甲苯氨氧化制苯甲腈生产工艺流程图

1—反应器；2—废热沸腾器；3—冷凝塔；4—贮槽；5—精馏塔

气相反应，甲苯转化率70～73%，甲腈收率87%，纯度大于98%，每吨甲腈产品消耗原料甲苯1.07 t，氨0.35 t。

10.5. 苄基氯

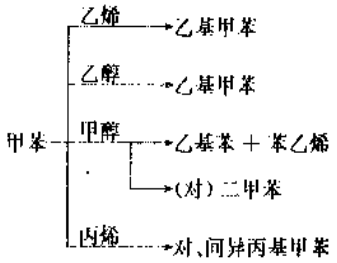
苄基氯总产量的一半，用于与邻苯二甲酸丁酯一钠盐反应生产邻苯二甲酸丁苄酯类增塑剂。它的另一重要用途是水解制苯甲醇，后者本身是香料溶剂与纺织品染色助剂，也可以转化为脂肪族酯，用于香料和肥皂的生产。氯化苄的第三方面用途是生产精细化学品原料苯丙氨酸和苯乙酸，也可用于生产氯化苄基或联苯基合成高温导热油（请详细参见 氯代烃）。

10.6. 苯甲酸

苯甲酸广泛用作食品、饮料和化妆品的防腐剂，短油醇酸树脂的终止剂，尤其道化学公司开发成功苯甲酸制苯酚工艺技术[64]和意大利SNIA开发成功苯甲酸生产己内酰胺的工业化技术[65]，以及三菱化成的苯甲酸歧化生产对苯二甲酸Henkel Ⅱ技术实现工业化[66]，使得苯甲酸的需求量大为增加，成为甲苯最重要的衍生物之一（见苯甲酸）。

10.7. 甲苯环上烷基化产品

甲苯与烯、醇进行的下列烷基化反应具有重要的工业开发价值：



除甲苯与甲醇生成乙基苯与苯乙烯外，这些反应的产物都是含邻、间、对位3种异构体的混合物，它们之间的比例服从Friedel-Crafts反应规律。石油化工通常需要高对位或高间位含量的产品，对此，传统工艺采用反复多次异构化与分离的办法加以解决。80年代迅速发展的沸石择形催化技术，在颇大程度上改善了异构体，尤其对位异构体分布的选择性，从而有利于开发出一系列以甲苯作原料制取各种目的烷基苯的优化生产工艺技术。

(1) 甲苯-乙烯烷基化 Mobil公司已经开发成功对乙基甲苯（PET）工艺技术[67,68]，采用改性的ZSM-5沸石分子筛催化剂，在反应温度380℃、WHSV（重时空速，weight hourly space velocity）$=10h^{-1}$、甲苯/乙烯摩尔比3的条件下，选择生成对乙基甲苯，收率可达98%，与传

统酸性催化剂的反应结果对比，显示出明显的对位选择性[69]。甲苯-乙烯烷基化技术于1982年首先在美国Hoechst的16kt/a装置上工业化，该装置原用于生产乙苯-苯乙烯，经过改建而成。1990年美国年产甲基苯乙烯达600kt，主要由这种技术生产。

(2) 甲苯-甲醇烷基化　甲苯与甲醇生成乙基苯和苯乙烯的侧链烷基化反应首先由Сидоренко等发现[70]，本世纪70年代孟山都公司开发成功工业技术[71,72]，反应主要发生在KX、RbX、CsX沸石分子筛上，侧链烷基化的选择性随碱金属阳离子半径增大而提高，由H_3BO_3和KOH协同改质的八面沸石，可以显著提高侧链烷基化的活性和选择性，尤其苯乙烯的选择性[73,74]。但由于苯和乙烯烷基化制乙苯的技术更为成熟、经济，因此本技术尚未大规模工业化。

甲苯与甲醇生成二甲苯的反应，属酸中心催化的甲苯环上烷基化反应，弱的B酸位是活性中心，碱金属离子影响活性中心的酸强度，从而影响甲醇正离子$CH_3OH_2^+$浓度，甲苯烷基化的速率由所采用的Li-沸石催化剂到Cs-沸石催化剂呈递降趋势，而且甲苯环上的烷基化选择性也随之下降[75]。ZSM-5型沸石分子筛是进行这一反应制取对二甲苯的最佳催化剂体系，沸石晶粒尺寸、杂原子改性、反应温度与压力，都是影响对二甲苯选择性的重要因素[76~78]。在300℃反应条件下，二甲苯产率20%以上，反应产物混合物中，对二甲苯达50%以上[79]，实验结果十分良好，但尚未工业化[80]。

(3) 甲苯-丙烯烷基化　甲苯与丙烯烷基化生成异丙基甲苯反应的主要工业应用是生产甲酚，采用这类工艺路线的万吨工业生产装置，有日本的住友、三井油化和中国燕山石化公司3家。

甲苯与丙烯工业生产异丙基甲苯的工艺路线，主要有3条：

a. 日本住友和三井技术[81,82]　采用$AlCl_3 \cdot HCl$络合催化剂，生成高含量间位异构体，间位：邻位：对位=64：33：3，用于空气液相氧化-酸分解制取间/对为6/4的二混甲酚。住友公司异丙基甲苯生产工艺流程示意于图8，反应条件为：反应温度60~100℃，甲苯与丙烯摩尔比=1/0.5，催化剂用量是甲苯量的1.5~4.0%，因此具有反应条件温和及活性高的优点，但存在设备腐蚀、污染环境、产品结构不易调整的缺点。

b. UOP-Hercules技术[83]　采用固体磷酸催化剂，在200℃、3~3.5MPa压力、甲苯/丙烯摩尔比为8/11条件下，并加入适量丙烷保证反应需要的气相，进行烷基化反应，生成高邻位异构体的混合异丙基甲苯（邻位：间位：对位=42.4：27.0：30.6），异丙基甲苯与二异丙基甲苯的总收率99%。如欲生产低邻位异丙基甲苯，以作为生产间甲酚、对甲酚的原料，尚须经过三氯化铝络合催化剂进行异构化和烷基转移的反应。

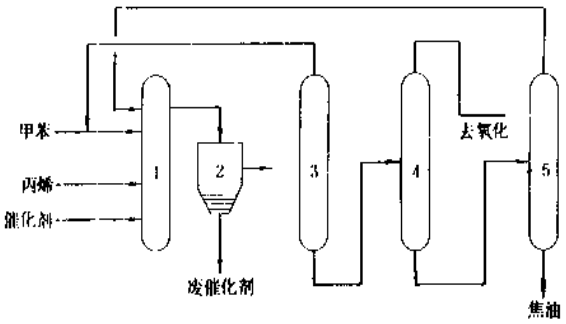


图8　住友异丙基甲苯生产工艺流程图
1　反应器；2—催化剂分离器；3—甲苯塔；4—异丙基甲苯塔；5—多异丙基甲苯塔

c. 分子筛催化技术　80年代初，Mobil公司首先开发了ZSM体系分子筛对包括甲苯与丙烯反应在内的择形催化烷基化技术[84]，提出采用ZSM-12分子筛，在3.5MPa压力、260℃、甲苯/丙烯（摩尔）为6.25/1、甲苯重量空速5.7h^{-1}、丙烯重量空速0.4h^{-1}的反应条件下反应，产品为混合产物，其中，邻位、间位、对位3种异构体之比为5.3：63.7：31[85]。1987年Amoco公司发表专利技术[86]，提出使用锌改性的ZSM-5分子筛催化剂，可以实现高对位选择性的甲苯-丙烯烷基化，产物中，对位异构体含量可达98%，但至今均未实现工业化。中国大连理工大学工业催化研究所90年代以来正进行分子筛催化剂的研究与开发工作[87]。

参考文献

[1] Pelletier, M., Walter, P., "Annales de Chimie et de la Physique", T67, p. 269, 1838.
[2] E.G. 汉考克主编，王杰、白庚辛译，《甲苯、二甲苯及其工业衍生物》，2页，化工出版社，1987年。
[3] 江文虎等，《烃类物理化学数据手册》，227~231页，烃加工出版社，1990年。
[4] "Selected Values of Properties of Hydrocarbons and Related Compounds, API Research Project 44", vol. I~V, Table 5a~5y, Carnegie Press, 1953.
[5] Kirk-Othmer, 3rd ed., vol. 23, p. 246, 1978.
[6] Dean, J. A. (ed.), "Lange's Handbook of Chemistry", 13th ed., pp. 7~646, McGraw-Hill Book Comp., 1985.
[7] Roberts, J. D., Caserio, M. C., "Basic Principles of Organic Chemistry", 2nd ed., chapt. 8, W. C. Benjamin Inc., California, 1964.
[8] Horsley, L. H., "Azeotropic Data III, Adv. Chem. Ser", vol. 116, p. 373, ACS, Washington, D. C., 1973.
[9] 何九龄主编，《高等有机化学》，207页，化工出版社，1987年。
[10] Дорофеев, В. А. идр. *Нефтепереработка и нефтехимия*, (12), 16(1983).

[11] March, J., "Advanced Organic Chemistry", chapt. 11, McGraw-Hill Book Comp., New York, 1977.
[12] Olah, G. A., "Friedel Crafts Reactions", vol. 2, 3, Interscience Publishers, New York, 1964.
[13] Finar, I. L., "Organic Chemistry", 4th ed., vol. 1, chapt. XX, Langmans, London, 1963.
[14] 区灿棋、吕德伟,《石油化工氧化反应工程与工艺》,第5章,中国石化出版社,1992年。
[15] 王葆仁,《有机合成反应》,下册,第5部分,科学出版社,1985年。
[16] Doolon, P. C., Pujado, P. R., *Hydrocarbon Process.*, **68**(9), 72(1989).
[17] *Hydrocarbon Process.*, **70**(2), 32(1991).
[18] Martindale et al., "Aromatics from LPG Using the Cyclar Process", presented at the American Institute of Chemical Engineers Summer National Meeting, August 21 ~ 24, 1988, Denver, Colorado.
[19] *Chemical Engineer*, 29(Feb. 14, 1991).
[20] *CEN*, 13(Apr. 17, 1989).
[21] *Chem. Eng.*, **90**(12), 17(1983).
[22] Stanjey, C. C. et al., *Chem. Eng. Prog.*, **81**(5), 45(1985).
[23] *I & EC Prog. Des. and Dev.*, **25**(1), 151(1986).
[24] 石油化工动态,(11),1(1988)。
[25] 石油化工动态,(3),47(1993)。
[26] 同[2],30页。
[27] 同[2],118页。
[28] GB 3406—82。
[29] SY 1911—80。
[30] GB 2281—80。
[31] 上海市化工轻工供应公司技术室编,《化工商品检验方法》,化工出版社,北京,1988年。
[32] ASTM D 2360—86.
[33] ASTM D 1016—86.
[34] GB 3144—82。
[35] Carpenter, C. P. et al., *Toxicol Appl. Pharmacology*, **26**, 473 (1976).
[36] Claton, G. D., Claton, F. E. (eds), "Patty's Industrial Hygiene and Toxicology", 3rd ed., vol. 2B, p. 76, John wiley and Sons Inc., New York, 1981.
[37] H. B. 拉扎列夫、B. H. 列文娜主编,王庆官译《工业生产中有害物质手册》,第1卷(修订第7版),455页,化学工业出版社,北京,1987年。
[38] 王莹等主编,《化工职业中毒临床手册》,209页,人民卫生出版社,北京,1975年。
[39] 美国防火协会编,《化学危险品安全手册》(中译本),348页,群众出版社,北京,1975年。
[40] 杨胜壁等编,《化学危险品安全实用手册》,293页,四川科技出版社,成都,1987年。
[41] 《世界化学工业年鉴》编辑部编,《世界化学工业年鉴》,518页,化学工业部科技情报所,北京,1991年。
[42] "CEH", 300 - 7200D, 300 - 7202N-P, SRI International, 1989.
[43] "CEH", 300 - 7200E, SRI International, 1989.
[44] 《中国石化总公司年鉴》编委会编,《中国石化总公司年鉴》,339页,中国石化总公司科技情报研究所,1991年。
[45] 中国石化总公司科技情报研究所编,《世界石油化学工业统计》,中国石化总公司科技情报研究所,1990年。
[46] "CEH", 300 - 7201E, 300 - 7202E, SRI International, 1989.
[47] Davis, B. C., *Hydrocarbon Process.*, **71**(5), 91(1992).
[48] 同[2],358页。
[49] 徐宗器,《涂料配方》,67页,上海科技文献出版社,1988年。
[50] 徐以俊、吕百东主编,《石油化工关联行业概览—精细化学品(一)》,第九章、第十一章,上海科普出版社,1992年。
[51] Twitchett, H. C., *Chem. Eng.*, **71**, 126(1964).
[52] BP 1201437(1970), (Olin Corp.).
[53] US 3832372(1974), Hammond, P. D. et al. (Olin Corp.).
[54] BP 1205521(1970), Dodman, D. et al. (ICI Ltd.).
[55] BP 1398684(1975), (Sumitomo Chem. Co. Ltd.).
[56] BP 1446135(1976), (Sumitomo Chem. Co. Ltd.).
[57] BP 1457913(1977), (Sumitomo Chem. Co. Ltd.).
[58] *Chem. Eng.*, **75**(26), 56(1968).
[59] *Chem. Age*, **101**(2681), 26(1970).
[60] *Chem. Age*, **106**(2794), 15(1973).
[61] Nippon Shokubai Kagaku Kogyo Co., Ltd., *Hydrocarbon Process.* **66**(11), 66(1987).
[62] Morgan, C. S., Abraham, P. G., *Hydrocarbon Process.*, **55**(2), 103(1976).
[63] Nippon Shokubai Kagaku Kogyo Co., Ltd., *Hydrocarbon Process.*, **60**(11), 140(1981).
[64] Kaeding, W. W., *Hydrocarbon Process.*, **43**(11), 173(1964).
[65] Taverna, M., Chiti, M., *Hydrocarbon Process.*, **49**(11), 173 (1970).
[66] Raeek, B., *Angew. Chem.*, **70**, 1(1970).
[67] Waeding, W. W. et al., *Chem-Tech.*, **12**, 556(1982).
[68] Cejka, J. et al., *Appl. Cat.*, **79**, 215(1991).
[69] Chen, N. Y., Garwood, W. E., *Cat. Rev. Sci. Eng.*, **28**(2, 3), 185(1986).
[70] Сапунов, В. Н., идр., *Нефтехимия и органический синтез, СССР*, **17**(1), 132(1976).
[71] US 4115424(1978), Unland, M. L. et al. (Monsanto Co.).
[72] US 4140726(1978), Unland, M. L. et al. (Monsanto Co.).
[73] 张吉武、梁韬,石油化工,**15**(11),677(1987)。
[74] 傅承碧、王祥荪、王祥生,石油学报,**6**(1),61(1990)。
[75] Vinek, H., Lercher, J. A., *Appl. Cat.*, **68**, 277(1991).
[76] Kaeding, W. W. et al., *J. Cat.*, **67**, 159(1981).
[77] Kaeding, W. W. et al., *J. Cat.*, **69**, 392(1981).
[78] Palekar, M. G., Rajadhyasha, R. A., *Cat. Rev. Sci. Eng.*,

28(4),371(1986).
[79] Yashima,et al.,*J. Cat.*,16,273(1970).
[80] Bhat,S. G. T.,*J. Cat.*,75,196(1982).
[81] Ito,K.,*Hydrocarbon Process.*,52(8),89(1973).
[82] GB 1408058(1975),(Ossien Oil and Chemical Corp.).
[83] Pujado,P. R. et al.,*Hydrocarbon Process.* 55(3),91(1976).
[84] US 4049737(1977),(Mobil Oil Corp.).
[85] US 4197413 (1980), Kaeding, W. E. et al. (Mobil Oil Corp.).
[86] US 4670617 (1987), De Simone, R. E. et al. (Amoco Corp.).
[87] 刘靖、王祥生,《第三届全国高校有机化工学术会议论文集》,290,293页,1992年。

jiaben'er'an

甲苯二胺　Toluenediamines

见苯二胺和甲苯二胺。

jiachun

甲　醇　Methanol；Methyl Alcohol

朱炳辰　华东理工大学

1. **概述**…… 153
2. **性质**…… 153
2.1. 物理性质…… 153
2.2. 化学性质…… 154
3. **生产方法**…… 155
3.1. 原料气的制备…… 155
3.2. 原料气的净化…… 156
3.3. 甲醇的合成…… 156
3.3.1. 合成原理…… 156
3.3.2. 合成工艺流程…… 158
3.3.3. 甲醇合成反应器…… 161
3.4. 粗甲醇的精制…… 163
3.4.1. 粗甲醇的组成…… 163
3.4.2. 精制的要求及方法…… 163
3.4.3. 精馏流程…… 164
4. **规格及分析方法**…… 164
4.1. 规格…… 164
4.2. 分析方法…… 164
5. **毒性、安全卫生与环境保护**…… 165
6. **贮存及运输**…… 166
7. **经济概况**…… 166
7.1. 中国甲醇生产及消费情况…… 166
7.2. 世界主要工业国家甲醇生产情况…… 167
8. **用途**…… 167
8.1. 碳一化工原料…… 168
8.2. 用作新一代燃料…… 168
8.3. 用作有机化工原料…… 168
8.4. 用作精细化工与高分子化工的主要原料…… 168
8.5. 甲醇制单细胞蛋白…… 169
参考文献…… 169

1. 概　述

甲醇（methanol，methyl alcohol），分子式为CH_3OH，分子量32.04。1大气压下，甲醇沸点64.7℃。液态甲醇无色透明，易挥发，可燃，略带乙醇香气，与水互溶。在汽油中有较大的溶解度[1]。它有剧毒，其蒸气与空气在一定范围内可形成爆炸性化合物。甲醇是极其重要的化工原料，也是一种燃料，是碳一化学的基础产品，在国民经济中占有十分重要的地位。

1661年Boyle首先在木材干馏的液体产品中发现了甲醇，故又名木醇或木精，1834年Dumas和Peligot制得了纯甲醇。1857年Berthelot用一氯甲烷水解制得甲醇[2]。

合成甲醇的工业生产始于1923年，德国BASF公司首先建成以一氧化碳和氢为原料，年产300t甲醇，使用锌铬催化剂的高压合成法装置。1966年英国ICI公司研制成功铜基催化剂，并开发了低压合成工艺。1971年联邦德国Lurgi公司开发了另一种低压甲醇合成工艺。此后，世界上新建和扩建的甲醇装置几乎都采用低压法[3]。

2. 性　质

2.1. 物理性质[4]

甲醇的物理性质见表1。

表1　甲醇的物理性质

性　质	数　据
密度（0℃），g/ml	0.8100
相对密度d_4^{20}	0.7913
熔点，℃	−97.8
沸点，℃	64.5～64.7
闪点，℃	
开杯	16

续表

性　质	数　据
闭杯	12
自燃点，℃	
空气中	473
氧气中	461
临界温度，℃	240
临界压力，Pa	79.54×10^5
临界体积，ml/mol	117.8
临界压缩指数	0.224
蒸气压（20℃），Pa	1.2879×10^4
热容	
20～25℃液体，J/（g·℃）	2.51～2.53
25℃气体，J/（mol·℃）	45
粘度（20℃），Pa·s	5.945×10^{-4}
导热系数，J/（cm·s·K）	2.09×10^{-3}
表面张力（20℃），N/cm	22.55×10^{-5}
折射率（20℃）	1.3287
蒸发潜热（64.7℃），kJ/mol	35.295
熔融热，kJ/mol	3.169
燃烧热，kJ/mol	
25℃液体	727.038
25℃气体	742.738
生成热，kJ/mol	
25℃液体	238.798
25℃气体	201.385
膨胀系数（20℃）	0.00119
腐蚀性	在常温无腐蚀，对于铅、铝例外
爆炸性（体积）（在空气中爆炸范围）	5.5～44

Gibbard 及 Creck[5]根据实验数据回归获得下式计算15.0～64.5℃之间甲醇的蒸气压：

$$\ln p = 15.76129944 - 2.84592098\times10^3/T - 3.743415457\times10^5/T^2 + 2.188669828\times10^7/T^3 \quad (1)$$

式中　p——蒸气压，kPa；

T——绝对温度，K。

Ambrose 及 Sprake[6]推荐下式计算 14.5～84℃之间甲醇的蒸气压：

$$\lg p = 7.20660 - \frac{1582.698}{T+239.765} \quad (2)$$

Зубарев[7]推荐使用表 2 数据。

甲醇和水可互溶，甲醇-水系统的性质是甲醇性质的重要组成部分[4]。

甲醇可以任意比例与多种有机化合物混合，而且与其中的一些有机化合物形成共沸混合物，其组成和沸点见表 3。

表 2　甲醇的蒸气压 p 与温度的关系

T，℃	−70	−50	−30	−10	0	10
p，Pa	9.212	8.043×10	4.778×10^2	2.114×10^3	4.065×10^3	7.432×10^3
T，℃	20	30	40	50	60	70
p，Pa	1.299×10^{10}	2.180×10^4	3.529×10^4	5.531×10^4	8.414×10^4	1.246×10^5
T，℃	80	90	100	110	130	150
p，Pa	1.801×10^5	2.546×10^5	3.524×10^5	4.790×10^5	8.376×10^5	1.384×10^5
T，℃	180	190	210	230	239.5	
p，Pa	2.186×10^6	3.308×10^6	4.832×10^6	6.882×10^6	8.103×10^6	

表 3　与甲醇生成共沸混合物的物质和共沸物的沸点

化　合　物	沸点，℃	共沸混合物	
		沸点，℃	甲醇浓度，%
丙酮 CH_3COCH_3	56.4	55.7	12.0
醋酸甲酯 CH_3COOCH_3	57.0	54.0	19.0
甲酸乙酯 $HCOOC_2H_5$	54.1	50.9	16.0
双甲氧基甲烷甲醛 $CH_2(OCH_3)_2$	42.3	41.8	8.2
丁酮 $CH_3COC_2H_5$	79.6	63.5	70.0
丙酸甲酯 $C_2H_5COOCH_3$	79.8	62.4	4.7
甲酸丙酯 $HCOOC_3H_7$	80.9	61.9	50.2
二甲醚 $(CH_3)_2O$	38.9	38.8	10.0
乙醛缩二甲醇 $CH_3CH(OCH_3)_2$	64.3	57.5	24.2
乙基丙烯酸酯 $CH_2{=}CHCOOC_2H_5$	43.1	64.5	84.4
甲酸异丁酯 $HCOOC_4H_9$	97.9	64.6	95.0
环己烷 C_6H_{12}	80.8	54.2	61.0
二丙醚 $(C_3H_7)_2O$	90.4	63.8	72.0

2.2.　化学性质

（1）甲醇氧化生成甲醛、甲酸　甲醇在空气中可被氧化生成甲醛，然后被氧化生成甲酸。

$$CH_3OH+\frac{1}{2}O_2\longrightarrow HCHO+H_2O$$

$$HCHO+\frac{1}{2}O_2\longrightarrow HCOOH$$

（2）甲醇氨化生成甲胺　甲醇与氨以一定比例混合，在 370～420℃，5～20MPa 压力下，用活性氧化铝作催化剂，可合成得一甲胺、二甲胺和三甲胺的混合物，再经精馏，可得一、二或三甲胺产品。

$$CH_3OH+NH_3 \longrightarrow CH_3NH_2+H_2O$$
$$2CH_3OH+NH_3 \longrightarrow (CH_3)_2NH+2H_2O$$
$$3CH_3OH+NH_3 \longrightarrow (CH_3)_3N+3H_2O$$

(3) 甲醇羰基化生成醋酸　甲醇与一氧化碳以碘化钴作催化剂，在压力65MPa，温度250℃下，可合成醋酸。以铑为催化剂，碘为助催化剂，压力3～4MPa，温度180℃下可合成醋酸。

$$CH_3OH+CO \longrightarrow CH_3COOH$$

(4) 甲醇酯化生成多种酯类化合物　甲醇与甲酸反应生成甲酸甲酯。

$$CH_3OH+HCOOH \longrightarrow HCOOCH_3+H_2O$$

甲醇与硫酸作用生成硫酸氢甲酯、硫酸二甲酯。

$$CH_3OH+H_2SO_4 \longrightarrow CH_3HSO_4+H_2O$$
$$2CH_2OH+H_2SO_4 \longrightarrow (CH_3)_2SO_4+2H_2O$$

甲醇与硝酸作用生成硝酸甲酯。

$$CH_3OH+HNO_3 \longrightarrow CH_3NO_3+H_2O$$

(5) 甲醇氯化生成氯甲烷　甲醇与氯、氢混合，以氯化锌为催化剂，可生成一、二、三氯甲烷，直至四氯化碳。

$$CH_3OH+Cl_2+H_2 \longrightarrow CH_3Cl+HCl+H_2O$$
$$CH_3Cl+Cl_2 \longrightarrow CH_2Cl_2+HCl$$
$$CH_2Cl_2+Cl_2 \longrightarrow CHCl_3+HCl$$
$$CHCl_3+Cl_2 \longrightarrow CCl_4+HCl$$

(6) 甲醇与氢氧化钠反应生成甲醇钠　甲醇与氢氧化钠在85～100℃下反应脱水可生成甲醇钠。

$$CH_3OH+NaOH \longrightarrow CH_3ONa+H_2O$$

(7) 甲醇脱水　在高温下，在ESM-5型分子筛或5～15Å的金属硅铝催化剂或γ-Al_2O_3的作用下，甲醇可脱水生成二甲醚。

$$2CH_3OH \longrightarrow (CH_3)_2O+H_2O$$

(8) 甲醇与苯反应生成甲苯　在3.5MPa、340～380℃下，甲醇与苯在催化剂存在下生成甲苯。

$$CH_3OH+C_6H_6 \longrightarrow C_6H_5CH_3+H_2O$$

(9) 甲醇与光气反应生成碳酸二甲酯　光气与甲醇反应生成氯甲酸甲酯，进一步与甲醇反应生成碳酸二甲酯。

$$CH_3OH+COCl_2 \longrightarrow CH_3O-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-Cl$$
$$CH_3O-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-Cl+CH_3OH \longrightarrow (CH_3O)C{=}O+HCl$$

(10) 甲醇与二硫化碳反应生成二甲基亚砜　甲醇与二硫化碳以γ-Al_2O_3作催化剂先合成二甲基硫醚，再被硝酸氧化生成二甲基亚砜。

$$4CH_3OH+CS_2 \longrightarrow 2\ (CH_3)_2S+CO_2+2H_2O$$
$$3\ (CH_3)_2S+2HNO_3 \longrightarrow 3\ (CH_3)_2SO+2NO+H_2O$$

(11) 甲醇的裂解　甲醇在常压（或加压）下，可在催化剂上分解为一氧化碳和氢气。

$$CH_3OH \longrightarrow CO+2H_2$$

3. 生产方法

3.1. 原料气的制备

甲醇由一氧化碳、二氧化碳与氢反应生成。煤、焦炭、天然气、炼厂气、石脑油、渣油（或称重油）、焦炉气和乙炔尾气等均可以制造一氧化碳和氢（合成气）作为合成甲醇的原料。选用生产甲醇的原料，可从储量与成本、投资费用与技术水平来考虑。如当地有丰富的天然气、炼厂气或乙炔尾气，则以气体燃料最适宜。随着渣油及粉煤气化炉的开发成功，以渣油或煤作大型甲醇合成装置的原料的趋势逐渐增长，将成为甲醇生产中最主要的原料。中国特有的中、小型合成氨厂联产甲醇，在铜洗工序之前利用一氧化碳和氢生产甲醇，降低铜洗负荷，有明显的经济效益。

甲醇生产所用原料气的制备与合成氨原料气的制备基本上相同，但有以下两方面的区别：一是甲醇原料气不需要氮，以天然气为原料时，不需要二段转化；二是要注意原料气中氢与碳氧化物的适当比例。

氢与一氧化碳合成甲醇的化学当量比为2，氢与二氧化碳合成甲醇的化学当量比为3，当原料气中同时存在一氧化碳与二氧化碳时，原料气中氢碳比应满足下列表达式：

$$f=\frac{H_2-CO_2}{CO+CO_2}=2.10\sim2.15^{[2]} \qquad (3)$$

不同的原料采用不同的工艺所制得的合成甲醇的原料气组成往往偏离f值，应予调整。以天然气采用蒸汽转化工艺时，粗原料气中的氢含量过高，一般需在转化前或转化后加入二氧化碳以调节氢碳比。用渣油或煤为原料所制得的粗原料气中氢碳比太低，需要设置变换工序使过量的一氧化碳变换为氢，再将过量的二氧化碳除

去。石脑油所制得的粗原料气中氢碳比合适。

以天然气或石脑油为原料的蒸汽一段转化炉，以渣油为原料的部分氧化炉，以粉煤或水煤浆为原料的气化炉制取甲醇粗原料气的设备、工艺及热量回收与合成氨生产过程相似。见合成氨。

3.2. 原料气的净化

目前甲醇合成广泛使用铜基催化剂，该催化剂对硫化物（硫化氢和有机硫）、氯化物、羰基化合物、重金属（包括铁锈）、碱金属及砷、磷等毒物很敏感。

甲醇生产用工艺蒸汽的锅炉给水应严格处理，脱除氯化物。湿法净化所用溶液应严格避免带入合成反应器，以避免带入碱金属、砷、磷等毒物。应避免铁锈等重金属以机械夹带形式带入合成反应器。羰基化合物（如羰基镍、羰基铁）大都为200℃左右一氧化碳与金属中的镍、铁化合而成，在这个温度下所用钢材及管材应尽量避免能生成羰基化合物的原料。在甲醇合成原料气及净化过程中被除去的是硫化物，新鲜气脱硫的指标是含硫0.1ppm以下。

以天然气或石脑油制甲醇时，由于蒸汽转化所用镍催化剂对硫很敏感，应将原料经氧化锌精脱硫后进入转化炉，转化气不再脱硫，经回收热量后，压缩进入甲醇合成循环。

以煤或渣油为原料的净化过程包括调整氢碳比所需的变换、除二氧化碳及脱硫工序。进入气化炉或部分氧化炉的原料不脱硫，因此气化炉或部分氧化炉的粗原料气中含硫量相当高，通常经耐硫变换，湿法洗涤粗脱硫，脱硫后再经氧化锌精脱硫。

以氧化锌为主体的脱硫剂是现有多种干法脱硫剂中性能最好的一种，可脱除硫化氢和一些简单的有机硫化物如硫醇、硫氧化碳、二硫化碳等，达到精脱硫至0.1ppm的指标。以天然气或石脑油作原料时，在一段蒸汽转化前，有机硫及烯烃化合物先经钴-镍加氢催化剂，将有机硫（如噻吩、硫醇）转化成硫化氢，将烯烃转化成烷烃，然后再经氧化锌脱硫至0.1ppm。

中温变换催化剂可将有机硫中的硫氧化碳及二硫化碳部分转化成硫化氢。

湿法洗涤净化脱硫采用的物理吸收法有聚乙二醇二甲醚法（Selexal法）、*N*-甲基吡咯烷酮法（Purisol法）、低温甲醇洗法（Rectisol法）或磷酸二丁酯法（Estasolvan法）；所采用的化学吸收法有醇胺法（如一乙醇胺法、活化一乙醇胺法或二异丙醇胺法），及催化热碱法。湿法洗涤脱硫、脱二氧化碳及氧化锌脱硫过程均见合成氨。

对中、小型合成氨厂联产甲醇，现已开发改性活性炭——常温有机硫水解催化剂——改性活性炭的联醇精脱硫新工艺，可使联醇新鲜气体中总含硫降至0.1ppm。

3.3. 甲醇的合成

3.3.1. 合成原理

3.3.1.1. 甲醇合成热力学 一氧化碳、二氧化碳和氢按下列反应式合成甲醇：

$$CO+2H_2 \longrightarrow CH_3OH \quad (4)$$

$$CO_2+3H_2 \longrightarrow CH_3OH+H_2O \quad (5)$$

反应系统中同时进行逆变换反应：

$$CO_2+H_2 \rightleftharpoons CO+H_2O \quad (6)$$

根据Reid等的专著[8]上所列甲醇的基础热力学数据见表4。

表4 甲醇合成系统热力学数据

项 目	H_2	CO	CO_2	CH_3OH	H_2O
ΔH_f^0(298.2K)	0	−1.106	−3.938	−2.013	−2.420
J/mol		$\times10^5$	$\times10^5$	$\times10^5$	$\times10^5$
ΔG_f^0(298.2K)	0	−1.374	−3.946	−1.626	−2.288
J/mol		$\times10^5$	$\times10^5$	$\times10^5$	$\times10^5$
A	27.14	30.87	19.80	21.15	32.24
B	9.274	−1.285	7.344	7.092	1.924
	$\times10^{-3}$	$\times10^{-2}$	$\times10^{-2}$	$\times10^{-2}$	$\times10^{-3}$
C	−1.381	2.789	−5.602	2.587	1.055
	$\times10^{-5}$	$\times10^{-5}$	$\times10^{-5}$	$\times10^{-5}$	$\times10^{-5}$
D	7.645	−1.272	1.715	−2.852	−3.596
	$\times10^{-9}$	$\times10^{-9}$	$\times10^{-8}$	$\times10^{-8}$	$\times10^{-9}$

反应(4)、(5)、(6)的理想气体反应热ΔH_R及平衡常数K_f可根据热力学数据计算如下：

$$\Delta H_R=\Delta H^0_{R,298.2}+\int_{298.2}^{T}\sum c_p dT \quad (7)$$

$$\ln K_f=\frac{-\Delta G^0_{f,298.2}}{298.2R_g}+\int_{298.2}^{T}\frac{\Delta H_R}{R_gT^2}dT \quad (8)$$

$$c_p=A+BT+CT^2+DT^3 \quad (9)$$

由此可得理想气体反应热ΔH_R及平衡常数K_f表达式[3]。

甲醇合成系统中各组分的逸度可用RKS状态方程[9]或SHBWR状态方程[10]计算。

对于5MPa或10MPa压力甲醇合成过程，非理想状态对反应热的影响可略去。

甲醇合成系统的平衡组成与温度、压力及初始气体组成有关。对于甲醇合成复合反应系统，建议以甲醇及二氧化碳为关键组分，按下式从初始组成计算平衡组成。

若初始气体的摩尔流量为N_{T_0}，i组分的初始摩尔分率为y_{i_0}；平衡时气体的摩尔流量为N_T，i组分的平衡摩

尔分率为 y_i^*，则

$$N_T^* = N_{To}(1+2y_{om})/(1+2y_m^*) \quad (10)$$

$$y_{H_2}^* = \left(\frac{1+2y_m^*}{1+2y_{om}}\right)\left(y_{oCO}+y_{om}+y_{oCO_2}\right) - y_{CO_2}^* - y_m^* \quad (11)$$

$$y_{CO_2}^* = \left(\frac{1+2y_m^*}{1+2y_{om}}\right)\left(y_{oCO}+y_{om}+y_{oCO_2}\right) - y_{CO_2}^* - y_m^* \quad (12)$$

$$y_{H_2O}^* = \left(\frac{1+2y_m^*}{1+2y_{om}}\right)\left(y_{oH_2O}+y_{oCO_2}\right) - y_{CO_2}^* \quad (13)$$

$$y_{NV}^* = \left(\frac{1+2y_m^*}{1+2y_{om}}\right)y_{oNV} \quad (14)$$

$$y_{CH_4}^* = \left(\frac{1+2y_m^*}{1+2y_{om}}\right)y_{oCH_4} \quad (15)$$

式中下标 m 指甲醇，上标 * 指平衡状态。

对于未达到平衡状态的甲醇合成系统，若气体的摩尔流量为 N_T，i 组分的摩尔分率为 y_i，则以 y_i 代替上面 6 式式中 y_i^*，此时

$$\text{甲醇生成量 } \Delta N_m = N_{To}(y_m - y_{om})/(1+2y_{om}) \quad (16)$$

$$\text{二氧化碳反应量 } \Delta N_{CO_2} = \frac{N_{To}}{(1+2y_{om})}[(y_{oCO_2}-y_{CO_2}) + 2(y_m y_{oCO_2} - y_{om}y_{CO_2})] \quad (17)$$

表 5 及表 6 是 5.066MPa 及 15.20MPa 压力下不同温度的甲醇合成系统平衡组成，初始气体组成如下：$y_{oCO}=0.1305$，$y_{oCO_2}=0.0924$，$y_{oH_2}=0.6285$，$y_{om}=0$，$y_{oH_2O}=0.0033$，$y_{oN_2}=0.0047$，$y_{oCH_4}=0.1406$。

表 5　5.066MPa 压力下平衡组成

t,℃	225	250	275	300	325
$y_{H_2}^*$	0.5128	0.5486	0.5795	0.5988	0.6074
y_{CO}^*	0.0336	0.0647	0.0957	0.1178	0.1313
$y_{CO_2}^*$	0.1098	0.1037	0.0958	0.0892	0.0839
y_m^*	0.1434	0.0982	0.0564	0.0285	0.0136
$y_{H_2O}^*$	0.0133	0.0108	0.0106	0.0119	0.0143
$y_{N_2}^*$	0.0060	0.0056	0.0052	0.0049	0.0048
$y_{CH_4}^*$	0.1809	0.1682	0.1564	0.1486	0.1444

表 6　15.20MPa 压力下平衡组成

t,℃	225	250	275	300	325
$y_{H_2}^*$	0.3942	0.4390	0.4790	0.5170	0.5502
y_{CO}^*	0.0057	0.0149	0.0329	0.0596	0.0888
$y_{CO_2}^*$	0.0828	0.0938	0.0975	0.0950	0.0892
y_m^*	0.2422	0.2057	0.1666	0.1229	0.0809
$y_{H_2}^*$	0.0591	0.0412	0.0300	0.0241	0.0219
$y_{N_2}^*$	0.0069	0.0066	0.0062	0.0058	0.0050
$y_{CH_4}^*$	0.2087	0.1984	0.1874	0.1751	1.1633

3.3.1.2.　甲醇合成催化剂　甲醇合成催化剂主要分两类：锌-铬催化剂和铜基催化剂。锌-铬催化剂的活性温度高，约 350～430℃。由于受反应平衡的限制，需要在 30MPa 高压下操作。铜基催化剂的活性温度低，约 210～290℃，可以在 5～10MPa 的低、中压下操作。

纯铜没有合成甲醇的催化活性，工业铜催化剂一般是铜-锌-铝或铜-锌-铬三组分催化剂。由于铬在催化剂制备过程中对人体有害，较多使用铜-锌-铝三组分。铜基催化剂一般是将各组分的硝酸盐或醋酸盐用碳酸钠或碳酸氢铵等沉淀剂共沉淀制备。沉淀时要控制溶液的 pH 值。最后压制成约 $\phi5\times5$mm 圆柱状颗粒。铜基催化剂的选择性良好，二甲醚、高级醇等副产物在粗甲醇中的含量低于 5000ppm。如果原料气净化程度高，精心操作，避免超温，铜基催化剂的寿命可达二年以上。

在铜-锌-铝催化剂中，溶解于氧化锌中的氧化态的 Cu^+ 是主要活性组分，氧化锌起着重要的促进作用。氧化锌和氧化铜均匀混合，可增加铜的分散度，阻止铜晶粒的长大和熔结，使催化剂的低温活性和热稳定性得到提高，氧化铝形成难溶的 $ZnAlO_4$ 尖晶石结构，可以防止铜及氧化锌晶粒烧结，提高热稳定性。

铜基催化剂中的氧化态 Cu^+ 与还原态 Cu 的比例取决于反应气体中的一氧化碳与二氧化碳的比例。Klier[11] 等的实验研究表明，当反应气体中二氧化碳在 2～8% 时，比无二氧化碳时的甲醇转化率高许多，当不含二氧化碳时，甲醇转化率降低并有甲烷生成。

关于铜基催化剂上一氧化碳、二氧化碳和氢合成甲醇的反应模式，早期普遍认为一氧化碳按反应式(4)生成甲醇，二氧化碳则先按反应式(6)逆变换反应生成一氧化碳，然后再按式(4)生成甲醇，即

$$CO_2 \underset{+H_2O}{\overset{+H_2}{\rightleftharpoons}} CO \overset{+2H_2}{\rightleftharpoons} CH_3OH \quad (18)$$

通过对 CHM-1 型铜基催化剂进行同位素示踪原子法[12]的研究，提出了由二氧化碳加氢直接合成甲醇的反应模式，对 C301 铜基催化剂进行仅含二氧化碳或一氧化碳或同时含二氧化碳和一氧化碳三种原料气合成甲醇的动力学实验研究表明[13]，原料气中仅含二氧化碳可生成甲醇，同时有一氧化碳生成；仅含一氧化碳只有甲醇生成；同时含有一氧化碳和二氧化碳，生成甲醇和水。

3.3.1.3.　甲醇合成反应动力学　Herman，Klier[14] 等用多种近代实验手段，研究了各种配方的铜基甲醇合成催化剂的活性与其微观结构的关系，并且研究了二氧化碳对铜基催化剂的作用，认为活性组分是氧化态的 Cu^+ 与氧化锌形成的固溶体，而二氧化碳的主要作用是弱氧化剂，存在着下列平衡：

$$A_{red} + CO_2(g) \rightleftharpoons A_{ox} + CO(g) \quad (19)$$

式中 A_{red} 及 A_{ox} 分别为还原态及氧化态的铜量。

若铜的总量为 A_0，则活性中心上 A_{ox} 的量为

$$A_m = A_0 \frac{K'(p_{CO_2}/p_{CO})}{1+K'(p_{CO_2}/p_{CO})} \tag{20}$$

式中 K'是式(19)的平衡常数。

根据活性中心上的不同吸附情况，确定了一氧化碳、二氧化碳及氢的吸附物均在同一类活性中心的情况与实验数据吻合最好。Herman 等[14]得出以各组分分压表示的甲醇合成本征反应速率方程如下：

$$r_{CH_3OH} = kA_0^3 \frac{(K')^3\left(\frac{p_{CO_2}}{p_{CO}}\right)^3}{\left[1+K'\left(\frac{p_{CO_2}}{p_{CO}}\right)\right]^3} \times \frac{K_{CO}K_{H_2}^2\left(p_{CO}p_{H_2}^2 - p_{CH_3OH}/K_{r_{CO}}\right)}{(1+K_{CO}p_{CO}+K_{CO_2}p_{CO_2}+K_{H_2}p_{H_2})^3} + k'\left(p_{CO_2} - \frac{1}{K_{r_{CO_2}}} \times \frac{p_{CH_3OH}p_{H_2O}}{p_{H_2}^3}\right) \tag{21}$$

式中 K_{H_2}、K_{CO}、K_{CO_2}——组分氢、一氧化碳、二氧化碳在催化剂表面上的吸附平衡常数；

$K_{r_{CO}}$、$K_{r_{CO_2}}$——一氧化碳加氢及二氧化碳加氢合成甲醇以分压表示的平衡常数；

k、k'——正逆反应速率常数。

对 C301 铜基催化剂进行合成甲醇的本征动力学研究[15]，获得以各组分逸度表示的一氧化碳和二氧化碳同时加氢合成甲醇的本征动力学方程如下：

$$r_{CO} = \frac{k_1 f_{CO} f_{H_2}^2\left(1 - \frac{f_{CH_3OH}}{k_{f_{CO}} f_{CO} f_{H_2}^2}\right)}{(1+K_{CO}f_{CO}+K_{CO_2}f_{CO_2}+K_{H_2}f_{H_2})^3} \tag{22}$$

$$r_{CO_2} = \frac{k_2 f_{CO_2} f_{H_2}^3\left(1 - \frac{f_{CH_3OH}f_{H_2O}}{k_{f_{CO_2}} f_{CO_2} f_{H_2}^3}\right)}{(1+K_{CO}f_{CO}+K_{CO_2}f_{CO_2}+K_{H_2}f_{H_2})^4} \tag{23}$$

甲醇合成反应速率：

$$r_{CH_3OH} = r_{CO} + r_{CO_2} \tag{24}$$

在 5.0MPa 压力下对 $\phi5\times5$mm 工业颗粒 C301 催化剂进行宏观动力学测试[16]，获得宏观动力学方程的形式与式(22)、(23)相同，但正、逆反应速率常数 k、k'值，吸附平衡常数 K_{H_2}、K_{CO}、K_{CO_2}值与式(22)、(23)不相同。

甲醇合成催化剂的内扩散效率因子，可按平行反应效率因子的关键组分扩散模型计算，并获宏观动力学实验特征[17]，模型的特征如下：

(1) 只考虑关键组分一氧化碳、二氧化碳在催化剂内的扩散-反应微分方程组，其余组分的摩尔分率在催化颗粒内的变化按物料衡算确定。

(2) 按照平行交联孔模型描述催化剂内组分的传递过程，分子扩散系数按颗粒外表面组成由 Wilke[18]式计算，按平均孔半径计算 knudsen 扩散系数。

按照上述模型，一氧化碳及二氧化碳同时加氢合成甲醇平行反应的催化剂内扩散效率因子可用数值积分打靶法[17]及正交取量法求解[18]。

3.3.2. 合成工艺流程

由于化学平衡的限制，通过甲醇合成反应器的气体中一氧化碳、二氧化碳与氢不可能全部合成成为甲醇，合成反应器出口气体中甲醇的摩尔分率仅为 3～6%，未反应的气体必须循环。甲醇合成工序的原则流程见图 1。

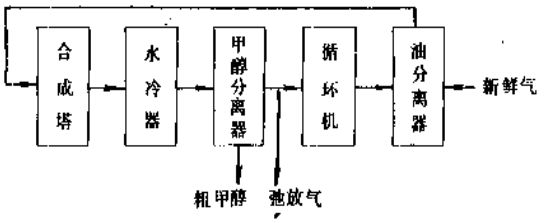


图 1　甲醇合成工序的原则流程

甲醇合成是可逆放热反应，要采取措施移走反应热。根据不同的移走反应热的方式，甲醇合成反应器可分为连续换热式与多段换热式两大类，例如 Lurgi 管壳型甲醇合成反应器为连续换热式，ICI 冷激型甲醇合成反应器为多段换热式。为了充分利用反应热，甲醇合成反应器出催化床的气体与进催化床的气体相互之间进行热交换。

甲醇的分离利用加压下甲醇易被冷凝的原理采用冷凝分离法。加压下与液相甲醇呈平衡状态的气相甲醇的含量随温度降低和压力增高而下降，其值可用式(25)计算[4,20]。

$$\lg y^*_{CH_3OH} = 1.7542 + 8.1576\sqrt{\frac{P}{0.101325}} - 1489.4/T \tag{25}$$

式中 P——混合气的总压，MPa；

T——混合气的温度，K。

甲醇合成不同操作压力下气相饱和甲醇含量见表 7。

由表 7 可见，利用水冷即可分离甲醇。水冷器后，设置甲醇分离器将冷凝下来的甲醇分离，并定期排放至粗甲醇贮槽。

气体凭借循环压缩机或在原料气压缩机内设置循环段在合成系统回路中进行循环。气体循环通过设备及管道的压力降，由循环压缩机加以补偿。

为分离除去气体压缩过程中带入的油雾，在循环机

表 7　不同操作压力下气相中甲醇饱和含量，%（摩尔）

t，℃	5.06625MPa (50atm)	10.1325MPa (100atm)	25.3313MPa (250atm)
0	0.00286	0.00131	0.000658
10	0.00445	0.00204	0.001026
20	0.00673	0.00309	0.00155
30	0.00990	0.00454	0.00228

后设置油分离器。新鲜气一般在粗甲醇分离后给以补充，并往往补充在循环机出口的油分离器中。

合成过程中未反应的惰性气体积累在系统中，需进行排放，称弛放气。弛放气的位置在粗甲醇分离后，循环压缩机前。

3.3.2.1.　ICI 低压甲醇合成工艺流程　ICI 低压甲醇合成工艺流程见图 2。合成气经离心式透平压缩机升压至 5MPa，与循环压缩后的循环气混合，经热交换器预热至 230～245℃进入冷激式合成反应器（一小部分混合气体为反应器的冷激气，控制催化床反应温度）。在合成反应器内，原料气体在 230～270℃和 5MPa 压力条件下于高活性的铜基催化剂上反应合成甲醇。

合成反应器出口气经热交换器换热，再经水冷分离，得到粗甲醇，未反应气体返回循环压缩机升压。为了使合成回路中惰性气体含量维持在一定范围内，在进循环压缩机前弛放一部分气体作为燃料。粗甲醇在闪蒸器中降压至 0.35MPa，使溶解的气体闪蒸，也作为燃料使用。

合成气压缩机可选用离心式透平压缩机。若以天然气或石脑油为原料，蒸汽转化的流程中，有副产的蒸汽；以渣油或煤气化制原料气的冷却过程中，也副产蒸汽，以副产蒸汽驱动透平，带动离心式压缩机，可降低能耗。

3.3.2.2.　Lurgi 低压甲醇合成工艺流程　Lurgi 低压甲醇合成工艺见图 3。原料气在离心式透平压缩机加压至 5.2MPa，与循环气以 1∶5 的比例混合。混合气在进反应器前先与反应后气体换热，升温至 220℃左右，然后进入管壳型合成反应器，催化剂装在管内，反应热传给壳程的水，产生蒸汽进入汽包。出塔气温度约 250℃，含甲醇 7%左右，经换热冷却至 85℃，然后用锅炉给水和冷却水分别冷却，温度降至 40℃，冷凝的粗甲醇经分离器分离。分离粗甲醇后的部分气体放空或作为燃料，以控制系统中的惰性气体含量，大部分气体进入透平压缩机的循环段加压后返回合成反应器。合成反应器副产的蒸汽及外部补充的高压蒸汽一起进入过热器，过热至 500℃左右，带动透平机。透平用后的低压蒸汽作为甲醇精制工段所需的热源。

3.3.2.3.　高压法甲醇合成工艺流程　高压法是指压力在 25～32MPa 下进行的甲醇合成反应。工业发展最早的甲醇合成技术就是在 30～32MPa 压力下使用锌-铬催化剂合成甲醇，合成反应器采用连续换热的内冷管型，反应温度 360～400℃，出反应器气体中甲醇含量为 3%左右。铜基催化剂亦可在高压下操作，压力为 25～27MPa，采用冷管型合成反应器，反应温度 230～290℃，

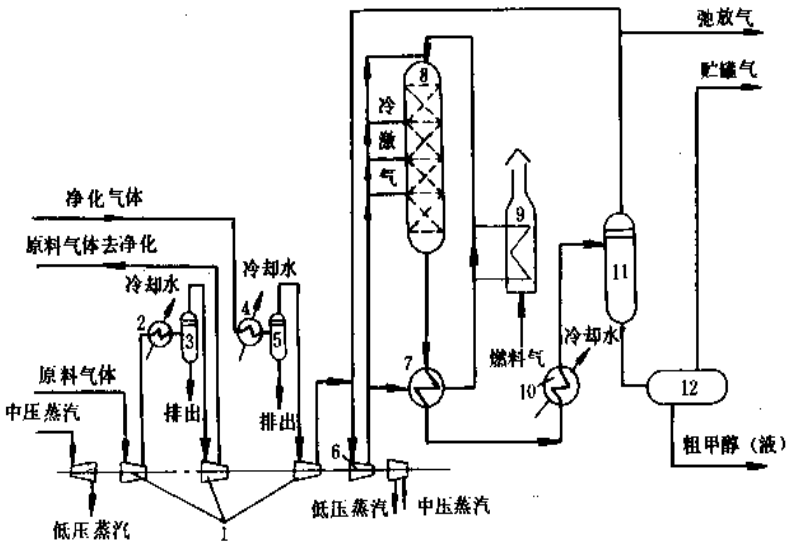


图 2　ICI 低压法甲醇合成工艺流程

1　原料气压缩机；2—冷却器；3—分离器；4—冷却器；5—分离器；6—循环气压缩机；7—热交换器；8—甲醇合成塔；9—开工加热炉；10—甲醇冷凝器；11—甲醇分离器；12—中间贮槽

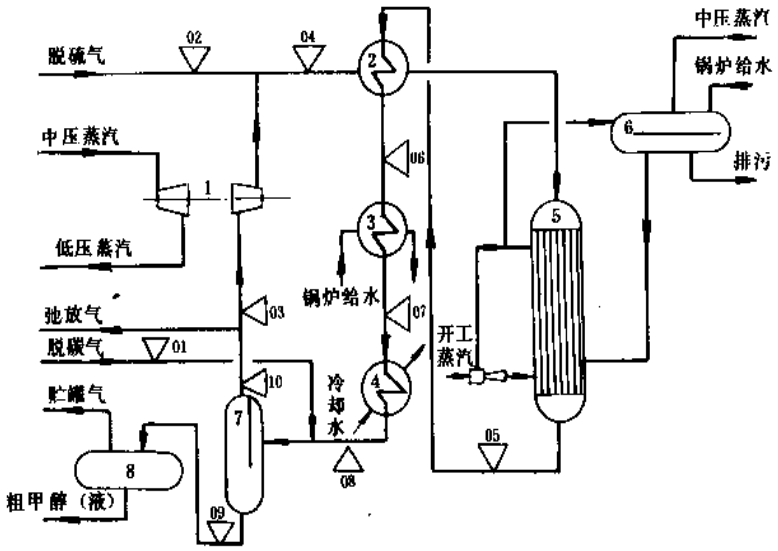


图3 Lurgi低压法甲醇合成工艺流程

1—透平循环压缩机；2—热交换器；3—锅炉水预热器；4—水冷却器；5—甲醇合成塔；6—汽包；7—甲醇分离器；8—粗甲醇贮槽

出反应器气体中甲醇含量4%左右。

高压法甲醇合成工艺流程见图4。新鲜合成气与循环气在油过滤器中汇合，进入内冷管型合成反应器中的下部热交换器，再经催化床层中冷管加热，预热至催化床入口温度后进入催化床，先在绝热段中进行绝热反应，再在冷却段中边反应边换热。出催化床气体在下部热交换器中与进入气体换热降温。至合成反应器的气体进入水冷器，甲醇冷凝，在分离器中分离出粗甲醇。未反应气体则进入循环机，提高压力后与新鲜合成气汇合。

3.3.2.4. 联醇生产流程

(1) 串联式联醇工艺 中、小型合成氨厂可以在碳化或水洗与铜洗之间设置甲醇合成工序，生产合成氨同时联产甲醇，称之为串联式联醇工艺，简称联醇。联产甲醇后，进入铜洗工序的气体中一氧化碳含量可降低，减

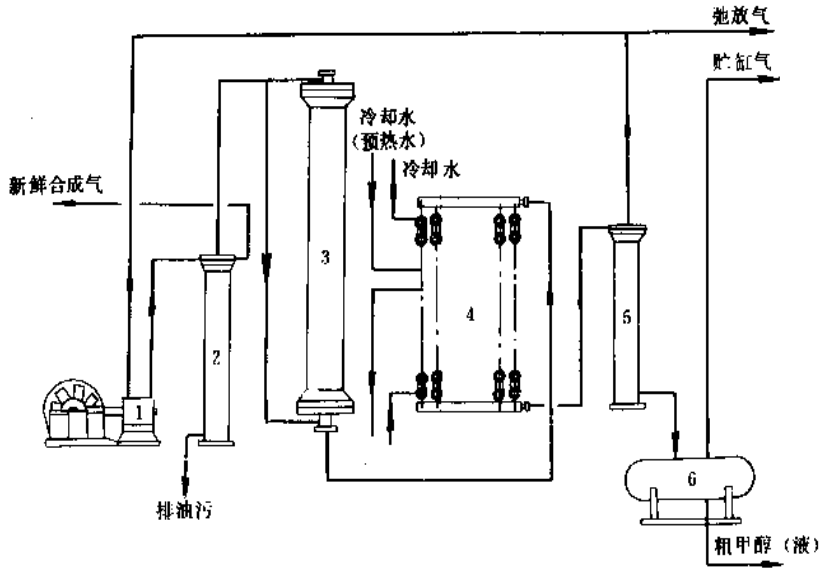


图4 高压法甲醇合成工艺流程

1 循环压缩机；2—油过滤器；3—甲醇合成塔；4—水冷却器；5—分离器；6—中间贮槽

轻了铜洗负荷；变换工序一氧化碳指标可适量放宽，降低了变换工序的蒸汽消耗；压缩机前几段气缸输送的一氧化碳成为有效气体，压缩机单耗降低。但联醇生产的原料气的精脱硫应予加强，否则引起催化剂中毒，寿命缩短，更换频繁。联醇的精甲醇产品质量逊于单醇，尤其在碱性、臭味与水互溶性指标逊于单醇，在精馏工序应采取措施。

(2) 并联式联醇工艺　房鼎业等[30a]提出了并联式合成氨联产甲醇新工艺，其流程见图 5。将原有的部分间歇造气炉从制半水煤气改为制水煤气，水煤气与氨合成和甲醇合成工序的弛放气用变压吸附法回收的氢混合。混合气经压缩，其压力由甲醇合成工序确定。压缩后气体经湿法脱硫和干法脱硫，干法脱硫采用有机硫水解——氧化锌串联干法脱硫，可脱至含硫 0.1ppm。甲醇合成可采用 25～30MPa 高压法，10MPa 中压法或 5MPa 低压法合成。

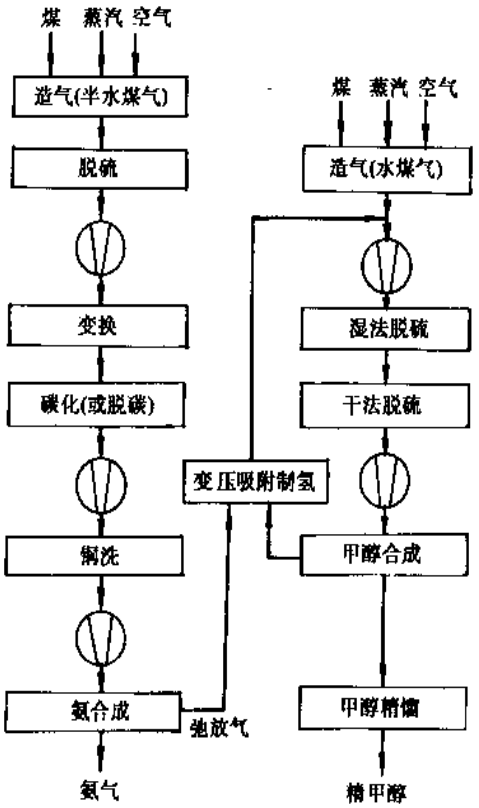


图 5　并联式联醇工艺流程图

并联式联醇的主要优点是甲醇原料气量比串联法联醇减少许多，并且经湿法和干法脱硫后，可脱硫至 0.1ppm，甲醇合成所用铜催化剂由于脱硫的精度高，可延长使用寿命。

3.3.3.　甲醇合成反应器

从操作、结构、材料及维修几方面考虑，甲醇合成反应器的基本要求如下：

(1) 在操作上要求催化床的温度易于控制，调节灵活，合成反应的转化率高，催化剂生产强度大，能以较高位能回收反应热，床层中气体分布均匀，压降低。

(2) 在结构上要求简单紧凑，高压空间利用率高，高压容器及内件无泄漏，催化剂装卸方便。

(3) 要求材料具有抗羰基化物的生成及抗氢脆的能力。

(4) 在制造、维修、运输、安装方面要求方便。

3.3.3.1.　ICI 多段段间冷激型甲醇合成反应器　ICI 甲醇合成反应器是多段段间冷激型反应器，结构简单，未反应的冷气体通过菱形分布器导入段间，它使冷激气和反应气混合均匀而降低反应温度。催化床由上而下是连续的床层。图 6 是四段段间冷激型甲醇合成反应器与床层温度分布的示意图。

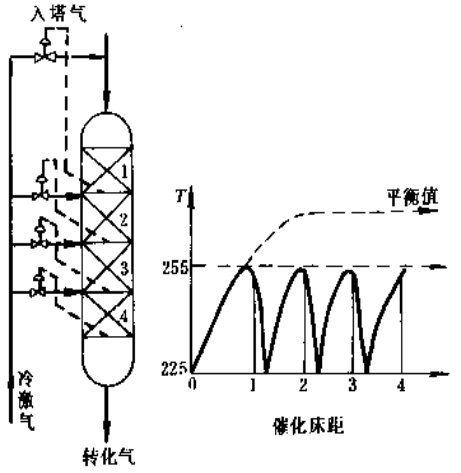


图 6　四段段间冷激型甲醇合成反应器与床层温度分布

菱形分布器是 ICI 型甲醇合成反应器的一项专利技术。它由内、外两部分组成。“外部”是菱形截面的气体分布混合管，由四根长的扁钢与许多短的扁钢斜横着焊于长扁钢上构成管架，并在外面包上双层金属丝网，内层是粗网，外层是细网。“内部”是一根双套管，内套管朝下钻有一排 ϕ10mm 小孔，外套管朝上倾斜 45°钻有两排 ϕ5mm 小孔，内、外套管的小孔间距均为 80mm。

冷激气进入气体分布器“内部”后，自内套管的小孔流出，再经外套管的小孔喷出，在混合管内和流过的热气流混合，从而降低气体温度，并向下流动，在床层中继续反应。气体分布管的菱形截面有足够大小，使经过它的反应气体和冷激气混合均匀。各分布管之间的距离应适宜，以便使约 97%以上的反应气体能够通过混合管与冷激气混合。同时又要有足够间距，使催化剂能自

由通过，以利催化剂装卸。

3.3.3.2. Lurgi管壳型甲醇合成反应器 Lurgi公司设计的5MPa压力操作的低压甲醇合成反应器是管壳式结构。催化剂装填于管内，管外为400MPa的沸腾水。反应气流经数千根反应管。反应热传给管间的沸腾水，使其汽化，转变成同温度的水蒸气。这类反应器有下列特点：

(1) 床层内温度平稳，除了进口处有一定温升，一般从230℃升至255℃左右，大部分催化床均处于250～255℃之间操作，温度变化小，有利于延长催化剂的寿命，并允许原料气中含较高的一氧化碳。

(2) 床层温度通过调节蒸汽气包压力来控制，灵敏度达0.3℃，并能适应系统负荷波动及原料气温度的改变。

(3) 以较高位能回收反应热，反应热使沸腾水转化成4MPa的中压蒸汽，可用于驱动循环机透平，热量利用合理。

(4) 出口甲醇含量较高，由于床层中不采用冷激降温的手段，无气体返混，气体每次通过反应器的转化率高，可减少循环气量，循环机能耗减少。催化剂利用率高，对于同样产量，所需催化剂装填量少。

(5) 设备紧凑，开工方便，开工时可用壳程蒸汽加热。

(6) 合成气换热器壳程内温度在120～180℃之间，并采用了特殊材料，使羰基化物生成量大为减少。

(7) 可基本避免石蜡等副产物的形成，反应温度变化小，操作平稳。

图7是Lurgi管壳型甲醇合成反应器及温度分布的示意图。

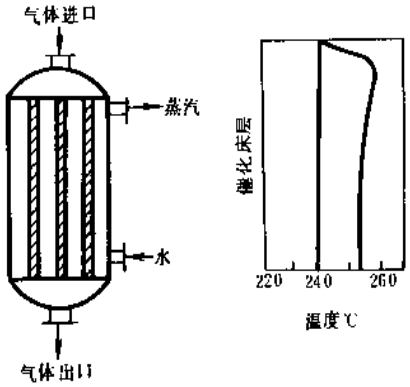


图7 Lurgi管壳型甲醇合成反应器与床层温度分布

该类反应器的不足之处是对管壳结构机械设计的要求高，设备复杂，制作困难，对材料及制造方面的要求均高，要适应单系列大型化生产，受到一定的限制。

3.3.3.3. 冷管型甲醇合成反应器 中、小型甲醇生产系统，包括联醇系统，多采用冷管型甲醇合成反应器，催化剂装在管间，经床外换热器部分预热的气体经埋在催化床内的冷管进一步加热到反应温度。一般催化床上部是未设冷管的绝热段，下部是设冷管的冷却段。反应器经顶部进入，绝热升温，再进入冷却段同时进行反应与换热。

根据冷管的不同结构，主要分为三套管并流式或单管并流式，与氨合成反应器相同。

图8是三套管并流式甲醇合成反应器。

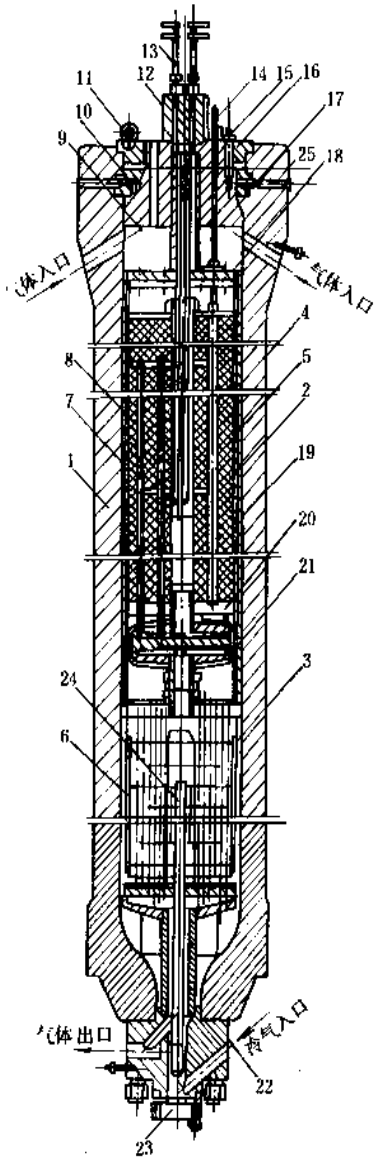


图8 三套管并流合成塔

1—高压筒体；2—催化剂筐；3—热交换器；4—电热炉；5—催化剂；6—热交换管；7—三套管内管（双管组成）；8—三套管外管；9—上盖；10—压瓦；11—支持圈；12—电炉小盖；13—导电棒；14—温度计外套管；15—压盖；16、17—螺栓；18—催化剂筐盖；19—中心管；20—多孔板；21—分气盒；22—下盖；23—小盖；24—冷气管；25—垫圈

3.3.3.4. 均温型甲醇合成塔　均温型甲醇合成塔的内件是将中、小型甲醇合成生产所使用的冷管型内件加以改造而得，取消了原冷管型内件上部的绝热段，原料气经下冷管和上冷管而达到催化床，经冷管移热。由于不设置绝热段，催化床内轴向温升低于 15℃，更适合于甲醇合成铜催化剂要求操作温差不大的特点。

3.4. 粗甲醇的精制

3.4.1. 粗甲醇的组成

由锌铬催化剂或铜基催化剂合成的粗甲醇中除含有甲醇和水外，还含有醇、醛、酮、酸、醚、酯、烷烃、胺、羰基铁等几十种微量有机杂质。其组成见表 8[2]。

表 8　粗甲醇组成，%

组　分	30.0MPa 锌铬催化剂	5.0MPa 铜基催化剂
二甲醚	3.2202	0.1268
甲乙醚		0.0531
甲基正丙醇	0.0160	0.0204
甲基丁醇	0.0120	
乙醛		0.0020
二甲氧基甲烷	0.0033	0.0242
甲酸甲酯	0.0724	0.0856
丙酸乙酯	0.0016	
1,1-二甲基乙烷和乙醛	0.0013	
甲基缩醛与丙酮	0.0010	0.0164
丙烯醛	0.0004	
油醛		
甲基丙酸盐		
丁酮	0.0030	0.0075
甲醇	96.4420	99.4700
仲丁醇	0.0037	0.0351
正丙醇	0.0431	0.0726
异丁醇	0.1530	0.0400
3 戊醇	0.0070	0.0360
正丁醇	0.0140	
异戊基醇	0.0060	0.0062
1-戊醇		0.0041

粗甲醇中各组分按沸点顺序排列见表 9。为了精馏过程便于处理，上述组成大致可分为：(1) 轻组分，如表 9 中组分 1～15 (甲醇、乙醇除外)；(2) 甲醇；(3) 水；(4) 重组分，如表 9 中组分 16～30；(5) 乙醇。

3.4.2. 精制的要求及方法

优质甲醇的指标集中表现在沸程短、纯度高、稳定性好、有机杂质含量极少。精甲醇中各组分含量应在表 10 所示[2]的范围之内。

表 9　按沸点顺序排列的粗甲醇组分

组　分	沸点，℃
1. 二甲醚	−23.7
2. 乙醛	20.2
3. 甲酸甲酯	31.8
4. 二乙醚	34.6
5. 正戊烷	36.4
6. 丙醛	48.0
7. 丙烯醛	52.5
8. 醋酸甲酯	54.1
9. 丙酮	56.5
10. 异丁醛	64.5
11. 甲醇	64.7
12. 异丙烯醚	67.5
13. 正己烷	69.0
14. 乙醇	78.4
15. 甲乙酮	79.6
16. 正戊醇	97.0
17. 正庚烷	98.0
18. 水	100.0
19. 甲基异丙酮	101.7
20. 醋酐	103.0
21. 异丁醇	107.0
22. 正丁醇	117.7
23. 异丁醚	122.3
24. 二异丙基酮	123.7
25. 正辛烷	125.0
26. 异戊醇	130.0
27. 4 甲基戊醇	131.0
28. 正戊醇	138.0
29. 正壬烷	150.7
30. 正癸烷	174.0

表 10　精甲醇中各组分含量，%

物　质	含　量
二甲醚	痕量～0.00254
甲乙醚	痕量～0.00006
乙醛	0.00027～0.00065
二甲氧基甲烷	0.00313
甲酸甲酯	0.0003～0.00077
丙醛	0.0007～0.00270
1,1-二甲氧基乙烷和异丁醛	0.0004～0.0010
甲基	痕量～0.00083
丙烯醛	0.00070
丙酸甲酯	0.0005～0.00370
丁酮	0.0014～0.00370
甲醇	99.66～99.98
乙醇	0.002～0.03
油醛	0.00048

精甲醇中可能含有痕量的金属，如铁、锌、铬、铜等，它们是由萃取蒸馏加水、催化剂尘粒及设备和管道污物带进的，如将这些金属换算成氧化物，含量一般不超过 $1\times10^{-4}\sim4\times10^{-4}\%$。

现代工业上粗甲醇的精制方法主要采用精馏过程。在精馏之前，用氢氧化钠中和粗甲醇中的有机酸，使其呈弱碱性，pH 值达 8～9，可防止工艺管路和设备的腐蚀，并促进胺类与羰基化物分解。通过精馏可分离出轻组分、重组分和水。粗甲醇中的某些组分如异丁醛，其沸点与甲醇的沸点相近，可加水进行萃取蒸馏。

3.4.3. 精馏流程

根据对产品不同的质量要求，粗甲醇精馏流程一般可分为单塔、双塔及三塔流程。如果产品为燃料级甲醇，可采用较简单的单塔流程，要获得较高质量的甲醇时，常采用双塔流程，从节能的观点出发，采用三塔流程。图 9 是单塔精馏流程。

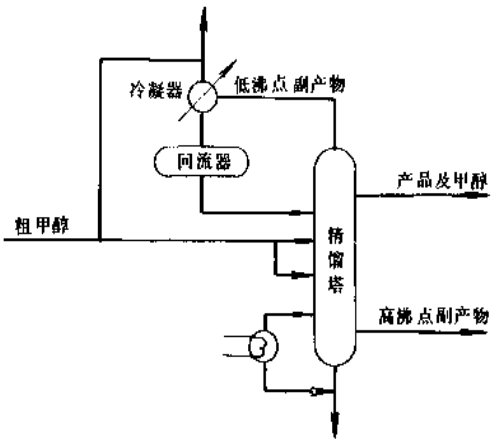


图 9 单塔精馏流程

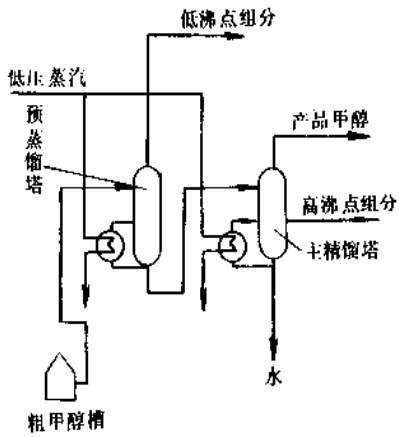


图 10 ICI 甲醇精馏双塔流程

图 10 是双塔精馏流程。第一塔为预精馏塔，分离轻组分和溶解的气体，第二塔为主精馏塔，除去重组分包括乙醇、水以及高级醇，同时获得精制。二塔再沸器的热源均来自循环气压缩机驱动透平排出的低压蒸汽。

图 11 是三塔精馏流程。三塔流程采用两个主精馏塔，第一主精馏塔加压操作，第二主精馏塔常压操作，利用加压塔的塔顶蒸汽冷凝热作为第二主精馏塔再沸器的热源。经预蒸馏塔脱除二甲醚及轻组分后的甲醇混合液用泵压入加压主精馏塔，其再沸器用低压蒸汽加热，塔内压力为 0.7～0.8MPa，塔顶蒸汽引入常压主精馏塔底再沸器，蒸汽冷凝热作为常压主精馏塔操作热源。第一主精馏塔底部排出的甲醇水溶液利用压差进入第二主精馏塔加料口，在此脱除水及高级醇等杂质。塔底引出的残液含 1～2%高级醇和甲醇，送废水生化处理后排放，产品精甲醇采自第一和第二精馏塔塔顶冷凝液。

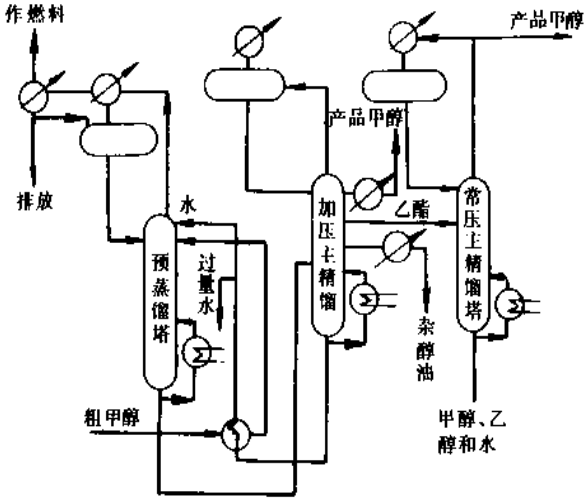


图 11 甲醇精馏三塔流程

应用于甲醇精馏塔的新型板式塔，有浮阀塔、浮喷塔、浮舌塔和网孔塔。

4. 规格及分析方法

4.1. 规 格

中国精甲醇质量国家标准，GB 338—85 见表 11，其它主要国家甲醇质量标准见表 12。

试剂用的“化学纯”、“分析纯”和“无水甲醇”，对其中的某些杂质含量指标如硫酸着色度、不溶物等又有不同的要求。

4.2. 分析方法

精甲醇的分析方法如下：

比重——用比重计测定。

表11　中国精甲醇质量国家标准（GB 338—85）

指　　标	一　　级	二　　级	三　　级
外观	无色透明液体，无可见杂质	无色透明液体，无可见杂质	透明液体，无可见杂质
色度（铂-钴），号≤	5	10	15
密度（20℃），g/ml	0.791～0.792	0.791～0.793	0.791～0.793
馏程［101.325kPa（760mmHg）］沸程，℃	64.0～65.5	64.0～65.5	64.0～65.5
蒸馏量，ml	98以上	98以上	98以上
温度范围（包括64.6±0.1℃），℃ ≤	0.8	1.0	1.5
高锰酸钾试验，min ≥	50	20	
水溶性试验	澄清	澄清	
水分含量，% ≤	0.10	0.15	
游离酸（以HCOOH计）含量，ppm ≤	15	30	50
游离碱（以NH_3计）含量，ppm ≤	2	8	15
羰基化合物（以HCOH计）含量，ppm ≤	20	50	100
蒸发残渣，ppm ≤	10	30	50
气味	无特殊异臭气味	无特殊异臭气味	
乙醇含量，% ≤	0.01		

表12　其它主要工业国家甲醇质量标准

指　　标	美　国 ASTM	美　国 Federal AA级	日本三菱 特　级	前苏联 ГОСТ 高级品
相对密度 d_4^{20}	0.7928	0.7928	0.7960	0.791～0.792
馏程［101.325kPa（760mmHg）］，℃	<1.5		0.2	0.8
蒸馏量，%			>99.0	>99.0
纯度，%	99.85	99.85	>99.9	99.95
酸度，%	<0.003		0.001*N* NaOH 0.3ml/50ml	<0.002
醛酮，%	<0.003	<0.001		<0.006
高锰酸钾值，min	>50	>30	>100	>60
水分，%	<0.1	<0.1	0.006	<0.05
不挥发物，%	0.005g/100ml	<0.001	<0.0003	
乙醇，%		<0.001	0.0008	

蒸馏量——在支管蒸馏烧瓶中蒸出甲醇蒸气，冷凝盛于异径量筒中。

游离酸——以酚酞作指示剂，用0.01*N*氢氧化钠标准溶液滴定。

游离碱——以溴甲酚绿-甲基红混合液作指示剂，用0.01*N*硫酸标准溶液滴定。

醛酮含量——于250ml碘量瓶中，加入30ml 1*N*氢氧化钠溶液，用移液管加入25ml 0.1*N*碘标准溶液，在冰水浴中冷却至2～5℃，放置5min，用移液管加入25ml甲醇试样，溶液温度约保持在2～5℃，在暗处放置10min后，加入31ml 1*N*硫酸溶液，继续保持溶液温度在2～5℃约2min，用0.1*N*硫代硫酸钠标准液滴定至淡黄色后，加约2ml淀粉指标液，再滴定至蓝色刚刚消去为终点。同时作空白试验。

高锰酸钾试验——于100ml容量瓶中，加入4ml 0.01*N*盐酸标准溶液及0.2ml 0.1%甲基橙溶液，用蒸馏水稀释至刻度，摇匀，制得标准溶液，有效期为一周。取12ml标准液于25ml比色管中作为比色标准。用移液管量取10ml甲醇试样于另一支25ml比色管中，将两支比色管一起放入恒温水浴中，水浴的液面应较比色管内液面高出10～20mm。调节试样的温度至15±1℃后，向试样管中加入2ml 0.01%的高锰酸钾溶液，混匀，并保持在15±1℃。记录从加入高锰酸钾溶液开始，到试样颜色与标准溶液相同为止的时间，即为高锰酸钾试验的分钟数。

5. 毒性、安全卫生与环境保护

甲醇是剧毒品，对神经系统和血管系统影响最大。甲醇的毒害作用可以通过呼吸器官、皮肤等途径进入人体内部而发生。内服10ml造成失明，30ml能致人死亡。中

毒引起胃肠失调、头痛、压迫中枢神经系统，四肢颤动、心脏虚弱、恶心、呕吐、呼吸极端困难，抽搐，脉搏越来越弱。长期慢性中毒的特征是昏眩、视力闪烁、头痛、失眠、易疲倦、视力下降。

在有甲醇蒸气的现场短时间工作时，应采用过滤式防毒面具，在长时期和高浓度情况下应采用隔离式防毒面具。

空气中甲醇许可含量视其接触情况而定（见表13[1]）。

表13 空气中甲醇许可浓度

持续时间	浓度，ppm
一次而不是重复接触	
1h	1000
8h	500
24h	200
5×8h工作日	200
168h	50
30d	10
60d	5
90d	3

甲醇蒸气与空气形成爆炸混合物，不同的国家、地区、组织有不同的爆炸极限标准（见表14）。

表14 甲醇的爆炸极限，%（体积）

国家及组织	爆炸极限
美国	上限36；下限6.0
联邦德国	上限44；下限5.5
中国公安部	上限44；下限6.0
国际海协	上限36.5；下限5.5

为了防止有害气体漏进生产厂房，应该经常检查设备和管道的密封情况，迅速消除所有的泄漏之处。必须检查厂房内空气中有害气体的含量，甲醇生产原料气中的氢甲烷和一氧化碳都是易燃、易爆气体，一氧化碳且为剧毒，二氧化碳、甲烷及氮虽无毒性，但在浓度很大的情况下，由于缺氧，引起呼吸困难，应及时地启动通风机，更换厂房里的空气。生产甲醇的多数设备布置在室外，并采用自控或遥控系统，以便减少操作人员在设备旁边停留时间。对甲醇生产中的电动机、电气设备、照明的配气要采用防爆型。当装置或个别设备停车检修时，应用氮气冲洗，而且含有毒性或爆炸危险性组分的喷出气必须排至高处，以防止这些组分落入生产现场。

在甲醇生产的污水中含有甲醇和其它碳的含氧化合物，只有用生化处理后才能将污水彻底地净化，送进生化处理设备的污水中，甲醇的极限允许浓度不应大于200mg/L。

6. 贮存及运输

中国国家标准规定甲醇的贮存及运输应按照下列规定：

(1) 甲醇可装于铁槽车或铁桶内运输。每桶净重160kg，装桶时螺丝口应封严，以免漏损。

(2) 包装容器上应涂刷牢固的标志，其内容包括生产厂名称、净重、本标准编号和GB 190—73《危险货物包装标志》中6号易燃物品及9号有毒物品标志。

(3) 每批出厂的甲醇都应配有质量证明书。证明书内容包括生产厂名称、产品名称、生产日期、等级、批号、净重和本标准编号。

(4) 甲醇应贮存在干燥、通风的仓库内。

7. 经济概况

7.1. 中国甲醇生产及消费情况

1957年甲醇年产量500t，1971年达年产量109.3kt，1991年年产量达700kt。中国"五五"到"七五"期间甲醇生产情况见表15。

表15 中国"五五"～"七五"甲醇生产情况

年份	产量，kt	比上年增长，%
1975	137.0	23.53
1976	152.4	11.24
1977	211.9	16.21
1978	211.9	
1979	247.8	16.94
1980	298.0	20.26
1981	345.6	16.31
1982	385.8	11.31
1983	432.0	11.98
1984	474.0	9.72
1985	443.2	−6.50
1986	453.7	2.37
1987	518.3	14.24
1988	570.0	9.97
1989	591.0	3.68
1990	639.7	8.24
1991	70.00	9.42

中国历年甲醇消费量见表 16。

表 16　中国历年甲醇消费量

年　份	产量,kt	比上年增长,%
1975	146.8	16.98
1976	185.5	26.37
1977	219.9	18.55
1978	240.0	9.15
1979	260.0	8.31
1980	269.1	3.51
1981	319.5	18.73
1982	356.3	11.52
1983	409.9	15.04
1984	436.0	6.37
1985	441.3	1.23
1986	449.8	1.91
1987	517.9	15.14
1988	568.8	9.84
1989	584.3	2.73
1990	631.9	8.15

7.2.　世界主要工业国家甲醇生产情况

世界甲醇产量 1988 年为 16000kt，其中前苏联 3219kt，占 20%，为各国首位；其次为美国，产量 3055kt，占 19%。1992 年，世界总产量已达 21500～22000kt。

世界主要工业国家及地区甲醇生产情况见表 17。

表 17　世界主要工业国家及地区甲醇生产情况,kt/a

年份	美国	前苏联	西欧	日本	加拿大
1979	3342	1774		940	
1980	3245	1900	2647	836	415
1981	3890	2030	2474	734	435
1982	3427	1989	2436	625	917
1983	3620	2174	2516	373	1671
1984	3713	2467	2528	280	1872
1985	2707	2850	2050	254	1850
1986	3288	3219	1464	221	1400
1987	3308	3284	1670	181	1627
1988	3055	3219		141	

8.　用　途

甲醇是重要的化工原料，甲醇主要用于生产甲醛，其消耗量约占甲醇总量的 30～40%；其次作为甲基化剂，生产甲胺、甲烷氯化物、丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸甲酯、对苯二甲酸二甲酯等；甲醇羰基化可生产醋酸、醋酐、甲酸甲酯、碳酸二甲酯等。甲醇低压羰基化生产醋酸近年来发展很快。随着碳一化工的发展，由甲醇出发合成乙二醇、乙醛、乙醇等工艺正在日益受到重视。甲醇作为重要原料，在敌百虫、甲基对硫磷、多菌灵等农药生产中，在医药、染料、塑料、合成纤维与工业中有重要的地位。甲醇还可经生物发酵生成甲醇蛋白，用作饲料添加剂。

甲醇也是性能优良的能源和车用燃料。它可直接用作汽车燃料，也可与汽油渗合使用；它可直接用于发电站或柴油机，或经 ZSM-5 分子筛催化剂转化为汽油，它可与异丁烯反应生成甲基叔丁基醚，用作汽油添加剂。

世界甲醇用途分配比例及中国 1990 年甲醇用途分配比例如表 18、表 19 所示。由表可见，甲醇下游产品中甲醛、甲基丙烯酸甲酯、溶剂等变化不大；对苯二甲酸二甲酯及直接作燃料等用量略有下降；生产甲基叔丁基醚及醋酸用量增长较快。

表 18　世界甲醇消费构成,%

品　种	1987 年	1988 年	1991 年
甲　醛	34.3	34.7	33.0
醋　酸	0.2	6.6	7.0
对苯二甲酸二甲酯	9.3		3.2
甲基叔丁基醚	9.3	11.5	13.9
甲基丙烯酸甲酯	2.4	2.3	2.6
二甲醚		3.4	
直接用作燃料	12.5	9.8	8.0
用作溶剂	7.8	7.9	7.7
其　它	24.2	23.8	25.2
合　计	100.0	100.0	100.0
全世界总消费量,kt	17100		20100
年增长率,%		4	

表 19　1990 年中国甲醇消费构成

消 费 部 门	消费量,kt	比例,%
化学工业	523.0	82.77
其中甲醛	239.7	37.93
硫酸二甲酯	17.8	2.81
丙烯酸甲酯	6.0	0.94
甲基丙烯酸甲酯	8.4	1.33
对苯二甲酸二甲酯	81.9	12.96
聚乙烯醇	10.7	1.69
农药	119.6	18.93
涂料	16.0	2.53
染料	4.3	0.68
其它	18.6	2.97
医药工业	41.3	6.53
其　它	67.6	10.70
合　计	631.9	100.00

8.1. 碳一化工原料

甲醇是碳一化工的支柱。以甲醇为原料，已工业化的碳一化工生产技术如下。

(1) 醋酸合成　以甲醇、一氧化碳为原料，在铑-碘催化剂的参与下，进行羰基化反应，操作温度175℃，压力2.8MPa。以甲醇计，选择性99%。其反应式为：

$$CH_3OH+CO \longrightarrow CH_3COOH$$

(2) 醋酐合成　以铑系催化剂可生产醋酐，其反应式为：

$$CH_3COOH+CH_3OH \longrightarrow CH_3COOCH_3+H_2O$$
$$CH_3COOCH_3+CO \longrightarrow (CH_3CO)_2O$$

(3) 甲醇转化为汽油　采用ZSM-5分子筛催化剂，在340℃、1.0～2.0MPa条件下使甲醇转化为高辛烷值汽油。

(4) 制造乙二醇　乙二醇可用甲醇为原料生产，代表路线如下：

甲醇甲醛缩合法：

$$CH_3OH+HCHO \longrightarrow (CH_2OH)_2$$

甲醇二段法：

$$2CH_3OH \longrightarrow (CH_2OH)_2+H_2$$

(5) 制造乙醇　采用甲醇间系化法可制得乙醇，反应式为：

$$CH_3OH+CO+2H_2 \longrightarrow CH_3CH_2OH+H_2O$$

(6) 制造醋酸乙烯　醋酸乙烯可以用甲醇为原料制得，反应式为：

$$CH_3OH+CH_3COOH \longrightarrow CH_3COOCH_3+H_2O$$

8.2. 用作新一代燃料

甲醇是一种易燃液体，燃烧性能良好，辛烷值高，抗爆性能好，被称为新一代燃料。

(1) 甲醇掺烧汽油或纯甲醇用作汽车燃料　甲醇由CO、H_2合成，其燃烧性能近似于CO、H_2。甲醇是一种洁净燃料，燃烧时无烟、燃烧速度快、放热快、热效率高、能减少排气污染。

(2) 甲醇制汽油　已开发成功用ZSM-5型分子筛自甲醇制汽油，这种方法制得的汽油抗震性能好，不存在硫、氯等常用汽油中易见的组分，而烃类组成与汽油很类似。

(3) 甲醇制甲基叔丁基醚　甲基叔丁基醚是高辛烷值汽油掺和剂，可由甲醇和异丁烯反应合成，反应式为：

$$CH_3OH+CH_2=\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{C}}-CH_3 \longrightarrow CH_3-O-C(CH_3)_3$$

反应采用强酸性大孔径离子交换树脂为催化剂，生成甲基叔丁基醚的选择性大于98%。

(4) 由合成气制得混合醇燃料　以甲醇为主的低碳混合醇，即燃料甲醇，可以通过改变合成甲醇的催化剂和工艺条件，使合成气在生成甲醇的同时也生成部分C_2～C_4的低碳混合醇，直接用作燃料。

8.3. 用作有机化工原料

甲醇进一步加工，可制得多种有机化工原料，如甲胺、甲醛、甲酸、甲酸钠、氯甲烷、甲酸甲酯、甲酰胺、二甲基甲酰胺、二甲基亚砜、硫酸二甲酯、碳酸二甲酯、溴甲烷、对苯二甲酸二甲酯、甲硫醇、乙二醇、亚磷酸三甲酯、氟氯乙烯、丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸甲酯、氯甲酸甲酯、氯乙酸甲酯、氯甲醚、羰丙基甲醚、羰乙基甲醚、二甲醚、环氧化乙酰蓖麻油酸甲酯、二甲基二硫代磷酸酯、十一烯酸、氨基乙酸、月桂醇、聚乙烯醇等。

8.4. 用作精细化工与高分子化工的主要原料

甲醇作为重要的化工原料，在农药、染料、医药、合成树脂与塑料、合成橡胶、合成纤维等工业中得到广泛的应用。

(1) 在农药工业中的应用　多种农药的生产直接以甲醇作为原料，如杀螟松、乐果、敌百虫等。杀螟松以甲醇与三氯硫磷进行酯化反应。乐果以甲醇与五硫化二磷进行酯化反应，敌百虫以甲醇与三氯化磷发生酯化反应。有些农药虽未直接使用甲醇，但需要用甲醇的一次加工产品如甲醛、甲酸、甲胺等作为原料。

(2) 在医药工业中的应用　甲醇作为基本有机化工原料，应用于多种医药产品的生产。例如，长效磺胺生产需以甲醇、氢氧化钠进行甲氧基化反应；维生素B_6需以甲醇进行酯化反应；糖精生产需用次氯酸钠进行降解与酯化。有些药物生产过程中需用甲醇的一次加工产品，如氨基吡啉生产中需用甲醛，麻黄素生产需用甲胺，乙酰水杨酸生产需用醋酸，安乃近、冰片、咖啡因生产需用甲酸等。

(3) 在染料工业中的应用　许多染料生产过程中要用甲醇作原料或溶剂，例如红色基RC，蓝色基RT，分散红GLZ，分散排红R_3L，分散蓝BR，活性深蓝K、FGR，阳离子GRL，阳离子排红FG、酞菁素紫等。还有相当多的染料在生产中需用甲醇的一次加工产品如甲醛、甲胺、醋酸、醋酐、甲酸、硫酸二甲酯等作原料。

(4) 在合成树脂与塑料工业中的应用　有机玻璃(聚甲基丙烯酸甲酯)的生产需以甲醇为原料，生成甲基丙烯酸甲酯单体，再聚合而成。聚苯醚、聚甲醛、聚三

氟氯乙烯、聚砜等工程塑料生产中需用甲醇作原料。以甲醛、甲胺、醋酸、醋酐、二甲基亚砜为原料的树脂和塑料有多种。

(5) 在橡胶工业中的应用　合成橡胶工业中作为异戊橡胶、丁基橡胶重要单体的异戊二烯可用异丁烯-甲醛法生产，需用甲醛为原料，而甲醛是用甲醇的一次加工产品。

(6) 在化纤工业中的应用　聚醋酸乙烯用甲醇醇解可制得聚乙烯醇，后者与甲醛反应可制得聚乙烯缩甲醛纤维（即维尼纶）。

8.5. 甲醇制单细胞蛋白

甲醇蛋白是一种由单细胞组成的蛋白，以甲醇为原料，作为培养基，通过微生物发酵而制得。传统的单细胞蛋白是用糖厂、酒厂、纸厂废液中的糖、淀粉与纤维素等有机物为原料，所以将新兴的甲醇蛋白称作第二代单细胞蛋白。甲醇蛋白的生产过程由菌种增殖培养、菌体回收及产品干燥等步骤组成。菌体的增殖过程是固（菌体）-液（培养基）-气（氧）的三相发酵反应过程，是微生物化工的前沿科研领域。

甲醇蛋白有许多优点：甲醇原料价廉易得；甲醇能完全溶于水，菌体吸收较好，不需要很大的搅拌动力；发酵过程中放出的热量少，冷却费用低；甲醇沸点低，干燥时易从菌体上脱除；产物蛋白质含量高；甲醇蛋白的生产不受地理位置、气候条件的限制。我国饲养业对蛋白质的需求量很大，发展甲醇蛋白是很有前途的。

参考文献

[1] "Krik Othmer", 3rd., vol. 15, p. 398, 1981.

[2] Караваев, М. М., Леонов, В. Е., Попов И. Г., Шепелев, Е. Т., Технология синтетического метанола, Москва, Химия, 1984.

[3] 房鼎业、姚佩芳、朱丙辰编著，《甲醇生产技术及进展》，华东化工学院出版社，上海，1990 年。

[4] 宋维端、肖任坚、房鼎业合编，《甲醇工学》，化学工业出版社，北京，1991 年。

[5] Gibbard, H. F., Creck, J. L., *J. Chem. Eng. Data*, **19**, 308 (1974).

[6] Ambrose, D., Sprake, C. H. S., *J. Chem. Thermodynamics*, **2**, 631(1970).

[7] Зунарев, В. Н., Теплофизические свойства метилового спирта, М., Изд-во станйдартов, 202(1973).

[8] Reid, R. C., Prausnity, J. M., Poling, B. E., "The Properties of Gases and Liquids", 4th ed., McGraw Hill Book Company, New York, 1987.

[9] Soave, G., *Chem. Eng. Sci.*, **27**, 1197(1972).

[10] Starling, K., "Fluid Thermodynancics Properties for Light Petroluem System", Gulf Publishing Co., 1973.

[11] Klier, K. et al., *J. Catal.*, **74**, 343(1981).

[12] Роговский, А. Я., Кин. и кат., **21**, 97(1980).

[13] Грунский, В. Н., 朱炳辰、徐燃生，华东化工学院学报，**13**, 472(1987)。

[14] Herman, R. G., Klier, K., Simmons, G. W. et al., *J. Catal.*, **56**, 407(1979).

[15] 宋维端、朱丙辰、王弘轼等，化工学报，**39**, 401(1988)。

[16] 张均利、宋维端、王弘轼等，化工学报，**39**, 409(1988)。

[17] 钟娅玲、朱丙辰、房鼎业等，化工学报，**39**, 416(1988)。

[18] Wilke, C. R., *Chem. Eng. Progr.*, **46**, 95(1950).

[19] 孙启文、房鼎业、朱丙辰，华东化工学院学报，**18**, 147 (1992)。

[20] 房鼎业、陈阖松、朱丙辰，C1 化学与化工，**2**, 20(1990)。

[20a] 房鼎业、应卫勇等，氮肥设计，**2**, 13(1993)。

[21] М. М. 卡拉华耶夫，А. П. 马斯捷洛夫著，孟广铨、黄裕培译，《甲醇的生产》，化学工业出版社，北京，1980年。

jiafen

甲　酚　Cresol　见烷基酚。

jiafending

甲酚啶　Cresidine　见烷基酚。

jiajibingxisuan jiqi yanshengwu

甲基丙烯酸及其衍生物　Methacrylic Acid and Its Derivatives

马占镖　化学工业部科学技术研究总院

1. **物理性质**…… 177
2. **化学性质**…… 177
2.1. 端乙烯基碳原子的反应…… 177
2.2. 双键加成反应…… 177
2.3. Diels-Alder 反应 …… 177
2.4. 烯丙基的甲基反应…… 177
2.5. 羧基官能团反应…… 177
2.6. 氧化…… 178
2.7. 聚合…… 178
3. **生产方法**…… 178
3.1. 丙酮氰醇及其改进法…… 179
3.1.1. 通用丙酮氰醇法…… 179
3.1.2. 丙酮氰醇改进法…… 180
3.2. 异丁烯(叔丁醇)氧化法…… 180
3.2.1. 异丁烯两步氧化法…… 180
3.2.2. 叔丁醇氧化法…… 183
3.3. 乙烯羰基化法…… 183
3.3.1. BASF 工艺 …… 183
3.3.2. ARC 工艺 …… 184
3.4. 其它方法…… 184
3.4.1. 甲基丙烯腈法…… 184
3.4.2. 丙烯羰基化法…… 184
3.4.3. 异丁醛氧化法…… 184
3.4.4. 异丁烷氧化法…… 185
3.4.5. 裂解回收法…… 185
3.5. 主要原料路线经济评价…… 185
4. **经济概况**…… 186
5. **产品规格和分析方法**…… 187
5.1. 甲基丙烯酸及其酯类的产品规格…… 187
5.2. 分析方法…… 187
5.2.1. 化学分析…… 187
5.2.2. 色谱分析…… 187
6. **贮藏与运输**…… 187
7. **毒性与安全**…… 188
8. **用途**…… 188
8.1. 制造聚甲基丙烯酸酯…… 188
8.2. 涂料…… 189
8.3. 聚氯乙烯改性剂…… 189
8.4. 润滑油添加剂…… 189
8.5. 纺织浆料…… 190
8.6. 交联剂…… 190
8.7. 丙烯酸树脂型人造大理石…… 190
8.8. 其它…… 190
参考文献…… 190

甲基丙烯酸 (methacrylic acid, MAA) [79-41-4] 是一种最简单的带支链的不饱和羧酸。结构式 $CH_2=C(CH_3)COOH$，分子式 $C_4H_6O_2$，分子量 86.09。它具有双键和羧基，是一种很活泼的官能性单体。

1865 年第一次用 α-羟基异丁酸乙酯脱水制得甲基丙烯酸乙酯[1]。1901 年德国 Otto Röhm 发表了多篇丙烯酸聚合的研究论文[2]，提出了丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯作为潜在的、有工业价值的化合物的见解。1927 年在德国开始生产丙烯酸酯类的产品。1930 年德国的 Röhm GmbH Chemie Fabrik，英国的 ICI，美国的 Rohm & Haas 和 Du Pont 于 1930 年均实现了从甲基丙烯酸甲酸聚合成浇注板材的研究工作。

1934 年英国 ICI 公司的 J. W. C. Crawford 确立了采用丙酮氰醇 (acetone cyanohydrin, ACH) 法生产甲基丙烯酸甲酯 (methyl methacrylate, MMA) 的工业技术路线，并于 1937 年实现了工业化生产[3,4]。中国 1955 年开始采用 ACH 法生产 MMA 单体和浇注板材[5]。80 年代以来，经济发达的国家，为了保证原料的稳定来源，降低成本，结合本国资源情况，又投入了很大的力量，进行 MMA 新原料路线的研究开发工作。1982 年日本触媒化学公司率

表 1 甲基丙烯酸及其衍生物的物理性质

分类	化学名称	结构式	物理性质											用途
			色度 APHA	相对密度 $d_4^{20\sim25}$	粘度 mPa·s (25℃)	分子量	沸点 ℃/mmHg	折射率 n_D^{25}	闪点(开杯) ℃	游离酸(MAA) %	皂化值	溴值	水分 %	纯度 %	
官能性单体	甲基丙烯酸(MAA)	$CH_2=C(CH_3)-COOH$	<10	1.014	1.76	86.09	161/760	1.4305	77				0.03～0.10	99.2	涂料、胶粘剂纤维处理剂等
	甲基丙烯酸乙二醇单酯	$CH_2=C(CH_3)-COOCH_2-CH_2OH$	<10	1.074	9.15	130.15	95/10	1.4515	104	0.9			0.06	97.1	聚合物改性感光性树脂等
	甲基丙烯酸β-羟丙酯	$CH_2=C(CH_3)-COOCH_2-CH(OH)-CH_3$	<30	1.033	12.86	144.17	96/10	1.4476	104	0.8			0.12	98.0	热固性涂料合成织物胶粘剂等
	甲基丙烯酸-N,N-二甲基乙胺酯	$CH_2=C(CH_3)-COO-CH_2-CH_2-N(CH_3)_2$	<10	0.933	1.80	157.22	186/760	1.4391	64				0.06	99.2	高分子絮凝剂离子交换树脂等
	甲基丙烯酸缩水甘油酯	$CH_2=C(CH_3)-COOCH_2CH(O)CH_2$	<30	1.078	3.39	142.16	189/760	1.4492	84				<0.5	>96	阻燃材料、绝缘材料、吸水材料、树脂改性等
	甲基丙烯酸烯丙酯	$CH_2=C(CH_3)-COOCH_2CH=CH_2$	<30			126.0	144/760	1.4373							交联剂、橡胶改性剂、涂料改性剂等
	甲基丙烯酸四氢糠酯	$CH_2=C(CH_3)-COO-CH_2-CH(CH_2-CH_2)O$		1.044	3.96	170.21	81～85/4	1.4569	104	0.01			0.1	99.0	交联剂、橡胶改性剂等
	甲基丙烯酸-N,N-二乙基乙胺酯	$CH_2=C(CH_3)-COOCH_2CH_2-N(C_2H_5)_2$	<10	0.920	2.23	185.27	114/30	1.4444	90				0.06	99.8	高分子絮凝剂纤维处理剂涂料等

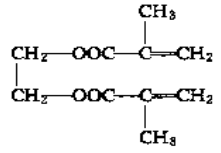
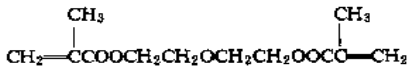
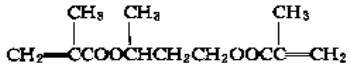
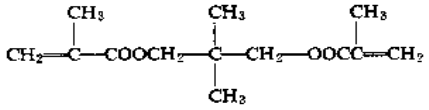
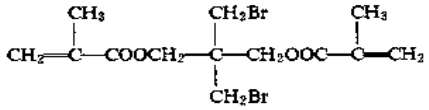
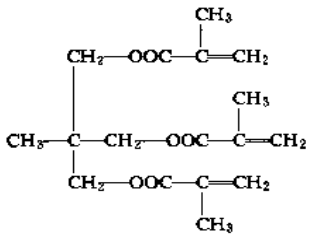
续表

分类	化学名称	结构式	物理性质											用途
			色度 APHA	相对密度 $d_4^{20\sim25}$	粘度 mPa·s (25℃)	分子量	沸点 ℃/mmHg	折射率 n_D^{25}	闪点(开杯) ℃	游离酸(MAA) %	皂化值	溴值	水分 %	纯度 %	
非官能性单体	甲基丙烯酸甲酯(MMA)	$CH_2=C(CH_3)-COOCH_3$	≤5	0.944	0.58	100.12	100.8/760	1.412	30	0.001		*	0.01~0.03	99.9	有机玻璃板、棒、管子、模塑料、牙科材料、浸渍层压材料等
	甲基丙烯酸乙酯(EMA)	$CH_2=C(CH_3)-COOC_2H_5$	≤10	0.913	0.84	114.15	118/760	1.4130	49.35	0.003			0.02	99.5	润滑油添加剂、皮革处理剂、模塑料等
	甲基丙烯酸丁酯(BMA)	$CH_2=C(CH_3)-COOC_4H_9$	≤10	0.896	1.25	142.20	163.5/760	1.4221	55	0.001			0.02	99.4	纸加工涂饰剂、内增塑剂、皮革、金属表面处理剂
	甲基丙烯酸异丁酯(i-BMA)	$CH_2=C(CH_3)-COOCH_2CH(CH_3)_2$	≤10	0.887	1.18	142.20	155/760	1.4190	49	0.001			0.02	99.4	印刷墨水、纸涂饰剂、牙科材料等
	甲基丙烯酸叔丁酯	$CH_2=C(CH_3)-COOC(CH_3)_3$	≤10	0.876	1.24	142.20	67/70	1.4166	38	0.01			0.03	95.4	分散剂、纤维处理剂、包覆材料等
	甲基丙烯酸2-乙基己酯	$CH_2=C(CH_3)-COOCH_2-CH(C_2H_5)-C_4H_9$	≤10	0.884	2.49	198.31	229/760	1.4383	密闭 102	0.002			0.02	99.5	牙科材料、内增塑剂、润滑油添加剂

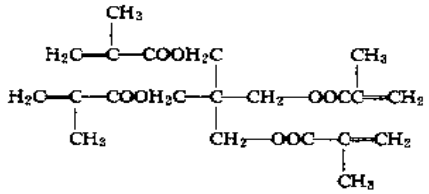
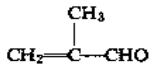
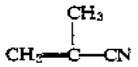
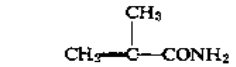
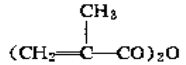
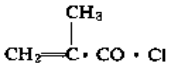
续表

分类	化学名称	结构式	物理性质											用途
			色度 APHA	相对密度 $d_4^{20\sim25}$	粘度 mPa·s (25℃)	分子量	沸点 ℃/mmHg	折射率 n_D^{25}	闪点(开杯) ℃	游离酸(MAA) %	皂化值	溴值	水分 %	纯度 %	
非官能性单体	甲基丙烯酸月桂酯	$CH_2=C(CH_3)-COOC_{12}H_{25}$	<10	0.872	6.18	254.42	160/7	1.4450	150	0.002			0.04	99.9	除臭剂、纸张涂饰剂等
	甲基丙烯酸十三烷基酯	$CH_2=C(CH_3)-COOC_{13}H_{27}$	<15	0.882	7.71	268.44	222/200	1.4500	138	0.002			0.05	99.0	润滑油添加剂、纤维处理剂等
	甲基丙烯酸十八烷基酯	$CH_2=C(CH_3)-COOC_{18}H_{37}$	<20	0.860 (30/4)	11.0 (30℃)	338.58	270/50		192	0.002			0.06	99.6	纤维处理剂、涂料、润滑油添加剂等
	甲基丙烯酸环己酯	$CH_2=C(CH_3)-COOCH(CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2)$	<20	0.965	3.34	168.24	210/760	1.4560	90	0.005			0.1	98.5	

续表

分类	化学名称	结构式	物理性质											用途
			色度 APHA	相对密度 $d_4^{20\sim25}$	粘度 mPa·s (25℃)	分子量	沸点 ℃/mmHg	折射率 n_D^{25}	闪点(开杯) ℃	游离酸(MAA) %	皂化值	溴值	水分 %	纯度 %	
多元醇酯	二甲基丙烯酸乙二醇酯		20	1.048	3CPS /25℃	198	97/4	1.4519	116	<0.05	563	158.2	0.02	98	交联剂、橡胶及合成树脂改性剂等
	二甲基丙烯酸缩二乙二醇酯		20	1.064	5	242	130/3	1.4568	145	<0.05	462	129.5	0.06	98	感光性树脂交联剂等
	二甲基丙烯酸1,3-丁二醇酯		25	1.013	4	226	110/3	1.4500	130	0.05	492.1	138.6	0.05	98	塑性溶胶，增强塑料、高尔夫球等
	二甲基丙烯酸新戊二醇酯		25	1.000	5	240	114/1	1.4514	125	<0.05	464.5	129.2	0.06	97	橡胶、树脂改性剂、塑性溶胶、涂料等
	二甲基丙烯酸二溴代新戊二醇酯			1.499		398		1.512		<0.05	559.8	75.1	0.07		阻燃性交联剂、橡胶、树脂改性剂等
	三甲基丙烯酸三羟甲基乙烷酯		40	1.068	35	224		1.4692	177	<0.05	511.6	142.1	0.07	96	交联剂、橡胶、树脂改性剂、塑性溶胶

续表

分类	化学名称	结构式	物理性质											用途
			色度 APHA	相对密度 $d_4^{20\sim25}$	粘度 mPa·s (25℃)	分子量	沸点 ℃/mmHg	折射率 n_D^{25}	闪点(开杯) ℃	游离酸(MAA) %	皂化值	溴值	水分 %	纯度 %	
多元醇酯	四甲基丙烯酸季戊四醇酯		白色粉末			409									阻燃性交联剂、橡胶、合成树脂改性剂等
其它衍生物	甲基丙烯醛			0.837		70.09	68	1.4144							制造 MMA 中间体
	甲基丙烯腈			0.800		67.09	90	1.3989	12						制取 MMA 中间体；有机合成
	甲基丙烯酰胺			1.12		85.11	106								制取 MAA 和 MMA 中间体
	甲基丙烯酸酐					150.0	75	1.4520							有机合成
	甲基丙烯酰氯			1.087		104.54	98	1.4435							有机合成

先采用异丁烯为原料，经两步氧化生产MMA[6]；1983年日本三菱人造丝公司在大竹建成了以叔丁醇为原料的年产40000吨的MMA生产装置[7]；1989年德国BASF化学公司在Ludwigshafen，建设了以乙烯为原料，36kt/a的甲基丙烯酸甲酯的新工厂[8]。

甲基丙烯酸一般不作为单独产品，而用于制备甲基丙烯酸酯类和其它衍生物。用于涂料、胶粘剂、纤维处理剂、橡胶改性剂、皮革处理剂等，特别是甲基丙烯酸甲酯、大量用于生产有机玻璃板材和模塑料。

1. 物理性质

甲基丙烯酸常温下为无色透明，具有中等挥发性，带有辛辣味、腐蚀性的可燃液体，熔点16℃，沸点163℃，闪点76℃，溶于水、乙醇、乙醚及大多数溶剂，易聚合形成水溶性聚合物。甲基丙烯酸及其衍生物的物理性质详见表1[3]。甲基丙烯酸及其主要衍生物的热力学性质详见表2。MMA-CH_3OH-H_2O三元体系，MMA-MAA-CH_3OH-H_2O四元体系的溶解度数据、MMA-H_2O二元体系的汽液平衡数据、甲基丙烯酸酯与其它化合物的汽液平衡数据参见文献[9]。

表2　甲基丙烯酸及其酯类的热力学性质

化　合　物	汽化热 kJ/g	比热容 J/(g·K)	聚合热 kJ/mol	解离常数
甲基丙烯酸		2.1～2.3	56.5	$pK_a=4.66$
甲基丙烯酸甲酯	0.36	1.9	57.7	
甲基丙烯酸乙酯	0.35	1.9	57.7	
甲基丙烯酸丁酯		1.9	56.5	
甲基丙烯酸β-羟乙酯			49.8	
甲基丙烯酸β-羟丙酯			50.6	
甲基丙烯酸N,N-二甲基乙胺酯	0.31			$pK_b=5.6$
甲基丙烯酸叔丁基氨基乙酯				$pK_b=4.6$

2. 化学性质

甲基丙烯酸及其衍生物的化学性质主要取决于分子结构中所含的双键及活性基团。

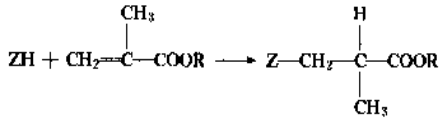
2.1. 端乙烯基碳原子的反应

脂族胺类的亲核试剂如乙二胺可取代端乙烯基碳原子上的卤素，生成烯胺。

$$HBrC{=}C(CH_3)CO_2CH_3+NH(C_2H_5)_2\longrightarrow [(C_2H_5)_2N]HC-C(CH_3)CO_2CH_3+HBr$$

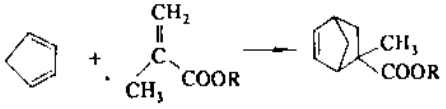
2.2. 双键加成反应

各种含易被取代氢原子的亲核试剂如氢氰酸、硫醇、烷基胺、醇类、酚类、磷化氢等（以ZH代表）加至双键，使之生成β-取代的α-甲基丙酸酯[9]。



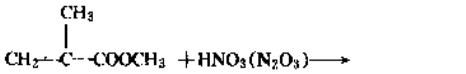
2.3. Diels-Alder反应

一个双键化合物如甲基丙烯酸甲酯与一个共轭双烯如丁二烯、环戊二烯、反式间戊二烯发生1,4-加成反应，生成一个六元环状的化合物，称之为Diels-Alder反应[10]。



2.4. 烯丙基的甲基反应

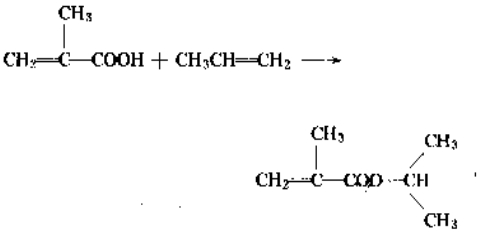
甲基丙烯酸甲酯与不同浓度的硝酸反应，导致烯丙基（—CH═CH—CH_3）上的氢原子被硝基或亚硝基所取代



$$CH_2{=}C(CH_2NO_2)COOCH_3+CH_2{=}C(CH_2NO)COOCH_3$$

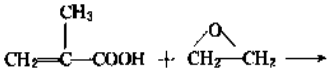
2.5. 羧基官能团反应

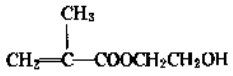
在大量的硫酸或磺酸催化剂的存在下，甲基丙烯酸与醇类进行酯化反应，可得到相应的酯；同样在酸的催化下，烯烃与甲基丙烯酸进行加成反应，也能生成相应的酯类[11]。



甲基丙烯酸与环氧化物如环乙烷、环丙烷反应可生成甲

基丙烯酸羟乙酯或羟丙酯，适应的催化剂为离子交换树脂、三氯化铁和锂盐。





2.6. 氧 化

当缺少具有游离基的聚合阻聚剂时，甲基丙烯酸甲酯易被空气中的氧所氧化，导致聚合的过氧化物分解为甲醛和甲基丙酮酸盐。

2.7. 聚 合

甲基丙烯酸和它的酯类以及其它甲基丙烯酸酯的衍生物，在游离基的引发下，当加热时，可迅速聚合。通常使用的苯二酚阻聚剂是过氧自由基起作用，而不是碳的自由基，故而它不会影响引发聚合。但在聚合工艺过程中，要尽量避免氧化，因为它可使烷基自由基转化为羟基自由基。

3. 生产方法

直至90年代初期，ACH法仍是世界生产甲基丙烯酸甲酯的主要方法，改进的ACH法也已实现工业化。随着石油化工的迅速发展和为了克服ACH法的缺陷，世界不少公司尤其是日本的公司纷纷采用烯烃工艺生产MMA，目前实现工业化的有异丁烯（叔丁醇）两步氧化法、乙烯羰基化法、甲基丙烯腈法等；丙烯羰基化法也有望在90年代中实现工业化。致使垄断了半个多世界的ACH工艺有了新的突破。关于甲基丙烯酸和甲基丙烯酸甲酯原料路线详见图1。

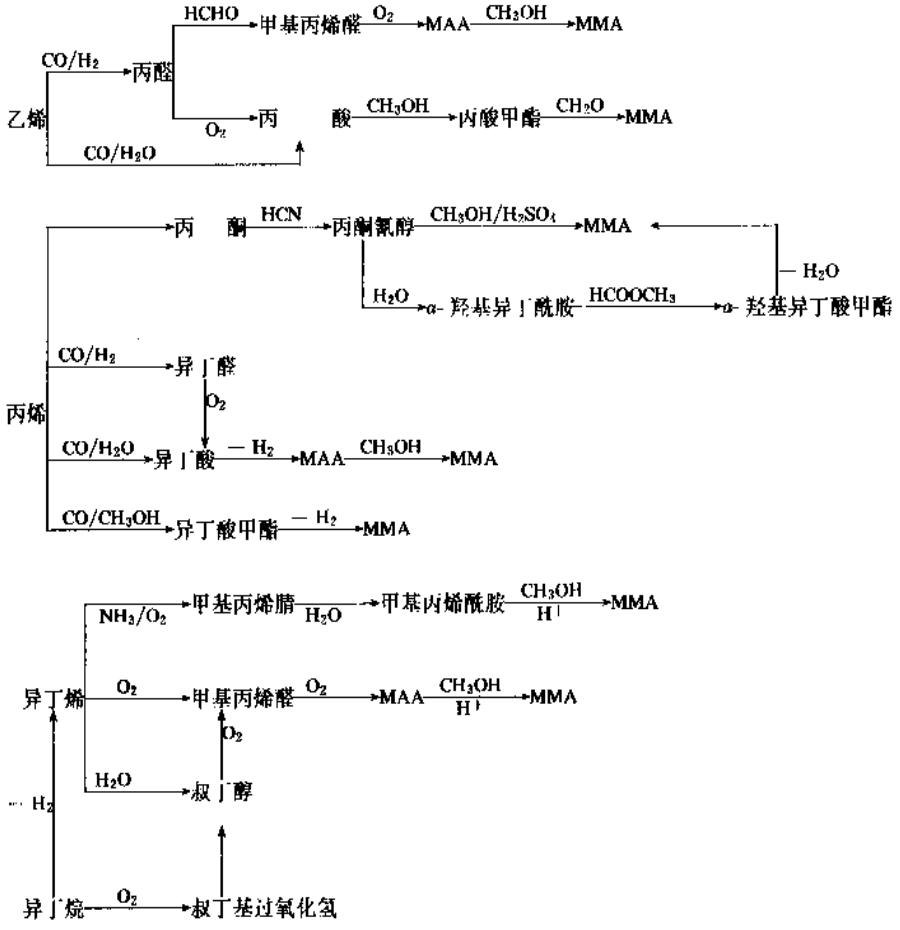


图1 MAA和MMA原料路线

3.1.　丙酮氰醇及其改进法

3.1.1.　通用丙酮氰醇法

丙酮氰醇法原料丙酮来自异丙苯氧化和粮食发酵。氢氰酸来自丙烯腈的副产和天然气的催化氨氧化。ACH 工艺分氰化、酰胺化、酯化三部分。丙酮与氢氰酸在碱催化剂的存在下，进行氰化反应，生成丙酮氰醇；ACH 与过量的硫酸进行酰胺化反应，ACH：H_2SO_4=1.4～1.8（摩尔比），生成甲基丙烯酰胺硫酸盐（methacrylamide sulfate，MAAS）；其中所使用的硫酸具有双重作用，一是作为反应物，二是作为溶剂。在反应过程中包含 α-硫酸酰胺盐中间产物，若使用的硫酸不足，反应的产物会变成浆状物，甚至成为固状物，使之无法冷却和运送。另外所使用的硫酸和丙酮氰醇应是无水的，避免硫酸盐衍生物水解。MAAS 与水发生水解反应，生成甲基丙烯酸和硫酸氢铵；甲基丙烯酰胺硫酸盐与甲醇水溶液发生水解-酯化反应，生成甲基丙烯酸甲酯和硫酸氢铵。反应副产物包括二甲醚、甲酸甲酯、丙酮、α-羟基异丁酸，α-羟基异丁酸甲酯和 β-甲氧基异丁酸甲酯等。

$$(CH_3)_2CO+HCN \xrightarrow{NaOH} (CH_3)_2C(OH)CN$$

$$\xrightarrow{2H_2SO_4} (CH_3)_2C(OSO_3OH)CONH_2 \cdot H_2SO_4$$

$$\xrightarrow{H_2O} (CH_3)_2C(OH)CONH_2 \cdot H_2SO_4 + H_2SO_4$$

$$\xrightarrow{\text{热裂解}} CH_2=C(CH_3)-CONH_2 \cdot H_2SO_4 + H_2O$$

$$CH_2=C(CH_3)-CONH_2 \cdot H_2SO_4 + H_2O \xrightarrow{\text{水解}} CH_2=C(CH_3)-COOH + NH_4HSO_4$$

$$CH_2=C(CH_3)-CONH_2 \cdot H_2SO_4 + CH_3OH \xrightarrow{\text{水解、酯化}} CH_2=C(CH_3)-COOCH_3 + NH_4HSO_4$$

其生产工艺流程如图 2 所示。

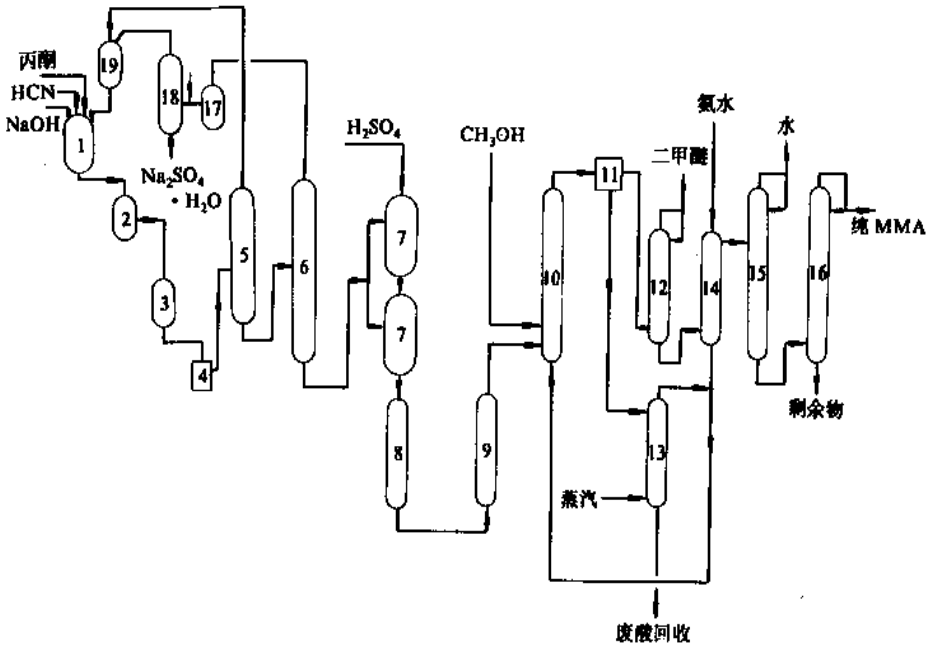


图 2　丙酮氰醇法生产 MMA 工艺流程

1—氰化反应器；2—停滞槽；3—中和槽；4—过滤器；5—汽提塔；6—脱水塔；7—酰胺化反应器；8—裂化器；9—冷却器；10—酯化反应器；11—分离器；12—闪蒸塔；13—第二汽提塔；14—洗涤塔；15—脱水蒸馏塔；16—产品蒸馏塔；17—中间槽；18—丙酮回收塔；19—循环物中间槽

丙酮、氢氰酸和碱催化剂连续进入带搅拌的氰化反应器，反应后所得混合液用硫酸中和，pH＝1～2，使NaOH催化剂中的钠以硫酸钠形式沉淀下来，经过滤器过滤，滤液再经汽提塔将未反应的丙酮、氢氰酸及部分水份从塔顶排出，返回氰化反应器重复利用，塔底物进入脱水塔进行蒸馏，从塔底得＞99%的ACH产品，氰化总收率可达95%。

ACH和H_2SO_4分别进入酰胺化反应器，在80～110℃进行酰胺化反应，为了减少硫酸盐衍生物水解为α羟基异丁基酰胺，加入的H_2SO_4和ACH应是无水的。H_2SO_4和ACH经搅拌混合均匀，避免ACH解离为丙酮和氢氰酸，以致生成丙酮磺酸盐和甲酰胺硫酸盐副产物。反应物进入裂化器，在125～145℃下裂解，将副产物α-羟基异丁基酰胺转化为甲基丙烯酰胺硫酸盐，在裂化器停留时间大约1h。裂解后的流出物经冷却器冷至100℃以下，供酯化使用。物料进入酯化反应器并同时加入甲醇。在反应器中，甲基丙烯酰胺硫酸盐在过量的水存在下，水解成甲基丙烯酸或者与甲醇水溶液发生水解-酯化联合反应，生成MAA和MMA混合液。水解后的流出物分为两相，上层为有机相层，经蒸馏可得纯MAA。下层溶液用蒸汽汽提，回收稀的MAA，返回水解釜。酯化通常可分为常压和加压两种。常压酯化是将MAAS、水、甲醇和返回重复利用的流体，通过5～6个系列连续反应器，反应温度80～110℃，停留时间2～4h。加压酯化是在一个或多个反应器中进行，压力约为800kPa，温度为100～150℃，酯化反应器的流出物进入分离器将两液层分开。下层经第2汽提器，回收甲基丙烯酸，返回酯化反应器。上层溶液通过一个闪蒸塔，从塔顶回收轻组份二甲醚，塔底物进入洗涤塔，用氨水洗涤，回收甲醇和MAA，返回酯化反应器。粗MMA进入脱水蒸馏塔进行脱水，而后进入产品蒸馏塔进一步提纯，最后得到MMA＞99.8%的产品。从第2汽提器下部排出的废酸可与氨反应，生成硫铵，作化肥使用，但必须解决有机物对硫铵的污染问题；也可将废酸送往废酸回收工厂，使酸热裂解产生SO_2，进一步制造所需浓度的硫酸，但这将使丙酮氰醇法投资费用增高。

3.1.2. 丙酮氰醇改进法[12]

丙酮氰醇法虽工艺技术成熟、可靠，但它还存在着HCN来源受到一定制约；大量废酸难以处理；HCN剧毒容易造成公害等缺陷。为了解决以上问题，各国研究部门和生产厂家均做了大量的研究开发工作，尤为突出的为日本旭化成化学工业公司利用一座原ACH工艺的工厂，采用甲基丙烯腈硫酸水解的方法，生产MMA。甲基丙烯腈采用异丁烯氨氧化法得到，避免了对氢氰酸的需求。日本三菱瓦斯化学公司改革了ACH路线，开发出了无废酸产生的MMA生产技术。该法主要原料为丙酮和甲醇。丙酮氰醇是由副产物甲酰胺（$HCONH_2$）受热分解得HCN，再与丙酮反应而制得。ACH与水反应制得α-羟基异丁酰胺。甲醇脱H_2得甲酸甲酯。甲酸甲酯与α-羟基异丁酸胺反应生成α羟基异丁酸甲酯和甲酰胺，再以固体催化剂脱水而制得MMA，如下式所示。三菱瓦斯化学工业公司于1989年底在新潟建成一座日产一吨的中试装置，计划1991年底建成50kt/a工业化生产装置。

$$(CH_3)_2CO+HCN \xrightarrow{NaOH} (CH_3)_2C(OH)CN$$

$$(CH_3)_2C(OH)CN \xrightarrow{H_2O} (CH_3)_2C(OH)CONH_2$$

$$2CH_3OH \xrightarrow{-2H_2} HCOOCH_3$$

$$(CH_3)_2C(OH)CONH_2+HCOOCH_3 \longrightarrow (CH_3)_2C(OH)COOCH_3+HCONH_2$$

$$(CH_3)_2C(OH)COOCH_3 \xrightarrow{H_2O} CH_2=\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{C}}-COOCH_3$$

$$HCONH_2 \xrightarrow{分解} HCN$$

在该工艺中，含于ACH中的氮不以硫酸氢氨形式排出，而是以HCN形式回收，循环使用。通用ACH法和改进的ACH法工艺流程示意详见图3。

3.2. 异丁烯（叔丁醇）氧化法

80年代初期以来，世界众多公司，尤其日本的有关公司，以异丁烯（叔丁醇）为基本原料，采用两步催化氧化法制造甲基丙烯酸甲酯。1984年住友和日本触媒成立了一家风险联合企业，1989年在日本爱媛县新居浜建立了以异丁烯为原料，经甲基丙烯醛技术路线的40kt/a的工厂；三菱人造丝公司1983年在大竹建成了以叔丁醇为原料的40kt/a的工厂，1988年仍在大竹建成55kt/a的工厂。其它公司建立装置情况详见表3。

表3 日本异丁烯（叔丁醇）氧化法生产能力

公司	生产能力 kt/a	采用技术	厂址	投产时间
触媒化学	15	MAL	姬路	1982
三菱人造丝	40	TBA	大竹	1983
三菱人造丝	55	TBA	大竹	1988
日本甲基丙烯酸酯单体[1]	40	MAL	新居浜	1989
三井东亚/协和气体	40	MAL		1990
京都合成化工	40	MAL	大阪	1990
共同药品	40	MAL	大阪	1990

① 日本住友和日本触媒的风险联合公司。

3.2.1. 异丁烯两步氧化法[12～14]

异丁烯首先催化氧化成甲基丙烯醛methacrolein

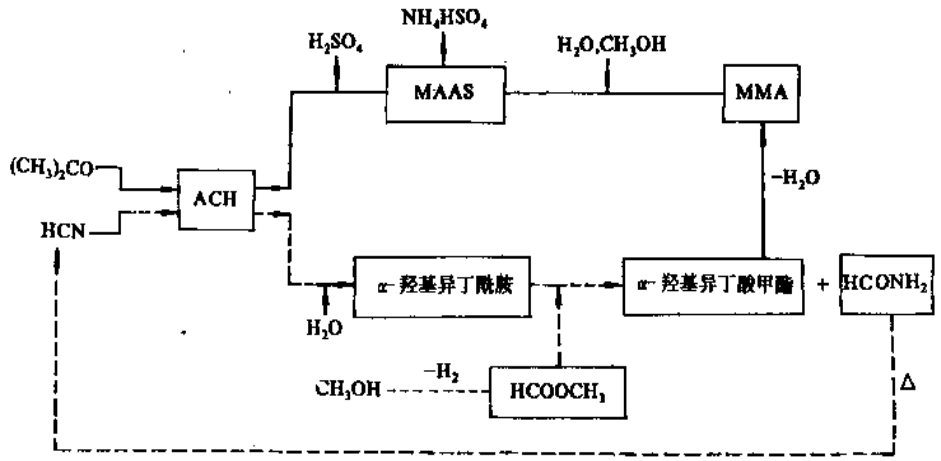


图 3　通用和改进 ACH 工艺流程示意图

ACH—丙酮氰醇；MAAS—甲基丙烯酰胺硫酸盐；MMA—甲基丙烯酸甲酯

——通用法；…… 改进法

(MAL)；其次，MAL 再催化氧化成甲基丙烯酸 (MAA)。

$$CH_2{=}C(CH_3){-}CH_3 + O_2 \xrightarrow{\text{催化剂}} CH_2{=}C(CH_3){-}CHO + H_2O \quad (1)$$

$$CH_2{=}C(CH_3){-}CHO + \tfrac{1}{2}O_2 \xrightarrow{\text{催化剂}} CH_2{=}C(CH_3){-}COOH \quad (2)$$

该工艺在第一阶段的催化氧化中，维持高的转化率运行；而在第二阶段，为了保持催化剂的选择性和延长使用寿命，维持适中的转化率，一般为 65～85%，以异丁烯计，MAA 总收率为 65～70%。

第一阶段典型催化剂包含铋、钼和若干其它促进活性和改善选择性的各种成分金属氧化物，催化剂的具体成分详见表 4。第二阶段催化剂以磷钼酸为主，为了保持其活性，通常还含有碱金属和其它元素如铜和钒，具体催化剂成分详见表 5。从专利可以看出，一些催化剂对异丁烯和叔丁醇氧化具有一定的通用性，这是因为叔丁醇在催化剂上易脱水转化为异丁烯，再进行氧化反应。

第二阶段由于 MAL 在 β 位含有 CH_3 基，极易发生降解或深度氧化反应，生成 CO 和 CO_2。从而该工艺的关键是如何提高催化剂的选择性，和提高 MAA 得率。

日本甲基丙烯酸酯单体公司异丁烯两步氧化法的生产工艺流程，见图 4。

液态异丁烯（含量 99%）通过热交换器气化，与空气［异丁烯：空气＝1：407 (体积)］混合加热至 405℃，进入装有催化剂的固定床多管反应器，进行第一步氧化，反应热通过管外冷却排除，从第一氧化反应器流出的反应物和从甲基丙烯醛回收塔来的气提馏出物按每公斤

表 4　异丁烯第一步氧化催化剂成分

催化剂成分	温度 ℃	选择性 %	转化率 %	单程收率 %	专利号
$Co_7FeBiK_{0.4}Mo_{12}O$	330	79.5	98.0	—	JP83 58934 (1983)
$Mo_{12}TeFeNiCuMgTlPbO$	370	91.0	95.8	—	JP83 121235 (1983)
$MoNiCuMgInTlFePbO$	370	92.3	98.0	—	JP83 121236 (1983)
$MoFeCoNiBKPASO/SiO_2$	320	98.0	78.4	76.8	PL 116086 (1983)
$H_5PV_2Mo_{10}O_{40}/SiO_2$	280	—	100	60.0	EP 63955 (1982)
$Mo_{10}Mg_8Fe_2BiCs_{0.05}V_{0.1}O$	390	82.3	100	82.3	JP 82 126440 (1982)
$Mo_{10}Ni_{1.5}Bi_4CrSn_6LiO$	500	73.1	92.5	—	JP 82 81431 (1982)
$Mo_{12}BiC_{0.8}Fe_2Cs_{0.05}V_{0.1}Pb_{0.2}O$	390	—		84.7	EP 58046 (1982)
$Mo_{12}Pb_2FeNiTl_{0.3}InTeO$	400	93.0	93.2	—	FP 24 82585 (1981)
$MoBiFeRbSmGeO$	440		91.2	89.2	JP 80 62034 (1980)

表5 MAL第二步氧化催化剂成分

催化剂成分	温度 ℃	选择性 %	转化率 %	单程收率 %	专利号
$Mo_{12}W_{0.9}P_{0.9}SbAs_{0.1}Cu_{0.12}O$	318	85.2	94.3		GP 3208572
PMoVCuBO	300	87.5	72.5		JP 83 123111 (1983)
$PMo_{12}Cu_{0.2}VK_{0.2}O$	300	85.2	94.2	80.3	JP 82 13095 (1982)
MoVCuGeO	299	96.1	99.6		US 4378309
$Mo_{12}P_{1.33}K_{1.5}Bu_{0.1}Cu_{0.4}V_{0.25}O$	370	97.7	68.6		US 4314075 (1980)
$PMo_{12}SbTe_{0.5}Cu_{0.25}V_{0.5}O$	305	80.0		68.2	US 4347163
$Mo_{12}PCa_{0.1}Ta_{0.1}B_{0.1}K_{0.2}V_1Cu_{0.1}As_{0.5}O$	300	87.3	95.8	83.6	JP 82 120547 (1982)
$P_{1.75}Mo_{12}VCsCu_{0.75}O$	360	87.2	83.0		JP 82 72937 (1982)
$P_{1.25}Mo_{10}VCs_{2.0}Cu_{0.75}O$	320	85.2	85.6	72.9	JP 82 65040 (1982)
$Mo_{12}PSbCu_{0.25}V_{0.25}O$	325	80.8	89.7	72.4	US 43011031 (1980)
$PMo_{12}V_{0.4}K_{1.9}Cs_{0.3}Cu_{0.4}O$	300	78.0	95.0	74.0	JP 80 79340 (1980)
PMoVO	350	83.2	93.5	77.8	EP 24954
$Mo_{10}VPCu_{0.2}As_{0.2}Cs_{0.1}O$	310	83.3	95.9		JP 80 112734 (1980)

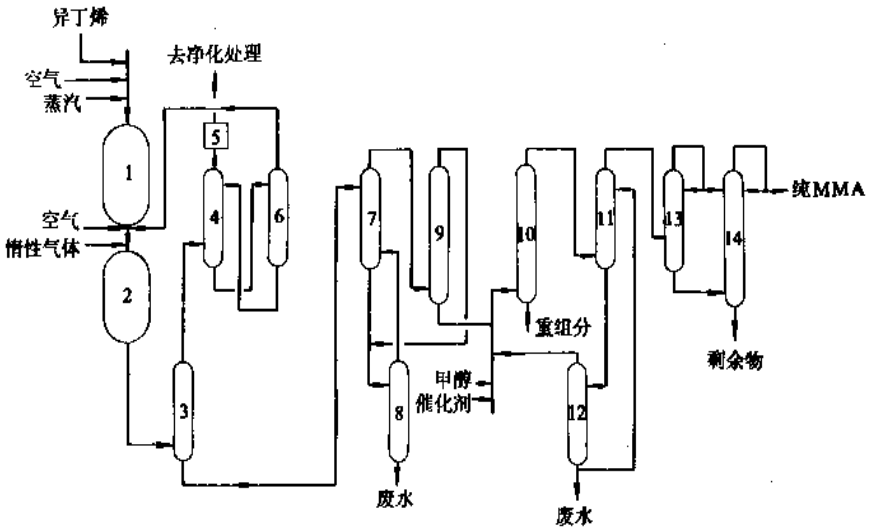


图4 异丁烯两步氧化法生产MMA工艺流程图

1，2—第1，2氧化反应器；3—骤冷器；4—吸收塔；5—燃烧装置；6—MAL回收塔；7—溶剂抽提塔；8—第二溶剂抽提塔；9—溶剂回收二水合物塔；10—酯化塔；11—水汽提塔；12—蒸馏塔；13—轻组分抽提塔；14—产品精馏塔

MAL与2.02kg新鲜空气混合，混合物加热至536℃，在第二氧化反应器中进行第二步氧化，反应物经过一个骤冷器使其冷至86℃，气相流出物进入吸收塔，其中未反应的MAL被醋酸所吸收，底部为含99%MAL的醋酸吸收液，放出的气相送至一个燃烧器进行焚烧，净化后排入大气，其中部分焚化气送至第一阶段氧化反应器，充当惰性气体稀释剂。从吸收塔底部得到的MAL醋酸吸收液入MAL回收塔，塔顶馏出的MAL（>98%）溶液返回第二氧化反应器，塔底回收的醋酸返回吸收塔循环使用。从骤冷器底部得到的粗MAA水溶液送往第一溶剂抽提塔回收MAA，上部流出物进入溶剂回收二水合物塔，底部粗MAA可进一步蒸馏提纯，作为最终产品，塔顶流出物分为两层，有机层经抽提后回用，而水溶液层与溶剂回收二水合物塔的提余液混合送至第二溶剂抽提塔，塔顶流出物入溶剂抽提塔，塔底排出物送往废水处理。从塔9送出的脱水粗MAA可直接送至酯化塔，该塔加入

H_2SO_4 催化剂和甲醇，使 MAA 酯化为 MMA。塔顶流出物入水汽提塔以回收过剩的甲醇，塔底流出物入蒸馏塔，塔底放出重组份，塔顶馏出物甲醇返回酯化反应塔重复利用，废水一部分返回水汽抽提塔，一部分送往废水处理，从 11 塔顶出来的经洗涤的粗酯送至轻馏分抽提塔除去醋酸甲酯等轻馏分副产物，再送至蒸馏塔，即可获得纯 MMA 产品。塔底还可回收有价值的剩余物。

3.2.2.　叔丁醇氧化法[14,15]

日本三菱人造丝公司同三井石油化学公司合作，由三井石油化学公司从抽提完丁二烯的 C_4 馏分中分离出异丁烯，水合成为叔丁醇，供三菱人造丝公司生产 MMA 使用。

三菱人造丝公司工艺流程详见图 5，包括水合、氧化、MAA 回收和酯化 4 部分。

异丁烯水合反应所用催化剂为离子交换树脂，反应液中加入适量溶剂，可以提高水合速率，降低水合的温度，延长了催化剂的使用寿命，异丁烯转化率可达 93.5%。尔后叔丁醇在催化剂上脱水转化为异丁烯，再与空气中的氧气进行氧化反应，使之转化为甲基丙烯醛，反应温度 300～400℃，以 Mo-W-Te 或 Mo-Bi-Sb 复合金属氧化物为催化剂，接触时间 1～5 秒，异丁烯转化率为 90～99%，选择性为 82～91%。反应生成气与二段反应尾气中未反应的甲基丙烯醛混合，进入第二段固定床列管反应器反应，接触时间 2～6 秒，温度 270～350℃，以改进的钼系杂多酸为催化剂、甲基丙烯醛转化率为 80～95%，选择性为 80～90%，二段反应生成气进入 MAA 捕集塔，与冷水直接接触冷却，得到浓度 20%（重量）的甲基丙烯酸水溶液，然后进入溶剂萃取塔，甲基丙烯酸和溶剂从萃取塔顶部进入第一蒸馏塔，塔底产物进入第二蒸馏塔，塔底 MAA 送往酯化，以离子交换树脂为催化剂，MAA 与 CH_3OH 酯化，生成 MMA。

$$(CH_3)_2C{=}CH_2 \xrightarrow[H_2O]{\text{水合}} (CH_3)_3COH$$

$$\xrightarrow{\text{脱水}} (CH_3)_2C{=}CH_2 \xrightarrow[O_2]{\text{氧化}}$$

$$CH_2{=}C(CH_3)CHO + H_2O \xrightarrow[1/2O_2]{\text{氧化}} CH_2{=}C(CH_3)COOH$$

$$CH_2{=}C(CH_3)CHO + H_2O \xrightarrow[CH_3OH]{\text{酯化}} CH_2{=}C(CH_3)COOCH_3$$

3.3.　乙烯羰基化法[7]

以乙烯制备甲基丙烯酸甲酯的原料路线早在 50 年代就在开发研究，美国 Air Reduction Co.（ARC）于 1963 年就发表了有关专利；德国 BASF 公司经多年潜心研究于 1989 年 11 月在 Ludwigshafen 建设了 36kt/a MMA 的新工厂。

3.3.1.　BASF 工艺

乙烯羰基合成反应生成丙醛，甲醇氧化生成甲醛，尔后丙醛与甲醛缩合反应生成甲基丙烯醛，甲基丙烯醛进一步氧化生成甲基丙烯酸，再与甲醇进行酯化反应，生成甲基丙烯酸甲酯。

$$CH_2{=}CH_2 + CO + H_2 \longrightarrow CH_3CH_2CHO$$

$$CH_3OH + 1/2O_2 \longrightarrow 2HCHO$$

$$CH_3CH_2CHO + HCHO \longrightarrow CH_2{=}C(CH_3)CHO + H_2O$$

$$CH_2{=}C(CH_3)CHO + 1/2O_2 \longrightarrow CH_2{=}C(CH_3)COOH$$

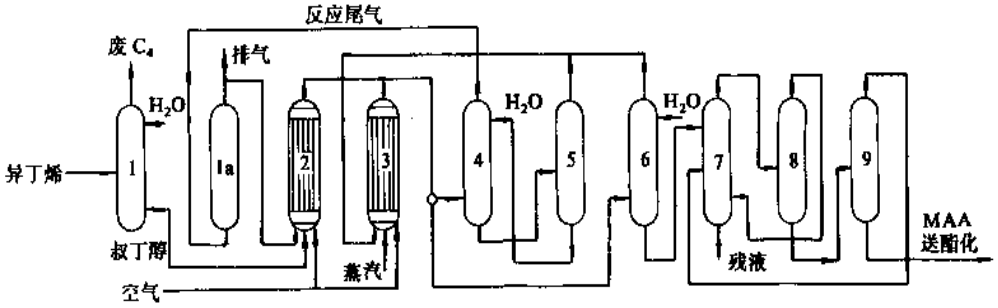
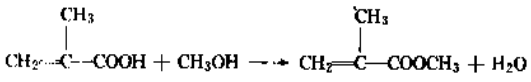


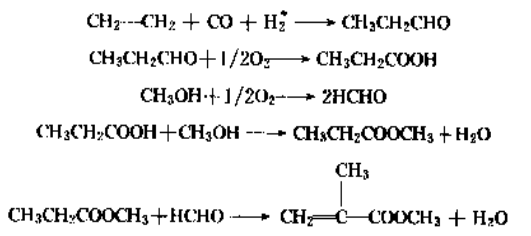
图 5　三菱人造丝公司叔丁醇氧化法生产甲基丙烯酸工艺流程示意

1—水合塔；1a—反应尾气缓冲器；2—氧化反应器 I；3—氧化反应器 II；4—甲基丙烯醛洗涤塔；5—甲基丙烯醛解吸塔；6—甲基丙烯酸捕集塔；7—萃取塔；8—蒸馏塔 1；9—蒸馏塔 II



3.3.2. ARC工艺[16,17]

乙烯羰基合成反应生成丙醛，再氧化生成丙酸；甲醇氧化生成甲醛，尔后，丙酸同甲醛和甲醇反应；丙酸同甲醇反应生成丙酸甲酯，再与甲醛反应生成甲基丙烯酸甲酯。



ARC工艺的特点是四步反应可串联在一起；甲醇部分转化为甲醛，两者按一定比例直接进入MMA反应器。其示意流程如图6。

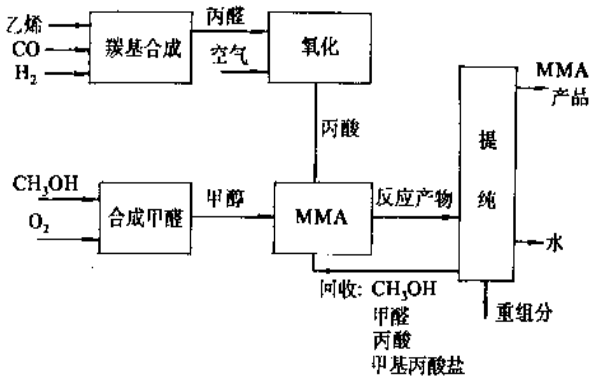


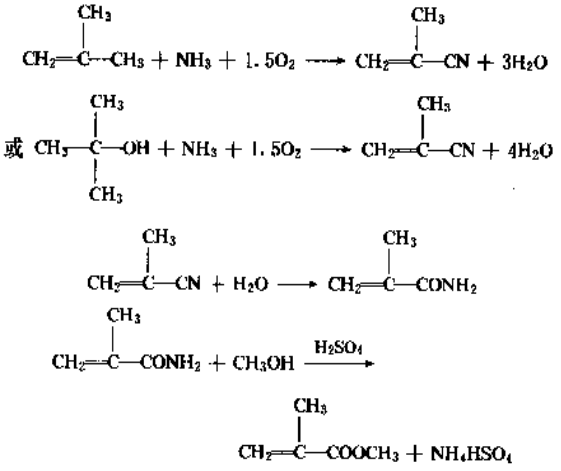
图6 ARC乙烯路线示意流程

3.4. 其它方法

除上边介绍的3个主要制造MMA方法外，还有甲基丙烯腈法、丙烯羰基化法、异丁醛氧化法、异丁烷氧化法、混合丁烯氧化法、裂解回收法等。除甲基丙烯腈法已有工业生产外，其它均在工业试验中。

3.4.1. 甲基丙烯腈法[18]

异丁烯与氨、氧进行氨氧化反应，生成甲基丙烯腈。以异丁烯计，甲基丙烯腈收率约为70%。也可以先将异丁烯水合，生成叔丁醇，然后再与氨、氧进行氨氧化反应，生成甲基丙烯腈。甲基丙烯腈水解，生成甲基丙烯酰胺，再与甲醇反应，生成MMA。



旭化成工业公司利用水岛生产厂195kt/a丙烯腈装置中的已关闭的66kt/a装置，用于生产甲基丙烯腈。然后将甲基丙烯腈运往川崎工厂，利用现有的MMA生产装置来生产单体，使单体生产能力从45kt/a扩大至50kt/a。该法装置投资费用低，约为异丁烯直接氧化法投资的1/5。

3.4.2. 丙烯羰基化法[19]

丙烯在烯烃中最廉价，所以丙烯原料路线受到瞩目。

以丙烯为原料制造MMA，90年代正在开发研究。美国化学系统公司的方法是从丙烯和合成气（$CO+H_2$）出发，经过两步反应而合成MMA。第一步，以三氟化硼和CH_3OH的络合物为催化剂，使丙烯，一氧化碳和CH_3OH于液相中进行反应，生成异丁酸甲酯；第二步，使异丁酸甲酯于气相中进行氧化脱氢而制得MMA，使用的催化剂是载于载体上的金属氧化物。德国Röhm公司和法国Norsolor公司合作，共同开发丙烯路线，Röhm在Weiterstadt建立了一套以丙烯为原料制造MMA的试验性的生产装置，技术上已取得突破，并拟与Norsolor联手实现工业化。

3.4.3. 异丁醛氧化法[15]

首先将异丁醛氧化为异丁酸，尔后异丁酸催化氧化脱氢制得MAA，再酯化得MMA。

氧化脱氢所用催化剂以铁铅磷酸盐为主，还加有Mn、Mg、Ca等物质。该法是利用丁辛醇的副产异丁醛为原料，每吨异丁醛约可制取833kg的MMA。日本旭化成和三菱化成正在进行研究开发，中国1980年至1985年由锦西化工研究院等单位共同对异丁醛制取MMA工艺进行技术开发，完成了中间试验，研制出了活性较高，选择性较好及寿命较长可供当前工业化使用的异丁酸氧化脱氢催化剂，转化率与选择性均在70%以上，收率在50%以上。

3.4.4. 异丁烷氧化法[18]

异丁烷首先脱氢，生成异丁烯，尔后与异丁烯氧化法相同。还可以先将异丁烷氧化生成叔丁基过氧化氢和叔丁醇，叔丁基过氧化氢再与甲基丙烯醛反应生成甲基丙烯酸和叔丁醇，叔丁醇脱水为异丁烯。之后，异丁烯氧化为甲基丙烯醛。美国 Rohm & Haas 和 Halcon 公司对异丁烷氧化法工艺进行了研究开发，由于 Rohm & Haas 公司的生产步骤多，流程长，收率低，甲基丙烯酸得率仅为 50%，并可得 20%可以回收利用的甲基丙烯醛。Halcon公司将异丁烷的脱氢与异丁烯氧化得甲基丙烯醛的反应协同完成。全面经济效果比 Rohm & Haas 公司的一步氧化法要好。

3.4.5. 裂解回收法[20]

甲基丙烯酸甲酯聚合物在隔绝空气的密闭容器中加热，至300℃以上，即可发生聚合物分子链的断裂而裂解成为蒸气状态的单体分子，而后冷凝回收得到粗 MMA 单体，再经蒸馏提纯，即可得到 MMA 精单体。这样就可以将加工后的边角余料、次品进行回收，一般干馏时间为 6～7 小时，收率 70%左右。

3.5. 主要原料路线经济评价[15,21]

目前，各国生产 MMA 的原料路线，仍以丙酮氰醇路线为主，其原因是丙酮氰醇法工艺较简单和技术日臻成熟，主要原料氢氰酸价廉易得，一直是比较经济的方法。但是，为了保证原料的稳定来源，降低成本，减少污染，国外一些企业除继续采用丙酮氰醇法外，还在积极开拓其他原料路线。选用何种原料路线与各国具体资源情况、原材料价格、技术发展水平，经济实力等方面因素有关。必须结合本国国情，来选择生产 MMA 的原料路线。美国和西欧对高辛烷值汽油需求量较大，促进了提高汽油辛烷值增强剂——甲基叔丁基醚（MTBE）的生产，而异丁烯或叔丁醇则是生产 MTBE 的起始原料，因此价格一直保持上涨的趋势。此外，美国的异丁烷价格比较便宜，来源也较丰富，从天然液化气、异丁烷异构化和裂解装置中均可得到，故而，美国趋向于以异丁烷为主要原料制取 MMA；西欧则倾向于以乙烯、丙烯为原料制造 MMA；而日本不允许使用 MTBE 提高辛烷值，不存在异丁烯和叔丁醇与其它用途的竞争，异丁烯与叔丁醇的价格较便宜，倾向于采用异丁烯（叔丁醇）为基本原料制造 MMA。中国随着丙烯腈的发展，大量的副产氢氰酸面临着综合利用的课题，因此，依据丙烯腈副产氢氰酸的数量和有机玻璃的市场容量，采用丙烯腈副产氢氰酸直接合成丙酮氰醇原料路线最为适宜，对于其它原料路线，则可进行研究开发以备后用。

各种原料价格对 MMA 产品价值的影响，见图 7。

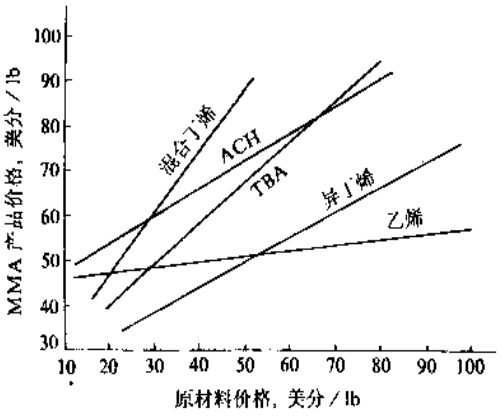


图 7　原材料价格对产品价格的影响

表 6 为美国斯坦福研究所对 5 种原料路线的经济评估。其中相差较大的因素是原料，化学品和公用工程。这两项费用随各国的具体情况会有相当大的变化。

从表 6、图 7 的具体数字中可以看出：(1) 乙烯路线的固定资本比异丁烯和叔丁醇高，但比丙酮氰醇和混合丁烯的低；(2) 原料和化学品价格，乙烯路线最低，叔丁醇次之，而丙酮氰醇、异丁烯和混合丁烯均较高；(3) 乙烯路线原料价格对 MMA 产品价值的影响比任何一条原料路线为小，其次是异丁烯和叔丁醇；(4) 乙烯路线的公用工程费用较高，占产品价值的 24%，其次是混合丁烯。

表 6　甲基丙烯酸甲酯成本的评估①（1984 年）

成　本	丙酮氰醇	异丁烯	叔丁醇	乙烯	混合丁烯
固定资本 百万美元	98.2	77.9	85.4	95.0	107.0
生产成本 美分/磅					
原料和化学品	46.5	28.6	22.0	21.9②	30.5
公用工程	2.5	4.9	6.5	11.0	8.8
操作人员工资	3.7	3.4	3.6	3.5	4.2
折旧费用	9.8	7.8	8.5	9.5	10.7
合计	62.5	44.7	40.6	45.9	54.2
扣除副产品回收费	(2.9)				(11.6)
产品成本	59.6	44.7	40.6	45.9	42.6
原材料和化学品占产品成本的比例，%	78.0	64.0	54.2	47.7	71.6
公用工程占产品成本的比例，%	4.2	11.0	16.0	24	20.7

① 工厂生产能力 250 百万磅/年（113.4kt/a），开工系数 0.9。

② 采用通用的一氧化碳（CO），以管路输送。

4. 经济概况[15,22,23]

由于市场需求量的激增，极大地促进了有机玻璃工业的迅速发展，出现了世界性的MMA的投资高潮。美国Rohm & Haas和Du Pont两大公司，采用丙酮氰醇原料路线，于1991年各增加了MMA产量60kt；日本三菱人造丝公司自1983年和1988年用C_4(叔丁醇)原料路线，使MMA生产能力新增95kt；加之日本其它公司和德国BASF公司采用烯烃为原料，合成MMA的新工艺相继工业化，使世界的MMA生产能力大幅度地提高。1983年

表7 世界甲基丙烯酸甲酯主要企业的生产能力

国别	公司	地址	生产能力，kt/a		工艺
			1983	1991	
美洲					
美国	Rohm & Haas	Deer Park (Texas.)	300	360	ACH
	Du Pont	Memphis (Tem)	134	191	ACH
	CY/RO	Fortier (Lou.)	80	92	ACH
加拿大	Gujarat Polymer	Gujarat	5	5	ACH
墨西哥	Fenoquimia	Cosoleacaque	16	16	ACH
巴西	Quimica Metacril	Aratu, Bahia	10	10	ACH
欧洲					
德国	Rohm GmbH	Worms	115	175	ACH
	Degussa	Wesseling	45	60	ACH
	BASF	Ludwigshafen		36	C_2（乙烯）
英国	ICI	Billingham	105	105	ACH
法国	Norsolor	St, Avold	60	60	ACH
意大利	Vedril	Rho	50	50	ACH
西班牙	Paular	Tarragona	30	30	ACH
	Monacril	Palos de-la-Fronter	20	20	ACH
荷兰			18.2	18.2	ACH
瑞士			22.7	22.7	ACH
前苏联			50	50	ACH
捷克	PCHZ	Zilina	5	5	ACH
亚洲					
日本	三菱人造丝 (MRC)	大竹	78	78	ACH
			40	95	叔丁醇法
	甲基丙烯酸单体(触媒/住友)	新居浜	40	40	甲基丙烯醛法
	旭化成	川崎	45	50	甲基丙烯腈法
	共同薬品	大阪		40	丙烯醛法
	三菱瓦斯化学	新潟	6	50	改进ACH
	三井東亜/協和瓦斯	千葉		40	丙烯醛法
	触媒化学	姬路	15	15	丙烯醛法
	住友化学	新居浜	18	18	ACH
	協和瓦斯	新潟	42	42	ACH
	三井東亜	千葉	14	14	ACH
中国	龙新化工有限公司	安达		20	ACH
	抚顺有机玻璃公司	抚顺		13	ACH
	台湾省高雄树脂公司	高雄	33	79	ACH
韩国	Lucky	Yochon	10	20	ACH
				40	丙烯醛法
印度	Polymers Co.		5	5	ACH
其它各国			约150	约150	
总计			1560	2110	

MMA 生产能力为 1560kt/a；1991 年增至 2110kt/a，据不完全统计，80 年代后期至 90 年代初期仅美国、日本、德国、英国、中国新增 MMA 生产能力约达 750kt/a。1989 年美国 MMA 生产装置利用率高达 100%。全世界 MMA 需求量正以 4.7%的速度增长。

中国从 1985 年起就筹建 10kt 以上的工厂，1990 年和 1991 年分别建成了 20kt/a 和 13kt/a 的工厂。此外还有近 60 家中小型有机玻璃生产厂，分布于全国各地、规模最大的年产 5000t 左右。表 7 为世界主要生产企业 1983 和 1991 年 MMA 生产能力。

从表 7 可看出：1991 年全世界 MMA 生产能力为 2110kt/a，其中美国 3 公司计 643kt，占 31%；西欧 10 公司计 577kt，占 27%；日本 10 公司计 482kt，占 23%；中国 3 公司计 112kt，占 5.3%。

5. 产品规格和分析方法

5.1. 甲基丙烯酸及其酯类的产品规格

冰甲基丙烯酸纯度大于 99.4%（用气相色谱和高效液相色谱分析）水份约为 0.1～0.2%（重量），还有微量的 α-羟基异丁酯，在运输和贮存时加入阻聚剂氢醌甲醚 100～250ppm。工业上使用的甲基丙烯酸甲酯（MMA）纯度为 99.9%，酸度（以 MAA 计）<0.003%，水份小于 0.05%。运输和贮存时加入阻聚剂 MEHQ10～15ppm 或 HQ25～60ppm。美国 Rohm & Haas 甲基丙烯酸及其酯的产品规格详见表 8。

表 8　Rohm & Haas 甲基丙烯酸及酯产品规格

规　格	MAA	MMA	EMA	BMA	i-BMA
含量(GLC),%	>98.5	>99.8	>98.0	>98.5	>98.5
酸度(以 MAA 计)%		<0.005	<0.02	<0.02	<0.02
水分,%	<0.30	<0.05	<0.15	<0.10	<0.10
色度,APHA	<25	<10	<10	<30	<30

中国安达龙新化工有限公司甲基丙烯酸酯单体产品规格详见表 9。

表 9　安达龙新化工有限公司 MMA 产品规格

规　格	安达龙新（中国）
含量,%	≥99.8
酸度（以 MAA 计),%	≤0.001
水分,%	≤0.01
低沸物,%	≤0.05
高沸物,%	≤0.05
色度（APHA）	≤10

5.2. 分析方法

5.2.1. 化学分析

常用的有：a. 皂化法；b. 二溴硫酸吡啶；c. 皂化-溴化法。

5.2.2. 色谱分析

MAA 和 MMA 的主要测定方法，一般用 GC 气相色谱或用 HPLC 高压液相色谱仪测定。

6. 贮藏与运输

MAA 和 MMA 均易聚合，MAA 和 MMA 的聚合热分别为 56.5kJ/mol 和 57.7kJ/mol；EMA 为 57.5kJ/mol；BMA56.5kJ/mol。放出的热量更促进聚合的产生，因此，必须对单体进行适当的阻聚，避免聚合的发生。一般加入的阻聚剂为氢醌甲醚（hydroquinone monomethyl ether，MEHQ）或氢醌（hydroquinone，HQ）以保证产品质量和贮运的安全。对较低的烷基甲基丙烯酸酯单体，通常加入量为 10～15ppm，而对甲基丙烯酸、比较高的烷基酯以及含官能团的甲基丙烯酸酯类，必须加入较高的浓度。工业上适合甲基丙烯酸酯典型的阻聚剂加入量详见表 10。MEHQ 和 HQ 酚类阻聚剂的有效性，主要取决于氧的存在，为此，甲基丙烯酸的单体总是同一个气相空间直接接触，其中氧浓度为 5～21%，还要避免污物的影响，例如水份可能引起由铁锈激发的聚合。

表 10　甲基丙烯酸酯类典型阻聚剂加入量

甲基丙烯酸酯	阻聚剂品种	加入量 ppm
甲基丙烯酸	MEHQ	100
甲基丙烯酸甲酯	MEHQ	10
甲基丙烯酸乙酯	MEHQ	15
甲基丙烯酸丁酯	MEHQ	10
甲基丙烯酸异丁酯	MEHQ	10
甲基丙烯酸异癸酯	MEHQ+HQ	10
甲基丙烯酸月桂酯	HQ	100
甲基丙烯酸十八烷基酯	HQ	100
甲基丙烯酸 β 羟乙酯	MEHQ	1200
甲基丙烯酸 β-羟丙酯	MEHQ	1200
甲基丙烯酸-2 二甲基氨基乙酯	MEHQ	200
甲基丙烯酸-2-叔丁基乙酯	MEHQ	1000
甲基丙烯酸缩水甘油酯	MEHQ	25
二甲基丙烯酸乙二酯	MEHQ	60
二甲基丙烯酸 1,3-丁二酯	MEHQ	200
三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯	HQ	90

贮存期间必须保持较低的温度，使过氧化物和其它氧化物的产生的可能性变得最小。特别是氨基甲基丙烯酸酯，例如叔丁基氨乙基甲基丙烯酸酯和二甲基氨乙基甲基丙烯酸酯比烷基甲基丙烯酸酯更易聚合，因此这些酯的贮藏温度不得超过25℃。为了延缓可溶性低聚物和聚合物的产生，多官能甲基丙烯酸酯的贮藏温度应小于30℃。

甲基丙烯酸凝固点较高，为15.8℃，在凝固期间，阻聚剂与MAA分离开，若加热熔化时，消耗阻聚剂，引起激烈的聚合。因而应尽量避免MAA的凝固，若产生凝固，最宜熔化温度为25℃，待全部熔化，溶液完全混合后，再予移动，阻聚剂也均匀分布于MAA中。

MAA贮藏容器材质采用316#不锈钢，也可贮于玻璃不锈钢、铝或聚乙烯衬里的容器里。甲基丙烯酸酯类可贮存于中碳钢，不锈钢或铝制容器内。

MMA在应用时，有的产品可不必去除阻聚剂即可使用，若需要除去时，可采用离子交换树脂或碱性盐水洗涤去除。但不含阻聚剂的单体极不稳定，应尽快加以使用。

7. 毒性与安全[24]

经毒理学活性测定表明，甲基丙烯酸酯比丙烯酸酯毒性小；较大的酯比较小的酯吸入量少，毒性小。甲基丙烯酸酯呈现了由低至中等的急性毒性，对皮肤和眼产生轻微至中等的急性毒性。甲基丙烯酸及其酯类是一种具有交叉敏感性的敏感剂。甲基丙烯酸及其酯类毒性程度详见表11。若较长时间在甲基丙烯酸酯类的蒸汽中停留，会产生眼睛永久损伤甚至失明。一般会引起鼻、喉的刺激，头部眩晕嗜睡，在高浓度蒸气中停留，严重者会引起中枢神经系统能力的降低。若不慎吸入口中，会导致口、喉、食道、胃的严重腐蚀，致使心慌不安、呕吐、腹泻、眩晕等症。直接与单体接触，刺激皮肤并产生红肿，MAA更甚之。从而，甲基丙烯酸甲酯工作场所，暂时工作区的允许极限为100ppm，老鼠吸入MMA 100ppm 2年及仓鼠18个月后均未发现致癌症状，老鼠吸入1000ppm，也未发现畸形变化。这是因为MMA发生迅速而广泛的降解作用，大部分生成二氧化碳和少量的丙二酸二甲酯，从肺部排出。在MAA及其酯类装运时，必须进行防护、保证安全。操作人员必须戴耐化学物的手套、穿毛料的防护服装，戴防溅的护目眼镜，并且保持车间内的良好通风，一旦与这些物质直接接触后，可用大量的水进行冲洗。甲基丙烯酸低碳酯闪点较低，存在着火的危险，这些物质同空气(O_2)能形成爆炸性的混合物，在25℃，101kPa压力下，其爆炸极限MMA为2.1～12.5%；EMA为1.8%。故而作为易燃物质进行运输。

表11 甲基丙烯酸及其酯类毒性程度

毒性	MMA	BMA	MAA
鼠(经口)LD_{50},g/kg	7.9,9.4	20.3	1～2
鼠(吸入)LD_{50},ppm	7093	1720	>1300
兔(经皮)LD_{50},g/kg	>9.4	10.2	>2
兔表面刺激发炎	轻微至中等	中等	腐蚀
兔眼刺激	轻微至中等	轻微	腐蚀
OSHA容许接触程度,ppm			20
TWA容许最大浓度,mg/m^3	410		70
ppm	100		20
气味(临界值),ppm	0.083	0.016	10

注：OSHA—(美)职业安全与卫生管理局；TWA—暂时工作区。

8. 用途[23]

8.1. 制造聚甲基丙烯酸酯

甲基丙烯酸及其酯的最大用途就是制造聚甲基丙烯酸甲酯(polymethyl methacrylate，PMMA)和其他聚甲基丙烯酸酯类，它们主要用以制造有机玻璃板材和模塑料制品(见甲基丙烯酸系聚合物)。欧洲用于生产板材的MMA，占总产量的40%，中国生产板材的比重更高，占总产量的80%。

80年代末期，美、日、德、英、法、意等国对开发高性能MMA树脂非常火热，并相继取得了显著成效。新开发的高耐热性树脂产品，其强度和热变形温度分别接近、达到或超过聚碳酸酯，而且价格较低。例如Rohm & Haas公司开发出的Kamax树脂是一种新的无定形的丙烯酸-酰亚胺共聚物，它与诸聚合物的相容性较好，可作诸塑料的添加剂，改善其热性能和光学性能，还可用于灯管、汽车仪表、包装材料等。

以MMA为主体，可以合成多种类型及各种用途的胶粘剂，如CR/MMA接枝型胶粘剂，是由MMA和氯丁橡胶(chloroprene rubber，CR)为主要原料，其粘接力可达3kg/2.5 cm，为塑料鞋用胶粘剂。还有改性的CR/MMA/SBS❶三元接枝胶粘剂，可粘接橡塑两性的材料。利用丙烯酸类乳液和粘土分散液制成一系列纸用胶粘剂。以MMA、丙烯酸丁酯(butyl acrylate，BA)为主体的共聚乳液型胶粘剂，用于涂料印花、静电植绒、非织造布等，还有用于油面金属粘接等的反应型丙烯酸胶粘剂，MMA的用量很大，有的>50%，在甲组分中，各成分的重量比为：丁腈橡胶40，MMA 100，甲基丙烯酸2-羟基乙酯(2-hydroxyethyl methacrylate，HEMA)80，MAA 10，异丙苯过氧化氢2。

❶ SBS(苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物，styrene butadiene styrene)。

高分子聚合物与混凝土的复合作用，形成聚合物混凝土，它具有抗压强度、抗拉强度、弹性模量高，吸水率低，抗冻性能好等特殊优点，MMA就是常用的一种聚合物。南京永丰化工厂与南京水利科学研究院共同协作，生产了NUS❶丙烯酸酯共聚乳液作为水泥的改性剂，该共聚乳液主要由MMA、MAA、BA等树脂和助剂共聚合而成。与500#普通水泥砂浆相比，其抗裂性为其10倍以上，粘结强度为其4倍以上，抗渗透性为其1.5倍，抗氯离子渗透能力为其8倍以上。聚合物混凝土用于水坝、桥梁和修复旧建筑等方面，它的推广使用具有极大的经济效益和社会效益。

MMA还可作为腈纶的第二单体，美国氰胺公司(American Cyanamid Co.)生产的共聚腈纶，每吨腈纶需用108～110kgMMA，日本生产的Exlan，第二单体为MA，第三单体为甲基丙烯酸磺酸钠(methacryl sodium sulfonate，MAS)，其单耗为0.003kg/kg腈纶。腈纶中对MMA单体质量要求见表12。

表12　腈纶用MMA技术规格

性　能	含　量	性　能	含　量
外　观	透明，无悬浮物	聚合物，%	≤0.05
MMA含量，%	99.75	色度(APHA)	≤20
密度，g/cm³	0.93～0.95	铁，%	≤0.4
折射率	1.410～1.414	苯，ppm	<75
酸度(以MMA计)%	<0.05	杂质，%	≤0.1
		氢醌，ppm	20～30

丙烯酸类聚合物具有良好的生物相容性，这是它作为医药功能高分子的因素。如硫酸庆大霉素珠链，它是由MMA和BA共聚物粉末，加入一定量惰性物质和硫酸庆大霉素药剂，在MMA单体中溶胀成糊状物，入模加热聚合而成坚硬的珠状颗粒，主要医治骨髓炎和软组织各种感染病。由粉剂MMA和丙烯酸酯共聚的模塑料和液剂MMA单体两部分组成的医用骨水泥是人工关节置换手术时不可缺少的充填胶粘剂。以MMA为主体的物质，还可制造局部头颅、制作假牙和牙托粉等。

多种高分子物质进行共混是塑料改性加工的重要途径之一，由共混加工所得到的塑料合金是一种兼有或超越组分综合性能的高分子材料。PMMA可与聚氯乙烯(PVC)、聚碳酸酯(PC)、聚环氧乙烷-丙烯酸甲酯(polyethylene oxide，PEO-methyl acrylate，MA)、以及聚乙烯吡咯烷酮(polyvinyl pyrroli done，PVP)等高分子材料经共混加工成PMMA/PVC，PMMA/PC，PMMA/PEO-MA以及PMMA/PVP等塑料合金。PMMA/PVC合金具有的柔韧性，耐冲击远比PMMA高，甚至在－60℃下仍能保持，若应力在10MPa以下，于50℃下，该合金可以作为长期耐用材料使用，PMMA/PEO-MA合金具有透明性，还有永久抗静电的功能，商品名パイヨン，由日本吴羽化学公司生产PMMA/PVP合金具有高吸水、高透氧性能，用于软接触镜片。商品名プレスト，是日本东丽公司生产的产品。

8.2. 涂　料

MMA单体用于涂料的比重也较大，美国用于表面涂料的数量为MMA总量的24%，日本为15%，中国丙烯酸涂料发展速度也较快，90年代初期生产能力已超过10kt。MMA在涂料中起到提高聚合度，增加硬度，提高耐候性，增添光泽等作用。在汽车涂料、建筑涂料、防水涂料、木材涂料、金属涂料、粉末涂料中均使用了MAA、MMA和其它有关酯类。中国乳胶涂料用于建筑业始于60年代，至90年代已能生产乙-丙乳胶涂料、纯丙乳胶涂料和苯丙乳胶涂料。聚合物类型有：VAC/BA/MMA/MA；BMA/MA；St/BA/MMA/MA。这些涂料在耐水、耐擦洗、抗污染，耐候性能上均能不同程度地满足建筑业的需要。

8.3. 聚氯乙烯改性剂

粒子分散剂聚氯乙烯(PVC)改性剂，可降低PVC的熔融流动指数，改进加工性能，提高冲击强度，且不降低PVC原有的刚性、拉伸强度、耐热等性能，仍能保持PVC的组成和折射率，从而能够生产透明或半透明的聚氯乙烯制品。常用的有MBS、ACR等；MBS是由甲基丙烯酸甲酯(MMA)、丁二烯(BD)和苯乙烯(St)组成的三元共聚物，它除可提高PVC的强度外，还能改善PVC制品的刚性和韧性、尺寸稳定性、加工性和色调，尤其在制造PVC透明制品方面至今仍独占鳌头。其加入量一般为10%左右。ACR主要由MMA和部分丙烯酸酯(如乙基丙烯酸酯EA或丁基丙烯酸酯BA)及苯乙烯等经乳液聚合而成，它克服了MBS耐候性不佳的弊端。ACR大致可分为抗冲击型和加工型两种。世界上生产ACR的主要公司有美国Rohm & Haas、日本的三菱人造丝公司、鐘淵、吴羽等。中国在上海、苏州、温州等地有部分生产。

8.4. 润滑油添加剂

甲基丙烯酸高级酯类可作为润滑油添加剂，一般有粘度指数改良剂、降凝剂、增粘剂以及消泡剂等。例如甲基丙烯酸的月桂酸、硬脂酸酯类作为提高粘度指数剂，用于汽车润滑油添加剂。中国上海炼油厂、益阳红旗化工厂生产的T602，即是以聚甲基丙烯酸十二烷基酯为主的油品添加剂，它具有增粘和降凝的双重作用，可用于

❶ NUS为南京永丰化工厂丙烯酸酯共聚乳液的商品牌号。

多级发动机油、航空液压油、数控液压油和自动传动液等的增粘剂，稠化能力为40～68%，对30#机械油，增粘剂的添加量为2～4%（重量），10#机械油的添加量为10%。

当烷基R＞C_{12}时才具有降凝效果，如凝固点为－7℃的机械油，加入T602（R＞C_{12}），凝固点可降至－18℃，－25℃的变压器油可降至－40℃。作为油品降凝剂使用时，添加量为0.5%。

8.5. 纺织浆料

丙烯酸酯类浆料已与淀粉、聚醋酸乙烯成三足鼎立的态势。丙烯酸酯类浆料是丙烯酸酯类的均聚物、共聚物或共混物。主要用于高密细号纯棉织物、涤/棉等混纺织物、合成纤维的长丝织物的经纱上浆、喷水织机专用防水浆料等。在配方中除使用丙烯酸酯类外，还加入一定量的MMA和其它甲基丙烯酸酯类。另外，在制造合成纤维的过程中，作为改性剂可添加甲基丙烯酸甲氧基乙二醇400酯，甲基丙烯酸甲氧基四缩乙二醇酯的酯类时，可改进合成纤维的吸水性、染色性和带电性。

8.6. 交联剂

MMA作为不饱和聚酯交联剂，取代原用的苯乙烯，市场需求量正在上升，具有很大的消费潜力。使用MMA代替苯乙烯的优点是改进了不饱和聚酯的耐候性，延长了使用寿命，增加了光泽度。

甲基丙烯酸及其衍生物还可用作离子交换树脂的交联剂。

8.7. 丙烯酸树脂型人造大理石[21]

人造大理石是树脂混凝土的一种，其成分是：无机矿物填料、树脂、催化剂、促进剂和色料。人造大理石有不饱和聚酯型、丙烯酸树脂（MMA树脂）型、三聚氰胺树脂型和环氧树脂型等。鉴于丙烯酸树脂型性能优于其它类型，它具有近似天然大理石的质感、耐候性能优良、可热弯曲加工、好保养等性能，因而增长速度较快，但也有热性能稍差和价格较高等缺点。日本触媒化学公司开发的MMA树脂大理石，保优克劣，使之耐热性提高，其热变形温度为230℃，热稳定性良好。商品名为マーバシート。1991年德国Schoch公司开发的MMA树脂大理石——silgranit，是把PMMA溶在MMA单体中，再加入60～80%的花岗石填料和其它反应剂料，混合后即为浇注料，要求PMMA分子量分布要窄，粘度要适中。silgranil大理石耐温高达240℃，经5000次冷-热交变周期试验无损坏，摩氏硬度为6，耐热性和耐磨性俱佳，可用于制造水槽、浴器、浴盆和温泉设备等。

8.8. 其 它

甲基丙烯酸及其酯类还有许多广泛的用途，如可作甲基丙烯酸甲酯类磁性塑料、火箭用固体燃料、石棉增强等。

参考文献

[1] Frankland, E., Duppa, B. F., *Ann. Chem. Pharm.*, 136(1865).

[2] Hochheiser, S., "Rohm & Haas", University of Pennsylvania Press., Philadelphie, 1986.

[3] 奥田平，稻垣宽，"合成樹脂エマルジヨン"，pp. 556～586，高分子刊行会，東京，1984.

[4] GB 405699(1934), Crawford, I. W. C. (ICI); *CA* 28(1934) 4745-9.

[5] 杨光启，陶涛主编，《当代中国的化学工业》，234页，化学工业出版社，北京，1986年。

[6] *Japan Chem. Week*, **23**(1157), 3(1982).

[7] *Japan Chem Week*, **24**(1195), 2(1983).

[8] *Chem. Week*, **142**(3), 64～65(1988).

[9] "Kirk-Othmer", 3rd ed., vol. 15, pp. 346～351, 1981.

[10] Riddle, E. H., "Monomeric Acrylic Esters" Roinhold Publishing Corp., New York, 1954.

[11] US 3087962, (1963), (Rohm & Haas).

[12] Rouch-Puntigan, H., Volker, T., "Acrylund Methacryl-Verbindangen", Springer Verlag, Berlin, 1967.

[13] Neroec, J. W., Bauer, W. Jr., "Acrylic and Methacrylic Acid Polymers", in "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering", 2nd ed., vol. 1, pp. 211～234, 1985.

[14] 马占镖，石油化工化纤，**16**(4)(1988)。

[15] 化学工業時報，第1756号，p. 3, 1981.

[16] Richard, P., Barry., J., *Hydrocarbon Processing*. **65** (3), 37～43, (1986).

[17] *Chem. Week*, **129**(16), 63(1981).

[18] US 3100795(1963), (Air Reduction Co.).

[19] 化学工業時報，(1982. 2. 5).

[20] *Chem. Engineering*, **93**(3), 35(1990).

[21] 珊瑚化工厂编著，《有机玻璃(及同类聚合物)》，37～39页，上海人民出版社，1975年。

[22] 牟馨，化工新型材料，**18**(3)，10～11(1990)。

[23] 朱根元，牟馨，化工新型材料，**20**(11)，4～5(1992)。

[24] Bakshi, A. S., *Oil & Gas Journal*, Nov. 25(1985).

[25] "Storage and Handling of Acrylic and Methacrylic Esters and Acids", Bulletin 84c$_7$, Rohm & Haas, Philadelphia, 1987.

[26] 马占镖，化工新型材料，**16**(4)，1～6(1988)。

[27] 牟馨，化工新型材料，**20**(7)，13～14(1992)。

jiajibingxisuanxi juhewu

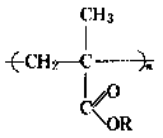
甲基丙烯酸系聚合物　Methacrylic Polymers

朱根元　成都有机硅研究中心

1. **概述**…… 191
2. **物理性能**…… 192
2.1. 异构体…… 193
2.2. 玻璃化温度…… 193
2.3. 热、物理性能…… 194
2.4. 光学性能…… 194
2.5. 分子量…… 195
2.6. 力学性能…… 195
2.7. 电性能…… 196
2.8. 溶液性能…… 196
3. **化学性质**…… 197
3.1. 化学稳定性…… 197
3.2. 光化学稳定性…… 197
3.3. 热稳定性和热降解…… 197
4. **制造方法和生产工艺**…… 198
4.1. 本体聚合法…… 199
4.1.1. 封闭浇注工艺…… 199
4.1.2. 环带式连续浇注工艺生产板材…… 201
4.1.3. 溶液本体连续聚合工艺…… 201
4.1.4. 离心浇注工艺…… 202
4.2. 悬浮聚合法…… 202
4.3. 乳液聚合法…… 203
4.4. 溶液聚合法…… 204
4.5. 接枝聚合法…… 204
4.6. 辐射聚合法…… 204
5. **加工方法**…… 205
5.1. 有机玻璃加工…… 205
5.1.1. 机械加工…… 205
5.1.2. 热成型…… 205
5.1.3. 粘合…… 206
5.1.4. 抛光…… 206
5.1.5. 涂膜…… 206
5.1.6. 定向拉伸…… 206
5.2. 模塑料加工…… 206
5.2.1. 注射…… 206
5.2.2. 挤出…… 207
5.3. 树脂-填料复合材料…… 207
5.3.1. 玻璃纤维增强树脂板…… 207
5.3.2. 树脂混凝土…… 207
5.3.3. 人造大理石…… 208
6. **产品标准和分析检验方法**…… 208
6.1. 本体聚合板材、管、棒…… 208
6.2. 乳液树脂…… 208
6.3. 悬浮聚合物…… 209
6.4. 溶液聚合物…… 209
7. **经济概况**…… 209
8. **应用**…… 209
8.1. 玻璃材料…… 209
8.2. 光学材料…… 210
8.3. 医用材料…… 210
8.4. 油品添加剂…… 210
8.5. 清漆涂料…… 210
8.6. 胶粘剂…… 210
8.7. 织物印染助剂…… 210
8.8. 其它…… 210
9. **健康和安全**…… 210
10. **展望**…… 211
参考文献…… 211

1. 概　述

甲基丙烯酸系聚合物是指具有结构单元(1)的高分子化合物，通常包括聚甲基丙烯酸及其酯类和它们的衍生物，式中R可以是H、烷基、芳基等不同取代基团。这类聚合物的性能决定于取代基R的性质，同时，由于甲



(1)

基丙烯酸系聚合物与丙烯酸系聚合物不同之处在于前者是在后者结构单元中 α-碳原子位置上的 H 原子被"—CH_3"基团取代，增加了大分子链段热运动的位阻障碍，因此，使甲基丙烯酸系聚合物较之丙烯酸系聚合物具有更好的热稳定性、硬度和刚性。最有代表性和使用最广的甲基丙烯酸系聚合物是聚甲基丙烯酸甲酯（以下简称 MMA）。

甲基丙烯酸系化合物也是"乙烯"衍生的烯类单体，它是在乙烯分子中一侧碳原子相连的两个氢原子分别被 CH_3 和—COOR 所取代，因而双键不对称性增加，这类单体易于通过多种方法进行均聚和共聚。

德国化学家 Otto Röhm 于 1914 年颁布生产丙烯酸酯的美国专利。1927 年在德国 Darmstadt 的 Rohm & Haas 公司开始生产聚丙烯酸甲酯，商品名"Acryloid"和"Plexigum"，开发用于汽车安全玻璃中间胶层。Dr. Rohm 于 1932 年在生产汽车安全玻璃中间层时发现甲基丙烯酸甲酯单体在两块玻璃板组成的模型中聚合后，可在其中取出一块透明塑料板材，Rohm 将他发现的这块板材称为"Plexiglas"，并花费 3 年时间将此开发为工业产品[1]。Mr. Haas 改进了 Dr. Rohm 的发现并于 1936 年春天，在美国 Bristol 的生产线上用浇注聚合工艺生产出第一块 Plexiglas 板"聚甲基丙烯酸甲酯（以下简称 PMMA）"，各国称"Acrylic Sheet"，中国惯称"有机玻璃"。从此，PMMA 成为丙烯酸-甲基丙烯酸酯系列聚合物中的主要产品。几个月后，德国也生产出第一块 Plexiglas 板材[1]。英国 ICI 在 Rowland Hill 领导下，解决了单体的生产问题，并制得第一块 MMA 本体浇注聚合产品，被称为"Perspex"[2]。

1933 年英国 ICI 的 J. W. C. Crawford 第一个开始了以明胶或甲基纤维素水溶液聚合物为稳定剂的 MMA 悬浮聚合工作[3,4]。30 年代由于用乳液和溶液聚合生产丙烯酸酯聚合物时，需要使用 MMA 调整共聚物的硬度，所以，扩大了 MMA 的市场需要量。塑料工业的发展需要一种甲基丙烯酸酯模塑料，要求其透光度和强度性能达到 PMMA 板材相同的水平，因而 1938 年推出了模塑和挤出成型用的两种 PMMA 模塑料。Plexiglas 具有透明、可成型、耐应力和耐破碎特性，很快发现它最适用的市场是用作军用飞机座舱盖，并很快获得美国陆军和海军航空兵团的批准。Rohm & Haas 公司在 1938 年耗资 40 万美元发展 Plexiglas。二次大战结束，该公司销售量为初始时的 5 倍，为总产量的 2/3。1953 年美国研制成功耐热 Plexiglas 55（系轻度交联 PMMA）[5]，并于 1956 年将其进行定向拉伸，极大地提高了其耐开裂和耐冲击性，并首先将定向拉伸 Plexiglas 用于 F-106 战斗机座舱盖[6]。1964 年美国 Du Pont 公司开发成功以 PMMA 制造塑料光导纤维[6]。第二年该公司又研制成功耐磨有机玻璃 Lucite AR[7]，美国 Swedlow 公司开发成功用环带式连续浇注工艺生产 Plexiglas[6]，英国开始用挤出法生产有机玻璃[8]。60 年代一种亲水凝胶-聚甲基丙烯酸羟烷基酯问世，它被用作接触眼镜。1977 年美国 Du Pont 公司开发成功低损耗的氘化 PMMA 塑料光纤[6]。美国 Polymer Technology Inc. 于 1979 年成功地开发溶液本体连续聚合法生产 PMMA 模塑料新工艺，并于 1983 年建成世界上第一座应用该法的生产装置，年生产能力为 12kt。

甲基丙烯酸系聚合物是产量较大的合成树脂之一。它广泛用于交通运输、建筑装饰、卫生洁具、医用材料、油品加工、轻工纺织、油漆涂料和胶粘剂等。如 PMMA 板材是优良的有机透明材料，俗称有机玻璃，不但透光率高达 92%，且有良好的物理机械性能、耐老化性、机械加工和热成型性以及漂亮外观，使它成为二次大战以来各型飞机不可缺少的座舱、风档和弦窗的透明材料，还广泛用作广告招牌、照明灯具、建筑装饰。MMA 和丙烯酸酯、苯乙烯等共聚生产多型模塑料，可挤压制板材，注塑加工弱电器具、光学透镜、文教用品，汽车灯具、齿科材料、仪器仪表盖等；甲基丙烯酸高碳醇酯和其它单体共聚是重要的油品增粘剂和降凝剂；甲基丙烯酸及其钠盐聚合物可制备高吸水性树脂；甲基丙烯酸羟乙酯、羟丙酯聚合物是制造人工晶体、接触眼镜的主要材料；甲基丙烯酸酯（甲酯、丁酯、异辛酯、环氧丙酯、二甲胺乙酯等）、多官能甲基丙烯酸酯（双甲基丙烯酸乙二醇酯、三甲基丙烯酸丙三醇酯等）和甲基丙烯酰胺及其 N-取代衍生物采用乳液、溶液和光敏聚合方法可分别制成涂料、胶粘剂、树脂改性剂、聚合物混凝土、人造大理石等用于建筑、纺织印染、电子、光学、皮革、造纸、印刷油墨、汽车制造、飞机船舶等各工业部门。

甲基丙烯酸系聚合物中用途最广，产量占绝大部份的是 PMMA。目前世界上生产能力约 800～900kt，约占世界树脂生产总能力的 1.5～2.0%。中国目前 PMMA 生产能力约 64kt，占树脂总生产能力 1%左右。其它聚合物主要有聚甲基丙烯酸乙酯、正丁酯、异辛酯、己酯、十二酯、羟乙酯、羟丙酯、二甲胺乙酯以及聚甲基丙烯酸、聚甲基丙烯酸钠、聚甲基丙烯酰胺、聚羟甲基丙烯酰胺等。80 年代末期，世界上甲基丙烯酸系聚合物的市场活跃，PMMA 需求量持续增长，以日本、美国为例，平均年消耗量增长 4%左右，并不断增建新装置，扩大生产能力[10,11]。

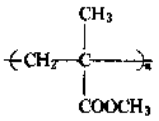
2. 物理性能

在聚合物链中，甲基丙烯酸酯结构单元的醇基性质和聚合物分子量很大程度上决定甲基丙烯酸系聚合物的

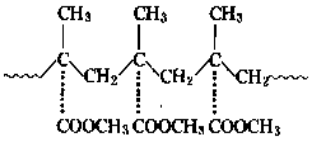
物理和化学性能。增加分子量能改进甲基丙烯酸系聚合物的力学性能，但超过无定形聚合物的临界分子量100000～200000，则这种影响已很小。如没有立体定向形成等规-"顺式立构"或间规-"反式立构"的特定条件，则聚合结果均为无规构型。有序或立体定向聚合物的物理化学性质有很大差别。

2.1. 异构体

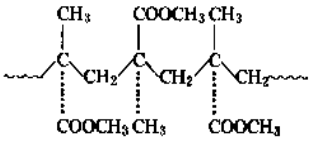
聚合物链段的空间构型不同，使甲基丙烯酸系聚合物产生三种异构体。以 PMMA 为例，其不同异构体如下：



无规立构



等规立构



间规立构

通常自由基引发聚合制得 PMMA 是无规立构，分子量约50～100 万，例如有机玻璃。阴离子引发聚合的 PMMA 是等规和间规立构型，分子量约 20～60 万，目前尚未有工业产品。不同立体构型的 PMMA，其性能列于表 1[12]。

表 1　不同立体构型 PMMA 性能

性　能	无规立构	间规立构	等规立构
密度，g/cm³	1.188	1.19	1.22
玻璃化温度，℃	104	115	45
熔融温度，℃		>200	160
偶极矩	1.258～1.346	1.261～1.269	1.425～1.460
内摩擦			
主链位移温度，℃	108	105	42
侧链位移温度，℃	30	32	
特性粘数，dl/g（丙酮）	$7.7\times10^{-5}M^{0.7}$		$2.3\times10^{-4}M^{0.93}$

不同甲基丙烯酸酯聚合物的 3 种构型体的玻璃化温度（T_g）列于表 2[13,14]。

表 2　聚甲基丙烯酸酯不同构型的玻璃化转变温度①，℃

聚甲基丙烯酸酯	聚合物链构型		
	无规	间规	等规
甲酯	105	115（160）	45（43）
乙酯	65	66（120）	12（8）
正丙酯	35		
异丙酯	81	85（139）	27（27）
正丁酯	20	（81）	−24（−24）
异丁酯	53	（120）	8（8）
叔丁酯	115	111	7
环己酯	104	（163）	110（51）

① 数据引自文献［13］，（ ）内数据则引自文献［14］。

2.2. 玻璃化温度

在甲基丙烯酸酯聚合物中，T_g 主要受醇基团性质和主链立体构型的影响（见表 2）。甲基丙烯酸酯均聚物的 T_g 值和物理性能列于表 3[13,14]。脆点列于图 1[2]。

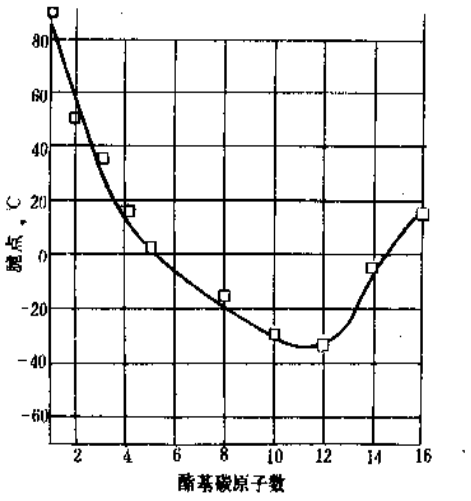


图 1　甲基丙烯酸酯均聚物脆点

从表 3、图 1 看出甲基丙烯酸酯聚合物的 T_g 决定于酯基侧链的长度、柔软性及结晶度。增加侧链长度则降低聚合物 T_g。甲基丙烯酸正己酯 T_g 为−5℃是橡胶，柔软，可拉伸。当进一步增加酯基长度，T_g 随之降低，如甲基丙烯酸十二酯 T_g 为−65℃。再增加侧链长度则侧链结晶化，均聚物的 T_g 降低，限制链段热运动使聚合物变脆，如聚甲基丙烯酸十八醇酯。增加侧链体积、限制聚合物链和链间的相对活动，则 T_g 提高，如表中所述具有大体积侧链的甲基丙烯酸叔丁酯的 T_g 远高于正丁酯，后者 T_g 仅 20℃。如增加侧链刚度，则 T_g 增加，如甲基丙烯酸异冰片酯聚合物 T_g 达 170℃。高于和低于玻璃化温度聚甲基丙烯酸酯的化学反应性、力学和介电性能、硬度、载重能力、粘性、热容、折射率、热膨胀性、蠕变、结

表 3　甲基丙烯酸酯均聚物物理性能

聚合物	T_g, ℃	密度 (20℃) g/cm³	溶解度参数 J/cm³	折射率 n_D^{20}
聚甲基丙烯酸甲酯	105	1.190	18.6	1.490
聚甲基丙烯酸乙酯	65	1.119	18.3	1.485
聚甲基丙烯酸正丙酯	35	1.085	18.0	1.484
聚甲基丙烯酸异丙酯	81	1.033		1.552
聚甲基丙烯酸正丁酯	20	1.055	17.8	1.483
聚甲基丙烯酸仲丁酯	60	1.052		1.480
聚甲基丙烯酸异丁酯	53	1.045	16.8	1.477
聚甲基丙烯酸叔丁酯	107	1.022	17.0	1.4638
聚甲基丙烯酸正己酯	−5	1.007 (25℃)	17.6	1.4813
聚甲基丙烯酸 2-乙基丁酯	11	1.040		
聚甲基丙烯酸正辛酯	−20	0.971 (25℃)	17.2	
聚甲基丙烯酸 2-乙基己酯	−10			
聚甲基丙烯酸正癸酯	−60			
聚甲基丙烯酸月桂酯	−65	0.929	16.8	1.474
聚甲基丙烯酸十四醇酯	−72			1.4746
聚甲基丙烯酸十六醇酯				1.4750
聚甲基丙烯酸十八醇酯	−100		16.0	
聚甲基丙烯酸硬脂酰酯			16.0	
聚甲基丙烯酸环己烷酯	104	1.100		1.5065
聚甲基丙烯酸异冰片酯	170	1.06	16.6	1.500
聚甲基丙烯酸苯酯	110	1.21		1.571
聚甲基丙烯酸苄酯	54	1.179	20.3	1.568
聚甲基丙烯酸乙基硫代乙酯	−20			1.530
聚甲基丙烯酸 3,3,5-三甲基环己酯	79			1.485

晶等均有所不同。

共聚物的 T_g 可以从已知各单体重量分 W 和各均聚物 T_g 估算：

$$\frac{1}{T_g}=\frac{W_1}{T_{g1}}+\frac{W_2}{T_{g2}}+\cdots+\frac{W_n}{T_{gn}}$$

2.3.　热、物理性能

在甲基丙烯酸酯聚合物系列中第一品种是 PMMA，它是硬的刚性材料。它的一个主要特性是低于玻璃化温度时能在一定力的作用下工作，这一称为耐热性的特征决定于 T_g、热变形性、热稳定性、热传导性、热容、线性热膨胀系数等热物理基本参数。表 4、表 5 列出不同品种 PMMA 板材（俗称有机玻璃）的热物理性能[15]。

表 4　有机玻璃热物理性能

有机玻璃牌号	热导率, W/(m·K)				比热容×10⁻³, J/(kg·K)			
	20℃	50℃	100℃	120℃	20℃	50℃	100℃	120℃
CO-95	0.183	0.190	0.202	0.206	12.10	10.60	8.61	8.12
CO-120	0.181	0.186	0.192	0.195	8.81	8.11	7.21	6.95
2-55	0.186	0.192	0.206	0.211	9.25	8.73	8.06	7.82

表 5　有机玻璃线性热膨胀系数

有机玻璃牌号	$\alpha\times10^6$, 1/℃							
	−40℃	−20℃	0℃	20℃	40℃	60℃	80℃	100℃
CO-95	64	63	66	71	86	96	125	
CO-120				77	82	86	90	111
2-55	40	40	60	69	73	83	84	118

2.4.　光学性能

甲基丙烯酸酯类聚合物中大部分均有较好透明性，最具代表性的是 PMMA。它具有典型的无定形态，浇注聚合制得的板材（欲称有机玻璃）在 360～1000nm 波长

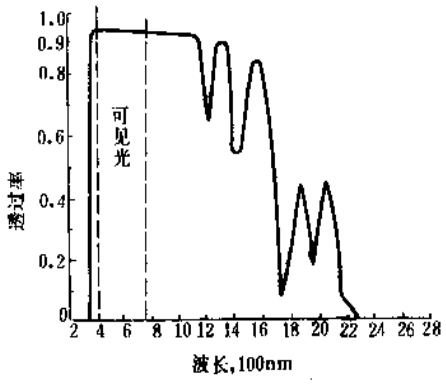


图 2　通用有机玻璃（PMMA）不同波长下光透过率（厚度 4.8mm）

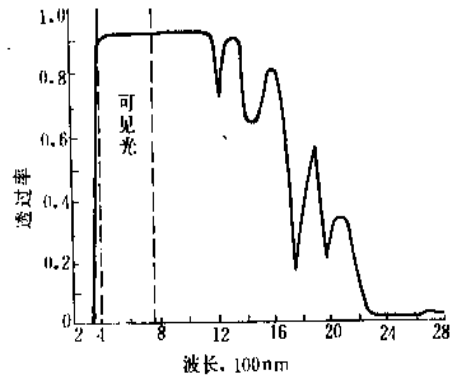


图 3　定向拉伸轻度交联有机玻璃不同波长光透过率（厚度 3.2mm）

范围内的透光率达 92%（理论值为 92.3%），超过 2800nm 的所有红外光被吸收。商品 PMMA 常含有 290～350nm 范围的紫外光吸收剂，以防止聚合物因光长时间作用的老化。PMMA 能透过 X 射线，但不透 α 粒子，厚度超过 6.35mm 和 PMMA 板实际上也是不透 β 射线的。PMMA 可作为光导纤维。不同品种聚甲基丙烯酸甲酯在不同波长下的透光率和折射率示于图 2～图 4 中[16]。

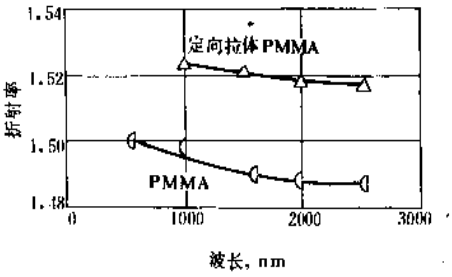


图 4　PMMA 在不同波长下的折射率

2.5.　分子量

聚合物力学性能随分子量增加而提高，但超过临界分子量（对于无定形聚合物常为 100000 至 200000）性能提高不明显。聚合物 T_g 与分子量有下列关系：

$$T_g=T_{g\infty}-K/\overline{M}_n$$

$T_{g\infty}$ 表示分子量无穷大时的玻璃化转变温度，$\overline{M}_n$ 表示数均分子量，PMMA 的数均分子量为 2×10^6[14]。

2.6.　力学性能

丙烯酸酯系列中的聚丙烯酸甲酯是室温下不粘或稍粘、坚韧、中等硬度的橡胶状聚合物；聚丙烯酸乙酯能伸展，像很软的橡胶，而聚丙烯酸丁酯则是很软的粘性体。在丙烯酸烷基酯系列中，酯基链长度增加，侧链发生结晶，材料变脆。

甲基丙烯酸酯类聚合物较之相应的丙烯酸酯聚合物有更高的拉伸强度和低的伸长率，是由于主链的 α-氢原子上甲基取代后使聚合物主链链段的旋转和运动受到障碍。它们的力学性能比较列于表 6[13,14]。

表 6　聚甲基丙烯酸酯和聚丙烯酸酯力学性能比较

不同聚甲基丙烯酸酯	拉伸强度，MPa		断裂伸长率，%	
	聚甲基丙烯酸酯	聚丙烯酸酯	聚甲基丙烯酸酯	聚丙烯酸酯
甲　酯	62	6.9	4	750
乙　酯	34	0.2	7	1800
丁　酯	6.9	0.02	230	2000

甲基丙烯酸系聚合物是典型的线型高分子，它的力学性能受温度影响显著。PMMA 随温度不同有 3 种物理状态：玻璃态、高弹态和粘流态，它们表现不同的力学性能。图 5 表示上述 3 种物理状态的 PMMA 温度-形变曲线[17]。图 5 中 AB 段为玻璃态、B 点温度为 T_g；从该点开始玻璃态向高弹态过渡，BC 段内变形增加；CD 段为高弹区，该温度区段内材料变形几乎保持不变，D 点称为流动温度 T_f，高于 T_f，变形再一次增加，材料向粘流态过度。不同牌号有机玻璃温度-形变曲线列于表 7。

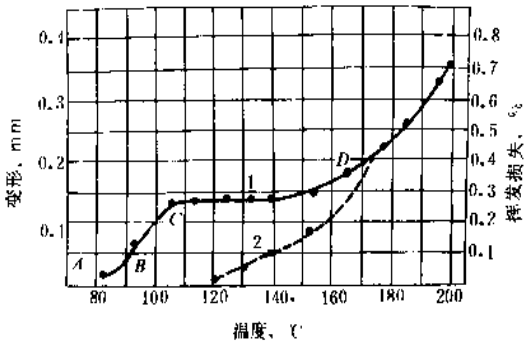


图 5　有机玻璃的压缩变形和挥发损失与温度的关系
1　热机械曲线；2　挥发损失曲线

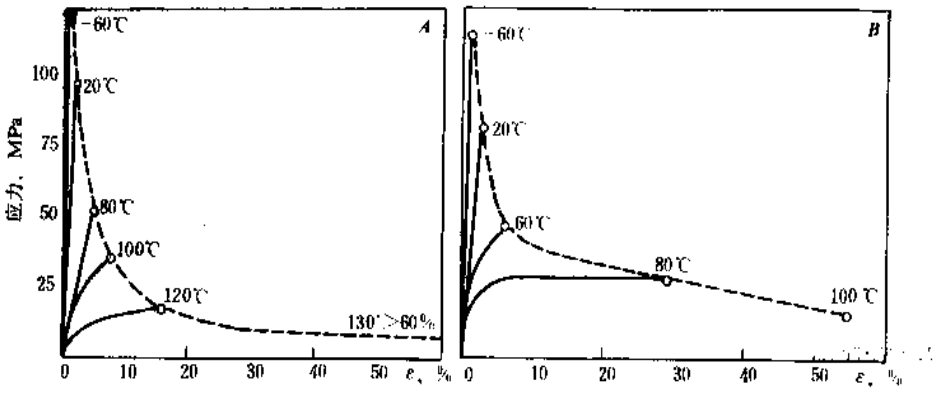


图 6　不增塑 PMMA（A）和轻度交联 PMMA（B）在不同温度应力-形变图

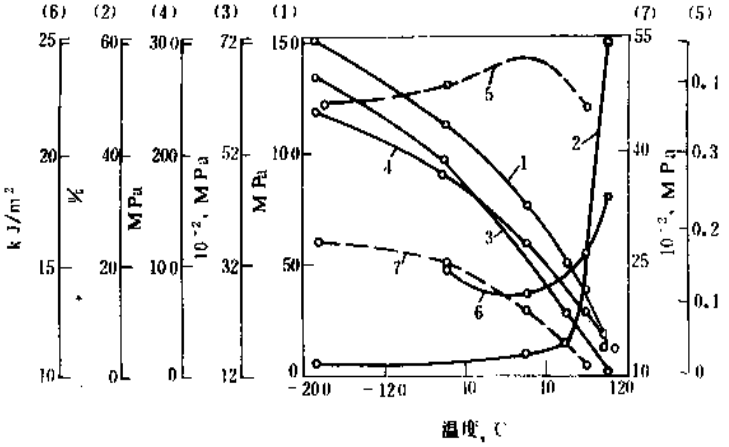


图 7 不增塑 PMMA 板材在不同温度下的力学性能

1—拉伸强度；2—伸长率；3—弹性模量；4—弯曲强度；5—泊桑比；6—冲击强度；7—剪切模量

表 7 有机玻璃不同物理状态所处的温度范围

有机玻璃牌号	T_g, ℃	T_f, ℃	不同状态所处的温度范围, ℃		
			玻璃态	高弹态	粘流态
COЛ	90	150～175	<90	105～150	>175
CT-1	110	170～185	<110	120～170	>185
2 55	130	190～205	<130	140～190	>205

不增塑有机玻璃的不同温度下的应力-形变曲线和温度与力学性能的关系分别列于图 6、图 7[13,18]。

2.7. 电性能

聚甲基丙烯酸甲酯的电性能列于表 8[14]。它的表面电阻率高于一般塑料材料，大气和潮湿对 PMMA 影响很小。高的电阻和无电花痕迹 (nonfracking) 特性使其能用在高电压场所，它的优良耐气候性又促使它在户外电器方面获得应用。

不同温度下的电绝缘强度列于图 8[19]。

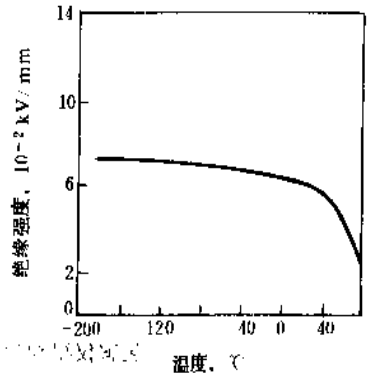


图 8 PMMA 电绝缘强度与温度关系

表 8 8.35mm 厚度 PMMA 板的电性能

性 能	典型值	ASTM 方法
介电强度, kV/mm	>16.9～20.9	D149
介电常数, V/μm		D150
60Hz	142～154	
1000Hz	130～134	
1000000Hz	83～118	
功率因数, V/cm		D150
60Hz	20～24	
1000Hz	16～20	
1000000Hz	8～12	
损耗因子, V/cm		D150
60Hz	75～87	
1000Hz	51～59	
1000000Hz	24～31	
耐电弧	无痕迹	D495
体积电阻率, Ω·cm	1×10^{14}～6×10^{17}	D257
表面电阻度, Ω·cm²	1×10^{17}～2×10^{18}	D257

2.8. 溶液性能

甲基丙烯酸酯聚合物的溶解度决定于醇衍生物侧基性质，含短侧链聚合物具有相对极性并溶于极性溶剂中如丙酮、酯或醚、醇中。增加烷基侧链的长度，聚合物极性变小并溶于相对非极性溶剂中，如芳香族或脂肪族碳氢化合物。溶解度参数能用以判定聚合物在溶剂中的溶解度（见表 3）。

聚合物溶液粘度决定于溶剂浓度、聚合物分子量、聚合物组分、溶剂组成以及温度。等规立构 PMMA 与用自

由基引发的通用 PMMA 聚合物的稀释溶液性质不同。等规 PMMA 在热力学好的溶剂中（如丙酮）比无规聚合物更能保持膨胀。等规和间规 PMMA 的二甲基甲酰胺混合溶液很快生成具有特性熔点的凝胶，这种现象是作为测定间规立构序列平均长度的基础。

3. 化学性质

3.1. 化学稳定性

甲基丙烯酸酯聚合物耐酸碱水解性大于丙烯酸酯聚合物。结晶和非结晶 PMMA 对酸、碱水解的反应性不同。自由基聚合的普通型 PMMA 和间规聚合物的水解性比等规 PMMA 慢。水解不改变聚合物构型，能间规 PMMA 在硫酸中几乎完全水解，在通用型 PMMA 中存在高比例的间规构型使它获得高度的化学惰性，PMMA 的化学稳定性列于表 9 中。PMMA 板材在水中 10 天后的吸水率及其对力学性能的影响列于表 10 中。

表 9　PMMA 化学稳定性[13,14]

对下述化学品稳定	对下述化学品不稳定
动物油、矿物油	
低浓度醇	高浓度醇、如甲醇、乙醇、高浓度碱和氧化剂
石蜡	
胺类	
单卤代烷烃	多卤代烷烃如 二氯乙烷
脂肪族烃	芳香族烃如苯、甲苯、二甲苯
＞10 碳原子高级酯	低级酯如醋酸乙酯、醋酸异丙酯，酚类如邻甲酚，脂肪族酸如醋酸

表 10　有机玻璃在水中 10 天后物理机械性能变化[20]

有机玻璃牌号	吸水率 %	初始状态		吸水以后	
		拉伸强度 MPa	伸长率 %	拉伸强度 MPa	伸长率 %
CO-120	1.6	83.5	4.6	74.5	4.5
2-55	2.4	105.5	4.3	80.0	5.8

3.2. 光化学稳定性

丙烯酸聚合物对紫外线降解不敏感，主要是它在低于太阳光谱 290nm 吸收紫外线。加入紫外光吸收剂如邻羟基二苯甲酮可改进聚合物对 UV 光的稳定性。丙烯酸聚合物具有超异的耐降解性能，甲基丙烯酸酯聚合物的光降解比丙烯酸聚合物更稳定。PMMA 与两种透明塑料比较有优良的光稳定性（见表 11），经 10 年大气老化，物理机械性能没有明显变化。在 UV 光作用下的物理机械性能列于表 12[21]。UV 光作用于 PMMA 后使其表面层聚合物降解而增加低分子量浓度，因之该层 PMMA 的稀释溶液粘度明显比深层稀释溶液粘度低（见图 9）[20]。

表 11　PMMA 户外稳定性[13]

材　料	初始透光，%	户外 3 年后透光率，%	初始雾度，%	户外 3 年后雾度，%
聚甲基丙烯酸甲酯	92	92	1	2
聚碳酸酯	85	82	3	19
醋酸 丁酸纤维素	89	68	3	70

表 12　UV 光对增塑有机玻璃物理机械性能影响[21]

性　能	试验前	试　验　后		
		200h	400h	600h
拉伸强度，MPa	72.1	67.1	66.4	65.2
弹性模量，MPa	3050	2870	2930	2910
冲击强度，kJ/m²	16.2	17.0	16.0	15.7
伸长率，%	2.9	2.6	2.4	2.3

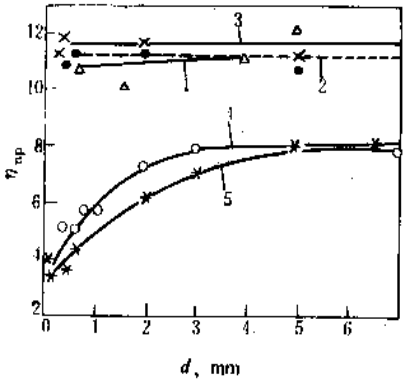


图 9　PMMA 浇注板经 UV 照射 300h 前(1～3)后(4,5)距表面不同厚层样品的特性粘度

3.3. 热稳定性和热降解

不增塑有机玻璃经 160℃5h 后拉伸强度下降 11%，170℃时表面出现气泡。图 10 列出不同有机玻璃在不同温度下热加工 1h 的热稳定性[22]。

甲基丙烯酸酯聚合物在高于 300℃时容易解聚，转化率可达 95%以上，用该法加热 PMMA 碎片至 350℃可得 MMA，这种裂解回收单体的方法，已成为商业实用。PMMA 在真空下 292～399℃裂解仅得到少量单体。丙烯酸聚合物氧化降解形成由氧与在聚合物中产生的自由基化合而成的过氧化氢，除氧在高压高温状态外，这种氧

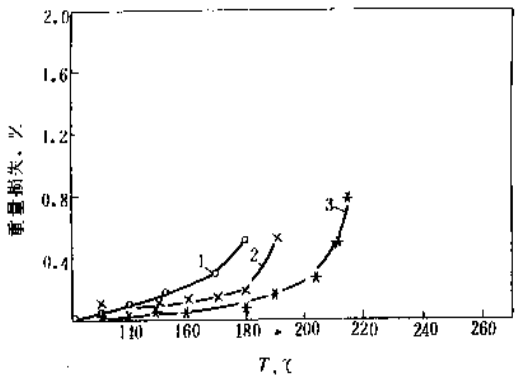


图 10　不同品种有机玻璃的热稳定性
1—增塑；2—不增塑；3—轻度交联

化速率是非常慢的。酚和芳香族胺可以作为抗氧剂使用。

4. 制造方法和生产工艺

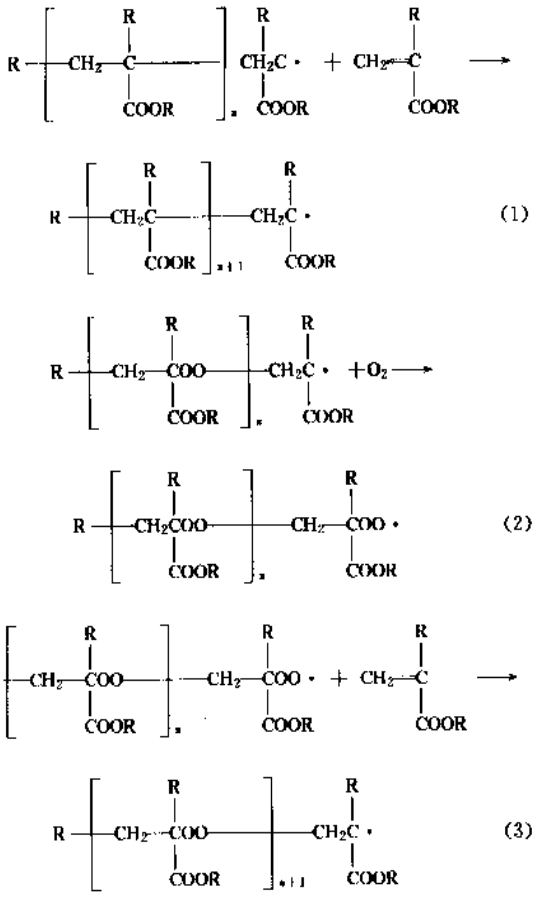
甲基丙烯酸系聚合物通常是用本体聚合、悬浮聚合、乳液聚合和溶液聚合生产成板材、管棒、模塑粒料和珠状体、树脂溶液和胶乳。产品的物理特性是柔软状还是硬的刚性状态，取决于单体组分和聚合方法。甲基丙烯酸酯类聚合时伴随明显放热和体积收缩，它们的聚合热和体积收缩率列于表 13。

表 13　甲基丙烯酸酯类聚合热和体积收缩率

单　体	聚　合　热		体积收缩率
	kJ/mol	kJ/g	%
甲基丙烯酸甲酯	57.7	0.576	21.0
甲基丙烯酸乙酯	57.7	0.506	18.2
甲基丙烯酸丁酯	59.4	0.418	14.9

在选定生产工艺条件时，这是首要考虑的两个因素：聚合反应时避免过热，以免引起爆聚；体积收缩在浇注聚合板、管、棒、块时对产品脱模、尺寸精度以及内应力大小等的影响。

氧对甲基丙烯酸酯有阻聚作用，因此，聚合时要特别注意隔绝空气。甲基丙烯酸酯均聚时，链增长阶段包括聚合物自由基攻击单体双键的“头对尾”增长［式(1)］。氧的阻聚作用在于氧和甲基丙烯酸酯单体结合形成交替共聚物［式 (2) ～ (3)］。如果存在氧、反应按式 (2) 进行极快，然而末端过氧化自由基对单体加成［式 (3)］比通常的单体加成［式 (1)］慢很多。氧阻聚的总影响是降低单体反应速率、降低链长度和聚合物分子量。



甲基丙烯酸酯本体聚合在转化率 20～50%时开始自动加速，此时，聚合物分子量增加很快、物料粘度相应增大，增长链自由基的末端终止反应减少，这种自动加速现象即为“Trommsdorff 效应”。这种现象使甲基丙烯酸酯聚合时控制分子量和消除铸塑中的气泡比较困难。

聚合物物理性质决定于所用单体。为了改进甲基丙烯酸酯的硬度和脆性；加入丙烯酸酯共聚是最有效的。加入交联剂可以在链间形成无规桥键、增加网状交联结构、减少聚合物热塑性。交联剂是一种双官能单体，如双甲基丙烯酸酯，双烯丙基化合物。特殊功能基团的单体，包括含 $-NH_2$、$-CONHCH_2OH$、  和 $-COOH$、$-OH$，常常与甲基丙烯酸系单体共聚用以改进或改性聚合物性能。几种甲基丙烯酸酯单体与其它单体以 1∶1 形成共聚物的能力列于表 14。

为防止单体在常温下聚合，因此在贮存和运输时常加入阻聚剂，例如氢醌，对甲氧基苯酚，加入量为0.001～0.1%。通常在聚合前用碱洗或减压精馏除去阻聚剂，有时为免去这项操作，在聚合时采用较高温度或多加引发剂量克服阻聚剂的影响。

单体在室温下聚合非常慢，为了引发聚合反应，通常需要加热提高温度或光照、Co^{60}和 γ 射线辐照，根据不同产品的不同用途和性能要求，选用不同的生产方法。

表 14　甲基丙烯酸酯和其它单体 1∶1 共聚的相对能力①

单　体 2	单　体②1		
	MMA	EMA	BMA
丙烯腈	12	24	19
丁二烯	33	8.6	8.1
丙烯酸乙酯	18	20	18
苯乙烯	88	60	90
氯乙烯	<0.1	0.6	0.5
醋酸乙烯	0.1	0.9	0.2

① 以 $100\times\frac{r_{小值}}{r_{大值}}$ 表示之。其中 $\frac{r_{小值}}{r_{大值}}$ 是单体 1 的 r_1 和单体 2 的 r_2 两者相对反应性之比。

② MMA：甲基丙烯酸甲酯；EMA：甲基丙烯酸乙酯；BMA：甲基丙烯酸丁酯。

4.1.　本体聚合法

甲基丙烯酸酯单体的本体聚合不使用（或少用）溶剂，也不用分散剂。因此，聚合物和共聚物的纯度、颜色和材质均一性均优于悬浮、乳液和溶液聚合的产品。该法主要用于生产板材、管棒和模塑粉，其生产工艺有四种。

4.1.1.　封闭浇注工艺[2,4,23]

用纯单体或部分聚合的浆液直接浇注于设定的模型中完成聚合，所得产品俗称有机玻璃。其成分是 PMMA 或以 MMA 为主要组分的共聚物，与甲基丙烯酸丁酯或其它高碳醇酯共聚或加入苯二甲酸二丁酯，可降低聚合物热变形温度（HDT）。加入交联剂双甲基丙烯酸乙二醇酯（EGMA），可以改进耐溶剂性。为了使有机玻璃板材与模型容易分离（脱模），常常加入少量硬脂酸。聚合催化剂是使用溶于单体中的自由基引发剂：过氧化二苯甲酰（BPO）和偶氮二异丁腈（ABN）。配合过氧化物使用芳香叔胺促进剂（如二甲基苯胺）可以在室温下固化，但产品为红或黄色。硫酚是有效的促进剂，产品无色或微呈红色。

聚合过程中体积发生显著收缩已如前述。通常用 MMA 予聚物（俗称浆液）浇注聚合有下列优点：

（1）在模型中聚合的收缩率小（与直接用单体进行聚合的方法比较）；

（2）缩短固化时间；

（3）减少剧烈反应；

（4）减少物料从模型中渗漏；

（5）克服溶于单体中氧的阻聚影响。

浇注浆液必须除去氧和溶解空气是为避免产品中出现气泡。浇注聚合操作工艺如下。

（1）制模型　两块平板无机玻璃间用增塑聚氯乙烯管垫衬，围绕周边隔开，用弹簧夹子夹住组成模型。生产高质量光学性能的有机玻璃，需用抛光无机玻璃模板。为了减少破碎，工业生产也用钢化玻璃。产品厚度则由选用 PVC 胶管的外径控制。

（2）制浆和浇注　可以用小块聚合物或模塑粉溶于单体中制得，该法常用于生产齿科材料、特殊浇注体和包埋样品。工业生产的浆液是在 0.02～0.1%BPO 或 ABN 存在下搅拌、加热单体制得。设备使用铝或不锈钢反应釜，带冷凝器、温度计、搅拌器、记录仪。夹套循环水加热温度为 80～85℃和 90℃，当单体聚合转化率达 20～50%，浆液特性粘度为 0.5～2.0 dl/g 即可迅速冷却至室温，加入 3%邻苯二甲酸二丁酯和少量 UV 吸收剂等，经真空脱泡、过滤后浇注模型中，再用胶管封闭，保持垂直使模型内空气从角部上升排除。

（3）聚合　浇注浆液的模型放入空气烘房中加热聚合，空气需高速循环，及时排除热量。模型数量及其间隔距离，不应阻滞高速空气的循环，以防止发生过热现象。薄板聚合温度 45～90℃，全程时间约 12～16h；厚板聚合可长达几周，最初应在低温下进行，以渡过模型中心的放热阶段。聚合过程中物料表层和中心的放热使温度升高程度不同（见图 11）。

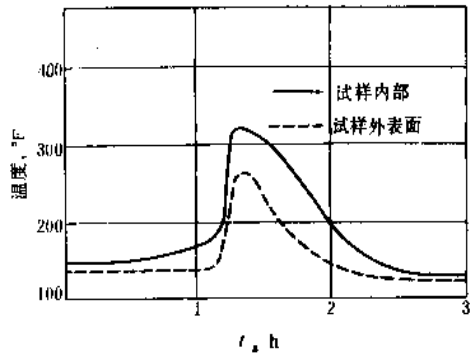


图 11　MMA 固化反应放热曲线

试样盛于 ϕ=5.08cm 时玻璃管内浸入 50℃水浴中固化

厚板在水浴中聚合可缩短周期，放热峰渡过后可转移至空气烘房中进行高温聚合，最后冷却至室温脱模得成品。封闭浇注工艺流程示于图 12。

（4）特种浇注工艺　在预聚浆液中加入 1～2%珠光剂鱼鳞粉或碱式碳酸铅 $PbCO_3\cdot Pb(OH)_2$、搅拌均匀后脱泡、浇模，将模型垂直放入 54～56℃水箱中保持 30～60min 使浆液增粘，随后以 240 次/min 的频率、8～10mm 振幅使模型上下振动聚合约 2h 至浆液不再流动，降温至 50℃聚合 3h，再经 100℃1h 后冷却至室温脱模即制得在一定角度强烈反射光线、色彩鲜艳闪光的珠光有机玻璃。加入含卤素、磷化合物的阻燃剂，如含氯溴磷酸双酯，可制得阻燃有机玻璃；加入防静电剂，如季铵盐表面活性

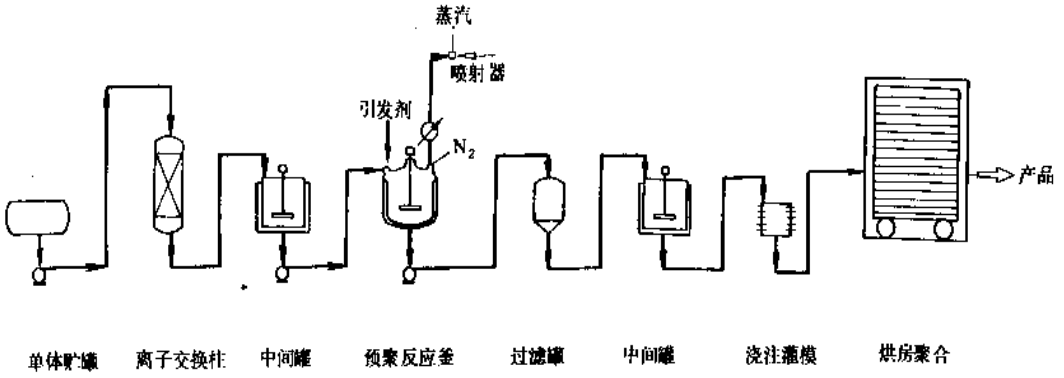


图 12 封闭浇注聚合工艺流程示意

剂、脂肪酸甘油酯等，可制得防静电有机玻璃；浆液中溶解百分之几的合成橡胶、丙烯酸乙酯-甲基丙烯酸甲酯共聚物或乙烯-醋酸乙烯共聚物，可以制得耐冲击有机玻璃，但影响其透明性。

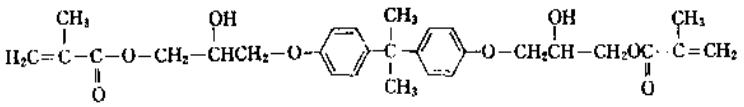
用分层浇注法可制作大型浇注件或浇注块，如用甲基丙烯酸甲酯（MMA）或甲基丙烯酸乙酯（EMA）和其它丙烯酸酯浇注共聚用于永久性埋置植物、医学、农业等生物标本。一般制作方法是将包埋实物先经干燥、脱水，再用单体润湿浸渍，除去所有的空气后放在预先用5%聚乙烯醇水溶液涂布的容器中（抛光的金属、玻璃瓶或聚乙烯模具），浇注已经真空脱泡的预聚浆液，在40～45℃下聚合至胶状、80～110℃完成聚合，缓慢冷却至室温即得成品。

MMA-EMA 或 MMA-BMA 粉状共聚物与 MMA 单体配成料团、糊或浆液，加入 0.5%叔胺（如 *N*，*N*-二甲基对甲苯胺或 *N*，*N*-二乙基-4-联苯胺）后浇入假牙模具中很快便固化成型，这是典型的甲基丙烯酸酯齿科材料。目前使用一种优良的配方是：由甲基丙烯酸缩水甘油酯与双酚 A 反应制得“环氧丙烯酸酯单体”（见结构式 2）。并用 MMA 单体稀释。用 70～80%乙烯基硅烷溶液处理的硅胶填料与加有催化剂的单体混合物制成浆液。固化后的齿科材料收缩小、具有优良耐磨性。

捷克 Wichterle 首创了软的亲水性共聚物，用于制作接触眼镜和其它医学用途，最早获得商品化的接触透镜“Hydron”是以交联甲基丙烯酸羟乙酯聚合物为基础的水凝胶，它对人体组织有适应性。甲基丙烯酸-2-羟乙酯与丙烯酸-2-乙基己酯（或甲基丙烯酰胺、乙烯基吡咯烷酮）和少量双甲基丙烯酸乙二醇酯的混合物，在旋转模具中 80℃下共聚 6h，可得到纯净和轻度交联的凝胶，在用盐溶液吸收后用作软接触透镜，吸水多达 39%以上。

甲基丙烯酸酯与多官能丙烯酸类或其它多官能烯类单体共聚制浆，制得热固性共聚物，可提高表面硬度、耐磨性、耐热性、耐溶剂性。常用多官能单体包括：双、三和四官能丙烯酸多酯、甲基丙烯酸酐、*N*，*N*-甲撑双甲基丙烯酰胺、双烯丙基碳酸一缩乙二醇酯（CR—39）、（甲基）丙烯酸烯丙酯、（甲基）丙烯酸环氧丙酯、二乙烯基苯、邻苯二甲酸二烯丙酯（DAD）等。仿大理石的澡盆和管的生产就可以在交联的 MMA 浆液中加入下列 $CaCO_3$ 或 $Al(OH)_3$ 等填料和其它物料，并用转鼓混匀后再置于铝模中，在 90～125℃加热 16min 即迅速聚合：

PMMA（$\eta_1=0.4$）	23 份
过马来酸叔丁单酯	0.5 份
MMA 单体	77 份
水	2.0 份
Sunoco 4412 蜡	0.2 份
$CaCO_3$ 粉状填料	150 份
双硫基醋酸乙二醇酯	0.25 份



(2)

交联的 MMA 浆液还可制作玻璃纤维增强瓦楞板。

4.1.2. 环带式连续浇注工艺生产板材

该法首先由美国 Swedlow Plost 公司于 1960 年实现工业化[8]。早期的方案是用支承的赛璐珞薄膜通过长的光聚合通道连续浇注聚合 MMA，并建议可用于浇注聚合 BMA 和聚乙烯-苯乙烯片材[4]。生产工艺是将已配好各种添加剂的浆液连续地通过注入器进入两个同步运行的不锈钢抛光镜面的环带间隙内。使通过不同温度区域进行聚合、热处理、冷却而连续地制得有机玻璃。其工艺流程示于图 13。美国 Swedlow 公司年产 9000t 的生产装置中，聚合区段钢带长 40.5m，用热水喷雾加热至 71℃，时间 45min；后处理区段长 9m，用电加热 107℃，停留 10min 后即连续地制得浇注板。树脂通过浇注机的速度是 0.9m/min。日本三菱人造丝公司的装置是在两条长达 60m 的传送带间进行，前 40m 为 85℃，后 20m 为 120℃[24]。

4.1.3. 溶液本体连续聚合工艺

美国 Polymer Technology Inc. 于 1979 年研究成功溶液本体连续聚合工艺，用它生产挤出和注射加工用的 PMMA 模塑料。1983 年在密西西比河畔的 Oliver 镇建成 1.2×10^4t/a 生产装置并投产。它工艺实现自动化连续生产，其工艺流程示意于图 14[25]。它是用少量甲苯作溶剂，将 MMA 和共聚单体在两个串联反应釜中聚合，后经脱挥器蒸发分离，溶剂经蒸馏回收重复使用，脱除溶剂后的熔融聚合物加入添加剂，通过静态混合器混合后经孔板喷出料条，经水冷成型切粒制得模塑料。该法产品纯度高，透明度好、分子量分布均匀，尚可不经造粒直接将熔融树脂供挤出制板（见 5.2.2. 挤出）。

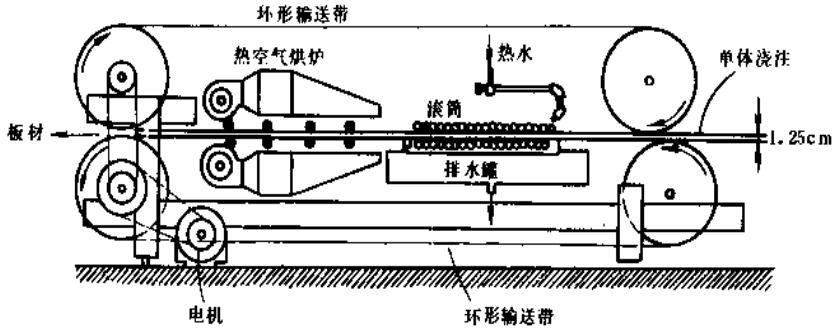


图 13　PMMA 连续浇注板生产工艺流程示意

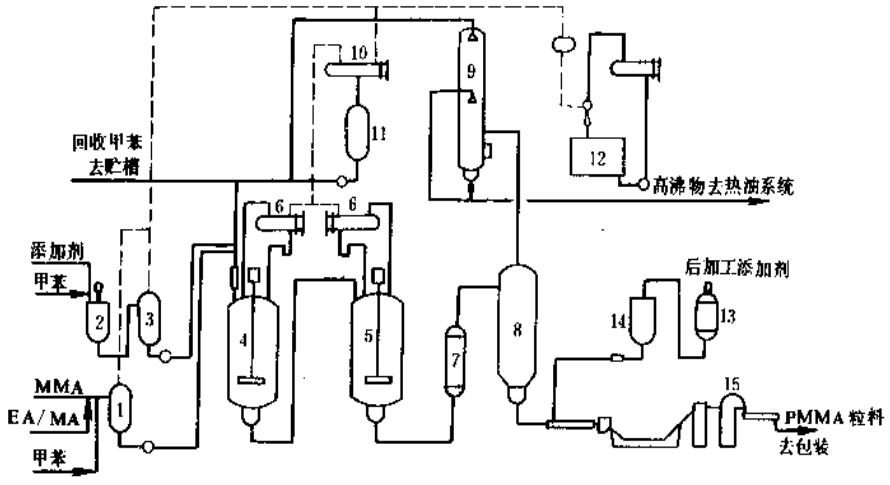


图 14　溶液聚合工艺流程

1—单体脱气槽；2—添加剂配制槽；3—添加剂脱气槽；4—第一反应器；5—第二反应器；6—冷凝器；7—热油加热器；8—脱挥器；9—溶剂回收蒸馏塔；10—冷凝器；11—溶剂缓冲槽；12—真空系统；13—后加工添加剂配制槽；14—计量槽；15—熔融体造粒机

4.1.4. 离心浇注工艺

在一个加热并旋转的水平不锈钢管中，加入经计算能覆盖管壁至要求厚度的予聚浆液，在通氮置换空气后封好管，水平置于恒定转速的设备中于45℃的水箱中(或一定循环风速的烘房)旋转聚合，可制得圆柱体管材。在制PMMA棒材时，由于中心放热排除较困难，常常出现气泡，因此一般均在热压釜中较高压力下进行。可用0.1～1Pa·s浆液装在内壁抛光的铝或钢管内充氮加压至103Pa，加热70～80℃聚合制得PMMA棒。在垂直的尼龙套管中浇注预聚浆液后加热至45℃经48h，再在110℃经4h后处理也可制得棒材，但成品表面需经抛光。

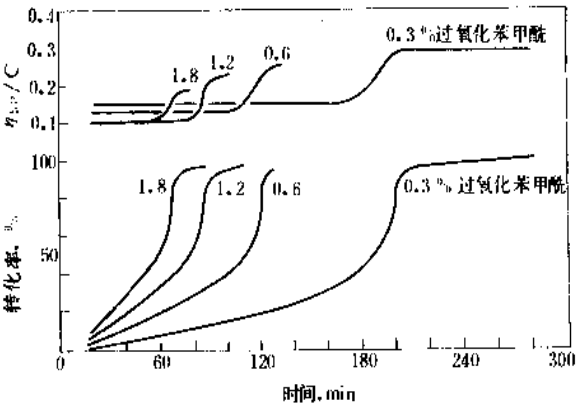


图15 甲基丙烯酸甲酯在70～73℃的悬浮聚合[18]
上面是生成的聚合物的η_{sp}/c随反应时间的变化，
下面是转化率随时间的变化，随着凝胶效应的出现，
聚合速率和聚合物的分子量迅速增加

4.2. 悬浮聚合法

甲基丙烯酸酯的悬浮聚合使用过氧化二苯甲酰为引发剂、细粉状材料用作不溶性悬浮剂，如碳酸镁、硫酸钡、三氧化铝等，保护胶体（也称水溶性悬浮剂）有聚乙烯醇、可溶性淀粉、聚甲基丙烯酸钠或钾盐等，其聚合时间-转化率曲线见图15[14]。此外，反应温度和pH值等因素对珠粒成品的分子量有影响。甲基丙烯酸酯悬浮聚合的工艺控制和其典型配方是：

水/单体（重量比）	3.24
聚合温度	110℃
聚合压力	20.59Pa
聚合周期	1.5h
冷却周期	1h
聚合配方	
单体	100份
催化剂（过氧化物）	0.5份
悬浮剂	1.0份
稳定剂	1.0份
链传递剂	0.1份

典型的工艺流程示于图16[26]。62份悬浮剂（无水磷酸二钠）、29份保护胶（聚丙烯酸钠）在搅拌的不锈钢罐中溶于10970份去离子水中。35份催化剂（过氧化二苯甲酰），70份链转移剂（十二烷基硫醇）在带有搅拌和内冷夹套的搪玻璃反应釜中溶于287份MMA和508份丙烯酸乙酯中，将水相物料加入反应釜后即开动搅拌通氮气10min。通蒸气加热开始聚合反应。温度控制在110℃，在聚合时用通冷却水于夹套保持该温度直至完成聚合，物料转移至有夹套和搅拌的搪玻璃罐中冷却至室温，再送至搅拌的中间罐中连续用无离子水洗涤并经离心机分离。珠状体连续通过叶轮式干燥器(turbo dryer)干燥后，经振动筛得到直径小于1mm的珠体，收率大于97%。这种珠体可直接用于模塑或先挤出造粒，以便改进加工性能。

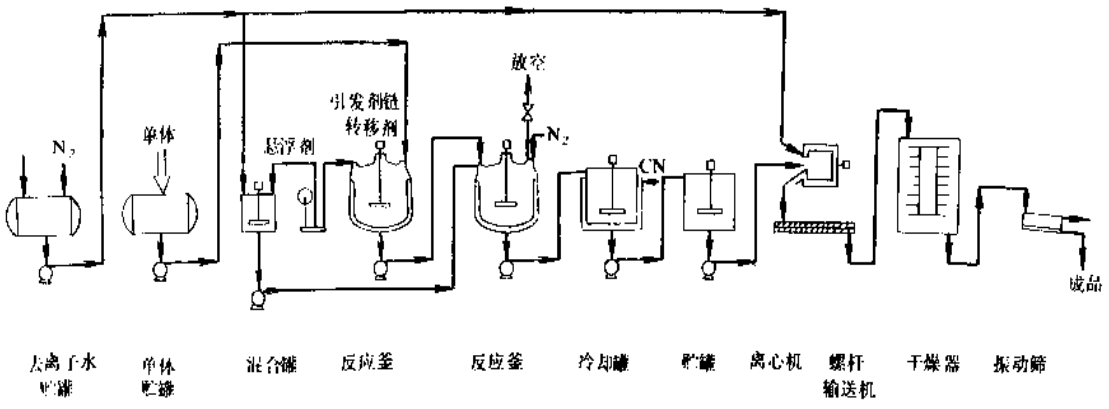


图16 甲基丙烯酸酯悬浮聚合工艺流程示意

制备用于漆和粘合剂的甲基丙烯酸酯悬浮共聚物的实例是：

水相	
去离子水	300 份
$MgCO_3$	1 份
烷基磺酸钠	0.01 份
单体相	
甲基丙烯酸异丁酯	87 份
丙烯酸-2-乙基己酯	10 份
丙烯酸 2 羟丙酯	3 份
过氧化月桂酰	0.5 份
正十二烷基硫醇	0.2 份

在反应釜中加热水相到 75℃，然后加入单体相，温度维持在 75～77℃约 2h 左右后冷却，中和、过滤分离珠体、水洗、干燥得产品。

4.3. 乳液聚合法

为了制备适用于清漆、涂料（用于纸张、织物和皮革），高抗冲塑料、胶粘剂、填充剂以及地板抛光剂、建筑涂料、混凝土浸渍剂等，使用甲基丙烯酸酯类的水分散乳液聚合物。甲基丙烯酸甲酯和丙烯酸丁酯或丙烯酸乙酯是最常用的单体。在表面活性剂和水溶性引发剂存在下，单体在水相中聚合，产品呈奶白色、高分子量、低粘度、含固量 30～60%的水分散体。聚合物微粒尺寸 0.1～1.0μm。乳液聚合优点超过其它聚合方法，通常反应很快，却可得到粘度相对低、分子量却高的产品。生产时加入的组分有单体、催化剂、水、表面活性剂，也可加入 pH 缓冲剂、链转移剂、分散剂和增稠剂。按照 1945 年 J. Harking 发展的“胶束”理论解释乳液聚合历程即单体从单体液滴通过水相扩散到被乳化剂形成的“胶束”中进行引发聚合。

(1) 单体　用于乳液聚合的单体，通常是甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸、甲基丙烯酰胺、双甲基丙烯酸酯、甲基丙烯酸羟烷酯。为防止运输和贮存中聚合，常在单体中加入少量专用阻聚剂如对甲氧基苯酚。当使用时可以加入小量引发剂，在提高温度下反应以克服因阻聚剂引起的阻聚影响。

(2) 引发剂　乳液聚合使用水溶性引发剂，常用过氧化氢、过硫酸钾、过硫酸铵，它们的用量很小即可制得高分子量的乳液聚合物。如用氧化还原体系引发剂，则在低温时（25～60℃）即可快速聚合。

(3) 表面活性剂　在乳液聚合时使用表面活性剂是操作成功的关键之一。它具有低发泡、有效地分散单体于水相且在产品存放时可阻止聚合物微粒凝等作用。甲基丙烯酸酯类单体乳液聚合时常用阴离子型乳化剂（如长链碳氢的十二烷基硫酸钠或磺酸钠），非离子型乳化剂（如长链脂肪族酯、芳香族碳氢化合物的醇与多种氧化乙烯产物）。目前工业生产中很多是阴、非离子型乳化剂复合使用，使乳液对电介质稳定的效果得到改善。此外，一类表面活剂单体，如甲基丙烯酸乙酯磺酸钠和氧化乙烯十八烷基醇烯丙基醚，由于它本身参加共聚反应并能产生乳化作用，因此，对电解质具有极好的稳定性。

搅拌采用叶轮式（turbo-type）搅拌器或减速浆式（slow paddle）系统。使用去离子水能生产较好的乳液。甲基丙烯酸聚合反应放热很明显，因此，全部或大部单体都采用缓慢滴加的方法控制反应速度，避免放热过猛，同时冷却反应釜及时除去热量。聚合完成后尚有少量剩余单体（<1%），可以蒸汽蒸馏或加入少量氧化还原催化剂除去。如果其量很小，则可吹氮气以除去。

工业生产含固量 45%的水乳液实例示于下[14]：

乳液配方	
单体乳化液配料	重量份
去离子水	13.65
十二烷基硫酸钠	0.11
甲基丙烯酸甲酯	22.50
丙烯酸丁酯	22.05
甲基丙烯酸	0.45
引发剂配料	
过硫酸铵	0.23
反应器配料	
去离子水	30.90
十二烷基硫酸钠	0.11

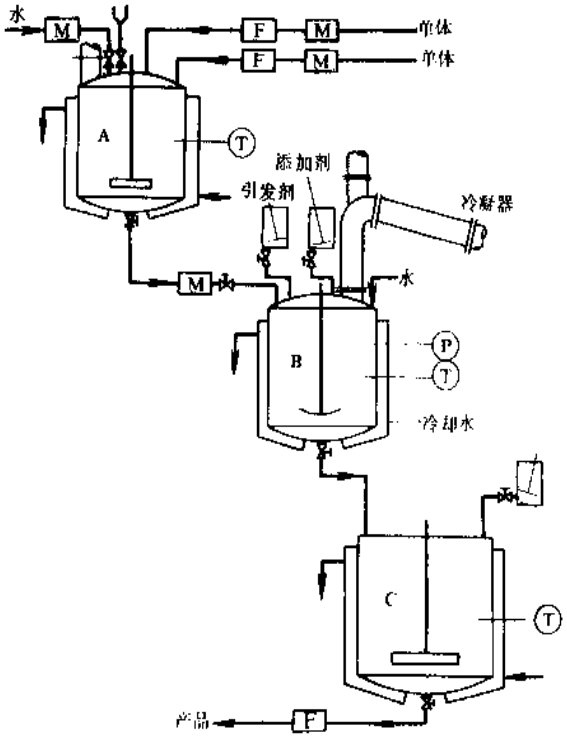


图 17　乳液聚合设备

A—乳化罐；B—聚合釜；C—贮槽；F—过滤器；M—计量计；P—压力计；T—温度指示

(4) 乳液聚合操作 按上述所列次序加料后，反应釜内通氮气并在搅拌下升温至85℃将引发剂和乳化单体在2.5h内均匀滴加，加完料后反应温度升至95℃至单体完全聚合，即冷却至室温、过滤得产品。典型生产装置列于图17。使用带夹套不锈钢或搪玻璃反应图，耐压至少446kPa，使用调速装置控制搅拌速度，配套设备有计量釜、视镜、紧急放空阀、冷凝器、通氮管、温度记录仪。乳化单体是在带搅拌的不锈钢预乳化罐中制备。

4.4. 溶液聚合法

甲基丙烯酸系单体的溶液聚合生成可溶性甲基丙烯酸聚合物或共聚物，用以制备涂层、胶粘剂、浸渍剂和层压材料，是一种重要工业生产方法。典型工艺是将单体溶于有机溶剂中，在可溶性引发剂存在下（通常是过氧化二苯甲酰或偶氮二异丁腈）进行。该法适用于制备分子量2000～200000的聚合物，更高分子量的聚合物粘度太高，制备困难。甲基丙烯酸低碳醇酯的合适溶剂是芳香族碳氢化合物，酯类、酮以及氯代烃，它们不溶于或微溶于脂肪碳氢化合物、醚和醇；甲基丙烯酸高碳醇酯（$\geqslant C_4$），则溶于脂肪碳氢化合物。价格、毒性、可燃性、挥发性和链转移活性是选择合适溶剂的首要考虑因素。增长中分子链对溶剂的转移是决定用该法制得聚合物分子量的重要因素。用各种溶剂的PMMA自由基链转移常数列于表15。用作溶液聚合的引发剂种类决定于几个因素包括引发剂在溶剂中的溶解度、引发剂的分解速率、含硫酚、硫醇以及含氯碳氢化合物的链转移常数非常高，通常它们的用量很少，约0.1～5%。引发剂用量降低，聚合物分子量增加，因此，常用引发剂浓度控制分子量。有机过氧化物、双氧水、偶氮化合物用作溶液聚合的引发剂。

表15 用普通溶剂的PMMA自由基链转移常数[13]

溶剂	链转移常数×10⁵		溶剂	链转移常数×10⁵	
	60℃	80℃		60℃	80℃
苯	0.4	0.8	3-戊酮	8.3	17.3
甲苯	2.6	5.3	三氯甲烷	4.5	11.3
氯苯	0.74	2.1	四氯化碳	9.3	24.2
异丙醇	5.8	19.1	2-硫乙醇	66000	
异丁醇	1.0	2.3	硫酚	270000	

生产装置是采用不锈钢或搪玻璃反应釜，耐压446kPa。锚式搅拌适用于粘度1Pa·s（1000cP）的溶液；慢速螺条搅拌器适用于高粘度。反应釜附有控温夹套、回流冷凝器、反应物加料口、温度计。为避免因放热引起的剧烈反应，加料用滴加方式，引发剂用量为单体的0.02～2%，将它溶于溶剂中。工业化生产甲基丙烯酸酯溶液聚合物的实例如下。

(1) 配方

反应釜配料	甲苯	28.4份
	乙氧基乙醇	14.1份
单体相配料		
	甲基丙烯酸甲酯	23.3份
	甲基丙烯酸异乙酯	17.6份
	甲基丙烯酸乙基己酯	15.5份
引发剂相		
	叔丁基过苯甲酸酯	1.1份

(2) 操作 反应釜加热至140℃，通氮、单体相和引发剂在3h内均匀地加入，继续反应2h以上，即冷却至室温制得含58%聚合物的透明粘稠产品。

4.5. 接枝聚合法

接枝聚合物常常具有独特的性能。在甲基丙烯酸酯聚合物中最重要的工业产品是MABS（甲基丙烯酸甲酯-丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物）和MBS聚合物（甲基丙烯酸甲酯-丁二烯-苯乙烯共聚物）。

MABS共聚物是将聚丁二烯橡胶溶解或分散于甲基丙烯酸甲酯-丙烯腈-苯乙烯混合物中，以本体或悬浮工艺完成接枝共聚。聚合物是两相体系，具有高强度、高耐冲击性、可热成型和透明性。由于MMA的作用使两相折射率相配合达到透明性。“MBS”是以MMA和苯乙烯接枝到苯乙烯丁二烯橡胶上并用乳液聚合工艺制得。该产品是刚性聚氯乙烯树脂的有效冲击改性剂。此外，还有很多文献报道采用化学、光化学和辐射等方法将甲基丙烯酸酯接枝各种基材，典型的包括MMA接枝氯丁橡胶、聚醋酸乙烯、聚苯乙烯、聚氯乙烯、聚酯纤维和甲基丙烯酸酯。

4.6. 辐射聚合法

由于涂层和印刷油墨的紫外光（UV）固化可以降低能耗，减少溶剂，经济上有优越性，因此，在有些国家获得重要的工业应用。UV固化涂料和印刷油墨的基本组成是颜料、单体、聚合物、光敏引发剂、阻聚剂。典型配方列于表16。

上述配方用于薄膜基材、用UV辐射很快固化。光敏剂的作用是吸收UV并引发自由基聚合反应。由于它们固化速率快、单官能和双官能的高沸点丙烯酸酯单体在UV固化体系中广泛用作溶剂介质，同时甲基丙烯酸的功能基团常成为聚合物上的共聚不饱和单元。甲基丙烯酸功能性聚合物和丙烯酸单体也用作UV固化中的耐光剂。此外，电子束固化涂层的工业实用得到发展。

表 16　白色环氧树脂基 UV 固化涂料[14,27]

材　料	%（重量）
丙烯酸环氧树脂	50.00
金红石二氧化钛	25.47
双丙烯酸己二醇酯	10.19
三丙烯酸三羟甲基丙烷	10.19
表面活性剂	0.13
2-氯代硫杂蒽酮	0.02
六氯乙烷	2.0
二甲胺乙醇	2.0
物理性能①	数值
Tukon 硬度	7.0
锥形弯管破裂，cm	2.2
光泽	
60°	95.2
20°	85.8

① 在空气中用 80W/cm UV 灯源经 3s 固化的 0.0254mm 涂层。

5. 加工方法

5.1. 有机玻璃加工

5.1.1. 机械加工

通常使用高速钢或镶硬质合金刀片的刀具加工有机玻璃。带锯宜采用高质量的铬钒钢。为了避免机械加工区域的局部过热，尤其是在锯、铣和钻孔时，必须保证有充分的冷却，无化学侵蚀的冷却剂，如 2～4%的切削乳液最适用。抛光时接触压力不应过大，尤其是在边缘位置。

5.1.2. 热成型[28]

(1) 成型模具　通常用硬木制作模具、表面不应有波纹或其它使制品发生光学畸变的缺陷。模具表面应铺盖软绒布或仿麂皮，使其与模具型面贴合。

(2) 成型温度　成型温度因不同板材和型面曲度而不同。通用有机玻璃是 135～140℃，轻度交联有机玻璃是 163～177℃。

(3) 加热时间　主要决定于材料厚度和加热方式。加热室的空气循环速度、板材和热源间的距离等均对加热时间有相当大影响。图 18 作为估算加热时间的参考。

(4) 成型方法　阴模真空成型（图 19）和阴模气压成型（图 20）用于光学性能极好的双曲面或半球形制件，操作易于控制；阳模真空成型（图 21），用于复杂曲面制件；阳模接触成型（图 22）、吸塑成型（图 23）和吹塑成型（图 24）示意如图。

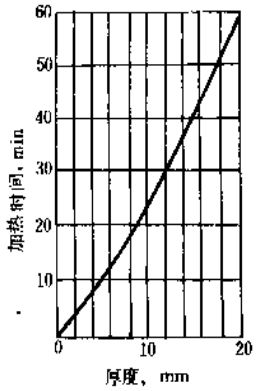


图 18　厚度与加热时间

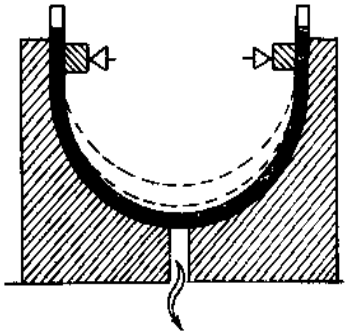


图 19　阴模真空成型

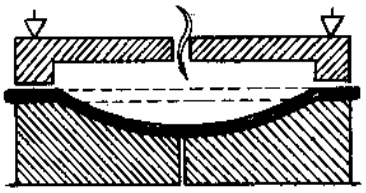


图 20　阴模气压成型

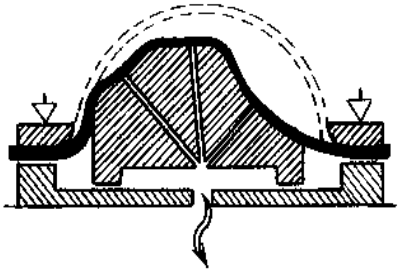


图 21　阳模真空成型

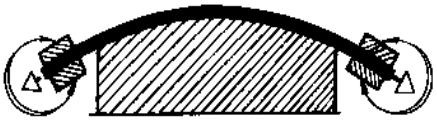


图 22 阳模接触成型

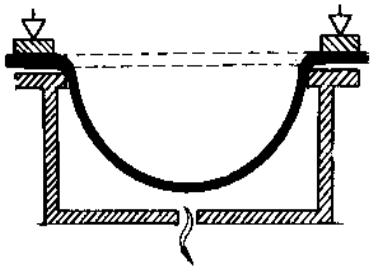


图 23 吸塑成型

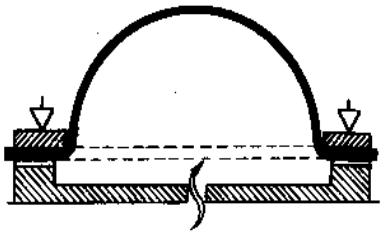


图 24 吹塑成型

5.1.3. 粘 合

用于有机玻璃和聚甲基丙烯酸酯共聚模塑制品胶接方法有两种：(1) 溶剂法。常用的溶剂有丙酮、氯仿、二氯乙烷、醋酸乙酯、冰醋酸-苯酚等。使用溶剂粘合时应注意产生“银纹”，防止粘合面因环境温度高、湿度大，溶剂蒸发快而发雾，防止产生气泡。(2) 聚合粘合法。用MMA或与其它甲基丙烯酸酯的共聚浆液（预聚物）加入引发剂80℃聚合粘合或加入引发剂和促进剂二甲基对甲苯胺在室温下约经7～8h粘合。该法粘合时应注意空气的阻聚作用，聚合时发热引起气泡以及聚合后的体积收缩。引发剂和促进剂用量多，环境温度高，聚合速度快，发热量就大，容易出气泡或爆聚。

5.1.4. 抛 光

经粗机械加工后的制件，可用布轮进行抛光，通常采用直径为15～30cm的抛光轮、转速约1400r/min，转速不宜过高，以免引起表面过热，最后修整可用细绒面涂以抛光膏进行细抛光。抛光膏是一种以硅藻土水混合物为主与煤油、松节油、乙醇等的混合复配物。此外，有机玻璃周边也可用火焰抛光。

5.1.5. 涂 膜

在有机玻璃表面形成薄膜涂层（其厚度一般为10～30μm），使其表面具有耐磨、耐溶剂、防静电以及产生镜面等特殊效果。用聚有机硅氧烷、三聚氰胺类、多官能丙烯酸树脂等高分子化合物涂布（浸涂或喷涂）在有机玻璃表面，经加热或UV辐照交联反应形成硬化涂膜，使有机玻璃表面耐擦伤，耐化学试剂。美国商品耐磨有机玻璃Lucite SAR磨耗试验(500r/min)后雾度仅增加1%，而通用有机玻璃磨耗试验即使100rpm，雾度增加达15%。有机玻璃在氩气真空室内1.33×10^{-3}Pa真空下，用金属铝作靶材进行真空镀膜3min，制得镀膜厚度约50.0nm，在其表面喷涂涂料保护后得到反光效果极好的镜面有机玻璃。产品光泽>100，镀膜附着力达1级。

5.1.6. 定向拉伸[17]

在高于玻璃化温度下进行双轴定向拉伸，使PMMA链段分子取向，提高了抗银纹性、抗裂纹扩展和耐冲击破裂性，当子弹射穿透时仅有穿孔但不破碎，四周不出现裂纹。定向有机玻璃的性能与拉伸度有密切关系：拉伸度增加，冲击及表面抗裂性提高，拉伸强度和弹性模量也有所提高，当拉伸度50～70%时具有最好的综合性能。因此，拉伸度ε是主要特性指标，它可根据下式决定：

$$\varepsilon=\left(\sqrt{\frac{t_1}{t_2}}-1\right)100$$

式中 t_1——材料原厚度，mm；

t_2——材料最终厚度，mm。

定向拉伸的方法是将聚甲基丙烯酸甲酯板材平面置于互相垂直的刚性框架拉伸设备上，并用螺旋夹子固定，通过鼓风加热至玻璃化温度（T_g）以上10～15℃，使材料处于高弹态时，用冷水冷却的夹具开始均匀地双轴向外拉伸，当达到予定拉伸度时即停止拉伸并在保持拉力情况下，使其冷却制得拉伸定向聚甲基丙烯甲酯板。

5.2. 模塑料加工

5.2.1. 注 射

聚甲基丙烯酸酯类模塑料注射加工制品正在快速发展，许多用浇注板加工制造的制品现在用注射法生产，使价格降低很多，特别是一些复杂形状的制件必须考虑机械化作业。生产设备可选用通用注射机，注塑温度180～250℃，注塑压力68～240MPa。模压则可在较低温度下进行，但用得较少。模塑料虽然是仔细包装，但总有少

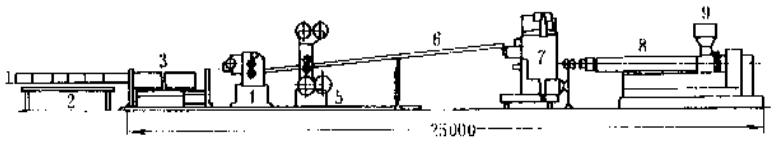


图 25　连续挤出板生产流程图

1—真空吸盘；2—装载机；3—切断机；4—引取机；5　表面膜被糊机；6—滚动工作台；7—抛光辊；8—挤出机；9　模塑粉料斗

量湿气，因此，在模压前必须予干燥，推荐干燥温度90～100℃干燥 2～3h。模具须加热、制品应退火，否则脱模时将出现开裂。聚甲基丙烯酸酯模塑收缩率比其它塑料小，但对于生产透镜和表盖，即使这样小的收缩仍需用极适宜的模塑周期和稳定的温度加以控制。光学零件则需用专门设计的模子。

5.2.2.　挤　出

1946 年最早报道聚甲基丙烯酸酯管、棒的挤出方法，60 年代中期取得工业实用。由于它所用的模塑料与注射法的有所不同，因而有专用的挤出级模塑料。挤出法生产板、管、棒的主要质量指标是控制厚度均匀性、表面畸变（歪曲）。为取得好的挤出效果，模塑料应予干燥，使吸湿水分低于 0.1%。制造厚的制件，如棒，为避免内部形成气泡，应使用排气式挤出机，并仔细控制熔融温度，因为温度过高，模塑料分解使产品变色，分解产物没有腐蚀性。为避免厚制品产生气泡，使用耐热级模塑料有较好结果，因为它的挥发分含量少，能在较高温度下操作，此外尚可用真空排气式挤出机解决这个问题。设备零件用工具钢制造，模头需要非常高的光洁度。以挤出有机玻璃板为例，其生产工艺流程示意于图 25[29]。它是用模塑料经熔融后通过挤出螺杆、挤出模头、排气孔机筒、抛光三联辊等组成的挤出机连续挤出制成有机玻璃板。除生产挤出平板外，改变抛光辊可生产挤出压花板，改变模头可生产挤出复合板，挤出中空板，挤出波纹板。供生产挤出板的挤出级模塑料有英国 ICI 公司的“Diakon MH 254”，美国 Rohm & Haas 公司的“Plexiglas DM-M”，联邦德国 Resart-Ihm 公司的“Resart 810S”和意大利“Vedril”公司的“Vedril 9E”等。

5.3.　树脂-填料复合材料

5.3.1.　玻璃纤维增强树脂板

用甲基丙烯酸酯预聚浆液生产玻璃纤维增强板，包括平面装饰板、结构板、波纹板和其它复杂形状制品。它可以利用聚酯层压材料的生产设备，用普通模型进行接触层压成型。它的固化作用是与预聚浆液生产浇注板相似，发热时必须冷却，防止它因单体沸腾而形成气泡。生产的工艺特点和产品性能分别列于表 17、表 18[21]。

表 17　玻璃纤维增强树脂工艺特点

模压方法	产品	设备	固化温度 ℃	固化时间 min	固化压力 Pa
接触压力	波形瓦楞板	浸料槽和固化箱	68	60～120	6.86～19.6×10²
层压	模制品、平板	压机	115～125	7 2～4	103×10⁴ 206～343×10⁴
预混	模压制品	压机	125	1.5～3	686.5×10⁴

表 18　玻璃纤维增强甲基丙烯酸树脂主要性能

性　能	测试方法 ASTM	Lucite 201	Lucite 202
生产方法		压力固化	接触固化
玻璃纤维重量，%		40	25
洛氏硬度 R	D785-51	125	121
拉伸强度，MPa	D638-56T	157.9	81
伸长率(23℃)，%	D638-56T	1.7	1.5
弯曲强度（沸水 2h 后湿态），MPa	D790-49	205	
Taber 磨耗①		30	33
热变形温度 (1.81MPa)，C	D648-56	124.4	117.7
透光率，%			60～65
漫射透过率，%			95～98

① 重量损失 mg/1000Hz，CS-17，1000g。

5.3.2.　树脂混凝土

它是由胶粘剂和骨料组成的一种聚合物-水泥复合材料。胶粘剂可采用室温下与相应催化剂混合后即能固

化的反应性丙烯酸和甲基丙烯酸酯；骨料采用石英砂、石英粉以及石灰石等，为了获得特殊的表面效果，可以填加各种色料。典型的树脂混凝土是将丙烯酸和甲基丙烯酸酯乳液树脂加入骨料、催化剂、促进剂充分混合后直接浇注到模具中加热固化。模具可连续不断地接近浇注机，浇注后再输送去加热固化。如需增强树脂混凝土、浇注机上可以安装一个特殊的切割玻璃纤维装置，并根据需要定量连续地把纤维束填加到树脂混凝土中。制造模具的材料可用木材、钢材、铁、铝、玻璃钢、有机硅、聚乙烯或聚氟乙烯等。树脂混凝土强度高、吸水率低、收缩率小、耐化学腐蚀、耐冻-融周期变化，因此，它克服了传统波特蓝水泥混凝土的不足，被开发用于装修和补强铺面材料及防腐材料，如公路路面、机场跑道、大桥桥面、大坝铺面排水、污水管、防腐地面、水槽等。

5.3.3. 人造大理石[36]

它是树脂混凝土的一种，采用特种甲基丙烯酸酯作为单体，加入一定比例的氢氧化镁、氢氧化铝等金属氢氧化物的三水合物为填料，再混合催化剂，促进剂和色料后浇入模具内固化制成人造大理石，这类材料具有良好的耐热性、光泽感、耐污染、耐化学腐蚀、易加工维修，可切割、钻孔、粘合。可制作水槽、浴缸等卫生洁具、桌面、化妆台、花盆、墙板、窗台板等。日本“マーバシート”人造大理石的性能列于表19。

表19 マーバシート人造大理石物理机械性能

项 目	试 验 方 法	单位	特性值
热变形温度	ASTM D-648	℃	230
耐热性	215℃煲斗放20min，点燃香烟放5min		无变化
耐煮沸性	热水煮沸500h		无白花
冲击强度	JIS K-6911 简支梁	kJ/m²	3.4
布氏硬度	JIS K-6911		68
耐磨耗	JIS K 6902	mg	767
相对密度	JIS K-7112		1.87
拉伸强度	JIS K-7112	MPa	35
拉伸模量	JIS K-7112	MPa	1170
延伸率	JIS K-7112	%	0.26
耐候性			
500h	スガ式气候试验机	ΔE	0.64
1000h		ΔE	1.54

6. 产品标准和分析检验方法

6.1. 本体聚合板材、管、棒

以聚甲基丙烯酸甲酯（PMMA）为代表的板材和管棒，可生产透明、半透明、乳白不透明和珠光以及耐候、耐磨、耐开裂、耐冲击、阻燃等不同品种。浇注型PMMA板材国际标准是ISO 7823—1。中国浇注型工业有机玻璃板、管棒的国家标准是GB 7135—86。航空有机玻璃专业军用标准是ZJBG 401—85。PMMA板材的典型性能及其测试方法列于表20。

表20 PMMA典型性能及试验方法

性能	单位	典型值	试验方法		
			中国	ISO	ASTM
密度	g/cm³	1.18～1.19		R1183	D792
吸水率	%	0.2		62	D570
折射率		1.49			D542
透光率	%	≥91			D1003
雾度	%	0.6	ZJBG 401—85		D1003
拉伸强度	MPa	55～75		R527	D638
伸长率	%	4～5		R527	D638
拉伸弹性模量	GPa	2.5～3.1			D747
冲击强度	kJ/m²	14～16		179/2D	D256
洛氏硬度	M	90～100		2039/2	D785
弯曲强度	MPa	110～112			D790
剪切强度	MPa	62～63			D732
热变形温度 1.82MP	℃	78～96		75	D648
线膨胀系数	cm/(cm·℃)	4.2×10^{-5}			D696
表面电阻率	Ω	2×10^{16}			D257
体积电阻率	Ω·cm	6×10^{17}			D257
燃烧速度	cm/min	2.8			D635

6.2. 乳液树脂

甲基丙烯酸系乳液树脂是一种高分子量、低粘度的蓝白色乳状液体树脂。它以甲基丙烯酸系聚合物微粒（粒径为0.1～1.0μm）分散在水中，一般为30～50%含固量。这类树脂大都是多元共聚物，产品性能决定于共聚单体。其特性指标包括：含固量、组分、粘度、pH值、粒径大小及其分布、玻璃化温度T_g和最低成膜温度。

甲基丙烯酸系共聚乳液树脂的典型性能以中国“B12-30丙烯酸乳胶漆”为例：含固量≤6%，粘度（涂-4粘度计）15～20s，硬度≥0.3，耐水性24h，涂膜无变化，干燥时间室温≤24h，70℃≤0.5h。

乳液树脂组分用裂解气相色谱、光谱法和折射率测定。含固量用在一定温度下蒸发水分至恒重的方法测定。树脂粘度可用Brookfield或NDJ型旋转式粘度计测定。T_g

用差热分析法测定。最低成膜温度是用浇注薄膜置于可变温度的棒条上观察得到连续膜时的最低温度。乳胶束粒径的测定则用光散射或电子显微镜技术。详细测定方法可参考文献［31］。

6.3. 悬浮聚合物

甲基丙烯酸酯类悬浮聚合物珠粒尺寸及其分布采用筛选方法测定。熔融-流动特性则是在不同温度和压力状态下测定，该性能对于聚合物用于挤出和注射是很重要的。用作离子交换树脂的悬浮聚合物的特性是：离子交换容量、表观密度、潮湿密度、溶剂膨胀率、孔隙率。以甲基丙烯酸甲酯和苯乙烯悬浮共聚物为例（中国牌号为“372 有机玻璃模塑料”），其性能列于表 21。

表 21　372 有机玻璃模塑料性能

密度，g/cm³	1.16～1.20
熔体指数，g/10min	≥0.8
挥发物及水分，%	≤0.8
吸水性，%	≤0.2
模塑收缩率，%	≤0.5
透光率，%	≥90
维卡软化温度，C	≥110
拉伸强度，MPa	≥50
冲击强度，kJ/m²	≥12
表面电阻率，Ω	4.5×10¹⁵
介电强度，kV/mm	20

6.4. 溶液聚合物

特性指标是组分、含固量、粘度、分子量、玻璃化温度和溶剂种类。利用测定特性粘数计算分子量。其它性能的测定方法与乳液树脂相同。以中国商品牌号为 B01—2 甲基丙烯酸酯树脂清漆为例，其典型性能如下：粘度（涂⁴4 杯 25±1℃）30～50s，含固量≥20%，酸值≤0.5，附着力 25±1℃，24h，2 级、硬度 25±1℃，24h，≥0.4。

7. 经济概况

1988 年全世界主要地区和国家的甲基丙烯酸酯单体总生产能力约 1500kt。其中，美国三大公司计 540kt，占总量 36%；西欧五国七个公司计 430kt，占 28.8%；日本六公司计 350kt，占 23.5%[32]。1992 年总生产能力增长至约 1645kt。1992 年中国（包括台湾地区）的单体生产能力已超过 100kt。

甲基丙烯酸树脂世界总生产能力约 800～900kt，其中美国约占一半，西欧约 300kt，日本为 140kt。以 MMA 聚合物为例，西欧、日本主要公司的生产能力见表 22、表 23。

表 22　西欧主要国家、公司 PMMA 生产能力，10kt/a

国别	生产公司	模塑料	浇注板	挤出板	合计
联邦德国	RÖhm	5.2	1.8	2.3	9.3
	Degussa	2.0	0.6	1.4	4.0
	Resart-Ihm	1.0	0.2	0.5	1.7
英国	ICI	2.2	2.0	0.6	4.8
法国	Altulor	0.8	1.0	0.8	2.2
意大利	Vedril	4.5	0.5	2.5	7.5
总　计		15.7	6.1	8.1	29.5

表 23　日本主要公司 PMMA 生产能力，10kt/a

生产公司	模塑料	浇注板	挤出板	合计
旭化成	1.56	0.24	1.44	3.24
协和气体化学	0.72	0.96	0.48	2.16
三菱人造丝	2.64	2.64	0.60	5.86
住友化学	0.60	1.02	0.48	2.10
总　计	5.52	4.86	3.00	13.38

日本甲基丙烯酸树脂实际产量列于表 24[33]。

表 24　日本甲基丙烯酸聚合物实际产量，10kt/a

	1987	1988	1989	1990
模塑料	8.27	9.23	10.03	10.42
板材	6.04	6.75	7.27	7.76
其它树脂产品	1.61	2.17	2.34	2.44
合计	15.92	18.24	19.64	20.62
对上年度比%		14.6	7.7	5.0

1990 年美国甲基丙烯酸树脂消耗量 342kt、西欧 208kt、日本 165kt。1988～1990 年他们消耗量的年均增长率分别为 4.1，6.2 和 6.5%[34]。

美国生产甲基丙烯酸高碳醇酯约为 MMA 的 10%，主要是正丁酯、2-乙基己酯、异丁酯、十二醇酯、十八醇酯。前 3 种主要用于涂层，后 2 种是用作油品和燃料添加剂。

1990 年美国树脂消耗的市场分配是浇注板为 39.5%、模塑和挤出料 28.3%，冲击改性剂是 11.4%，乳液和转酯化产品 7.3%，油漆涂料是 13.5%。

8. 应　用

8.1. 玻璃材料

聚甲基丙烯酸酯最大用途是作玻璃结构材料、灯具和广告装饰材料。因为它光学透明、重量轻、耐气候、耐冲击、耐子弹、耐化学腐蚀，并能成型加工、尺寸稳定，因此，它广泛用于飞机座舱盖、弦窗、公安车窗、银行、

医院、学校、工厂、商店和运动场的建筑窗玻璃、天窗采光体。植物园、温室暖房的保温天窗和透光板材。彩色、珠光和无色透明玻璃制作灯具、广告标牌和装饰材料。

中国的商品玻璃材料有：浇注型工业有机玻璃板、管、棒、珠光有机玻璃、2号航空有机玻璃、3号航空有机玻璃、4号航空有机玻璃、拉伸定向有机玻璃和挤出型工业有机玻璃。

8.2. 光学材料

PMMA可制造塑料光纤（POF），与无机光纤（GOF）相比，它虽然光导性差、传输距离短，但它重量轻、价格便宜、挠曲性好、容易加工，因此广泛用于办公室终端机情报输送，汽车和室内短距离光信号传送，如光导变色工艺灯具、光导广告显示灯箱、光导教具和玩具以及家电计算机等。日本的POF商品牌号为"エスカ"、美国商品"Crofon"等。降低传输损耗、增加传送距离的高纯PMMA POF和氘化PMMA POF也已开发成功。PMMA还用于激光视听光盘，成为比磁记录密度高10倍至100倍的高密度、大容量储存信息材料。这种光盘专用PMMA树脂有美国的"CP510P"、"Plexiglass VLD-100"、日本"Parapet F-1000"等。此外，PMMA还用以制造光聚焦菲涅耳透镜、光学透镜、太阳能集热器、太阳镜、激光塑料、激光防护镜和照相机的透镜、取景器及读数窗等。

8.3. 医用材料

用作牙床、牙齿和充填材料。牙齿矫形外科中作为密封树脂和牙齿保护涂层。它是用特定的甲基丙烯酸酯混合物或与PMMA模塑粉混合溶解成合适粘度，再配以引发剂和促进剂室温固化而成。聚甲基丙烯酸羟烷酯可用于制备软、硬接触眼镜（隐形眼镜）和烧伤敷料。含铅甲基丙烯酸酯浇注聚合可制造防X射线有机玻璃，用于X射线防护板、观察窗，如日本商品"Kyowaglas-XA"。

8.4. 油品添加剂

聚甲基丙烯酸长碳链酯如十二醇酯、十四醇酯、十六和十八醇酯，用作改进内燃机润滑油性能的添加剂，一般包括粘度指数改进剂和降凝剂。当机器运转时，由于摩擦运动发热，使润滑油粘度降低，不能保持应有的工作粘度；冬天气温降低，油的粘度增加，影响内燃机启动。为此，在内燃机润滑油中加入聚甲基丙烯酸长链酯并调节其组成和分子量，可控制油的品位及粘度稳定性，即冷时保持粘度小，温度升高时又能使粘度增加。此外尚可改进粘度指数、抗氧性能和淤渣分散性。如美国有商品Acryloid 950、700、900等系列。中国商品为"T-62"。聚乙烯、聚丙烯接枝在线型甲基丙烯酸长碳链酯和甲基丙烯酸*N*，*N*-二烷氨基烷酯共聚物上，则是多功能润滑油添加剂，它兼具改进粘度指数、降低倾点和去垢分散的性能。

8.5. 清漆涂料

溶剂型和水基型甲基丙烯酸系涂料广泛用于建筑、金属防锈和汽车、家用电器及塑料的涂装。甲基丙烯酸及其甲酯、丁酯和羟烷酯是常被选用的共聚单体。中国的这类商品有：溶剂型的丙烯酸贴塑清漆、9-32H甲基丙烯酸酯清漆、154丙烯酸清漆、109-9丙烯酸清漆、9-32ф甲基丙烯酸酯烘干清漆、109-9丙烯酸磁漆等。

8.6. 胶粘剂

甲基丙烯酸酯类，如甲基丙烯酸甲酯、乙酯、丁酯、羟烷酯、环氧丙酯等是生产溶剂型、无溶剂型和乳液型3类甲基丙烯酸系粘合剂的主要组分，用于生产厌氧胶、压敏胶、光敏胶等。如中国的二代胶"SGA-404"、厌氧胶GY系列、Y系列、ZY系列和BN系列、压敏胶DNT-01和MMA接枝氯丁胶粘剂。

8.7. 织物印染助剂

纺织印染用的涂料印花粘合剂（如RF粘合剂、O型网形粘合剂），无纺布喷胶棉粘合剂、人造毛皮粘合剂，人造地毯背衬涂层、静电植绒粘合剂和增稠剂（如AWC和PAE增稠剂）等，都需用甲基丙烯酸、甲基丙烯酸甲酯或甲基丙烯酰胺等作为共聚改性组分。

8.8. 其 它

聚甲基丙烯酸酯可制造人造大理石，用于热成型浴盆、水槽。还可用于制造玩具。用单体浸渍石板后使单体聚合，可改进石板的耐水性。水基乳液树脂可作结构钢保护涂层。树脂混凝土（又称树脂砂浆）已广泛用于道路、桥面、大坝的铺面和快速修补等。

9. 健康和安全

甲基丙烯酸酯聚合物没有毒性，事实上它们被广泛用于食品包装、假牙、牙齿充填、医药和隐形接触眼镜。当然必须仔细地检验由于添加或残余的单体存在而引起的毒性。例如少量丙烯酸乳胶分散液刺激皮肤和眼睛，这种毒性通常是归于在胶乳中表面活性剂的影响而不是聚合物本身。

生产时需特别注意减少聚合反应的剧烈程度，减少可燃和有毒单体及溶剂的外逸。在处理PMMA粉末或生产PMMA板材时，应注意因静电引起粉尘爆炸。甲基丙烯酸酯模塑粉和塑料板按可燃材料处理。地方建筑法规规定在住宅建筑和商业建筑中容许使用降低可燃性的

PMMA 板材。甲基丙烯酸酯溶液聚合物作为可燃性混合物处理，胶乳聚合物则是不可燃物。

10. 展　望

甲基丙烯酸系聚合物是一类重要的高分子材料，自本世纪 30 年代问世以来已广泛用于航空、建筑、交通车辆、水利、医疗卫生、纺织印染、皮革纸张、光学元件、树脂改性、润滑油品、涂料胶粘剂以及卫生洁具、安全防护和灯具装饰等。80 年代以来，美、日等国开发用于光信息的高科技领域，如用作塑料光纤、激光光盘的基材等。由于聚合物的优良性能，应用领域不断扩大，因而在世界范围得到持续发展。80 年代以来，国外在开发新产品方面十分活跃，尤其引人瞩目的高性能树脂相继商品化，例如高耐热品种的热变形温度高达 140℃，将成为聚碳酸酯的竞争者；高抗冲品种的冲击强度较通用型的高 5～10 倍。由于市场需求的增加，80 年代末期出现世界性的投资热潮，特别是新原料路线 C_4、C_3、C_2 烯烃法合成 MMA 工艺的相继工业化，单体生产能力至 1992 年已达到 1645000t，使目前单体生产基本过剩。因此，世界各国正利用丰富的原料单体致力于聚合物材料的开发和深加工的发展。

参考文献

[1] Rohm & Haas Company Annual Rep., 9, 1983.

[2] Milton, B. Horn, "Acrylic Resin", p. 15, Reinhold Publishing Corperation, New York, 1960.

[3] GB 427494, (Crawford, J. W. C.).

[4] Schildknecht, C. E., "Polymerization Processes", John Wiley & Sons, Inc., 1977; C. E. 席尔克希特、I. 斯凯斯特主编，唐主培、杨新源等译，《聚合过程》，112～120 页，化学工业出版社，北京，1984 年。

[5] Riley, C. R., *Mod. Plastics*, **31**(10), 107(1953).

[6] プラスチックスエージ, **30**(3), 96(1984).

[7] 《国外有机玻璃生产技术进展》，上海科学技术情报研究所，1977 年。

[8] US 3376371.

[9] *Chem. Eng.*, (June 6), 138(1966).

[10] プラスチックス, **6**, 27(1990); プラスチックス, **6**, 18(1991); *Mod. Plast. Inter.*, **21**(1), 51(1991).

[11] *Plast. Ind. News*, **35** (9), 131 (1989); *Mod. Plast. Inter.*, **20**(10), 142(1990); 化工新型材料, **3**(7), (1990)。

[12] 区英鸿主编，《塑料手册》，232 页，兵器工业出版社，北京，1991 年。

[13] "Kirk Othmer", 3rd ed., vol. 15, p. 377, 1981.

[14] Mark, H. F., "Encyclopedia Polymer Sci. & Eng. Sec. Edi.", vol. 1, p. 234, 1985.

[15] Губанов, М. М., Перов, Б. В., "Органическое стекло", стр. 34, изд. «Химия», Москва, 1981.

[16] Linford, R. M. F., "Optical Properties Aerospace Transparentics", National SAMPE Tech. Conference, Oct. 5～7, 1971; "Sheraton Motor INN. Huntsville, Alabama • vol. 3 • Space Shuttle Materials", p. 457.

[17] Е. В. 别洛夫、М. М. 古吉莫夫著，林德宽译，《定向有机玻璃》，国防工业出版社，北京，1963 年。

[18] 同[15], стр. 7.

[19] 同[15], стр. 36.

[20] 同[15], стр. 73.

[21] 同[15], стр. 71.

[22] 同[15], стр. 64.

[23] Smith, W. Mayo, "Manufacture of Plastics", vol. 1, p. 344, Reinhold Pub., New York, 1964.

[24] JP 71—41602, (Kato, T. et al.); *CA*, **72**, 141752(1972); *CA*, **82**, 126200, (1975).

[25] 黑龙江省安达龙新化工有限公司赴美国 PMMA 技术考察报告，1986 年。

[26] Guccione, "New Development in Acrylic Processing", *Chem. Eng.*, (June 6), 138～40, (1966).

[27] Rybyn, C. B., Vina, J. A., *J. Oil Colour Chem. Assoc.*, **61**, 179(1978).

[28] 同[15], стр. 141.

[29] "化学工业部赴日 PMMA 技术考察报告"，化工新型材料，(1983)。

[30] 牟馨，"国外丙烯酸树脂人造大理石的开发"，化工新型材料，**7**, 13(1992)。

[31] "Emulsion Polymerization of Acrylic monomers", CM-104, Rohm & Haas Co., Philadelphia, PA..

[32] 牟馨、朱根元，"九十年代初国外 MMA 及其树脂现状和发展趋势"，化工新型材料，**11**, 1(1992)。

[33] *Mod. Plast. Inter.*, **20**(10), 142(1990); ペラスチックス, **6**, 18(1991).

[34] 朱根元，"甲基丙烯酸树脂国内外发展动态与建议"，中国石化总公司科学技术情报研究所，1991 年 11 月。

jiajiduiliulin

甲基对硫磷　Parathion Methyl

见杀虫剂。

jiaji shudingji mi

甲基叔丁基醚　Methyl Tertbutyl Ether

夏念伦　吉林化学工业公司科技开发部

1. **概述**…… 213
2. **物理性质**…… 214
3. **化学性质**…… 214
4. **生产方法**…… 215
4.1. MTBE的合成反应 …… 215
4.2. 催化剂…… 215
4.3. 反应机理和反应动力学…… 216
4.4. 反应主要影响因素…… 216
5. **生产工艺**…… 217
5.1. 醚化反应工艺…… 217
5.2. MTBE分离和甲醇萃取 …… 217
5.3. 甲醇回收…… 217
5.4. 典型的MTBE生产技术简介 …… 217
5.4.1. 意大利斯纳姆普罗吉蒂-阿尼克工艺 …… 217
5.4.2. 法国石油研究院（IFP）工艺 …… 218
5.4.3. 联邦德国EC石油化学有限公司工艺 …… 219
5.4.4. 美国化学研究和许可证——新化学工艺 …… 219
6. **产品规格和分析方法**…… 220
6.1. 产品规格…… 220
6.2. 分析测试方法…… 220
7. **用途**…… 220
7.1. 作汽油辛烷值改进剂…… 220
7.2. 制取异丁烯…… 220
7.3. 作为反应溶剂和试剂…… 220
8. **毒性、安全、包装及贮运**…… 220
8.1. 毒性…… 220
8.2. 安全…… 221
8.3. 包装和贮运…… 221
参考文献…… 221

1. 概　述

甲基叔丁基醚（简称MTBE）[1634-04-4]，结构式为$(CH_3)_3COCH_3$，分子式$C_5H_{12}O$，分子量88.15。它是70年代以来引起欧美各国重视的石油化学品和汽油燃料组分，是80年代获得迅速发展，90年代仍持续迅速猛增的第三代石油化工产品的主要代表之一。早在1907年比利时化学家雷克洛（Reychler）就发现了叔烯烃和醇类合成叔烷基醚的反应[1]，但是直到1934年才见到壳牌公司发表有关MTBE的第一个专利。1936年伊万斯等人[2]首次著文论述叔烷基醚的制备方法和性质。50年代后，国外一些公司开始从事工业研究并有大量专利报道MTBE的反应工艺条件及结果[3]。直到1973年世界第一套年产100kt MTBE工业装置在意大利爱尼克（Anic）公司建成投产[4]，1978年联邦德国赫斯（Hüels）公司年产150kt装置投入运行，美国第一套MTBE装置于1979年在切内维尤（Channelview）建成投产，年生产能力为200kt，以后世界上MTBE工业装置迅速发展起来。到1990年末世界上已有30多套装置在运转，另有20多套在计划和建设中[3]。1990年，世界总生产能力为9370kt，1992年为11670kt，预计1995年可达到24940kt。MTBE之所以能如此迅速发展其原因是由于世界各国对于加铅汽油污染环境问题日益重视，并以法律形式限制汽油中铅含量，而MTBE是一种高辛烷值汽油添加剂，以其一系列优异性能而引人注目，这是它得以迅速发展的第一个原因。另外MTBE的生产为混合碳四馏分中正、异丁烯提供经济可行的分离方法。混合碳四馏分通过醚化，几乎可以使异丁烯全部转化为MTBE，这样，高纯度正丁烯就可被分离出来。而在需要高纯度异丁烯的场合，又可通过MTBE裂解方法获得，这是MTBE迅速发展另一原因。目前世界上MTBE的主要用途是作为汽油辛烷值改进剂，其产量绝大部分用于汽油，石油行业对此用途需求量很大。1988年全世界生产量最大的化学品中MTBE上升到第32位，发展速度居第一位[5]。

中国于70年代中期开始研究开发MTBE生产技术，1983年山东齐鲁橡胶厂利用中国自己开发的技术建成第一套年产5.5kt MTBE生产装置投产。吉林化学工业公司采用该公司自行开发的技术建成年产27.5 kt MTBE装置，于1986年10月投产。到1990年底，中国已陆续建成9套生产装置，总生产能力为155kt。另外还有燕山、大连、广州、福建、茂名、长岭等6套装置在设计和建设中，预计"八五"期间将建成投产。届时中国MTBE生产能力可达到300～310kt[6]。

2. 物理性质

MTBE的物理、化学性质与其结构有关。MTBE的分子结构中，氧原子与碳原子相连，而不是与氢原子相连，其分子间不能形成氢键，因此MTBE的沸点与密度低于相应的醇类。因C—O键的键能大于C—C键能，而且MTBE分子中存在叔碳原子的空间效应，难以使MTBE分子断裂。因此MTBE作为汽油添加剂有良好的化学稳定性，不易生成过氧化物。这是一般醚类（如乙醚等）所没有的特性。MTBE是不对称分子，而分子中存在叔碳原子，使氧原子呈杂化状态，使MTBE具有一定极性，其在水中及水在其中的溶解性比对称的醚和烃类大，但又远低于极性分子的醇类。

MTBE的理化性质见表1和表2。

表1　MTBE的理化数据[7],[8],[13]

性　质	数　据
外观	无色透明液体
沸点，℃	55.3
熔点，℃	−108～−109
闪点，℃	−26.7～−28
着火点，℃	460
密度（20℃），kg/m³	741
折射率，（20℃）	1.3689
表面张力，N/m²	1.94
比热容，J/（g·K）	2.135
MTBE在水中溶解度（20℃），g/100g	4.0～5.0
水在MTBE中溶解度（20℃），g/100g	1.3～1.5
爆炸极限，%（体积）	
上限	8.4
下限	1.6
研究法辛烷值，RON	117
马达法辛烷值，MON	101
蒸发热，kJ/mol	30.36
$\Delta_f H_m^0$（298），kJ/mol	
液态	−3368.97
气态	−3399.33
$\Delta_f H_m^0$（298），kJ/mol	
液态	−313.56
气态	−283.17
S_m^0（298），kJ/mol	
液态	265.3
气态	358.1
$\Delta_f G_m^0$（298），kJ/mol	
液态	−120.04
气态	−117.23

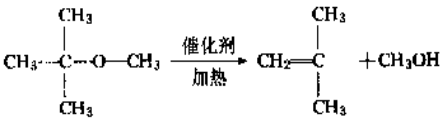
表2　MTBE在不同温度下的蒸气压[8]

温度，℃	蒸气压，kPa	温度，℃	蒸气压，kPa
3.838	12.925	26.400	35.491
4.022	13.027	30.258	41.429
6.217	14.539	30.299	41.496
7.723	15.577	34.919	49.639
10.652	17.912	34.949	49.697
11.838	18.876	40.536	61.207
14.426	21.271	40.570	61.326
14.456	21.302	46.998	77.160
18.749	25.740	54.288	98.773
22.184	29.806	54.418	99.181
26.373	35.453	55.048	101.289

3. 化学性质

MTBE除了有一般脂肪醚的性质外，还有如下性质，利用这些性质可制许多有价值的化学品。

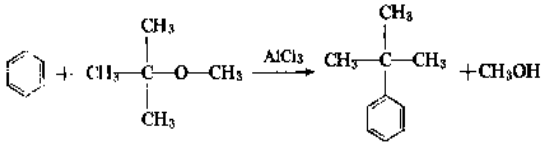
（1）裂解反应　在酸性催化剂存在下，MTBE可裂解生成异丁烯和甲醇。裂解反应的转化率和选择性均很高，转化率为95～99%，选择性大于97%。



裂解过程为吸热反应，在25℃气相反应热为65.2kJ/mol，利用这特性，可制取异丁烯。另外MTBE在Al-Mo催化剂和惰性稀释剂存在下，加热到300～400℃分解生成异戊烯。

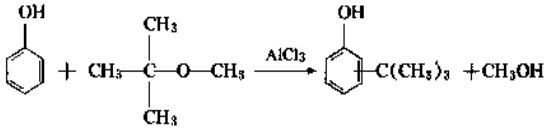
（2）烷基化反应

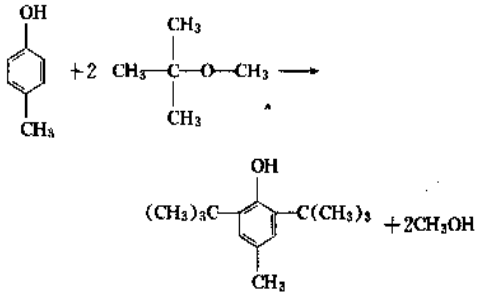
a. 与苯烷基化反应　苯在$AlCl_3$存在下，可与MTBE发生烷基化反应生成叔丁基苯。



反应可在液相中进行，同时副产甲醇。

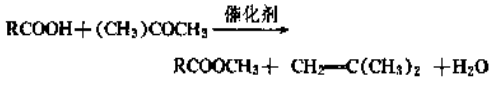
b. 与苯酚和对甲酚进行烷基化反应





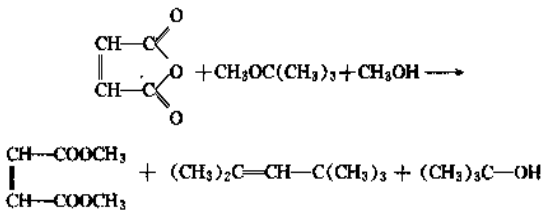
作为叔丁基化试剂，MTBE 比叔丁醇、叔丁基卤化物和异丁烯更佳。叔丁醇和叔丁基卤化物烷基化后，分别生成水和强腐蚀性酸，而 MTBE 只生成副产物甲醇。而异丁烯沸点低，增加操作困难，对设备要求高。

(3) 与羧酸反应生成酯和异丁烯

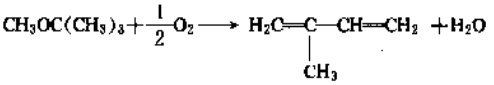


该合成法优点是收率高，还可回收异丁烯。

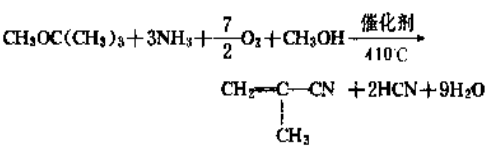
(4) 与顺丁烯二酸酐反应　MTBE 与顺丁烯二酸酐，在酸性阳离子树脂催化剂存在下反应制得顺丁烯二酸二甲酯。



(5) 氧化反应　MTBE 在载有 Mo、V、W 的硅胶作为催化剂，在 230～280℃下，用空气氧化生成异戊二烯。

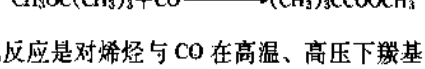


(6) 氨氧化反应



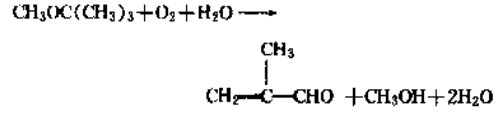
MTBE 与 CH_3OH、O_2、NH_3 混合物，在 410℃下，通过载有 Ni、Sb、Mo 等多种组分的络合物催化剂，可得到 78%的甲基丙烯腈和 15.4%的 HCN。此法与当今世界上生产丙烯腈的索亥俄（Sohio）丙烯氨氧化法相近。

(7) 羰基化反应　MTBE 与 CO 在 HF-H_2O 催化剂存在下生成叔丁基醋酸甲酯。



此反应是对烯烃与 CO 在高温、高压下羰基化反应的革新。

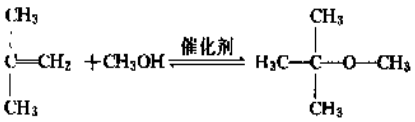
(8) 与空气、水蒸气反应生成甲基丙烯醛　MTBE、氧气、水蒸气混合，在 379℃下通过 Ni-Co-Fe 催化剂，反应制得甲基丙烯醛。



4. 生产方法

4.1. MTBE 的合成反应

MTBE 是由异丁烯和甲醇在酸性催化剂存在下，加压液相反应制得。反应方程式如下：



反应为放热反应，反应热 $\Delta_r H_m^0 = -36.52 kJ/mol$[9]。

主要副反应为异丁烯二聚、三聚生成异丁烯二聚物和异丁烯三聚物和原料中含微量水与异丁烯反应生成叔丁醇以及甲醇分子间脱水生成二甲醚。所有副反应均为放热反应。

4.2. 催化剂

使异丁烯醚化制 MTBE 的催化剂有以下几类：

① 无机酸类：硫酸、磷酸等。

② 路易斯酸（Lewis）：$AlCl_3$ 和 BF_3 等。

③ 有机酸：烷基或芳基磺酸如苯磺酸、对甲苯磺酸等。

④ 含有—SO_3H 基团的高分子含碳物质：如经强酸处理的磺化煤等。

⑤ 含有—SO_3H 或—H_3PO_3 基团的树脂：如带磺酸基团以二乙烯基苯交联的聚苯乙烯树脂：如国外商品牌号“Dowex-50”和“Amberlyst-15”。国内商品牌号为“S 型”和“D-003”型树脂等。

⑥ 沸石分子筛类。

⑦ 杂多酸类。

用作异丁烯醚化制 MTBE 的催化剂种类虽很多，但多数专利和工业装置均推荐使用带有磺酸基用二乙烯基

苯交联的聚苯乙烯大孔网状阳离子交换树脂为催化剂[10,11]。原因是该催化剂效率高，反应选择性好，对设备基本上无腐蚀，寿命长，据报道此种催化剂寿命几乎是"无限的"，每磅催化剂能够生产大约20～100桶以上MTBE，而且不会产生带色的产物[12,13]。具有代表性的催化剂为Amberlyst-15，其物性指标见表3。

表3 Amberlyst-15催化剂主要物性[14]

项 目	指 标
外观	灰色球状颗粒
堆密度，g/L	595
比表面积，m^2/g	40～50
平均孔径，nm	20～60
孔隙率（孔容），ml/ml催化剂	0.3～0.35
交换容量	
$meqH^+$/g干基	4.9
$meqH^+$/ml干基	2.9
膨胀率，%	25～30
粒度，mm	0.4～0.5
粒度分布，%	
<16目	2.4
16～20目	24.2
20～30目	47.9
30～40目	18.8
40～50目	5.7
>50目	<1.0

中国用于醚化反应S-型和D-型催化剂主要物性如表4。

表4 中国S型、D-003型催化剂主要物性[15,16]

项 目	S型	D-003型
外观	深灰色球形	灰白色球形
堆体积，ml/g干基	1.80	
平均孔径，nm	20～30	
比表面积，m^2/g(干基)	40～50	13～15
孔体积，ml/g(干基)	0.37～0.4	0.25～0.29
交换容量，$meqH^+$/g(干基)	4.0～5.0	4.2～4.8
膨胀率，%	35～45	30～75
	(在水中)	(在甲醇中)
允许使用温度，℃	≤120	<80
粒度，mm	0.3～0.9	10～60目
粒度分布，%		
<16目	<25	
16～20目	25～30	7.83
20～30目	48～54	68.74
30～40目	8～18	18.66
40～50目	2～6	4.4
>50目	<0.5	0.14

4.3. 反应机理和反应动力学

醚化反应用的离子交换树脂不溶于反应物料，故化学反应主要在树脂内进行，属于非场相反应，盖茨和弗兰克[17]等人认为树脂中磺酸基团上的H^+在极性介质中可以离解为质子，并结集于树脂和介质界面内，在低的反应物浓度下不会有离解的基团起作用，而当甲醇浓度增加时，才是溶剂化的质子起催化作用[17,18]。弗兰克等人认为醚化反应是离子型机理，烯烃的加质子反应可能是速度决定步骤，从甲醇与三种同分异构体的戊烯之间的反应动力学数据，表明异戊烯醚化反应时有键的异构化存在，从而证明存在作为共同中间体的正碳离子。2-甲基1-丁烯比2-甲基2-丁烯的反应活性高，因前者极易形成正碳离子，由此证实烯烃加质子反应是动力学决定步骤。根据以上假说，弗兰克等人认为反应速度取决于①烯烃的碱性；②催化剂的酸性；③烯烃在内部和外部的分布。这就解释了为什么醚化反应对双键上有第三碳原子的叔烯烃有很高的选择性，而对直链烯烃却是惰性这个事实。因叔碳烯烃在加质子反应时形成正碳离子最稳定，证明叔烯烃的碱性最强[19]。

弗兰克等人用Amberlyst-15树脂作催化剂，对醇烯加成反应动力学进行研究认为醚化反应为动力学控制，在甲醇浓度大于4mol/L时，反应速度对甲醇浓度为零级关系，低于此浓度时呈负级关系，对异丁烯浓度是一级关系，对催化剂酸性基团的浓度呈三级关系，反应活化能为71.09kJ/mol。

4.4. 反应主要影响因素[20～22]

(1) 甲醇/异丁烯摩尔比的影响 醇/烯比不仅影响转化率，而且对生成MTBE的选择性也有影响，通常采用甲醇稍过量，以保证异丁烯高转化率，当醇/烯比大于2时，则对MTBE收率影响很小。要求甲醇全部转化时，可采用醇/烯比小于1，此时异丁烯则不能全部转化且副反应增加。

(2) 异丁烯浓度的影响 MTBE生产装置所用含异丁烯的碳四原料，可从多种途径得到，如来自乙烯装置的蒸汽裂解碳四，催化裂化碳四，正丁烷异构化脱氢碳四，异丁烷脱氢碳四等。碳四来源不同，所含异丁烯浓度也不一样。催化裂化装置的碳四含异丁烯较低约13～18%（重量），蒸汽裂解碳四含异丁烯较高约30～60%（重量）。不同异丁烯浓度的碳四，在醚化过程中，反应速度也不同，浓度高反应速度快，但对异丁烯转化率没有显著影响，只有在异丁烯浓度低于10%（重量）以下时，转化率约下降10%。异丁烯浓度与转化率关系见图1。

(3) 反应温度影响 在一定的异丁烯浓度和醇烯比下，反应温度不仅影响反应速度，而且也影响转化率和

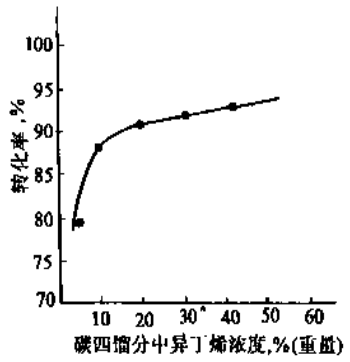


图 1　异丁烯浓度与转化率关系
反应温度 70℃，压力 1.7MPa
空速 10 h^{-1}，醇烯比 1.20
D-003 型催化剂

选择性、催化剂寿命。低温时，反应速度低，平衡转化率高，达到平衡转化率所需的时间长。高温时，反应速度高，平衡转化率降低，达到平衡转化率所需的时间短。为增加平衡转化率、减少副反应、提高选择性、延长催化剂寿命，应采用较低的反应温度。反应温度范围可选择 40～80℃，较佳反应温度为 50～70℃。

(4) 空速的影响　所谓空速即每小时每单位体积催化剂所通过反应物料体积数。由于原料碳四来源不同，异丁烯在原料中浓度差别很大，所以即使空速相同，催化剂的负荷，反应器的生产强度有很大差异。研究结果表明，不论上述原料中异丁烯含量变化如何，空速在 3～5h^{-1}的范围内，催化剂活性均相当好，异丁烯均可达到平衡转化率。在异丁烯浓度为 30～45%(重量)条件下，将空速提高到 15h^{-1}，转化率降低仍不明显，工业生产空速可在 3～15h^{-1}范围内选择，空速大小的选择，除了考虑转化率和选择性的因素外，还要考虑设备生产能力，供热和取热，流体阻力等各种因素。

(5) 反应压力影响　试验表明，只要反应区的压力能把反应物维持在液相状态，压力大小对转化率和选择性影响不大。但在工业生产装置选择压力需考虑系统的阻力降及分离系统所需的操作压力。一般可在 1.0～2.0MPa 范围内选择。

5. 生产工艺

5.1. 醚化反应工艺

以大孔网状阳离子交换树脂为催化剂，甲醇和混合碳四馏分（含异丁烯 15～55%）为原料，在压力 1.0～2.0MPa、温度 40～80℃、液相空速 (LHSV) 为 3～15h^{-1}条件下，异丁烯和甲醇反应生成 MTBE，经精馏得成品 MTBE，未反应甲醇经水洗，蒸馏回收甲醇循环使用。醚化反应是可逆过程。反应器形式可以采用列管式固定床反应器，筒式（塔式）固定床或悬浮床外循环或内冷式反应器和反应-蒸馏组合反应器。可供选择的反应流程有单段法和多段法，主要取决于生产 MTBE 的目的。如果只是为了生产高辛烷值的汽油添加剂，不需要过高的 MTBE 纯度和过高的异丁烯转化率，可选一段法流程，即将混合物料经反应后送脱碳四塔，从塔顶回收碳四，塔底为含少量甲醇的 MTBE 产品，该工艺简单，投资少，操作灵活、能耗低，但异丁烯转化率较低，即所谓“燃料型”流程。如果生产 MTBE 作为化工原料，要求纯度高，而且剩余碳四也作为进一步加工其它化工产品的原料，要求低异丁烯含量 [<0.5%（重量）]，这种情况一段法流程满足不了要求，需采用二段反应流程，在反应器的段间加 MTBE 分离塔，将反应物料中的 MTBE 脱除，使第二段反应向生成 MTBE 方向进行。由于段间需分离物料，增加流程复杂性，投资和能耗增加。但由于产品可进行深加工，经济效益高于一段流程，这种流程称为“化工型”流程。

5.2. MTBE 分离和甲醇萃取

工业生产装置分离流程的差别主要在甲醇的脱除，一般有两种方案可供选择，即“后水洗”和“前水洗”流程。后水洗流程，即反应物料从最后一个醚分离塔塔顶采出后，进入水洗塔进行水洗。其优点是剩余的碳四馏分中甲醇脱除率高。缺点是塔釜物料循环返回一段反应器，增加原料中 MTBE 含量，对一段醚化反应转化率有一定影响。前水洗流程，即二段醚化反应器出来物料先进入水洗塔水洗脱除甲醇后再进入脱醚塔，使 MTBE 与剩余碳四分离，塔顶为剩余碳四，塔釜为 MTBE 产品。其优点是避免了 MTBE 循环，不影响一段反应转化率，有利于降低能耗。缺点是剩余碳四中甲醇脱除率不如后水洗彻底，MTBE 损失率较高。

5.3. 甲醇回收

水洗后的含醇水溶液，进入甲醇回收塔，塔顶为大于 99%的甲醇，塔底为含甲醇<0.5%（重量）的废水。回收甲醇返反应部分与新鲜甲醇混合作醚化原料，废水大部分作为水洗塔萃取甲醇用水，少部分送污水厂。

5.4. 典型的 MTBE 生产技术简介[23～25]

在世界各国的 MTBE 生产装置中，由于原料碳四烃来源、反应器形式和数量、分离方法、异丁烯转化率、MTBE 的纯度等不同，有多种不同的生产工艺。其中具有代表性的工艺如下。

5.4.1. 意大利斯纳姆普罗吉蒂-阿尼克工艺

斯纳姆普罗吉蒂-阿尼克 (Snamprogetti-Anic) 工艺有

三种基本类型，即标准回收型、高度回收型、超高回收型。异丁烯转化率分别为97～98%、99%、99.9%。抽余碳四中异丁烯含量分别为2.5%、<1%、<0.1%。

(1) 斯-阿一段法工艺　甲醇和含异丁烯的碳四馏分经混合预热后，进入反应器，反应器为列管式固定床，反应温度为50～60℃，用冷却水控制温度，液相空速为5.0～50h^{-1}，甲醇略过量，异丁烯转化率为97～98%。经反应的物料进入脱碳四塔，塔底为纯度>99%的MTBE产品，塔顶为剩余碳四和甲醇，进入水洗塔水洗，水洗塔顶物料为不含甲醇的碳四，塔底为甲醇水溶液，进入甲醇回收塔，从回收塔顶采出纯度为99%以上甲醇，送反应器循环使用，塔底为含少量甲醇的水，大部分作甲醇水洗塔用水，少部分排放。斯-阿一段法工艺流程如图2所示。

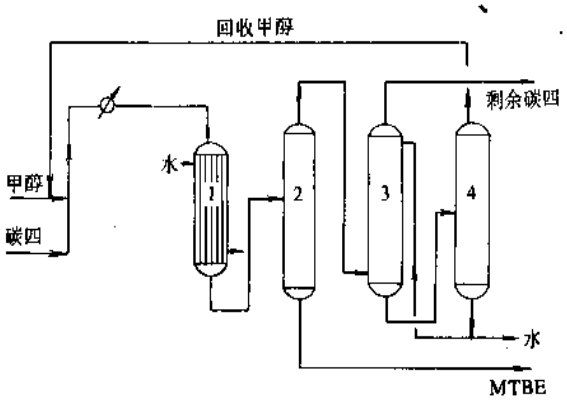


图2　斯-阿标准回收型工艺示意图
1—列管式反应器；2—MTBE分离塔；
3—水洗塔；4—甲醇回收塔

(2) 斯-阿二段法工艺　为提高异丁烯转化率和克服一段法中因甲醇过量，使MTBE分离困难的问题，斯-阿工艺采用了两段法工艺。该工艺将新鲜碳四、甲醇和含甲醇的MTBE循环物料，进入第一段反应器，异丁烯过量，使甲醇全部转化，反应产物进入第一脱碳四塔，塔顶为碳四馏分，塔底为不含甲醇的MTBE产品，塔顶碳四馏分补加甲醇后进二段反应器，甲醇过量，以保证异丁烯转化率，二段反应器产物进入第二脱碳四塔，塔顶采出含甲醇碳四，经水洗塔，甲醇回收塔回收甲醇，塔底为含甲醇的MTBE，循环至第一反应器入口。斯-阿二段法工艺如图3所示。

该工艺特点：对碳四馏分的适应性强，可适用不同异丁烯含量（10～55%）的碳四原料。还可根据对异丁烯转化率的要求，选择标准型、高效型和超高效型工艺。由标准型改为高效型或超高效型只需增加设备，不需要对装置进行改造。

如果用含有丁二烯的碳四作为原料，为抑制丁二烯

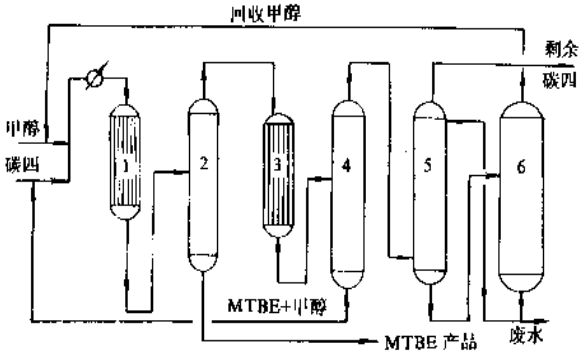


图3　斯-阿二段法工艺流程
一一段列管式反应器；2—第一脱碳四塔；
3—第二反应器；4—第二脱碳四塔；
5—水洗塔；6—甲醇回收塔

过多地反应产生线状聚合物，需选择适宜的温度和空速，温度与空速之间关系可用如下公式表示

$$T=2(LHSV+25)$$

式中　T——反应温度，℃；

LHSV——液相空速，h^{-1}。

5.4.2.　法国石油研究院（IFP）工艺

该工艺可用各种异丁烯含量的碳四作原料，主反应器采用上流筒式外循环膨胀床，催化剂为阳离子交换树脂。根据对异丁烯转化率的要求，可选用一段或二段工艺。二段和一段工艺区别在于增加二段反应器和第二脱碳四塔。异丁烯转化率可达99.9%。二段法工艺流程如图4所示。

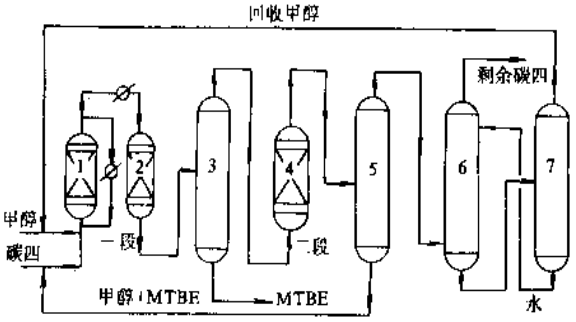


图4　IFP二段法工艺流程
1－主反应器；2—补充反应器；3—第一脱碳四塔；
4—二段反应器；5—第二脱碳四塔；
6—水洗塔；7—甲醇回收塔

新鲜和循环甲醇与碳四馏分由反应器底部加入，从主反应器顶部出来物料一部分进入补充反应器中继续反

应，另一部分通过冷却器换热后循环到主反应器底部，以调节和控制主反应器温度和反应物料浓度。从补充反应器底部出来的物料进入第一脱碳四塔，塔底为 MTBE 产品，塔顶为碳四与甲醇共沸物，再进入第二醚化反应器（二段反应器）进一步反应，异丁烯总转化率可达 99.9%，二段反应器出来的物料进入第二脱碳四塔，塔底为 MTBE 和甲醇，循环到主反应器中，塔顶为含甲醇的碳四，经水洗、甲醇回收塔可得到基本上不含异丁烯的碳四和甲醇，甲醇循环回主反应器底部。

该工艺有以下特点：

① 采用上流筒式膨胀床反应器与列管固定床反应器相比造价低，装卸催化剂容易，可防止催化剂颗粒粘结，床层阻力降较低。反应器内催化剂处于运动状态，反应热分布均匀，可防止床层过热，减少副反应和延长催化剂使用寿命。

② 主反应器中催化剂负荷大，而且最易受原料中阳离子的毒害而失活。本工艺可设两个主反应器，当一个反应器内催化剂失活时，可切换另一个反应器。

③ 异丁烯转化率高，操作容易、灵活，可适应不同异丁烯含量的碳四馏分。

5.4.3.　联邦德国 EC 石油化学有限公司工艺

EC 石油化学有限公司开发的低能耗 MTBE 生产工艺。是采用装有特殊拜耳（Bayer）树脂催化剂的竖式炉型反应器，并以特殊的树脂吸收碳四中未反应的甲醇，再以原料碳四低温解吸甲醇，解吸得到的碳四，甲醇物料经中间贮槽进入反应器，脱掉甲醇的剩余碳四中甲醇含量≤0.3%。MTBE 纯度>97%，含甲醇约 3%。

EC 工艺流程如图 5 所示。

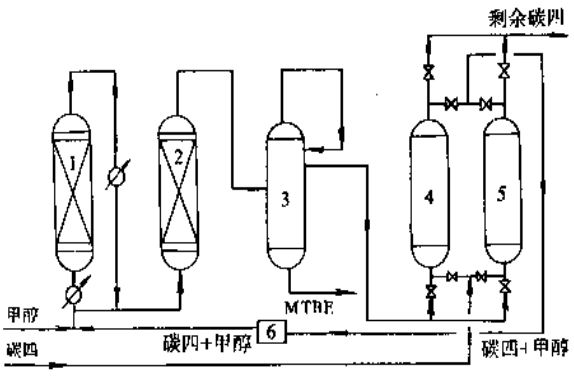


图 5　联邦德国 EC 工艺流程

1—反应器 I；2—反应器 II；3—脱碳四塔；

4，5—甲醇吸附法；6—中间槽

工艺特点：

① 用特殊吸附剂吸附碳四中甲醇与水洗回收甲醇工艺相比，简化了流程，降低能耗和生产成本。

② 竖式炉型反应器结构简单投资费用低。

5.4.4.　美国化学研究和许可证——新化学工艺

该工艺把反应器和蒸馏塔组合在一起，实现反应和蒸馏在同一设备内进行。有两种流程，一种称催化蒸馏 MTBE 流程，另一种叫复合 MTBE 流程（MTBE-Plus 流程）。所用原料主要来自催化裂化碳四馏分，也有称作催化裂化碳四催化蒸馏工艺。工艺流程如图 6、图 7 所示。

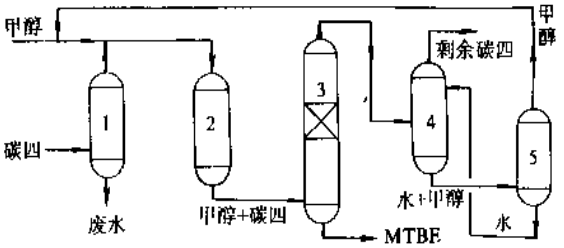


图 6　催化蒸馏 MTBE 工艺示意流程图

1—水洗塔；2—保护床；3—催化蒸馏塔；

4—甲醇水洗塔；5—甲醇回收塔

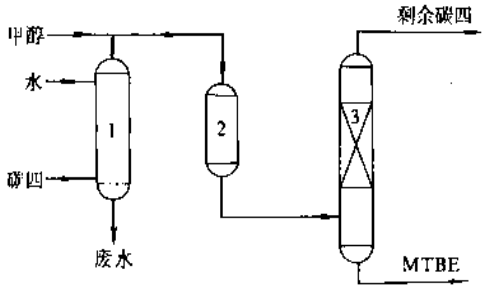


图 7　MTBE-Plus 工艺示意流程图

1—碳四水洗塔；2—保护床；3—催化蒸馏塔

（1）催化蒸馏 MTBE 流程　来自催化裂化碳四经水洗去掉阳离子后进入保护床，进一步脱除阳离子及杂质，再与甲醇一起进入催化蒸馏塔，在催化蒸馏塔内，异丁烯与甲醇反应，通过蒸馏使反应产物迅速离开反应区，蒸馏所需热量由反应放出热量供给，塔顶采出碳四和甲醇，塔底为成品 MTBE。在醇烯比大于 1 情况下，未反应的甲醇从塔顶与未反应的碳四一起采出，进入甲醇水洗塔，塔顶采出无醇剩余碳四，塔底为含甲醇水溶液，进入甲醇回收塔，塔顶为甲醇，循环使用，塔底为水相作甲醇萃取剂。

（2）催化蒸馏 MTBE-Plus 流程　在醇烯摩尔比小于 1 时，即异丁烯过量的情况下，甲醇全部转化。这种情况没有甲醇回收问题，不需要设甲醇水洗和甲醇回收塔，即 MTBE-Plus 流程。

其工艺特点为：

① 无论是催化蒸馏 MTBE 工艺还是催化蒸馏 MTBE-Plus 流程，其主要特点是把反应器与蒸馏塔结合在一起构成反应蒸馏塔，将反应放出的热量被用来分离产物，有明显的节能效果，水、电、蒸汽消耗约为其它工艺的 60~70%。另外由于反应产物很快离开反应区，有利于平衡向 MTBE 方向进行，因而转化率高。

② 催化剂采用特殊的"捆包"和支撑，催化剂不和设备直接接触，对设备无腐蚀。但由于催化剂需特殊"捆包"和支撑，装卸复杂，因此要求催化剂必须有足够长的寿命，因而要求原料中阳离子含量降低到 ppb 级，带来原料预处理较复杂。

从上述的典型工艺可看出，各种工艺均有各自的特色，但催化蒸馏工艺是具有投资少、能耗低、转化率高、对设备无腐蚀一系列特色的最为先进的工艺。

6. 产品规格和分析方法

6.1. 产品规格

MTBE 用途不同，对产品的规格要求也不同。作为汽油辛烷值改进剂使用，对产品要求低些，纯度 97~99% 即可，因一般所含杂质为异丁烯二聚、三聚物及叔丁醇等，这些杂质辛烷值也很高，不影响 MTBE 的使用。作为石油化工原料、溶剂、萃取剂使用，对 MTBE 纯度及杂质含量均有严格要求。国内外尚未见到有关 MTBE 统一规格。生产厂家根据用途和用户需要提供不同规格的产品。国内外典型代表性产品规格列于表 5。

表 5　MTBE 产品的规格[26,27]

项　目		意大利斯纳姆公司	美国阿尔柯公司	德国 EC 石化公司	中国吉林化学工业公司	中国齐鲁石油化工公司橡胶厂
MTBE，%(重量)	>	99	98.7	97	99	99.5
甲醇，%	<	0.1	0.18	3.0	0.3	0.2
叔丁醇，%	<	0.5	0.3	0.2	0.2	微量
异丁烯，%	<	0.5	0.32	1.0	0.2	0.3
碳四烃，%	<		0.5	0.1	0.5	微量
正丁烯，%	<	0.1				
水分，ppm	<	50		0.1		

6.2. 分析测试方法[28,29]

产品分析包括 MTBE 和剩余碳四的分析。MTBE 分析方法是采用气相色谱法。仪器为 SP-2305 气相色谱仪。色谱柱以聚乙二醇-400 作为固定液载于 60~80 目 101 白色硅烷担体上，柱子为 ϕ6×3000mm 不锈钢管。柱温 70℃，检测器温度 90℃，气化室温度 200℃，桥电流 160mA，载气为氢气，流速 80ml/min。得到谱图如图 8 所示。剩余碳四分析也用 SP-2305 气相色谱仪，分离柱为石墨化炭黑含司班-80 约 0.3%，柱为 ϕ4×2000mm，柱温 80℃，气化室 150℃，检测器温度 120℃，载气为氢气，流速 50ml./min。

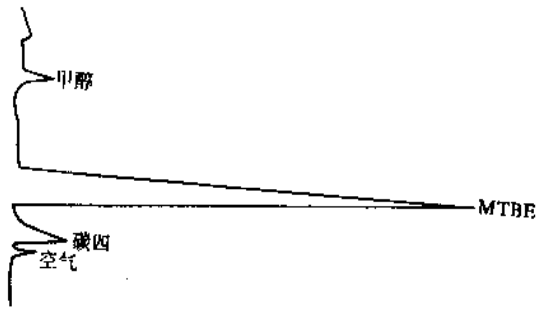


图 8　MTBE 成品气相色谱图

7. 用　途

7.1. 作汽油辛烷值改进剂

目前世界上生产的 MTBE，99%以上掺合到汽油中，作为汽油辛烷值改进剂。汽油中加入 MTBE 可提高辛烷值[15]，改善汽油抗爆性能，适用于现有汽车结构及分配系统，可减少汽车尾气中 CO 和 NO_x 浓度，对改善环境有很大意义。有报道[30]汽油中加入 15%MTBE 时，冷起动尾气中 CO 减少 14%，NO_x 减少 21%，热起动 CO 减少 31%，NO_x 减少 4%。汽油中 MTBE 的加入量各个国家不统一，1979 年美国环保局规定可加入 7%，目前世界各国加入量大约在 7~15%范围内。

7.2. 制取异丁烯

MTBE 通过裂解、分离可得到高纯度异丁烯和甲醇。异丁烯是重要的有机化工原料，可生产一系列有价值的化工产品。中国异丁烯的化工利用尚处在起步阶段。由异丁烯生产的化工产品如图 9 所示。

7.3. 作为反应溶剂和试剂

在苯酚、多聚甲醛和二烷基胺经 Mannich 反应制备二烷氨基甲基苯酚中，MTBE 作为溶剂。而且较乙醚或丁醚能获得更好的收率。

MTBE 还可作为反应试剂，生产许多重要的化工产品。

8. 毒性、安全、包装及贮运

8.1. 毒　性[30]

据美国太阳油品公司对 MTBE 进行广泛的动物试验

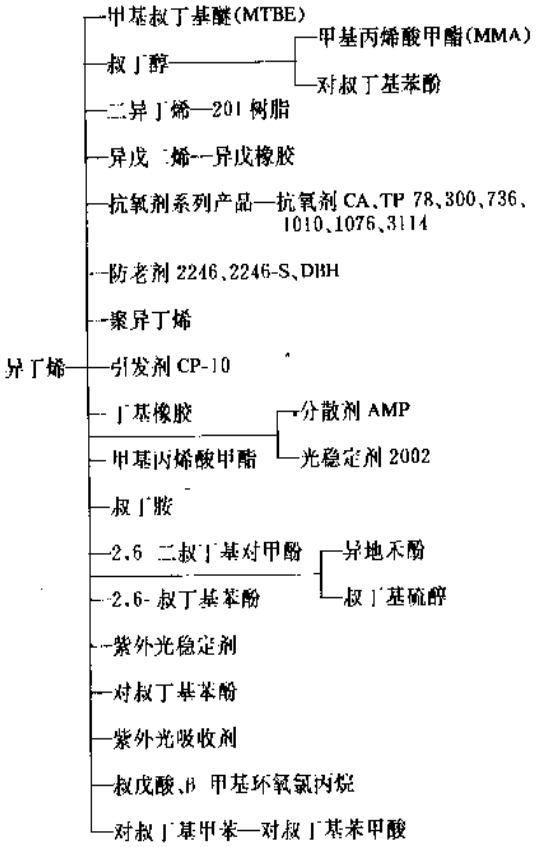


图9　由异丁烯生产的化工产品

表明，MTBE与普通无铅汽油比较，没有更多毒性和卫生问题，因此加入汽油中是可以接受的。使用含20%MTBE的汽油也不会产生害处[23]。在皮肤接触、吸入MTBE蒸气，刺激眼睛等毒性与汽油大致相同。MTBE是一种很弱的麻醉剂，麻醉作用稍大于汽油，但需高浓度才能麻醉。

8.2. 安　全[30,31]

MTBE化学性质比较稳定，暴露在空气和阳光下两年仍未检出过氧化物，含MTBE的汽油在少量抗氧剂存在下至少可贮存两年。MTBE虽然比较稳定，但其沸点和闪点都较低，是易燃易爆挥发性强的液体，必须贮存在密封容器中，防止阳光暴晒，并要远离热源和火源。

8.3. 包装和贮运

小包装为铁桶，每桶130kg，大包装用铁路槽车。可用汽车、火车运输。

参考文献

[1] *Soc. Chem. Belg.*, **21**, 71(1907).
[2] Evans T. W. et al., *I. E. C.*, **28**(10), 1186～1188(1936).
[3] Lee, A. K. K. et al., *C. E. E. R.*, **18**(9), 25～34(1986).
[4] Johne Davis et al., *Chem. Eng.*, **86**(11), 91～93(1979).
[5] Dieter. Rohe, *Chemische Industrie*, **113**(4), 60～63(1990).
[6] 杭道耐等编著，《甲基叔丁基醚制造和应用》，9～12页，中国石化出版社，北京，1993年。
[7] Fenwick, J. O. et al., *J. Chem. Thermodyn.*, 7, 943(1975).
[8] Karal. Alm. et al., *J. Chem. and Eng. Data*, 25(2), 100～103(1980).
[9] Fritz. Obenaus. ua, *Erdöl Kohle Erdgas Petrochemie.* **33**(6), 271～275(1980).
[10] US 3 124 124(1964).
[11] US 3 170 000(1965).
[12] Chase, J. D. et al., *Oil & Gas J.*, **77**(15), 149～152(1975).
[13] Radcsenko, E. D. et al., *Hydrocabon Processing*, **55**(7), 121～125(1976).
[14] 同[6]，63页。
[15] 夏念伦，张继轲等，催化剂性能和测试报告，2～11页，吉林化学工业公司研究院(内部资料)，吉林，1983年。
[16] 同[6]，64页。
[17] Gates, C. et al., *J. Catalysis*, **31**(1), 27(1973).
[18] Thornton, R. et al., *J. Catalysis*, **34**(2), 275～287(1974).
[19] Mikos. Simonyi. et al., *J. Chem. Soc.* (*D*), 7, 252(1975).
[20] 夏念伦等，MTBE合成工艺条件的研究，4～30页，吉林化学工业公司研究院(内部资料)，吉林，1983年。
[21] 谭世荣，合成橡胶工业，**5**(6)，448～450(1982)。
[22] Preprints Div, *Petrol. Chem. ACS.*, **25**(1), 23～28(1980).
[23] Clementi, A. et al., *Hydrocabon Processing*, **58**(12), 109～113(1979).
[24] US, 3 979 461.
[25] 同[6]，130～151页。
[26] 张奎、王国庆等，"MTBE装置考核报告"，吉林化学工业公司有机合成厂(内部资料)，1987年。
[27] 同[6]，151、161、198～199页。
[28] 王宝亮等，"碳四和甲醇合成MTBE分析方法的研究"，吉林化学工业公司研究院，(内部资料)，1981年。
[29] 同[6]，175～187页。
[30] Preprints Div, *Petrol. Chem. ACS.*, **20**(1), 225～270(1975).
[31] Chase, J. D. et al., *Oil & Gas J.*, **77**(15), 149～152(1979).

jiaji yique

甲基乙炔　Methylacetylene

见乙炔衍生物。

jiaji yidingji tong
甲基异丁基酮 Methyl Isobutyl Ketone 见酮。

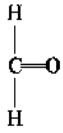
jialiuansuan
甲硫氨酸 Methionine 见氨基酸。

jiaquan

甲　醛　Formaldehyde

李正清　化学工业部西南化工研究院

1. **物理性质**…… 224
2. **化学性质**…… 226
2.1. 加成反应…… 226
2.2. 缩合反应…… 227
2.3. 聚合反应…… 228
2.4. 羰基化反应…… 228
2.5. 分解反应…… 229
2.6. 氧化还原反应…… 229
3. **生产方法**…… 229
3.1. 银催化氧化法…… 230
3.1.1. 传统工艺…… 230
3.1.2. 改良工艺…… 231
3.1.3. 尾气循环法…… 232
3.2. 铁钼催化氧化法…… 233
3.3. 甲缩醛氧化法…… 235
3.4. 其它方法…… 235
3.4.1. 二甲醚氧化法…… 235
3.4.2. 烷烃氧化法…… 236
3.4.3. 甲醇脱氢法…… 236
4. **规格及分析方法**…… 237
4.1. 规格…… 237
4.2. 分析方法…… 238
5. **贮存和运输**…… 238
6. **毒性和安全**…… 239
6.1. 毒性…… 239
6.2. 安全…… 240
7. **经济概况**…… 240
8. **用途**…… 241
8.1. 合成树脂…… 241
8.2. 合成农药及缓效肥料…… 241
8.3. 合成香料…… 242
8.4. 合成助剂…… 242
8.5. 纺织品及其处理…… 242
8.6. 纸张处理剂…… 242
8.7. 皮革处理剂…… 242
8.8. 医药工业…… 242
8.9. 冶金工业助剂…… 242
8.10. 石油工业助剂…… 242
8.11. 螯合剂…… 242
8.12. 炸药…… 242
8.13. 合成橡胶…… 242
9. **衍生物**…… 242
9.1. 乌洛托品…… 243
9.2. 三噁烷…… 243
9.3. 四噁烷…… 244
9.4. 多聚甲醛…… 244
9.5. 甲缩醛…… 245
9.6. 甲醛氰醇…… 245
参考文献…… 245

甲醛（Formaldehyde）[50-00-0]，分子式 CH_2O，分子量 30.03，结构式  ，它是脂肪醛中最简单的。

常温下，纯的甲醛为无色气体，有特殊的刺激气味。

工业甲醛一般含甲醛 37～55%（重量）和甲醇 1～8%（重量），其余为水，通常甲醛含量为 40%，俗称福尔马林。工业甲醛是无色透明液体，具有窒息性臭味。

甲醛是由俄国化学家布特列洛夫（Бумлеров）于 1859 年首次发现的。1867 年，霍夫曼（Hofmann）在铂催化剂存在下，用空气氧化甲醇首次合成出甲醛。1886～1889 年开始工业化的开发工作，采用铜催化剂。1910 年，布兰克（Blank）研究开发的银催化剂问世。1925 年，较大的工业规模甲醛生产装置开始发展。1931 年，阿德金斯（Adkins）和彼得森（Peterson）首次申请了铁钼氧化物催

化剂的专利。从而，甲醛生产技术出现两种竞争性的工业方法，在近半个世纪中，两种工艺都有了很大的发展。

现在，甲醛已成为大规模生产和消费的化工产品，广泛用于化工、医药、纺织、木材加工以及石油工业，它是重要的大宗基本化工原料之一。1988年，世界工业甲醛的总产量约17016kt (37%CH_2O)；1990年，中国工业甲醛生产能力达到880kt/a，1991年产量为601.2kt (37%CH_2O)[1]。1956年，中国在上海溶剂厂建成第一套甲醛生产装置，采用甲醇原料，银催化剂。经过30多年的发展，目前中国甲醛生产装置总数已超过80套，其中万吨级生产厂有29家厂（共33套装置），使用电解银催化剂的有19家厂（22套装置），使用浮石银催化剂的有10家厂（11套装置）。

1. 物理性质

在通常条件下，纯甲醛是一种具有窒息性的无色气体，有强烈刺激性气味，特别对眼睛和粘膜有刺激作用，能溶解于水。纯甲醛气体是可燃性气体，着火温度为430℃，与空气混合能形成爆炸混合物，爆炸极限为7.0～73.0%（体积）[2,3]。

纯甲醛气体在－19℃时能液化形成液体，它在较低的温度下能与非极性溶剂（如甲苯、醚、氯仿、醋酸乙酯等）以任何比例相混溶，其溶解度大小随温度的增高而减少[4]。液态纯甲醛还微溶于石油醚和伞花烃[5]。纯气态甲醛和液态甲醛在温度低于80℃时都易聚合。纯甲醛气体可由多聚甲醛或分子量较低的聚氧化亚甲基单体的气化而制得，其纯度可达90～100%（体积）。为防止聚合，最好贮存温度为100～150℃。

纯甲醛液体在－118℃时能凝固成白色片状的固体甲醛。纯甲醛液体的饱和蒸气压和温度的关系可按Antoine方程式计算：

$$\lg P = A - \frac{B}{(C+t)} \qquad (1)$$

式中　P——饱和蒸气压，Pa；

t——温度，℃；

A，B，C——经验常数，$A=9.28176$，$B=959.43$，$C=242.392$。

纯甲醛的主要物理性质列于表1[6～9]，其它的热力学性质数据参见文献［10～12］。

甲醛能无限溶于水，溶解过程系放热反应，热量大小不取决于溶液的浓度[13]。甲醛水溶液的沸点基本上不随其溶液浓度的改变而变化。在大气压下，含甲醛55%（重量）以下的甲醛水溶液其沸点在99℃和100℃之间[14]。25%（重量）甲醛水溶液的沸点为99.1℃，而35%（重量）甲醛水溶液的沸点为99.9℃。

甲醛水溶液是一种共聚物的混合物，主要是甲二醇$CH_2(OH)_2$[463 57-0]、聚氧亚甲基二醇$HO(CH_2O)_nH$和半缩醛$HO(CH_2O)_{n-1}H$组成的复杂的平衡混合物，游离的单体甲醛很少。紫外光谱研究表明，在较高浓度甲醛水溶液中单体甲醛的浓度小于0.04%（重量），在较低浓度的甲醛水溶液中其单体甲醛含量也不超过0.1%（重量）[15]。用NMR和气相色谱技术测定了这些混合物的结构和平衡常数[16,17]，如式（2）所示：

$$HO(CH_2O)_{n-1}H + CH_2(OH)_2 \xrightleftharpoons{k_n} HO(CH_2O)_nH + H_2O \qquad (2)$$

$K_2=7.1$　　$K_3=4.7$　　$K_4=3.4$

表1　纯甲醛主要物性数据

性　质	数　据
气体相对密度(空气为1)	1.04
液体密度(－20℃)，kg/m³	815.3
(－80℃)，kg/m³	915.1
沸点(101.3kPa)，℃	－19.0
熔点，℃	－118.0
临界温度，℃	137.2～141.2
临界压力，MPa	6.784～6.637
临界密度，kg/m³	266
蒸发热(19℃)，kJ/mol	23.3
(－109～－22℃)，J/mol	$27384+14.56T-0.1207T^2$ (T为K)
生成热(25℃)，kJ/mol	－115.9±6.3
溶解热(在水中)(23℃)，kJ/mol	62.0
(在甲醇中)，kJ/mol	62.8
(在正丙醇中)，kJ/mol	59.5
(在正丁醇中)，kJ/mol	62.4
标准自由能(25℃)，kJ/mol	－109.9
比热容C_p^0，J/(mol·K)	35.4(25℃)
熵S^0，J/(mol·K)	218.8
燃烧热，kJ/mol	561～571
粘度(－20℃)，mPa·s	0.242
表面张力，mN/m	20.70
体积膨胀系数，K^{-1}	2.83×10^{-3}

在30～65℃的范围内，其平衡常数的大小几乎与温度变化无关，但聚合度n值却随温度的升高而减小。表2列出40%（重量）甲醛水溶液在35℃时溶液中各种共聚物的分布组成（计算值）[18]。

当温度增高或溶液中甲醛浓度降低时，溶液中$n>3$的聚合物含量不会很快改变，相反$n=2$或3的聚合物将转化为甲二醇，使甲二醇的含量增高。由于康尼查罗反应（$2CH_2O+H_2O\longrightarrow HCOOH+CH_3OH$）所致，甲醛水溶液呈酸性，pH值约为2.5～4.4。含甲醇的甲醛水溶液可在相对低的温度下贮存，不会有聚合物沉淀出现。

表 2　40%甲醛水溶液中聚合物的分布

聚合度，n	%	聚合度，n	%
1	26.80	7	3.89
2	19.36	8	2.50
3	16.38	9	1.59
4	12.33	10	0.99
5	8.70	>10	1.58
6	5.89		

甲醛浓度为0～40%（重量）的纯甲醛水溶液，在温度为0～80℃时的甲醛分压可由经验方程式(3)求得[19]，相对误差在5～10%，计算值和实测值基本上是一致的，表3列出按上式计算的某些甲醛溶液的甲醛分压。在101.3kPa和溶液的沸点下测得的某些甲醛溶液的相平衡数据列于表4[20]。

表 3　甲醛溶液的甲醛分压，kPa

温度，℃ \ 甲醛浓度，%（重量）	10	20	30	35	40
10	0.024	0.038	0.049	0.053	0.056
15	0.036	0.057	0.075	0.083	0.090
20	0.052	0.085	0.113	0.125	0.137
25	0.075	0.125	0.167	0.187	0.206
30	0.105	0.180	0.245	0.275	0.304
35	0.147	0.256	0.353	0.398	0.442
40	0.202	0.360	0.502	0.569	0.634
45	0.275	0.499	0.705	0.803	0.899
50	0.371	0.685	0.978	1.119	1.258
55	0.494	0.929	1.341	1.541	1.740
60	0.652	1.247	1.820	2.101	2.378
65	0.852	1.657	2.443	2.831	3.218
70	1.104	2.182	3.250	3.780	4.310

表 4　纯甲醛溶液相平衡数据

液相中甲醛浓度 %（重量）	气相中甲醛浓度 %（重量）	甲醛分压 kPa
30.75	24.9	16.8
35.65	27.4	18.8
42.0	30.5	21.4
47.5	33.1	23.4
49.8	34.0	24.1

$$P_F=0.1333Fe^{-F^n(a_0+a_1/T+a_2/T^2)} \quad (3)$$

式中　P_F——甲醛分压，kPa；

F——甲醛浓度，%（重量）；

T——温度，K；

a——0.08760±0.00950；

a_0——12.0127+0.055；

a_1——3451.72±17.14；

a_2——248257.3±5296.8。

工业上的甲醛水溶液都含有不同量的甲醇，甲醛-甲醇-水溶液的相平衡数据见表5[21,22]。

表 5　甲醛-甲醇-水溶液的气相组成①

液相中甲醛%（重量）/甲醇%（重量）	气相中甲醛浓度 %（摩尔）	气相中甲醇浓度 %（摩尔）
30/7.5	17.0	12.8
30/15	16.3	23.0
37/7.5	20.3	18.7
37/15	11.9	21.9
50/7.5	26.7	25.8
50/15	11.4	21.7

① 测定压力为101.3kPa（1atm）。

在25～80℃范围内，含甲醛7～55%（重量）和甲醇0～14%（重量）水溶液中单体甲醛浓度可由方程式(4)近似求得[16,23]：

$$m=100-12.3\sqrt{F}+(1.44-0.0164F)M \quad (4)$$

式中　m——游离单体甲醛，%（摩尔）；

F——甲醛的浓度，%（重量）；

M——甲醇的浓度，%（重量）。

工业甲醛水溶液的闪点随其甲醛和甲醇的浓度增加而下降。表6列出37%甲醛水溶液不同醇含量的闪点变化。

表 6　工业甲醛水溶液的闪点

甲醛浓度，%（重量）	甲醇含量，%（重量）	闪点，℃
37.2	0.5	85
37.2	4.1	75
37.1	8.0	67
37.2	10.1	64
37.1	11.9	56

工业甲醛水溶液的密度与溶液中的甲醛和甲醇的浓度成线性函数关系，可由方程式(5)近似求得[3]：

$$D=[1.119+0.003(F-45)-0.0027M]\cdot[1.0+0.00055(55-t)] \quad (5)$$

式中　D——甲醛水溶液密度，kg/m³；

F——甲醛的浓度，%（重量）；

M——甲醇的浓度，%（重量）；

t——温度，℃。

含0～15%（重量）甲醇和30～50%（重量）甲醛的工业甲醛水溶液的折射率也与甲醛和甲醇的浓度成线性关系，可由方程式(6)近似求得[24]：

$$n_D^{18}=1.3295+0.00125F+0.000113M \quad (6)$$

式中 n_D^{18}——折射率；

F——溶液中甲醛浓度，%(重量)；

M——溶液中甲醇浓度，%(重量)。

含0～12%(重量)甲醇和30～50%(重量)甲醛的工业甲醛水溶液，在温度为25～40℃的粘度可由方程式(7)近似求得[11]：

$$\eta=(1.28+0.039F+0.05M-0.024t) \quad (7)$$

式中 η——动力粘度，mPa·s；

F——溶液的甲醛浓度，%(重量)；

M——溶液的甲醇浓度，%(重量)；

t——温度，℃。

工业甲醛水溶液的膨胀率列于表7。

表7 工业甲醛水溶液的膨胀率

温度，℃	甲醛浓度 %(重量)	甲醇含量 %(重量)	膨胀率，%
20～70	37.0	1.0	0.00049
6～36	37.0	8.0	0.00047
10～44	37.0	10.0	0.00057
8～44	37.0	12.0	0.00057
35～65	50.0	1.0	0.00062

2. 化学性质

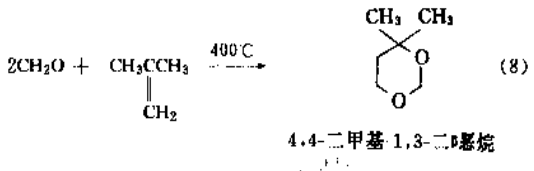
甲醛分子结构中存在羰基氧原子和α-氢原子，化学性质很活泼，它能与许多化合物进行反应，生成许多重要的工业化学品和中间体。这里仅介绍最重要的一些化学反应，其它的反应参见文献[11]。

在常温下，甲醛气体易溶于水、醇类和其它极性溶剂中。无水甲醛溶于水速度非常快，并且发生反应，在22℃时一级反应速度常数为9.8s^{-1}[11,25]。甲醛在工业上主要以水溶液、聚合体和各种衍生物的形式加以应用的，无水单体甲醛在工业上是无法应用的。众所周知的化学反应有Prins反应、Reppe反应、Tolleus反应、Tishchenko反应、Mannich反应和Cannizaro反应。

甲醛的主要化学反应如下。

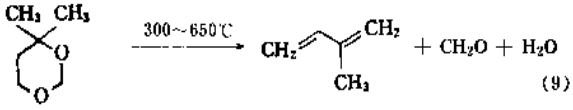
2.1. 加成反应

(1) 在有机溶剂中，甲醛能与单烯烃进行催化加成反应，生成二烯烃或相应的醇类。如，在醋酸溶液中，甲醛与甲苯反应生成1-苯基-1,3-二醋酸丙二醇，甲醛与丙烯加成反应生成1,3-二醋酸丁二醇。工业上，曾用甲醛与异丁烯加成反应生产异戊二烯，即Prins反应[26]。



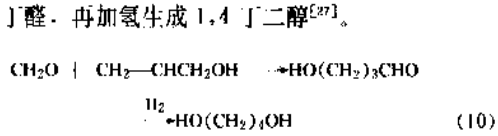
(8)

4,4-二甲基-1,3-二噁烷



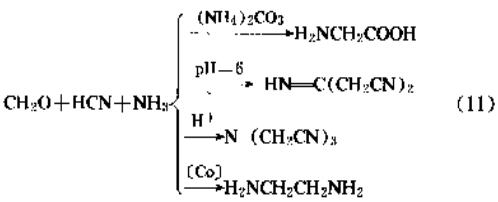
(9)

在HF催化剂作用下，甲醛与丙烯醇加成反应生成4-羟基丁醛，再加氢生成1,4-丁二醇[27]。



(10)

(2) 在碱性溶液中，甲醛与氰化氢加成反应生成乙腈醇$HOCH_2CN$。工业上，用该反应制取氨基酸系列产品，俗称Mannich反应[28]。如，制取多价螯合剂三乙酸胺(NTA)，$N(CH_2COOH)_3$；氨基乙腈，H_2NCH_2CN；亚甲基氨基乙腈，$CH_2{=}NCH_2CN$；二乙腈胺，$HN(CH_2CN)_2$等[29]。



(11)

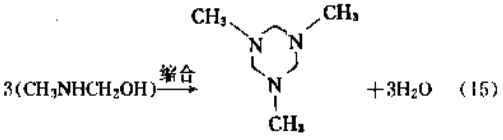
(3) 在乙炔铜、银和汞等催化剂的作用下，甲醛与单炔烃加成反应生成炔属醇[30]。工业上，著名的Reppe反应就是二分子甲醛与一分子乙炔反应生成1,4-丁炔二醇，加氢后制得1,4-丁二醇。该反应是当前工业上生产丁二醇的主要方法。

$$2CH_2O + C_2H_2 \longrightarrow HOCH_2C{\equiv}CCH_2OH \quad (12)$$

$$HOCH_2C{\equiv}CCH_2OH \xrightarrow{H_2} HO(CH_2)_4OH \quad (13)$$

(4) 甲醛与伯胺、仲胺加成反应生成烷氨基甲醇，后者在加热或碱性条件下进一步缩合生成取代基亚甲基胺[31]。甲醛与叔胺不发生反应。

$$3CH_2O+3CH_3NH_2 \longrightarrow 3(CH_3NHCH_2OH) \quad (14)$$



(15)

六氢化-1,3,5-三甲基-1,3,5-三嗪

$$CH_2O+(CH_3)_2NH \longrightarrow (CH_3)_2NCH_2OH \quad (16)$$

(5) 在中性或碱性条件下，甲醛与酰胺加成反应生成相对稳定的单甲醇基(一羟甲基)和二甲醇基(二羟甲基)的衍生物。工业上，甲醛与尿素的加成反应生成

羟甲基脲（一、二和三羟甲基脲），在酸的存在下羟甲基脲之间和羟甲基脲与尿素之间进一步缩聚生成脲醛树脂（见氨基树脂与塑料）。

$$CH_2O+\ RCNH_2 \longrightarrow RCNHCH_2OH \qquad (17)$$

$$RCNHCH_2OH\ +CH_2O \rightarrow RCN(CH_2OH)_2 \qquad (18)$$

$$2HCHO+\ NH_2CNH_2 \xrightarrow[pH=7\sim9]{15\sim25℃} HOCH_2NHCNHCH_2OH \qquad (19)$$

(6) 甲醛与亚硫酸钠加成反应生成甲醛基酸式硫酸钠盐，$HOCH_2OSO_2Na$，然后用锌粉在醋酸蒸馏中还原生成甲醛基次硫酸钠盐，$HOCH_2SO_2Na$，在工业上被广泛用作纺织品拔染印花药剂[32]。

$$CH_2O+Na_2SO_3+H_2O \rightarrow HOCH_2OSO_2Na+NaOH \qquad (20)$$

由于在上述反应中甲醛能生成等摩尔的NaOH，因此常被用作定量分析甲醛含量的分析方法。

(7) 在碱存在下，甲醛与含 α-氢原子的醛和酮加成反应生成单羟甲基和多羟甲基醛，进一步还原生成多元醇。工业上，最重要的反应是甲醛与乙醛加成反应生成季戊四醇（见多元醇）。

$$3CH_2O+CH_3CHO \rightarrow C(CH_2OH)_3CHO \qquad (21)$$

$$C(CH_2OH)_3CHO+CH_2O+NaOH \longrightarrow C(CH_2OH)_4+\ HCONa \qquad (22)$$

在285℃，甲醛和乙醛进行气相加成反应，生成羟基丙醛，再脱水生成丙烯醛[33]。

$$CH_2O+CH_3CHO \longrightarrow HO(CH_2)_2CHO \rightarrow CH_2{=}CHCHO\ +H_2O \qquad (23)$$

2.2. 缩合反应

甲醛自身能缓慢进行缩合反应，生成低级的羟基醛、羟基酮和其它羟基化合物，但在碱存在下能加快反应的进行。甲醛能与各种化合物进行缩合反应，称为Tollens反应。在碱性条件下反应则生成羟甲基衍生物（$-CH_2OH$），在酸性条件下或以气相进行缩合反应则生成亚甲基衍生物（$=CH_2$）。

(1) 在碱存在下，甲醛与正丁醛缩合生成三羟甲基丙烷（见多元醇），而甲醛与异丁醛缩合生成季戊二醇，也称新戊二醇[34]（见二元醇）。

$$2CH_2O+CH_3(CH_2)_2CHO \longrightarrow CH_3CH_2C(CH_2OH)_2CHO \qquad (24)$$

$$CH_3CH_2C(CH_2OH)_2CHO\ +CH_2O+NaOH \longrightarrow CH_3CH_2C(CH_2OH)_3\ +HCOONa \qquad (25)$$

(2) 在NaOH溶液中，甲醛自身缩合生成羟基乙醛，$HOCH_2CHO$，它能进一步快速与甲醛缩合生成碳水化合物，俗称Formose反应。近来，研究使用沸石催化剂（NaOH-钠丝光沸石）使反应终止在羟基乙醛阶段，反应温度94℃，压力0.1MPa，其选择性达80%。羟基乙醛加氢生成乙二醇。

$$2CH_2O \longrightarrow HOCH_2CHO \xrightarrow{H_2} HOCH_2CH_2OH \qquad (26)$$

甲醛聚糖反应是已知唯一一步合成碳水化合物的方法，它在生产多元醇和甲醛生物工程利用中有潜在的重要意义。在$RhCl(CO)(Ph_3P)_2$和叔胺催化体系的作用下，在120℃和3～12MPa条件下，甲醛与合成气反应生成丙糖、四糖、戊糖和己糖[35]。

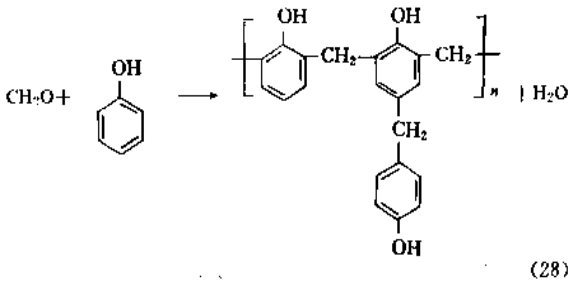
(3) 在碱和碱土催化剂作用下，于300～425℃，甲醛与醋酸（酯）和丙酸（酯）缩合生成丙烯酸（酯）和甲基丙烯酸（酯）[36~38]。

$$CH_2O+CH_3COOH \longrightarrow CH_2{=}CHCOOH\ +H_2O \qquad (27)$$

使用V_2O_5/P_2O_5催化剂时，以甲醛计的丙烯酸产率为96～98%（摩尔）；甲基丙烯酸产率约39%（摩尔）[39]。在使用KOH-硅胶和CsOH-硅胶作催化剂时，甲醛与丙酸（甲酯）缩合生成甲基丙烯酸和甲基丙烯酸甲酯[40]。

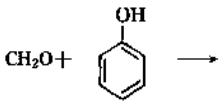
(4) 工业上，一个传统的重要的缩合反应是甲醛与苯酚反应生产酚醛树脂，有两种基本的反应形式（见酚醛树脂）：

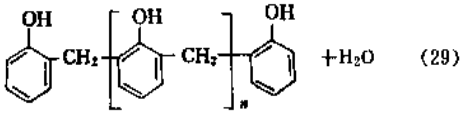
① 热固性酚醛树脂



(28)

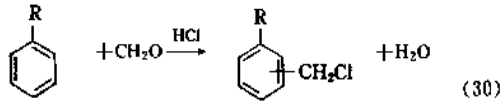
② 热塑性酚醛树脂





(29)

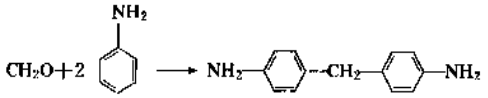
(5) 在HCl存在下，甲醛能与苯酚、苯胺或其它含活泼氢原子的芳烃化合物进行缩合氯甲基化反应[39]，如：



(30)

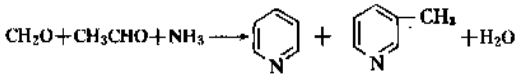
甲醛和甲醇在HCl存在下液相缩合生成α-氯甲醚(ClH_3OCH_2Cl)[41]，但在无水条件下则生成双氯甲醚($ClCH_2OCH_2Cl$)，有致癌作用[42]。

在盐酸溶液中甲醛与苯胺反应生成4，4′-二氨基二苯基甲烷是二苯基甲烷二异氰酸酯（MDI）的重要中间体。



(31)

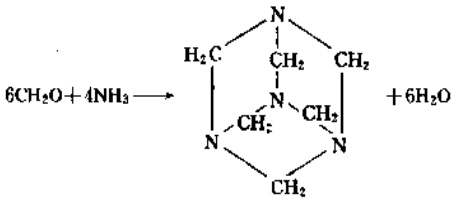
(6) 在SiO_2-Al_2O_3催化剂上，于500℃下，甲醛与乙醛、氨缩合反应生成吡啶和3-甲基吡啶（皮考林）[43]。



(32)

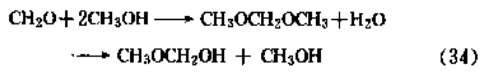
这是工业上用合成法生产吡啶及其衍生物的重要方法。

(7) 在碱性条件（pH≈8～10）下，于50～70℃，甲醛与氨缩合反应生成六亚甲基四胺（乌洛托品），它是重要的工业化工产品。甲醛与氯化铵反应能生成一、二、三甲胺和甲酸[44]。



(33)

(8) 在酸存在下，甲醛和甲醇缩合生成甲缩醛（二甲氧基甲烷），它自身不稳定，在弱碱性和中性条件下又能水解生成甲氧基甲醇。

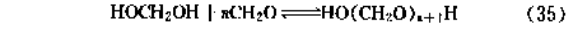


(34)

此外，甲醛与2-丁酮缩合生成2-甲基-1,4-戊二烯-3-酮[45]；甲醛与丙酮缩合生成β-丙酸内酯；甲醛与乙腈缩合生成丙烯腈[38]；甲醛与丙烯缩合生成丁二烯[46]。

2.3. 聚合反应

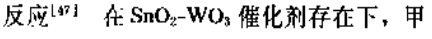
甲醛的特殊性质是自身容易聚合，但干燥的气体甲醛是相当稳定的，仅在温度低于100℃时才会缓慢聚合。刚生产出来的甲醛水溶液静置时会自动生成低分子聚合物，形成聚氧亚甲基二醇的混合物，同时部分出现沉淀。甲醛水溶液在密闭的容器里置于室温下会迅速聚合并放出热量（63kJ/mol或15.05kcal/mol）。气态甲醛在室温下，甲醛水溶液在浓缩操作过程中均能自聚，生成多聚甲醛——白色粉状线性结构的聚合体。



(35)

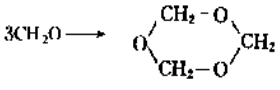
上述这种聚合物也称固体甲醛，它生成的平衡反应受H^+浓度的影响较大，微量极性物质的存在，如酸、碱和水等都会加速聚合反应的进行。温度也有影响，温度低时反应向生成聚合物的方向移动，温度升高时则向反方向移动，温度很高时甚至会完全解聚成单体，尤其是有酸存在时加热更易使其解聚成气态甲醛单体。

(1) 二聚反应[47]　在SnO_2-WO_3催化剂存在下，甲醛能进行二聚反应生成甲酸甲酯，也称Tishchenko反应（属特殊的氧化还原反应）。



(36)

(2) 三聚反应　甲醛除了可进行上述线性聚合反应外，还可进行环化聚合反应。在酸的存在下（如硫酸），甲醛同酸一起加热能发生三聚环化反应，生成三聚甲醛（即三噁烷），同时伴有四噁烷、五噁烷生成[97]。



(37)

甲醛的环状三聚体比较稳定，在温度达到224℃时仍不会分解。在水中的水解和解聚速度都较缓慢，但在强酸存在下在几乎无水的状态将其加热时则易生成粉状聚甲醛。因此，工业上主要用三噁烷作聚甲醛塑料的原料。

2.4. 羰基化反应

(1) 在钴或铑催化剂作用下，于110℃和13～15MPa条件下，甲醛与合成气（$H_2/CO=1\sim3$）能进行羰基化反应生成乙醇醛，进一步加氢可生成乙二醇[26]。该反应也称甲醛氢甲酰化反应。

表 8　甲醛制乙醇酸的催化剂及反应条件

催化剂 / 公司 / 反应条件	固体酸			液体酸			过渡金属
	PPG	三菱化成	三菱瓦斯化学	杜邦	大工试	奇弗龙	奇弗龙
催化剂	Nafion H	杂多酸	ZSM-5	H_2SO_4	H_2SO_4-Cu_2O	HF	$RhCl_3$/HI
溶剂	醋酸	醋酸	醋酸	水		水	水
温度，℃	157	180	200	160～170	常温	0	150
压力，MPa	15.5	5	15	80～90	0.1	18.8	6.8
收率，%	86.5	54	94	98	92	95	23

$$CH_2O+CO+H_2 \longrightarrow HOCH_2CHO \quad (38)$$

（2）在过渡金属催化剂、液体或固体酸催化剂作用下，甲醛与一氧化碳进行羰化反应生成乙醇酸，又称羟基乙酸。1970 年前美国 Du Pont 公司首先实现工业化，终产品为乙二醇。近年来，该反应作为由合成气出发直接合成乙二醇的间接方法而引人注目。

$$CH_2O+CO+H_2O \xrightarrow[>30MPa]{H_2SO_4} HOCH_2COOH \quad (39)$$

催化剂有羰基钴[48]、氧化铑[49]、氟化氢[50]和氟溴酸。目前研究的催化剂和工艺条件列于表 8[27,51]。

（3）在 Co 或 Rh 过渡金属催化剂作用下，在醇类存在时甲醛与一氧化碳进行羰化反应，生成丙二酸或丙二酸酯。

$$CH_2O+2ROH+2CO \longrightarrow CH_2(COOR)_2+H_2O \quad (40)$$

在乙酰胺存在下，甲醛羰化反应生成乙酰胩甘氨酸。

$$CH_2O+CH_3CONH_2+CO \longrightarrow CH_3CONHCH_2COOH \quad (41)$$

（4）在羰基铑催化剂和卤化物促进剂的作用下，甲醛与合成气能进行同系化反应生成乙醛，进一步加氢生成乙醇。

$$CH_2O+CO+2H_2 \xrightarrow[75\sim250℃]{[Rh_3(CO)_{12}]\ HBr} CH_3CHO+H_2O \quad (42)$$

2.5.　分解反应

甲醛具有意想不到的稳定性，在低于 300℃无催化剂作用时其分解速度非常缓慢。在 400℃时甲醛的分解速度约为每分钟 0.41%（分解压力为 101.3kPa 或 1atm），分解的主要产物是 CO 和 H_2[52]。最近研究发现在温度达 900℃时甲醛仍是稳定的物质[53]。在工业条件下观察到的甲醛分解成 CO 和 H_2 的现象，应该归结于反应器壁效应或催化剂的作用而产生的，绝非是甲醛气相热分解而产生的。

$$CH_2O \xrightarrow[\triangle]{Cat} CO+H_2 \quad (43)$$

2.6.　氧化还原反应

许多金属（如 Pt、Cr、Cu 等）以及金属氧化物（如 Cr_2O_3、Al_2O_3 等）都能使甲醛还原成甲醇、甲酸甲酯、甲烷，或使甲醛深度氧化成甲酸、CO_2 和 H_2O[54,55]。氢溴酸也有催化作用[56]。

$$CH_2O+H_2 \longrightarrow CH_3OH \quad (44)$$

（1）康尼查罗（Cannizaro）反应[57]

$$2CH_2O+NaOH \longrightarrow CH_3OH + HCOONa \quad (45)$$

（2）银镜反应

$$CH_2O+2AgNO_3+2NH_4OH \longrightarrow 2Ag\downarrow +HCOOH+2NH_4NO_3+H_2O \quad (46)$$

（3）氧化反应

$$CH_2O+\frac{1}{2}O_2 \longrightarrow HCOOH \quad (47)$$

$$CH_2O+O_2 \longrightarrow CO_2+H_2O \quad (48)$$

3.　生产方法

工业甲醛的生产方法与原料的供应有着密切关系。历史上，工业甲醛一直都是由甲醇生产，但也使用过其它一些原料生产甲醛。二次世界大战的前 10 年中，由于合成甲醇尚不能廉价而大量地生产，美国 Celanese 公司建成以液化石油气（丙烷和丁烷）为原料非催化氧化法生产甲醛的装置，生产能力达到 140kt/a［37%（重量）甲醛］，从而使美国甲醛总产量中烷烃氧化法约占 20%[58]。罗马尼亚、前苏联建立了以甲烷（天然气）氧化法生产甲醛半工业化装置[59]。1966 年，日本建成世界上唯一用二甲醚氧化法生产工业甲醛的装置，生产能力为 2400t/a[60]。中国在 60～70 年代利用自己的科研技术相继建成 10 多套甲烷氧化法生产工业甲醛的小型装置。

由于低级烷烃氧化法生产甲醛转化率低、收率低、产品甲醛浓度低［约 30%（重量）］，失去竞争能力。1984

年，世界工业甲醛产量中烷烃氧化法（含二甲醚法）仅占10%。现在，世界工业甲醛生产均使用甲醇原料。

甲醇空气氧化法生产甲醛主要有两种不同的工艺，其一是采用银催化剂的“甲醇过量法”，也称“银催化法”；其二是采用金属氧化物催化剂（如铁、钼、钒）的“空气过量法”，也称“铁钼催化法”。银催化法是1925年投入工业化应用的，铁钼催化法是1952年工业化的。为了制取高浓度甲醛，提高能量综合利用效率，又相继开发了“尾气循环法”和“甲缩醛氧化法”，现在正在研究开发“甲醇脱氢法”新工艺。

在竞相发展中，银法和铁钼法都在不断改进催化剂和生产工艺。具有代表性的银法工艺有BASF、CdF Chimid、Dugussa、ICI和Monsanto等，铁钼法有Formox、CdF Chimid-IFP、Perstop、Montedison、Nissui-Topsoe等。其中西德BASF银法和瑞典Perstop的铁钼法发展历史悠久，技术先进。

3.1. 银催化氧化法

银催化氧化法是在甲醇-空气混合物的爆炸上限以外操作，即在甲醇过量的条件下操作。反应温度取决于甲醇过量的程度，通常在600～720℃和常压下反应，发生氧化和脱氢两个主反应，约有50～60%的甲醛是由氧化反应生成的，其余的甲醛则是由脱氢反应生成。氧化反应是放热反应；脱氢反应在较高温度下进行，反应需要吸收热量，其转化率随反应温度增高而增加，400℃时为50%，500℃时为90%，700℃时为99%。副产物有CO、CO_2、H_2、HCOOH、$HCOOCH_3$等[61]。

主反应：

$$CH_3OH+\frac{1}{2}O_2 \longrightarrow CH_2O+H_2O\ (-156kJ/mol) \quad (49)$$

$$CH_3OH \longrightarrow CH_2O+H_2\ (+85kJ/mol) \quad (50)$$

$$H_2+\frac{1}{2}O_2 \longrightarrow H_2O\ (-242kJ/mol) \quad (51)$$

副反应：

$$CH_3OH+O_2 \longrightarrow CO+2H_2O\ (-393kJ/mol) \quad (52)$$

$$CH_3OH+\frac{3}{2}O_2 \longrightarrow CO_2+2H_2O\ (-676kJ/mol) \quad (53)$$

$$CH_2O+\frac{1}{2}O_2 \longrightarrow HCOOH\ (-247kJ/mol) \quad (54)$$

$$HCOOH \longrightarrow CO+H_2O\ (+10kJ/mol) \quad (55)$$

$$CH_2O+O_2 \longrightarrow CO_2+H_2O\ (-519kJ/mol) \quad (56)$$

反应的平衡常数与温度变化密切相关，反应式(48)平衡常数K_p与温度的关系可由下式表示：

$$\lg K_p=(4600/T)-6.470 \quad (57)$$

动力学研究表明反应式(50)为一级反应[59]。甲醛生成的速率与催化剂表面氧浓度和氧停留时间成函数关系，可用下式表示：

$$\frac{dC_F}{dt}=kC_0 \quad (58)$$

式中 C_F——甲醛浓度；

C_0——氧浓度；

k——速率常数；

t——时间。

工业上，银催化剂有结晶银、浮石银和电解银，后者是广泛使用的优良催化剂，它安放在支撑板上，床层厚约10～50mm，最佳为10～30mm。使用寿命为3～8个月，能再生使用。硫化物、氯化物及过渡金属能使银催化剂中毒。已发明用碱洗法除去催化剂毒物的方法[62]。中国复旦大学研究成功并推广用草酸处理失活催化剂的方法，使其复活重新使用[63]。新的催化剂正处于研究阶段，如磷改性银催化剂[64]、负载型银催化剂等[65]。

转化率和收率取决于催化剂晶粒大小、床层结构和床层厚度。催化剂负荷高低是影响收率的重要因素，高空速能得到高收率，常用的催化剂负荷为2t（甲醇）/(m^2·h)，停留时间0.007s或小于0.007s。在较小的催化剂晶粒上能得到较高的收率，晶粒较大时则需加厚床层才能取得较好的收率，但增大了床层阻力，增加了副反应，收率反而下降。单纯由小晶粒组成的床层又易烧结和堵塞，所以实际上使用大小晶粒分层铺装，大晶粒铺在下面，上面铺小晶粒。

银催化工艺分为不完全转化法（传统工艺）和完全转化法（改良工艺）。尾气循环法是一种新的改良工艺。

3.1.1. 传统工艺[8,66～68]

传统工艺是采用甲醇不完全转化并用蒸馏回收未反应的甲醇循环使用的方法。生产工业甲醛典型流程如图1所示。

用鼓入空气的方式使甲醇在蒸发器中蒸发，配制成甲醇-空气二元混合气体，再混入蒸汽配制成三元混合气，经过过热进入过滤器以除去有害杂质，然后进入装有银催化剂的氧化反应器，在600～650℃甲醇经氧化、脱氢反应生成甲醛。反应生成的产物迅速进入带有蒸汽发生装置的骤冷罐，再经水冷进入吸收塔底部。大部分甲醇和甲醛蒸气在塔底冷凝下来，剩余的甲醛和甲醇蒸气在塔顶用清水洗涤下来，直至尾气中几乎不含甲醛和甲醇为止。吸收塔底部液体含甲醛为42%（重量）左右，被送往蒸馏塔，由于传统工艺在相对较低的温度下反应，虽然减少了副产物的生成，但却使部分甲醇没有转化而进入产物中，需要蒸馏回收这部分未转化的甲醇，使其循环使用，蒸馏回收的循环甲醇与新鲜原料甲醇之比一般为0.25～0.5[68]。蒸馏塔底部物料为甲醛水溶液，通常把它送往阳离子交换装置（或用碱中和）使甲酸含量达标，产品甲醛浓度为50～55%（重量），甲醇含量<1%（重量），以甲醇计甲醛产率为86～90%。也可用空气

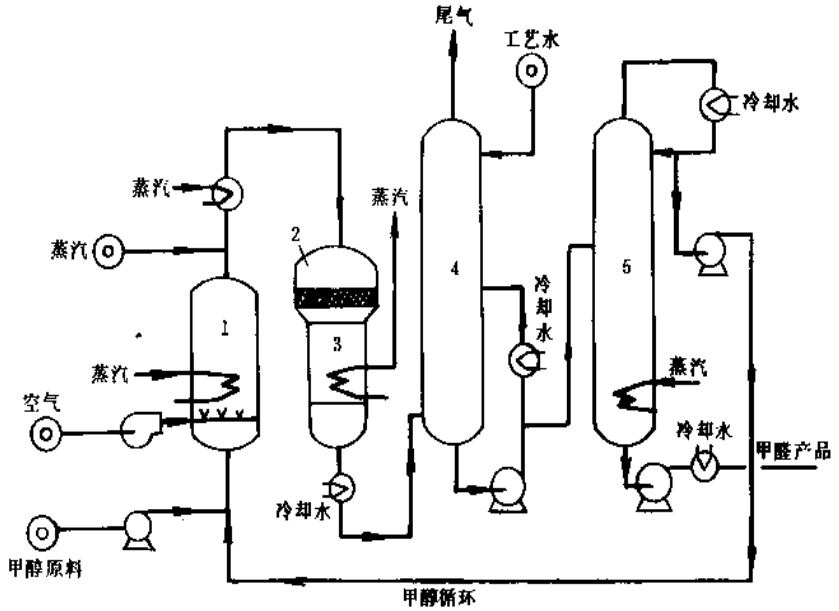


图 1　传统银法甲醛生产工艺流程

1—蒸发器；2—氧化反应器；3—骤冷罐；4—吸收塔；5—蒸馏塔

气提法使产品中甲醇含量降低。

3.1.2.　改良工艺[70~74]

改良工艺也称甲醇完全转化工艺，它是采用较高的反应温度和接近化学当量的氧醇比来达到高转化率，因而它不需要蒸馏设备则可生产甲醇含量为 0.5～1.0%（重量）的工业甲醛产品，具有代表性的是 BASF 工艺，它已成为甲醛生产的主要方法，中国甲醛生产几乎全部采用此种工艺方法，其特点是能耗低、投资省、操作简便。

由于使用不同的银催化剂所采用的三元气体配比也不相同，电解银催化剂三元配比为甲醇：空气：水＝1：1.7～2.1：1.0～1.4（摩尔），浮石银催化剂三元配比为甲醇：空气：水＝1：1.4～1.8：0.5～0.9（摩尔）。

BASF 甲醛生产工艺流程如图 2 所示[71]。甲醇经过蒸发器蒸发配制成三元混合气体在过热器中过热至 100～140℃，再经过滤器过滤后进入反应器，反应温度 630～680℃。吸收系统一般由两个吸收塔组成，第 1 段吸收塔顶用第 2 段吸收塔底贫甲醛溶液喷淋，甲醛气体被吸收后的产品由 1 段塔底排出，未被吸收的甲醛和其它气体从 1 段塔顶排出依秩序进入第 2、3、4 段吸收塔，第 4 段塔顶用工艺水喷淋进行再次吸收，稀甲醛溶液部分回流。吸收后的尾气［含 H_2 18～20%，CO_2 4.8%，CO 0.3%（体积）；热值约 1970kJ/m³］可送入尾气锅炉作燃料，用来发生蒸汽；也可以用变压吸附气体分离方法（PSA 法）回收纯氢；若制取高浓度甲醛也可以将尾气循环使用。

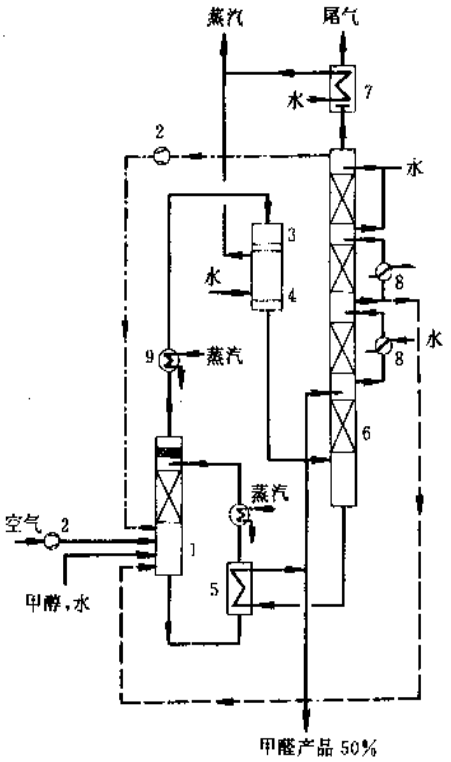


图 2　BASF 甲醛生产工艺流程

1—蒸发器；2—鼓风机；3—反应器；4—骤冷段换热器；5—换热器；6—吸收塔；7—尾气锅炉；8—冷却器；9—过热器

……稀甲醛溶液；—·—·循环的尾气

在BASF工艺流程中设有四段吸收塔，当离开第1段吸收塔的气体温度保持约75℃时，第1段塔底得到的甲醛产品浓度为50%（重量），产率为89.5～90.5%。最大的氧化反应器直径为3.2m，生产能力为72000t/a［折合100%（重量）甲醛］。

采用两段氧化工艺也能删除甲醇蒸馏回收系统，第一段甲醇通过银催化剂进行反应，产物冷却后加入过量空气使未转化的甲醇再通过金属氧化物催化剂进一步反应，这样可达到很高的转化率[75]。也有两段都使用银催化剂的两段氧化法[76]。

甲醇原料并不需要很高的纯度，但不能含有能使催化剂中毒的杂质，其中$Fe(CO)_5$特别有害，含量应小于0.0001ppm。粗甲醇可以作为原料，但须蒸馏除去低沸物，并用NaOH溶液或$KMnO_4$溶液、H_2O_2处理。由其它生产工艺中回收的甲醇（如聚酯工艺），在除去可结晶的杂质以后，也可用作生产甲醛的原料。若要制取甲醛-甲醇溶液，可以用甲醇作吸收液直接吸收来自反应器的氧化产物[77]。

甲醛水溶液对碳钢有腐蚀性，但甲醛气体是没有腐蚀性的，因此，甲醛生产设备中接触热甲醛溶液的设备都应采用耐腐蚀的不锈钢制作。反应器及前面工序的设备从理论上讲可用碳钢制作，但实际上为保护银催化剂免受污染，也需采用不锈钢材料制作。

BASF法生产1t 37%（重量）甲醛水溶液的消耗指标见表9。

中国银法甲醛生产消耗指标列于表10。

3.1.3. 尾气循环法[78,79]

由于空气/甲醇组成的二元混合物的爆炸范围为1.5～15（摩尔比），所以传统银法操作条件要求空气/甲醇的摩尔比在1.5以下，使反应在氧量不足的状态下进行，即使恰好在接近1.5的条件下反应，也会有约8%的未反应甲醇残留在产物中，从而使传统银法甲醛产率限制在86～90%。增大空气/甲醇摩尔比，能提高甲醇的转化率，减少未反应的甲醇含量，提高甲醛浓度。但这种操作方式会带来生产的不安全。解决这个问题的一般方法是采取加入蒸汽来缩小爆炸范围，但这样做明显得不到高浓度甲醛。为此，西德BASF公司和日本三菱瓦斯化学株式会社先后开发成功采用吸收后的尾气替代水蒸汽达到必要的热力学平衡和安全生产的方法，可以获得低甲醇含量的高浓度甲醛产品。空气/甲醇摩尔比与甲醛产率和未反应甲醇量的关系曲线示于图3。尾气和水蒸汽对甲醇-空气二元混合体系爆炸极限的影响示于图4。

尾气循环法在流程上类似于银法流程，其主要差异在于吸收甲醛后的尾气部分循环至反应器作热稳定剂，它也是银法流程的一种改良工艺。BASF尾气循环法流程参见图2虚线部分，WGR尾气循环法流程见图5。

表9　BASF法甲醛消耗指标（1t 37%CH_2O计）

项　目	BASF法	ICI法
甲醇，kg	450	461
冷却水，m^3	48	35
工艺水，m^3	0.38	0.17
电，kW·h	26	25

表10　中国银法甲醛消耗指标（1t 37%CH_2O计）①

厂　家	上海溶剂厂	湘潭合成化工厂	北京化工三厂	重庆合成化工厂
催化剂	电解银	电解银	浮石银②	浮石银(EH-1)
单耗				
甲醇，kg	457	454	478	495
电，kW·h	36	53	50	49
综合能耗				
折标煤，kg	−38	−20	50	22
产品质量				
甲醛浓度，%（重量）	37.1	37.2	37.0	37.2
甲醇含量，%（重量）	1.7	2.2	1.2	4.9
甲酸含量，ppm	140	150	270	130

① 1990年的统计数据。

② 北京化工三厂有脱甲醇塔回收甲醇。

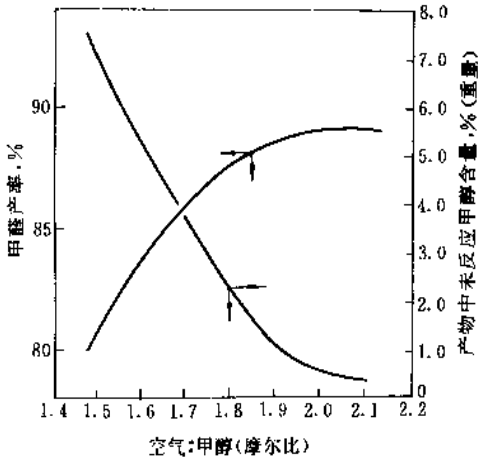
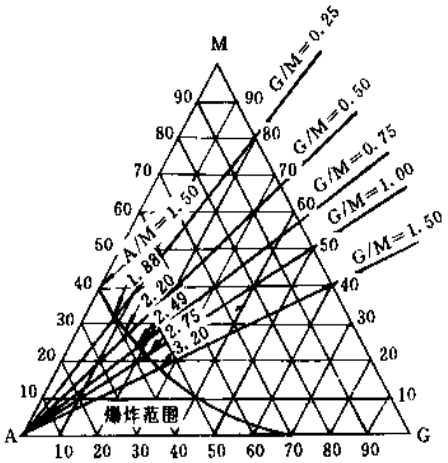


图3　空气/甲醇摩尔比与甲醛产率和未反应甲醇量的关系曲线

该法的特点在于在没有蒸馏的情况下能生产37～55%（重量）高浓度甲醛，甲醇含量小于1.2%（重量），甲酸含量比铁钼法还低，约50ppm以下，因此可不必用离子交换法除去甲酸，可免除对环境的污染。吸收塔顶排出的气体部分循环使用，其余的可用作燃料副产蒸汽，生产1t甲醛回收约0.5t蒸汽。



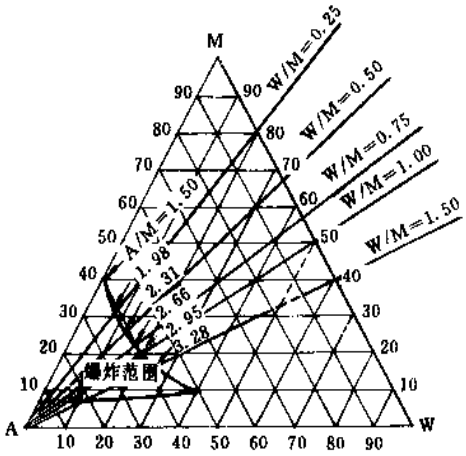


图 4　甲醇-空气-水蒸汽（尾气）三元混合体系的爆炸极限

A—空气；M—甲醇；W　水蒸汽；G—循环气；数字表示，摩尔百分数

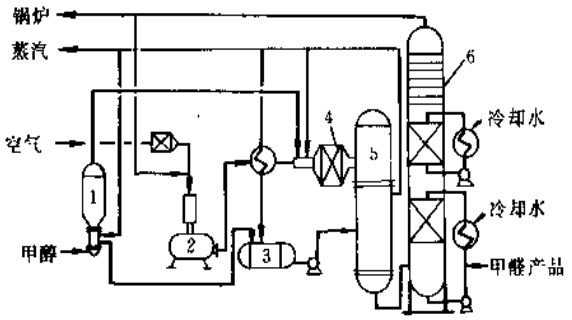


图 5　尾气循环法（WGR 法）甲醛流程

1　蒸发器；2—空气压缩机；3　冷凝器；4　过滤器；5—反应器；6—吸收塔

尾气循环法与传统银法相比，甲醇转化率和甲醛产率提高，甲醇单耗下降，但电耗和设备投资增高。尾气循环法与铁钼法相比，也具有优越性，其投资、成本和单耗指标的比较详见表 11。

表 11　尾气循环法（WGR 法）与铁钼法的比较

项　　目	尾气循环法	铁钼催化法
生产能力 50kt/a，37%CH_2O		
投资，10^6 日元　（界区内）	570	800
（界区外）	285	400
（流动资金）	620	620
合　　计	1475 (81)	1820 (100)
单耗指标，t 37%CH_2O 计		
甲醇，kg	445	430
电，kW·h	35	85
蒸汽，t	−0.18	−0.585
生产成本，%	99.66	100

3.2.　铁钼催化氧化法

1952 年，铁钼氧化物催化剂已成功地用于甲醇氧化制取甲醛的工业生产[80]，它显著的特点是在空气过量而甲醇量不足的状况下进行反应，控制甲醇浓度低于三元混合气的爆炸极限下限操作，故称“空气过量法”。1984 年以后，甲醛工业的新建厂能力中铁钼法已超过银法。

该反应是在常压和 270～400℃下进行，不需要银法所要求那样的高温反应，从而使副反应减少、甲醛产物分解减小、选择性增高、甲醛水溶液浓度增高。与银催化氧化工艺相比，铁钼法生成的甲醛则全部由甲醇的氧化放热反应制得，反应式[9]：

$$CH_3OH + K_{ox} \longrightarrow CH_2O + H_2O + K_{red} \qquad (59)$$

$$K_{red} + \frac{1}{2}O_2 \longrightarrow K_{ox} - 159\ kJ/mol \qquad (60)$$

当反应温度高于 470℃时，则副反应增加，如：

$$CH_2O + 1/2O_2 \longrightarrow CO + H_2O - 215kJ/mol \qquad (61)$$

通过适当控制反应温度，甲醇转化率能保持 99%以上，副产物除少量二氧化碳和甲酸外，主要是一氧化碳和二甲醚，甲醛产率为 88～91%。早期使用管壳式反应器，欲提高生产能力则须提高原料气中甲醇浓度，操作是不安全的。德国、美国、意大利研究了流化床工艺[81]。中国清华大学等进行了沸腾床的研究，采用 Fe-Mo-SiO_2 微型催化剂，原料中甲醇浓度达 15%，甲醛收率达 89%（摩尔）[82]。

铁钼氧化物催化剂有多种形状。1960 年前使用无载体催化剂，沉淀钼酸铁被压制成粒状或片状。由于高温、高空速长期使用磨损严重而堵塞床层。无定型催化剂强度差工业上已不再使用。负载型催化剂能增加强度，分散性和耐磨性均好，也易移出反应热，直到现在仍被选

用。催化剂的改进是用小量其它金属氧化物进行改性[83]，使用惰性载体[84]，改进制备方法[85,86]以及提高活性[87]。中国清华大学研究加入少量铈，可提高活性和选择性，反应温度能降低30～50℃。氧化物的催化活性与其自身的酸度有关，甲醛只能在MoO_3、WO_3、V_2O_5、U_3O_8等酸性氧化物上反应得到，而在Fe_2O_3、SnO_2、BiO_2、Co_2O_4、ZnO等碱性氧化物上反应只能得到CO_2，在两种酸性氧化物上（如WO_3 P_2O_5）反应甲醇则脱水生成二甲醚。酸性和碱性两种金属氧化物的组合使用在于调节催化剂的酸度，使之达到最佳值[88]。

瑞典 Perstop[89]、美国 Lummus[90]、Reichhold[91]、法国 CdF-Chimie-BP[92]、日本 Nissui-Topsoe[93]等都开发了铁钼法甲醛工艺，具有代表性的是 Formox 工艺。铁钼法典型工艺流程示于图6[94a]。

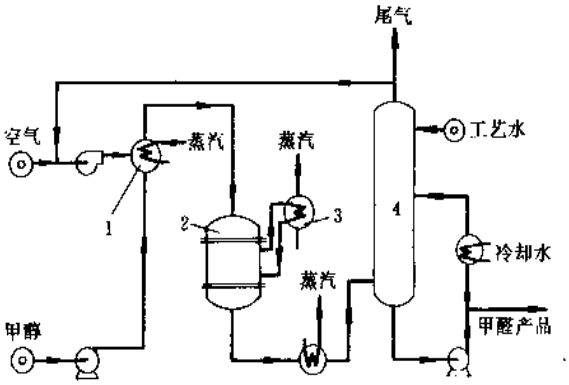


图6　铁钼法甲醛工艺流程

1—气化器；2　管壳式反应器；3—废热锅炉；4—吸收塔

气化后的甲醇与空气、循环的尾气混合，进入反应器并通过装有催化剂的管子。管外用高沸点导热油或联苯醚的气化移除反应热量。一般反应器中列管长1～1.5m，壳体直径2.5m或更大些。离开反应器底部的产物被送到吸收塔底部，通过控制加入吸收塔顶部的水量来恰当调节甲醛的浓度，可以生产55%（重量）甲醛水溶液（甲醇含量小于1%），用离子交换法除去甲酸以降低产品中的酸度。

最近公布的 Haldor Topsoe A/S FK 系列铁-钼氧化物催化剂的工艺流程[94b]如图7所示，用以制造甲醛水溶液和脲醛预缩合物（UFC）。过程在低压（1～1.5）×10^5Pa进行。蒸发后的甲醇与空气、循环气体混合，预热到约250℃后进入反应器，甲醇和氧在填装催化剂的管中反应产生甲醛。反应热用油热交换介质移去。反应气体离开反应器时约290℃，在低压蒸汽锅炉中冷却到130℃，然后进入吸收塔，在吸收塔中以水或尿素吸收甲醛，热量用一或两个冷却循环装置移去，甲醛水溶液或UFC从吸收塔底部冷却装置放出，循环气体由吸收塔上部抽出，剩余气体用新鲜水或尿素溶液在吸收塔顶部进一步洗涤后在反应器中催化焚烧。尾气纯度符合环境标准。

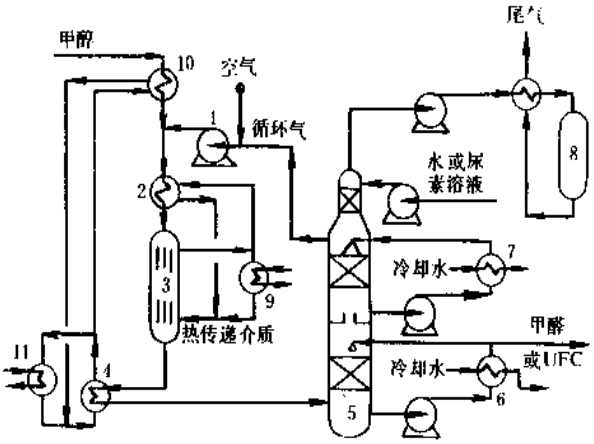


图7　Haldor Topsoe A/S 流程

1—鼓风机；2—热交换器；3—反应器；4，9　锅炉；5—吸收塔；6，7—冷却装置；8—焚烧器；10—甲醇气化器；11—锅炉进水预热

该技术专利权属 Haldor Topsoe A/S 和 Nippon Kasei Chemical Co.，Ltd.。产品规格见表12。其消耗定额见表14。

表12　Haldor Topsoe 法典型的产品规格

产　品	甲醛水溶液	UFC
甲醛，%（重量）	37～55	≤60
尿素，%（重量）		≤25
甲醇，%（重量）	<0.7	<0.3
甲酸，%（重量）	<0.05	<0.05

表13　铁钼法与银法的比较

项　目	铁钼法	银　法
甲醇进料浓度，%（重量）	<7	>37
反应温度，℃	280～350	580～620
反应器形式	管式绝热，流化床	固定床绝热
催化剂寿命，月	12～18	3～8
收率，%	95～98	82～87
甲醇消耗，kg/t（37%CH_2O）	420～437	440～460
产品质量		
甲醛浓度，%（重量）	55～60	37～40
甲醇含量，%（重量）	0.5～1.5	1～8
甲酸含量，ppm	200～300	100～200

表 14　铁钼法甲醛的消耗指标（1t 37%CH_2O计）

项　目	Lummus 法	Perstop 法	CdF Chimie-IFP 法	Nissui-Topsoe 法	Haldor Topsoe 法	
					甲醛	UFC
甲醇，kg	431	425	428	429	420～425	420～425
电，kW·h	81	88	80	77	76	76
冷却水，m^3	23	40	30	48	42	38
工艺水，m^3	0.85	0.85	0.56	0.38	0.055	0.072
锅炉水，m^3	1.58	0.44	0.58	0.70	0.55	0.55
60%尿素溶液，kg						257

铁钼法流程与传统银法相比没有甲醇回收蒸馏设备是明显的优点，但设备尺寸偏大，因为处理气量比银法增大。尾气循环的铁钼法处理气量是传统银法的3～3.5倍。用尾气循环取代部分空气可使反应器进料氧量减少约10%（摩尔），而甲醇的进料浓度则可增至13%（摩尔），这样操作可使总的处理气量减少17～37%[85]。铁钼法单台反应器最大生产能力为125kt/a（37%CH_2O），催化剂寿命12～18个月。铁钼法与传统银法的比较见表13，其消耗指标见表14。

3.3.　甲缩醛氧化法

在甲醛的应用领域中，有些衍生产品需用高浓度甲醛作原料，如聚甲醛树脂、MDI、多元醇等。使用银法和铁钼法生产的甲醛产品都含有较高的水分，须用蒸馏法脱除，所以增大了能耗，加上以酸性化合物作催化剂对设备的腐蚀严重。

为了解决上述问题，日本1979年开始研究甲缩醛法制取高浓度甲醛新工艺，1984年实现工业化[96]。中国上海溶剂厂等也开展了试验研究工作。

该法由日本旭化成工业株式会社开发并拥有专利权，主要由三步过程组成：甲缩醛的合成、甲缩醛氧化和高浓度甲醛的吸收与处理，主要反应式：

$$2CH_3OH + CH_2O \longrightarrow CH_3OCH_2OCH_3 + H_2O \quad (62)$$

$$CH_3OCH_2OCH_3 + O_2 \longrightarrow 3CH_2O + H_2O \quad (63)$$

（1）甲缩醛的合成　甲醇和甲醛缩合生成甲缩醛，反应温度60～90℃，甲醇与甲醛的摩尔比为2∶1，使用固体酸催化剂（结晶硅铝酸盐，SiO_2-Al_2O_3>10），使用寿命一年以上，并可再生使用[97]。也有研究使用ZSM-5[98]、ZSM-11[99]和ZSM-12[100]等催化剂的。

该反应体系中存在甲醇、甲醛、甲缩醛和水4种组分，产率受反应平衡的制约，需采用蒸馏方式破坏其平衡，提高转化率和产率。甲缩醛与甲醇又能形成共沸物[$CH_3OCH_2OCH_3/CH_3OH$=93/7(重量)]，一般需用萃取蒸馏进行分离。蒸馏塔顶得到纯度为99%的甲缩醛，塔底排出不含未反应的甲醇和甲醛的水。转化率达99.9%，选择性约100%。

（2）甲缩醛的氧化　甲缩醛氧化反应是强放热氧化反应与吸热水解反应同时并存。常用空气作氧化剂，反应温度200～400℃，空速2000～50000h^{-1}。温度低于200℃时产率下降，高于400℃时生成CO的副反应增强。水解反应的水是由空气中带入的。由于上述两个并行反应是竞争反应，因此对催化剂的选用严格。工业上采用钼铁三元或四元体系催化剂，如：Mo-Fe-Cr，Mo-Fe-Cr-K，Mo-Fe-Cr-Na等，寿命可达一年以上[101,102a]。转化率为98～100%，选择性94～98%，副产物为CO[1%（重量）]和二甲醚[1%（重量）]。

（3）高浓度甲醛的吸收和处理[102b]　甲缩醛氧化时，生成3mol甲醛和1mol水，甲醛浓度理论值为83%（重量），产品浓度高。但浓度为55%（重量）以上的甲醛水溶液易产生聚合物沉淀，因此，生产高浓度甲醛产品是比较困难的。旭化成工业株式会社设计了一种特殊结构的吸收塔和冷却器，可以生产甲醛浓度为70%（重量）的高浓度甲醛溶液。

甲缩醛氧化法的特点如下：

a. 全过程生成的水以及吸收过程加入的水，都由蒸馏塔底排出，用于分离水的能耗低。

b. 含有甲醇的稀甲醛溶液可作原料循环使用，省掉了甲醛回收和甲醇回收系统。

c. 操作温度较低，没有甲酸生成。

d. 甲缩醛氧化生成的甲醛与水之比为3∶1（摩尔），故甲醛浓度可达70%（重量）以上。

e. 建设费用可大幅度降低。

3.4.　其它方法

3.4.1.　二甲醚氧化法

1966年，日本秋田化学公司建设了二甲醚氧化法生产甲醛的工业装置，采用合成气高压法合成甲醇副产的二甲醚作原料[103～104]。反应式：

$$CH_3OCH_3 + O_2 \longrightarrow 2CH_2O + H_2O \quad (64)$$

将二甲醚气体与空气混合，预热后通入多管式固定床反应器，管内装有金属氧化物催化剂，管外用液体导热体移走反应热量。反应器结构类同铁钼法的反应器。反应压力为常压，温度450～500℃，空速1000～40000h^{-1}，催化剂为氧化钨，也有氧化铋-氧化钼-氧化铁体系催化剂的专利发表[105]。反应气体速冷后进入二段吸收系统，用离子交换法脱除甲酸，制得37～44%（重量）的甲醛水溶液[106]。

由于采用副产的二甲醚作原料，所以，该法生产的甲醛成本低于传统的甲醇氧化法，因而该法对高压法合成甲醇副产二甲醚的综合利用，有一定的意义。

3.4.2. 烷烃氧化法

烷烃氧化生产甲醛，可用丙烷、丁烷、甲烷作原料，但由于单程转化率很低（3%左右），阻碍着工业化的发展。这里仅介绍甲烷（天然气）氧化法。

甲烷非常稳定，只有在高温下才显示出反应性，而氧化反应生成的中间产物甲醛在高温下又易分解或被进一步氧化成二氧化碳和水，即完全氧化反应[107]。因此，为使甲烷部分氧化得到较高的甲醛收率，须采取下列措施：①降低甲烷氧化反应的活化能，选择最佳反应条件或催化剂；②有效地移出反应热或减低反应速度；③使生成物骤冷以防生成的甲醛进一步深度氧化分解[109,108]。

反应式：

$$CH_4+O_2 \rightleftharpoons CH_2O+H_2O \quad \Delta H=283kJ/mol \qquad (65)$$

$$CH_4+\frac{3}{2}O_2 \longrightarrow CO+2H_2O \quad \Delta H=518kJ/mol \qquad (66)$$

$$CH_4+2O_2 \longrightarrow CO_2+2H_2O \quad \Delta H=801kJ/mol \qquad (67)$$

甲烷氧化制甲醛的方法有催化法和非催化法。催化法以气相催化法为主，代表的方法有德国Gutehoffnungshütte法，用HNO_3，NO等氮氧化物或盐酸、氯和四氟化硅等卤化物作催化剂。工业上多采用NO作催化剂，NO除有催化作用外还起氧化剂的作用。反应温度一般为450～650℃。采用吸收后的尾气循环。在均相催化过程中兼用固体催化剂或在反应系统添加水蒸汽都可提高甲醛收率。

甲烷氧化制甲醛典型工艺条件为：天然气（CH_4>97%）：空气=1：2(体积)；新鲜混合气：循环气=1：5(体积)；均相催化剂用NO，用量为新鲜混合气量的0.65%；固相催化剂用4%硼砂液浸泡的瓷环，尺寸ϕ25×25×3mm；混合气预热温度为635℃，反应温度630℃，反应压力0.04MPa，停留时间0.05s，骤冷温度<200℃，吸收温度<80℃。甲烷转化率达11%（5次循环），吸收效率93%，甲醛水溶液浓度30%（重量），铁含量≤0.0005%，甲酸含量≤0.05%，矿物质含量≤0.0025%，吸收尾气中甲醛含量≤0.04%（体积）[110]。消耗指标[111]见表15。

表15 甲烷氧化制甲醛的消耗指标

[以100%（重量）甲醛水溶液计]

天然气（CH_4>97%）	m^3	2260
工业水	t	240
软水	t	18
电	kW·h	1068
液氨（NH_3 99%）	kg	40
蒸汽（0.4MPa）	t	0.6
纯碱	kg	10.2
副产物		
蒸汽	t	15.6
尾气	m^3	6900

催化剂研究主要集中在非均相催化剂[112]。在方法上，联产甲醇和甲醛的工艺研究颇多[113～115]。

3.4.3. 甲醇脱氢法

甲醇直接脱氢可以得到无水甲醛，同时副产氢气[116]，受到了广泛的重视，并开展了大量的科研工作[117]。

反应式：

$$CH_3OH \rightleftharpoons CH_2O+H_2 \quad \Delta H=84kJ/mol \qquad (68)$$

$$2CH_3OH \rightleftharpoons HCOOCH_3+2H_2 \quad \Delta H=-52.6kJ/mol \qquad (69)$$

$$CH_3OH \rightleftharpoons CO+2H_2 \quad \Delta H=91kJ/mol \qquad (70)$$

甲醇脱氢反应都是分子数增加的吸热反应，在低压和高温条件下有利于反应的进行。热力学计算表明，在温度低于720K时，甲醇脱氢为甲醛的反应自由能ΔG为正值，是热力学上最不利的反应。要使反应能在低温下进行须使用催化剂，温度在500℃以上才会得到较高的转化率。甲醇脱氢反应的平衡转化率与反应温度的关系列于表16。

表16 甲醇脱氢的平衡转化率

温度，℃	250	300	350	400	450
压力，kPa	0.002	0.013	0.059	0.216	0.663
转化率，%	0.33	1.91	8.1	24.1	48.9
温度，℃	500	550	600	650	700
压力，kPa	1.77	4.19	9.04	17.9	33.3
转化率，%	71.6	85.6	92.7	96.2	97.9

已经研究了多种类型的多相催化剂，有负载型ⅠB、ⅡB族金属氧化物[118]；难还原的负载型氧化物[119]；碱金属盐类[120]；碱金属改性高硅分子筛[121]等。

如能在生成甲醛的同时分离出产物氢，可降低反应温度，并使反应平衡向产物生成方向移动。具有反应同

时脱氢功能的膜反应器已经用于甲醇脱氢反应过程的研究[122,123]，主要采用无机膜。无机膜材料有多孔玻璃、陶瓷、氧化铝或金属膜；凝聚态的、非孔性的金属膜。钯银合金制成的复合膜能提高透氢速率，非孔性钯膜或钯合金膜能提高透氢的选择性[124]。

4. 规格及分析方法

4.1. 规　格

工业甲醛是以含甲醛37～55%（重量）的水溶液销售的，为适应不同用途的需要，工业甲醛溶液有不同的规格，不同的国家、公司其规格也不尽相同。

中国工业甲醛标准的产品级别和质量指标列于表17[125]。本标准规格适用于由甲醇氧化法制得的工业甲醛溶液产品，可用于制造医药、合成纤维、合成树脂、塑料防腐剂及还原剂等产品的原料。中国台湾省工业甲醛的规格见参考文献[126]。

表17　中国工业甲醛溶液规格
（GB 9009—88）

指标名称		指标		
		优级品	一级品	合格品
色度(铂-钴)号	≤	10		
甲醛含量,%(重量)		37.0～37.4	36.7～37.4	36.5～37.4
甲醇含量,%(重量)	≤	12	12	12
酸度(甲酸计),%(重量)	≤	0.02	0.04	0.05
灰分,%(重量)	≤	0.005	0.005	0.005
铁含量(槽装),ppm	≤	1	3	5
（桶装）		5	10	10
外观		清晰无悬浮物液体，低温时允许白色混浊		

表18　美国工业甲醛溶液规格(ASTM D2378—84)

指标名称		50%甲醛溶液	37%甲醛溶液	测定方法
外观		透明且无悬浮物出现		
色度(铂-钴)号	≤	10	10	ASTM D1209
相对密度（25℃/25℃）①		1.1470～1.1520	1.0749～1.1139	ASTM D891
甲醛含量,%(重量)		49.75～50.5	37.0～37.4	ASTM D2194
甲醇含量,%(重量)	≤	1.5	买卖双方商定	ASTM D2380
酸度(甲酸计)%(重量)	≤	0.05	0.02	ASTM D2379
铁含量,ppm	≤	1.0	1.0	ASTM D2087

① 相对密度与甲醛含量和甲醇含量有关。

表17中色度，按中国国家标准GB 3143测定。

甲醛含量，用中性亚硫酸钠溶液作用生成氢氧化钠，再用百里香酚酞作指示剂，用硫酸标准溶液滴定生成的氢氧化钠进行测定。

甲醛溶液密度，按中国国家标准GB 4472测定。所用密度计的分度值为0.0005g/ml，示值范围为1.050～1.100g/ml或1.100～1.150g/ml。

甲醇含量，按中国国家标准GB 9009　88测得甲醛含量和GB 4472测得甲醛溶液密度之后，由工业甲醛溶液“密度-甲醛含量-甲醇含量”关系表（GB 9009—88附表A）中查得甲醇含量。

表19　日本工业甲醛溶液标准（JIS）

指标名称	指标
甲醛含量,%（重量）	37.0±0.5
酸度（甲酸计），g/100ml	<0.03
氯化物含量，g/100ml	<0.0025
灰分，g/100ml	<0.01
硫酸盐含量	清澈或基本清澈

表20　前苏联工业甲醛质量指标
（前苏联国家标准ГОСТ 1625—75）

指标名称		指标	
		优级品	一级品
甲醛含量,%（重量）		37.0±0.5	37.0±0.5
甲醇含量,%（重量）		5.0～8.0	≤11.0
酸度（甲酸计),%（重量）	≤	0.02	0.04
铁含量,%（重量）	≤	0.0001	0.0005
灼烧残渣,%（重量）	≤	0.008	0.008
外观		无色透明液体，贮存时允许有浑浊或白色沉淀	

表21　美国其它浓度的甲醛溶液规格

指标名称		甲醇阻聚级		低甲醇非阻聚级			
甲醛含量%（重量）		37	44	37	44	50	50
甲醇含量%（重量）	≤	5～8	6～7	1.8	2.0	2.0	2.0
酸度（甲酸计）%（重量）	≤	0.03	0.03	0.03	0.04	0.05	0.04
铁含量，ppm	≤	1	0.5	1	1	1	0.75
灰分，ppm	≤	40		60	60	60	60
色度（APHA）	≤	10	10	10	10	10	10
浊度，ppm	≤	10		10	10	10	10

表 22 BASF 工业甲醛溶液的规格

甲醛含量，%（重量）	30	37	37	37	50	50
甲醇含量（最大），%（重量）	1.5	1.8	8～12	1.8	2.0	2.0
甲酸含量（最大），mg/kg	150	200	200	200	200	200
铁含量（最大），mg/kg	0.8	1	1	1	1	1
密度：t℃	20	20	20	20	55	40
g/ml	1.086～1.090	1.107～1.112	1.082～1.093	1.108～1.112	1.126～1.129	1.135～1.138

灰分测定，吸取100ml 甲醛溶液试样，注入恒重的瓷坩锅中，于水浴上蒸干，再放在电炉上小心加热至甲醛气体逸出，于600℃±30℃灼烧至恒重，计算质量百分数。

铁含量，按中国国家标准 GB 3049测定。

其它国家的工业甲醛标准较多，现略举几个国家的标准为例说明。

美国工业甲醛溶液标准列于表18[127]，本标准适用于甲醛浓度为50%非阻聚甲醛溶液、甲醛浓度为37%阻聚甲醛溶液和非阻聚甲醛溶液。

日本工业甲醛溶液标准列于表19[128]，前苏联工业甲醛标准列于表20[129]。高浓度工业甲醛溶液没有一致的规格标准，表21列出美国其它浓度甲醛溶液的规格。表22列出了德国 BASF 工业甲醛溶液的规格[9]。

4.2. 分析方法

甲醛的化学性质活泼，为其提供了在溶液中和空气中定性地和定量地测定甲醛的多种方法。定性测定甲醛主要采用比色法，通常使用亚硫酸品红试剂，在强酸存在下甲醛与试剂反应生成特别的浅蓝紫色，测定极限为 1ml/m³[130,131]。定量测定甲醛主要采用亚硫酸钠化学反应法[131]，甲醛与过量亚硫酸钠反应生成氢氧化钠，再用酸滴淀，反应式：

$$CH_2O+Na_2SO_3+H_2O\longrightarrow HOCH_2SO_3Na+NaOH \quad (71)$$

此外，比重法能快速准确定量测定纯甲醛水溶液中的甲醛含量[132]。气相色谱法已广泛用于定量测定甲醛的在线分析[133,134]，高压液相色谱法也有应用[135,136]。

甲醛生产中吸收液中甲醛含量的测定，蒸发器内以及三元混合气中的甲醇的测定，是非常重要的生产控制分析，过去采用韦氏天平法，现已广泛采用气相色谱法[137]，常用 Porapak N（100～200目）作固定相，相对误差小于3%。用气相色谱法测定尾气中各组分，采用5A 分子筛柱分析 O_2、N_2、CH_4、CO，用碳分子筛柱分析 H_2、CO_2，用改性石墨化碳分子筛柱分析 CH_3OH。

测定空气中微量甲醛除使用上述方法外，应设置气体取样的辅助手段[138]，然后再用类似方法分析。

5. 贮存和运输

工业甲醛溶液属可燃性液体，它是不稳定的，除甲醛易挥发外，在贮运中随时间、温度易发生下列变化：

（1）聚合作用形成聚合物沉淀；

（2）康尼查罗反应，1mol 甲醛氧化成甲酸，另1mol 甲醛还原成甲醇；

（3）醇醛缩合生成甲缩醛；

（4）甲醛氧化生成甲酸；

（5）甲醛缩合生成羟基醛和糖类。

由于上述变化，工业甲醛溶液的酸度往往随贮存时间的增长而增高，沉淀增多，产品质量下降。这种变化的快慢取决于甲醛溶液的浓度和贮存温度。在35℃时，甲酸浓度增加速率为1.5～3ppm/d，在65℃时其增加速率为10～20ppm/d[139,140]。为了防止上述变化的发生，需要重视甲醛溶液的贮运，须根据甲醛溶液的浓度确定贮存温度、贮放时间、以及添加稳定剂的用量。

甲醛溶液的温度只要高于出现沉淀的最低温度，则可防止出现聚合物沉淀。表23列出不同的甲醛浓度、不同醇含量的甲醛溶液在1～3个月贮存期内的最低贮存温度[141]。

表 23 工业甲醛溶液最低贮存温度

（1～3个月）

甲醛浓度 %（重量）	甲醇含量 %（重量）	贮存温度，℃
30		7
37	<1	35
37	2	35
37	3	31.5
37	4	28
37	5	24
37	6	21
37	7	18(或21)
37	8	16
37	10	7
37	12	6
45	<1	55
50	<1	65

甲醇的存在能抑制甲醛溶液的聚合作用。但过高的醇含量会增大甲醇的消耗指标、增加生产成本。因此，除根据贮存温度及存放时间选定醇含量外，还应添加稳定剂来防止聚合。添加乙醇、丙醇、异丙醇、甘醇等也能起到稳定剂的作用，但由此会影响甲醛产品的质量。国内外研究开发出许多专用稳定剂[142]，如胺类、胍类、唑啉、三嗪、酰胺、羟丙基甲基纤维素、甲基纤维素、乙基纤维素等。湖南维尼纶厂开发的"聚乙烯醇缩乙醛粉状树脂"甲醛稳定剂使用效果显著[143]。醋酸乙烯酯-四氯化碳调聚剂也有良好的阻聚效果。加入量为20～100ppm。

添加有稳定剂的甲醛溶液中甲醇含量每增加1%(重量)则贮存温度可降低1.3℃，相反，不加稳定剂则甲醇含量每增加1%(重量)最低贮存温度约降低2.3℃。图8示出在甲醇含量≤2%(重量)时，甲醛浓度与最低贮存温度的关系[144,145]。

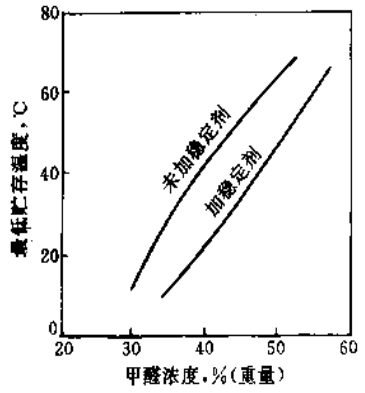


图 8　甲醛浓度与贮存温度的关系

甲醛溶液呈弱酸性，尽管降低贮存温度能控制酸度的增加，但 pH 值对甲醛溶液的聚合作用仍有影响，为此，还应严格控制在贮存期中的甲醛溶液的反酸，尽量缩短贮存时间，贮存容器进行防腐处理减小铁离子的作用。

甲醛水溶液通常用铝制或钢制贮槽贮存，钢制贮槽内壁须进行防腐处理，也可用桶装进行短期贮存，桶内壁也须防腐处理。

甲醛溶液的运输，通常用防腐铁桶、汽车槽车和火车槽车进行。运输时须按易燃易爆有毒物品的有关规定办理。

6.　毒性和安全

6.1.　毒　性[146,9]

甲醛有毒，低浓度甲醛对人体的主要影响是刺激眼睛和粘膜，小于0.05ppm 的低浓度甲醛对人体无影响。甲醛浓度为1ppm 时，一般都可感受到甲醛气味，但有的人可以觉察到0.05ppm 的甲醛含量。5ppm 浓度的甲醛会引起咳嗽、感到胸闷。20ppm 时即会引起明显流泪，超过50ppm 时即会发生严重的肺部反应，如肺炎、支气管炎和肺气肿，有时甚至会造成死亡。

当人们的眼睛偶然喷溅到甲醛水溶液时，必须立即用清水冲洗，以防损伤，否则会造成眼睑和眼膜浮肿，角膜混浊或丧失视力。

皮肤与甲醛接触会引起多种皮肤病，如皮炎和风疹。甲醛引起过敏性皮炎是较为普遍的，尤以使用化妆品、药物和杀菌剂时逸出的甲醛引起的皮炎最常见。

误食少量甲醛会引起头痛、上部胃肠病、过敏反应以及胃肠和肺部的损伤。吞服30ml 以上剂量的工业甲醛溶液，人体会失去知觉，引起血管破裂，肺炎、胃出血和自发性流产，以至死亡。暴露在高浓度甲醛气氛中的妇女常发生月经失调和月经过多症，并可并发其它孕妇症。

随着社会和人们生活水平的现代化发展，家庭中引入了许多以氨基树脂为基质的装饰材料，不时地释放游离甲醛，对居住环境造成一定影响。甲醛是否是致癌物质，各国研究结果至今没有明确结论。但为了减少甲醛对人体的危害，各国对居室内甲醛允许浓度都做了严格规定，表24列出主要国家室内甲醛允许浓度[9,147]。

表 24　主要国家居室内甲醛允许浓度

国　别	居室内允许浓度，mg/m³
丹　麦	0.12
芬　兰	0.12
意大利	0.1
荷　兰	0.1
瑞　典	0.4～0.7
瑞　士	0.2
加拿大	0.1
德　国	0.1
美　国	0.4
中　国	0.05[148]

关于甲醛毒性的动物实验已有较详尽的报告[149]，包括急性致死试验、急性刺激试验、亚慢性试验、繁殖性和畸形学试验、诱变试验、慢性试验，基本确认甲醛在动物机体中不是致癌活性物质[150]。

操作人员8h 工作环境中的甲醛允许浓度，不同国家有不同的要求。美国职业安全与保健学会(NOSH)规定8h 工作环境中甲醛平均允许浓度为3ppm，甲醛车间中最高甲醛允许浓度为1ppm[151]。敏感测定中的最低含量：在空气中可测出气味时为1ppm[152]，水中可测出气味时为20～50mg/L[153]。中国规定甲醛车间空气中甲醛的最高允许浓度为3mg/m³，居住区大气中甲醛最高允许浓度为0.05mg/m³，地面水中甲醛最高允许浓度为0.5mg/m³。表25列出主要国家甲醛最高允许浓度[9]。

表 25　主要国家工作场所甲醛最高允许浓度

国　家	最高允许浓度 ppm		发布时间
澳大利亚	2	上限	1978
比利时	2	上限	1976
巴西	1.6	TLV	
加拿大	2	上限	
	1	安大略省建议的	1985
丹麦	1	上限	
	0.3	1982年起新建厂	
联邦德国	0.5	TWA	1987
	1	每班8h×5min	1987
		最大允许上限	
芬兰	1	STEL(15min)	1982
法国	2	TWA	1982
	2	STEL(15min)	
英国	2	TWA	1979
	2	STEL(10min)	1986
意大利	1	TWA	1976
日本	2	TWA	1975
	2	上限	1979
荷兰	1	TWA	1984
	2	上限	
美国	1	TWA	1988
	2	STEL(15min)	
挪威	1	上限	1979
瑞典	0.8	TWA	1985
	1	上限(15min)	
	0.5	新建和改建厂	
瑞士	1	TWA	1976
		(以上为 mg/m³)	
匈牙利		1	
波兰		5	
罗马尼亚		3	
前苏联	0.4	0.5	
南斯拉夫	5	6	
保加利亚		5	
捷克		5	

注：TLV(threshold limit value)，允许浓度；TWA(time weighted average)，时间权重平均；STEL(short term exposure limit)，短期暴露极限。

6.2. 安　全

为了避免或减少甲醛中毒的危险，周围空气中嗅出有甲醛气味时就要给予足够的重视。生产和处理甲醛的设备、管路等要严格检查其完好性、气密性，防止跑、冒、滴、漏。工作环境要保持良好的通风，经常检查作业区空气中的甲醛浓度，一旦发现超标应立即采取临时措施加以解决。当检修、排除事故等不可避免地要接触甲醛时，要有过滤型防毒面具、防护手套等防护措施。发现急性中毒情况，应迅速将中毒者移至空气新鲜处，注射强心剂并给予吸氧。吸入甲醛中毒者应立即用3%浓度的 $NaHCO_3$ 溶液洗胃，静脉注射此液和葡萄糖。

甲醛不但有毒，而且易燃易爆，能与空气形成爆炸混合物，爆炸极限为7～73%(体积)。甲醛生产中原料甲醇也是易燃易爆物质，爆炸极限为6～36.5%(体积)。甲醛生产中排放的尾气除含有大量的氮外，还含约18%(体积)H_2和0.4%CO，也是可燃易爆的混合气体，爆炸极限为7～11%(体积)。因此，在甲醛生产过程中要特别注意安全，操作要符合安全规程，控制工艺参数在甲醇-空气爆炸范围以外操作。另外，加入水蒸汽和惰性气体可以缩小爆炸范围，降低爆炸的危险性。在甲醛生产工艺中配制原料混合气时都要加入一定量的水蒸汽或将部分尾气循环使用。

7. 经济概况[1,154a,155]

甲醛的用途十分广泛，甲醛的生产与消费受相关工业兴衰制约较大。1988年，世界工业甲醛产量达到历史最高水平，折37%(重量)甲醛水溶液为17000kt。美国、西欧(主要是联邦德国)、日本是世界上三大甲醛生产与消费国家，表26列出世界1983～1988年甲醛生产能力和产量的变化。

表 26　世界甲醛生产能力及产量，kt

[以37%（重量）甲醛水溶液计]

年　份	美　国		西　欧		日　本	
	生产能力	产量	生产能力	产量	生产能力	产量
1983	3540	2460	6098	3757	1712	1089
1984	3600	2640	5999	3945	1682	1166
1985	3800	2660	6014	3991	1700	1202
1986	4020	2820	6090	3994	1712	1201
1987	3940	3020	6095	4239	1712	1296
1988	4270	3200	6287	4519	1766	1361

表 27　美国甲醛历年产量（以37%甲醛水溶液计）

年　份	产量，$\times 10^6$lb
1992	6977
1991	6612
1990	6720
1989	5893
1988	6280
1987	5733
1986	5549
1985	5606
1984	5815
1983	5465
1982	4817

注：1lb=0.4536kg。

甲醛在美国产量最大50个产品中，1991年占24位，为2980kt（6610×10⁶lb）；1992年占23位，为3169kt（6980×10⁶lb），美国甲醛历年产量见表27。1991年～1992年，增加6%，1982年～1992年平均年增加4%[154b]。

由于工业甲醛都是以水溶液的形式销售，运输费用比较昂贵，因此几乎没有国际间的贸易，一般都在本国或本地区自产自用。每个国家的经济发展水平和经济特点不太一样，使甲醛的消费量和消费结构也不尽相同，表28列出美国、西欧、日本1988年的消费量及消费构成。

1990年，中国工业甲醛（37%CH_2O）设计能力已达880kt/a，1991年产量达到601.2kt。

表28　美国、西欧、日本甲醛消费量及消费构成（1988）（37%CH_2O）

用　途	美　国		西　欧		日　本	
	消费量		消费量		消费量	
	kt	%	kt	%	kt	%
脲醛树脂	790	24.6	2078	46.0	408	30.0
酚醛树脂	703	21.9	406	9.0	95	7.0
炔属化合物	363	11.3	316	7.0		
聚甲醛	32	1	271	6.0	313	23.0
季戊四醇	193	6	316	7.0	95	7.0
乌洛托品	141	4.4	136	3.0	41	3.0
甲醛缩合物	152	4.7				
密胺树脂	122	3.8	271	6.0	82	6.0
MDI	167	5.2	136	3.0	41	3.0
其它	549	17.1	587	13.0	286	21.0
合计	3212	100.0	4517	100.0	1361	100.0

注：其它用途中美国有螯合剂、三羟甲基丙烷、吡啶化合物、硝基烷衍生物、三羟甲基乙烷、纺织品处理剂等。

表29　中国工业甲醛生产能力及产量（37%CH_2O）

项　目	1960	1965	1970	1975	1980	1985
生产装置，个	4	5	12	22	38	44
生产能力，kt	40	45	111	190	400	605
产量，kt	35	36	82	150	300	460
项　目	1986	1987	1988	1989	1990	1991
生产装置，个	50	53	63	72	80	
生产能力，kt	605	635	735	805	880	
产量，kt	470	450	525	540	466.8	601.2

表30　中国甲醛消费量及消费构成（1988）（37%CH_2O）

用　途	消费量，kt	%
脲醛树脂 酚醛树脂	336	71.8
乌洛托品	39	8.3
季戊四醇	34.8	7.4
维纶	26.5	5.7
聚甲醛	10.2	2.2
三羟甲基丙烷	1.4	0.3
三聚氰胺甲醛树脂	1.4	0.3
染料	1.4	0.3
农药	4.9	1.1
其它	12.6	2.6
合计	468	100.0

中国的甲醛消费量不大，这与人口众多的国情不成比例。甲醛主要用于生产脲醛树脂和酚醛树脂，其次是用于制造乌洛托品和季戊四醇。许多重要的衍生产品，如1,4-丁二醇、聚甲醛、合成吡啶等的技术水平尚没达到工业化的要求，致使甲醛的用途受到局限。但中国的市场较大，未来的应用前景十分乐观。表29列出中国甲醛生产能力和产量的变化，表30列出中国1988年甲醛的消费量及消费构成。

8. 用　途

甲醛是重要的基本有机化工原料，由于它的化学性质活泼，所以它能与许多物质进行反应，生成众多有价值的工业化学品。

8.1. 合成树脂

甲醛的最大用途是用于制造脲醛树脂及其蜜胺树脂（见氨基树脂与塑料）和酚醛树脂（见酚醛树脂），这些树脂广泛而大量用于木材加工业和家具生产，其次用作纸张、纺织品、皮革加工的处理剂，混凝土塑化剂，模塑材料，铸造树脂，绝缘添加剂，阻燃涂层及污水处理的絮凝剂。酚醛树脂还用于制造汽车刹车片、器械、电话及印刷材料。用纤维增强的三聚氰胺甲醛模塑料，主要用于制造餐具用品[156]。纤维素、玻璃纤维、矿物棉增强的酚醛树脂用作隔热和隔音的粘结板。

近年来，聚甲醛树脂（见聚甲醛树脂）以及用甲醛生产的聚对苯二甲酸丁二醇酯（PBT）（见丁二醇类）、甲撑二苯基二异氰酸酯（MDI）的发展较快[157]。

8.2. 合成农药及缓效肥料

甲醛是制造无毒选择性除草剂燕麦灵以及亚胺硫磷（PMP）、矮壮素（CCC）、异丙硫磷（IPSP）、草甘磷、甲拌磷、蔬果磷等的原料。用脲醛缩合物或用甲醛处理尿

素，可制造尿素涂膜肥料，它是农业上用量最大的缓效肥料（见肥料）[158~160]。

甲醛水溶液还能直接用于处理农作物的种子和根茎，能防止黑斑病和强壮根茎。广东、太原等地在水稻扬花期间用甲醛水溶液喷洒田间可使水稻增产。甲醛水溶液-乙醇-一氯甲烷的混合液可作杀虫剂。

8.3. 合成香料

甲醛是制造里哪醇、对羟基苯甲醛、香兰醛（又名香兰素）、仙客来醛、百合醛等香料的原料。

8.4. 合成助剂

甲醛是合成多种橡胶、塑料、染料等加工助剂的原料，如柔软剂 MS-20、硫化剂 MOCA、柔软剂 TR、防老剂2246、抗氧剂3114、固色剂 Y、乳胶稳定剂 NNO、染料分散剂 MF、雕白粉 C、雕白粉 Z 等。

8.5. 纺织品及其处理

聚乙烯醇纤维经甲醛缩聚化能提高纤维的耐热水性，形成不溶于水的稳定纤维（俗称维纶）。维纶纤维在中国、朝鲜和日本有较大的生产能力，主要用作工业包装材料和轮胎帘子线。脲醛加成物一羟甲基脲和二羟甲基脲是完全水溶性的，且易于结晶，用它们处理纤维织物和纤维与合成纤维或羊毛的混纺织物使其具有抗皱性、抗碎性、抗燃性、抗收缩性、免烫性能，因而它们在织物永久成型整理中占有较大的市场[161]。用羟甲基三聚氰胺衍生物及其醚化产物整理织物能得到高质量的表面涂层，其耐洗性能优于用羟甲基脲整理的。四羟甲基氯化磷（THPC）是优良的棉纤维防火剂，也是有效的防菌防霉剂，主要用于亚麻织物整理。它是由甲醛、磷化氢和盐酸反应制得。三唑（triazones）适用于白色织物的整理，它是由甲醛、尿素和乙胺制备。三嗪（Triazine）也是织物的永不皱整理剂[162]。

8.6. 纸张处理剂

用氨基树脂处理纸制品可增强纸张的湿拉伸强度、耐水性，一般加入量为纤维量的1~5%，阳离子脲醛树脂的性能更佳[163]。用甲醛、双氰胺、环氧乙烷可制得纸张阻燃剂[164]。用甲醛和二氰二酰胺缩合可制得造纸工业用的抗焦剂[165]。见造纸化学品。

8.7. 皮革处理剂

甲醛可用作鞣革剂，以保持皮革的永久性应变成型。用尿素、硫脲、三聚氰胺、双氰胺与甲醛制得的羟甲基化合物，对经铬鞣剂处理后的皮革进行再鞣制，能显著提高皮革牢度，且柔软而永不褪色。

8.8. 医药工业

早期，甲醛主要用作消毒剂和防腐剂，用2%的甲醛水溶液浸泡医疗器械消毒效果很好。在动物组织、蜡制品、虫胶制品、脂肪制品、淀粉制品、羊齿制品、香花、油类和纺织品等的防细菌、防霉菌、防真菌的腐蚀方面也有广泛的应用。现在，主要用于合成药物或改善疫苗，如合成甘氨酸、肌氨酸钠、安乃近、泛酸钙、双安妥明、马脲酸、水杨醇、氟哌啶醇、解毒药克杀丁等。甲醛水溶液对治疗“马蹄疔毒”有一定疗效。

8.9. 冶金工业助剂

甲醛及其制品在冶金工业中作酸性抑制剂、还原剂、酸浸添加剂、电镀液助剂、银镜反应试剂、金属多价螯合剂等。甲醛的次硫酸盐溶液用于从含钽磷酸岩矿中萃取铀。

8.10. 石油工业助剂

甲醛及其树脂可代替淀粉或硼砂，加到石油和天然气钻井用的泥浆中，提高泥浆稠度，用作固井和防止井喷用的高比重泥浆，并有缓蚀作用[166]。利用酸化甲醛与不饱和烃、芳烃和有机硫衍生物之间的反应特性，在石油重整操作中能提高重整效果。甲醛对油品有稳定作用，把它添加到油品中可防止腐蚀，添加汽油中可作低温抗震剂。甲醛也是润滑油抗氧剂（二烃基二硫代磷酸酯）的合成原料。

8.11. 螯 合 剂

金属原子或离子与含有两个或两个以上配位原子组成配位体，生成环状结构的络合物称着螯合物。能生成螯合物的配体物质称螯合剂。用甲醛制取的乙二胺四乙酸（EDTA）和三乙酸腈（NTA）是最常用的螯合剂。医药工业中多使用 EDTA 钙盐除垢、除锈、清洁表面等[167]（见螯合剂）。

8.12. 炸 药

甲醛制取的乌洛托品和季戊四醇都用来生产炸药，乌洛托品用于生产 RDX 和 HMX 炸药，季戊四醇用来生产 PETN 炸药或季戊炸药（见炸药）。

8.13. 合成橡胶

甲醛是工业上合成异戊橡胶的重要原料[168]（见异戊二烯）。

9. 衍生物

甲醛是重要的有机中间体，可视为 C_1 化学的重要原料，主要衍生物有：1，4-丁二醇 [110-63-4]（见丁二醇

类），三羟甲基丙烷［77-99-6］（见多元醇），季戊四醇［115-77-5］（见多元醇），新戊二醇［126-30-7］（见二元醇），乙二醇［107-21-1］（见二元醇），乌洛托品［100-97-0］，吡啶［110-86-1］（见吡啶及其衍生物），氮川三乙酸（NTA）［139-13-9］和乙二胺四乙酸酯［60-00-4］（EDTA）（见螯合剂），三噁烷［110-88-3］，四噁烷［293-30-1］，多聚甲醛［30525-89-4］，甲醛氰醇［107-16-4］（见氰醇），以及4,4′-二苯基甲烷二异氰酸酯（MDI）［101-68-8］（见聚酯）等。上述衍生物中已有参见条目者不在本条目中描述，这里仅介绍6个没有参见条目的衍生物。

9.1. 乌洛托品

乌洛托品［100-97-0］学名六亚甲基四胺（HMTA），也称六胺，它是一种含氮有机化合物，无色，味苦，可燃，相似于金刚石结构的结晶固体，分子晶形为菱形十二面体，易升华，升华热74.33kJ/mol，升华分解温度＞200℃，但没有熔化过程[169]。

在20～280℃温度范围内，乌洛托品的蒸气压可由式（69）近似求得[170]：

$$\lg P=-\frac{3937}{T}+10.01 \qquad (72)$$

式中　P——蒸气压，mmHg；

T——温度，K。

乌洛托品易溶于水，其水溶液呈弱碱性，pH值为8～8.5，溶解度随温度的增高变化很小，溶解度数据列于表31。

表31　乌洛托品在不同温度下的溶解度

温度，℃	0	25	50	70	100
溶解度，%（重量）	47.3	46.3	45.0	42.0	46.3

乌洛托品属路易斯碱，其化学性质相似于甲醛，它能发生许多化学反应，如水解、加成反应等等。

以往，乌洛托品主要用于生产RDX和HMX高级炸药，现在，主要用作线性酚醛树脂的热稳定剂和固化剂，模塑材料、壳体成型助剂、发泡剂、橡胶硫化促进剂等的原料。此外，还用作纺织品处理剂、柴油添加剂、易燃煤饼添加剂、缓蚀剂、饲料防腐剂、除臭剂、脱毛剂、发烟剂、消毒剂、医药中间体、螯合剂等。1988年，美国生产能力35.4kt/a，产量31.8kt，消费量及消费构成为：热固性酚醛树脂18.2kt（57%），炸药6.8kt（21%），模塑材料2.7kt（9%），橡胶促进剂2.3kt（7%），其它1.8kt（6%）[171]。中国1989年生产量18.6kt，消费量14.2kt，出口量4398t。

乌洛托品是甲醛氨化反应的产物，至今国内外仍采用液相法和气相法两种方法制造。液相法是把甲醛溶液和气态氨或液氨或氨水送入反应器进行反应，温度控制在50～70℃，pH＝8～10，制得乌洛托品溶液，反应热在冷却器中及时除去后，再把此溶液送入真空蒸发器，使部分水汽化，得到含量为40%（重量）的乌洛托品，再经结晶、干燥制得成品[172]。使用37%（重量）甲醛水溶液和30%（重量）氨水进行反应，用三效蒸发过程浓缩反应液可使固体含量达到40%（重量），以甲醛计的理论产率为97%。把甲醛水溶液的浓度由37%（重量）提高到45%（重量）时，产率可增加12%，综合能耗下降13%[173]。

液相法虽历史悠久，工艺成熟，操作简便，产品质量可靠，但反应热未得到充分利用，因此能耗高成本高。气相法是把甲醛和氨均气化后送入反应器进行反应，反应热用于副产蒸汽，因此不需要额外的蒸汽则可进行产物的蒸发与结晶，故能耗低、生产能力大、易于自动化操作，它是近年来发展较快的一种方法。

生产1t乌洛托品产品消耗指标[174]见表32、表33。

表32　乌洛托品生产消耗指标（液相法）

指　标	日本三菱瓦斯株式会社	上海溶剂厂	吉林化学助剂厂
甲醛（37%），t	3.30	3.60	3.528
氨（100%），t	0.50	0.565	0.519
蒸汽，t	3.50	5.35	6.20

表33　乌洛托品生产消耗指标（气相法）

指　标	约·梅斯涅尔公司	兰化公司化肥厂
甲醛（100%），t	1.30	1.334
氨（100%），t	0.50	0.56
蒸汽，t	0.1～1.0	0.63

乌洛托品易吸潮结块，防止结块除严格控制水份（0.5～1.0%）、控制粒度和改善贮存条件外，还应根据需要使用添加剂，SiO_2惰性防结块剂效果不太好，苯甲酸（添加量0.5%）能使产品存放5个月不结块，也可使用苯甲酸和苯烷基磺酸盐二元混合添加剂[170]。

9.2. 三噁烷[9]

1，3，5-三噁烷［110-88-3］又称1,3,5-三氧杂环己烷，它是甲醛最重要的环状聚合物，亦称三聚甲醛，1885年首次发现，它一直是作为生产聚甲醛树脂的重要原料。

三噁烷是白色结晶固体，分子式$C_3H_6O_3$，分子量

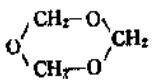
90.1，结构式  ，有相似于氯仿的气味，熔点62～63℃，沸点115℃，晶体密度1390kg/m³，液体密度（65℃）1170kg/m³，折光率 n_D^{20}（65℃）1.3891，熔化热222kJ/kg，气化热452kJ/kg，生成热180kJ/mol CH_2O，燃烧热16.85kJ/kg，闪点45℃，着火温度410℃，动力粘度（65℃）2.05mPa·s，（85℃）0.91mPa·s，爆炸下限（38℃）3.57%（体积），爆炸上限（75℃）28.7%（体积）。在不同温度下三噁烷的甲醛蒸气压示于表34。

表34　不同温度下三噁烷的甲醛蒸气压

温度，℃	25	37.5	86	87	90	114.5	129
蒸气压，kPa	1.69	4.16	37.7	39.5	44.0	101.2	161.8

三噁烷可溶于水，其溶解度（18℃）0.172g/cm³，（25℃）0.21g/cm³，在100℃时可完全溶解。其次，还溶于醇、酮、有机酸、醚、酯、酚、芳烃和氯化烃，略溶于脂肪烃。

三噁烷在224℃以下是稳定的化合物，在强酸溶液中能进行水解，但在碱性和中性条件下不发生反应。使用硫酸、氢氯酸、氯化锌、氯化铁等催化剂在无水条件下加热三噁烷能生成高分子量的均聚体或共聚体。这种方法就是当今大规模使用的生产聚甲醛树脂的方法。

工业上，传统的制取三噁烷的方法是采用甲醛水溶液真空蒸馏[175]，甲醛水溶液浓缩至60～65%（重量），在硫酸或磷酸、离子交换剂的存在下进行甲醛三聚[176]，生成的三噁烷、甲醛和水混合物在蒸馏塔中进一步浓缩，再用苯或二氯甲烷和苯萃取三噁烷[177]，粗品用结晶法制得纯三噁烷[178,179]。日本三菱瓦斯化学株式会社研究成功采用圆筒反应器制取三噁烷，其处理容量比传统反应器高0.5～1.0倍[180]。旭化成工业株式会社开发成功高效制取三噁烷的改良传统工艺[181]。

最近开发了固体酸催化剂[182]，尤其是高硅铝比的丝光沸石催化剂，SiO_2/Al_2O_3=40～500，可明显提高三噁烷的选择性[183]。日本旭化成工业株式会社采用脱除氧化铝的ZSM-20和Y型沸石催化剂，在液相中反应，三噁烷的选择性达99.5%[184]。用苯萃取三噁烷母液、精馏可制得含水1ppm和甲酸1ppm的高纯三噁烷[185]。

三噁烷在140～160℃可热分解成甲醛，这一性质特别适于连续制取很纯的甲醛[186]。一般使用的解聚催化剂为酸，若要制取气态甲醛则可用碳化硅负载磷酸催化剂。三噁烷的主要用途是制取聚甲醛树脂，进一步加工成聚甲醛塑料。但由于它能解聚生成甲醛，所以它几乎完全可以用于所有的甲醛反应中，特别是当需要无水甲醛作反应剂时，它的应用更有价值。

液体三噁烷用加热的贮槽贮存和运输，固体三噁烷用桶运输，粉状三噁烷用桶和袋子运输。三噁烷的口服半致死量 LD_{50} 为3200mg/kg。

9.3. 四噁烷[9]

四噁烷[293-30-1]又称四氧亚甲基，或1,3,5,7-四氧噁烷，分子式 $C_4H_8O_4$，分子量120，它是甲醛的四聚环状聚合物，是一种结晶固体，熔点112℃，沸点（101.3kPa）163～165℃，在200℃下四噁烷的蒸气都是稳定的。

四噁烷通常是在制取三噁烷时由副产物中采用蒸馏的方法从高沸物中分离制得。也可以在三噁烷的聚合过程中用乙苯萃取分离而制得[187]。也有文献描述了一氧化碳和氢用光照射能生成四噁烷[188]。甲醛四聚可以使用金属硫酸盐作催化剂[189]。

四噁烷的用途是很窄小的，加热无水的四噁烷能生产高分子量的聚氧甲撑二醋酸酯[190]。由于四噁烷具有较高的沸点，它用作纤维织物的整理剂时，比用三噁烷处理的织物耐牢性能好。四噁烷也像三噁烷一样，可以用于生产聚甲醛塑料。

9.4. 多聚甲醛

多聚甲醛[30525-89-4]是工业上最重要的线性甲醛聚合物，它是1859年首次被发现，由 n=8～100个聚氧亚甲基二醇的单元组成的混合物，$[HO(CH_2O)_nH]$[11]。

多聚甲醛是无色结晶固体，具有单体甲醛的气味，熔点随聚合度 n 的增大而增高，其熔点范围为120～170℃；闪点71℃，着火温度370～410℃，爆炸下限为40g/m³，取决于晶体粒度大小；纯度为98%的多聚甲醛的燃烧热为16.75kJ/kg。在常温下，多聚甲醛会缓慢分解成气态甲醛，加热会加速分解过程[192]。在不同温度下，多聚甲醛的相应甲醛蒸气压[191]列于表35。

表35　不同温度下多聚甲醛的甲醛蒸气压

温度，℃	蒸气压，kPa	温度，℃	蒸气压，kPa
10	0.112	58	1.808
21	0.165	65	20.8
25	0.193	80	32.8
33	0.408	90	44.1
37	0.667	100	49.6
43	0.943	110	53.5
47	1.096	120	78.3
51	1.376		

多聚甲醛能缓慢溶于冷水中，形成低浓度的甲二醇，但在热水中会迅速溶解并能水解或解聚成甲醛水溶液，

其性质同于普通的甲醛水溶液。加入稀碱或稀酸会加速多聚甲醛的溶解速度，在pH=2～5时溶解速度最小，当pH值高于或低于2～5时，其溶解速度迅速增加。多聚甲醛同样可溶于醇类、苯酚和其它极性溶剂，并能发生解聚。

美国工业多聚甲醛产品规格列于表36[8]。

表36　美国工业多聚甲醛的规格

项　目		片状	粉状
纯度（以甲醛计），%（重量）	≥	91.0	95.0
酸值（以甲酸计），%（重量）	≤	0.03	0.03
水含量，%（重量）	≤	9.0	5.0
闪点（敞开式），℃			93
着火温度，℃			300
细度（200目）	≥		90

多聚甲醛产品常在10℃以下的温度下贮存，残留的水分对产品的老化时效性影响较大，会使产品变脆或在受热条件下减低反应能力。

工业上、通常生产聚合度低的易溶性好反应能力强的多聚甲醛产品，采用甲醛水溶液真空蒸馏的方法连续浓缩甲醛[193,194]。首先在70℃和8kPa条件下使50%（重量）甲醛水溶液浓缩至70%（重量），然后在80℃和20kPa条件下再使70%（重量）甲醛溶液浓缩至约90%（重量），最后进行加热聚合，再经分离脱水、干燥制得多聚甲醛[195,196]。

催化法与传统法相比能耗低，具有竞争势头，使用的催化剂有叔胺和碳酸胍[197,198]。日本三井东压化学会社开发一种新方法，用78～83%（重量）甲醛溶液制得纯度为93.8%的多聚甲醛，在3分钟内可全部溶于热水中，而传统方法则要25分钟才溶于热水中[199]。用远红外线加热干燥多聚甲醛和添加乌洛托品、硅酸盐调聚剂等也可改善多聚甲醛的难溶性[200]。

多聚甲醛的主要用途是代替甲醛水溶液，用于制造低水含量或反应性能好的树脂，如酚醛树脂、脲醛树脂、蜜胺树脂和间苯二酚甲醛树脂等。也用于其它方面，如制取羟基乙酸、防腐剂和消毒剂[201,202]。

9.5. 甲缩醛

甲缩醛[109-87-5]又称甲醛缩二甲醇或二甲氧基甲烷，分子式$C_3H_8O_2$，结构式$CH_2(OCH_3)_2$，分子量76.09。它是无色可燃液体，具有氯仿的气味，沸点41.5℃，熔点－105℃，闪点（闭式）－18℃，相对密度为d_4^{14}=0.8669，d_4^{20}=0.8593，折射率（n_D^{18}）1.3589，溶于水，微溶于醇、醚和石油[203]。

早期，制取甲缩醛是采用气相催化氧化法，在有小量HCl存在下使甲醇和甲醛反应[204]。也有采用$CaCl_2$＋HCl作催化剂，使甲醇和三噁烷反应来制取。二甲醚氧化偶联也可以制得甲缩醛，催化剂为SnO_2-MgO，反应温度200℃，反应压力1.6MPa[205]。近年来，日本旭化成工业株式会社开发了采用固体酸催化的新方法（见3.3.）。

甲缩醛的主要用途是用于替代高浓度甲醛溶液制取共聚甲醛树脂和工程塑料[206]（见聚甲醛树脂）。此外，甲缩醛羰基化可制得甲氧基醋酸甲酯（$MeOCH_2COOMe$），副产羟基乙酸甲酯（$HOCH_2COOMe$），在130℃和14MPa条件下转化率95%（mol），选择性53%（mol）[207]。用甲缩醛替代甲醛在无水HF催化作用下可制得MDI的中间体亚甲基二苯基脲烷[208]。用甲缩醛替代甲醛，在Pd（Ⅳ）-Cu（Ⅱ）催化剂作用下，NH_3和C_2H_4与甲缩醛反应可制得吡啶和3-甲基吡啶[209]。

9.6. 甲醛氰醇

甲醛氰醇［107-16-4］也称羟基乙腈，分子式$CH_2(OH)CN$，分子量57.05，它是无色液体，有类似于氰化氢的气味，溶于水、乙醇和二甲醚，不溶于氯仿和苯，熔点－72℃，沸点（101.3kPa）183℃，相对密度d_4^{19}1.1039，折射率n_D^{20}1.4112。见氰醇。

甲醛氰醇是重要的中间体，在工业上的作用仅次于丙酮氰醇。其中最重要的用途是它与氨反应生成氮川三乙腈［$N(CH_2CN)_3$］，进一步水解生成氮川三乙酸（NTA）（见螯合剂）。甲醛氰醇与乙烯基二胺反应生成乙烯基二胺四乙腈，进一步水解生成乙烯基二胺四乙酸（EDTA）[210]（见螯合剂）。甲醛氰醇还是生产多种氨基酸的原料[211]。

甲醛氰醇的传统生产方法是用氢氧化钠作催化剂，使37%（重量）甲醛水溶液与当量的氢氰酸在2℃下反应1h制得，产率为79.5%[212]。

参考文献

[1] 《世界化学年鉴》编辑部，《世界化学工业年鉴》，431页，1992/1993，化学工业部科学技术情报研究所。

[2] Legrand, J., Delbourgo, R., Lafitte, P., Hebd, C. R., *Seances Acad. Sci.*, **249**, 1515～1516(1959); Vanpée, M., *Bull. Soc. Chim. Belg.*, **64**, 235～263(1955).

[3] "Fire protection Guide on Hazardous Materials", 5th ed., pp. 49～150, National Fire Protection Association, 1973.

[4] Sappir, S., , *Bull. Soc. Chim. Belg.*, **38**, 392～408(1929).

[5] Walker, J. F., *J. Am. Chem. Soc.*, **55**, 2821～2825(1933).

[6] Ohe, S., "Computer Aided Data Book of Vapor pressure", p. 109, Data Book Publishing Co., Tokyo, 1976.

[7] Stull, D. R. et al., "The Chemical Thermodynamics of organic Compounds", p. 138, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1969.

[8] "Kirk-Othmer", 3rd., vol 11, pp. 231～250, 1980.

[9] "Ullmann", 5th ed., vol. A11, pp. 619～651, 1988.

[10] *JANAF Interim Thermochemical Tables*, Thermal Laboratory, The Dow Chemical Co., Midland, Mich., Mar. 31, 1961.
[11] Walker, J. F., "Formaldehyde", 3rd ed., Reinhold Publishing Co., New York, 1964.
[12] Gallant, R. W., *Hydrocarbon Process*, **47**(5), 151(1968).
[13] Iliceto, A., *Gazz. Chim. Ital.*, **81**, 786～794(1951).
[14] Green, S. J., Vener, R. E., *Ind. Eng. Chem.*, **47**, 103～109 (1955).
[15] Rudnev, A. V. et al., *Zk. Fiz. Khim.*, **51**, 2023(1977).
[16] Dankelman, W., Daemen, J. M. H., *Anal. Chem.*, **48**, 401 (1976).
[17] Slonim, Ya. et al., *Vysokomol. Soedin. Ser.*, Byxv II(12), 919(1975).
[18] Koberstein, E., Müller, K. P., Nonnenmacher, G., *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **75**, 549～553(1971).
[19] Ledbury, W., Blair, E. W., *J. Chem. Soc.*, 33～37, 127, 2834～2835(1925).
[20] Piret, E. L., Hall, M. W., *Ind. Eng. Chem.*, **40**, 661～672 (1948).
[21] Blazhin, Yu. M. et al., *Zh. Prikl. Khim.*, (Leningrad)**49**(1), 174(1976).
[22] Green, S. J., Vener, R. E., *Ind. Eng. Chem.*, **47**, 103(1955).
[23] Fiala, Z., Kavratil, M., *Coll. Czech. Comm.*, **39**, 2200(1974).
[24] Natta, G., Baccaredda, M., *G. Chim. Ind. Appl.*, **15**, 273～281 (1933).
[25] Sutton, H. C., Downes, T. M., *Chem. Comm.*, 1(1972).
[26] Yashima, T. et al., *Nippon Kagaku Kaishi*, 325(1974).
[27] Roger, A. S., "Chemical From Synthesis gas", D. Reidel Publishing Co., pp. 131～137 1983.
[28] 織作正美, *触媒*, **28**(3), 211～217(1986).
[29] *Informations Chimie*, (317), 161(1990).
[30] US 2232867(1941), Keyssner, E., Reppe, W. (General Anilin & Film).
[31] Henry, L., *Bull. Acad. Roy. Belg.*, **28**, 359～366(1984).
[32] Dictionary of Org. Comp., vol. 3, pp. 1455～1456, 1965.
[33] US 2246037(1941), Gallagher, M., Hasche, R. L. (Eastman Kodak).
[34] US 4855515 (1989), Morris, D. P., Billy, W., et al. (Eastman Kodak Co.).
[35] *Chem. Letters*, (10), 1731～1734(1986).
[36] US 3933888(1976), Schlaefer, F. W. (Rohm & Hass).
[37] 公開特許公報 昭45—21928(1970), (Air Reduction).
[38] 公開特許公報 昭46 -16728(1971), Kimura, K., Hiroo. I. (Toa Synthetic Chemical Co.).
[39] *J. of Catalysis*, **124**, 293～296(1990).
[40] *J. of Catalysis*, **107**(1), 201～208(1987).
[41] Fieser, L. F., Fieser, M., "Reagents for organic synthesis", p. 132, John Wiley & Sons. Inc., New York, 1967.
[42] BE 817848(1973), Ens, L. A. (Dow).
[43] US 2744904 (1956), 2807618 (1957), Cislak, F. E., Wheeler, W. R. (Reilly Tar and Chemical Co.).
[44] H. Gilman; "Org. Synthesis Coll.," vol. 1, p. 514, J, Wiley & Sons Inc., New York, 1932.
[45] US 2335691(1943), Mottern, H. O. (Jasco, Inc.).
[46] US 2412762(1946), Workman, A. R. (Cities Service).
[47] *Applied Catalysis*, **9**(3), 371～377(1984).
[48] DE 2427954 (1975), Yukawa, T., Kawasaki, K., Wakamatsu, H. (Ajinomoto).
[49] BE 858628(1978), Wall, R. G., (chevron).
[50] US 4016209(1977), Suzuki, S. (chevron).
[51] 石油学会誌(日), **34**(1), 13～22(1991).
[52] Fletcher, C. T. M., *Proc. Roy. Soc.*, (london), A146, 357 (1934).
[53] *Applied Catalysis*, **59**(1), L_1～L_7(1990).
[54] Miyazaki, Y., Yasamori, J., *Bull. Chem. Soc. Japan*, **40**, 2012 (1967).
[55] Marshall, M. J., Stedman, D. F., *Trans. Roy. Soc. Can.*, sect. 3, **17**, 53(1923).
[56] Stapp, P. R., *J. Org. Chem.*, **88**, 1435(1978).
[57] Prins, H. J., *Rec. Trav. Chim. Pays. Bas.*, **71**, 1131～1136 (1952).
[58] Hightower, J. V., *Chem. Eng.*, (N. Y.) **55**, 136～139 (1948); Hopkins, W. C., Fritsch J. J., *Chem. Eng. Prog.*, **51**, 361(1955).
[59] Haddeland G. E., "Formaldehyde", p. 56, 107～135, SRI., Menlopark, California, 1967.
[60] Tadenumar, H. et al., *Hydrocarbon process*, **45**, 195～196 (1966).
[61] Chauvel A. R. et al., *Hydrocarbon Process*, **52** (9), 179 (1973). 同[11] p. 207.
[62] US 4080383(1978), Diem H. et al., (BASF).
[63] 李德全,《电解银催化剂纯化技术》,机械部上海材料研究所。
[64] US 4439625(1984), Nott M. Rao Velliyur(Du Pont).
[65] US 4386014 (1983), Gerberich, H. R., Smith, E. T. (Celanese Co.). US 4420641(1983), Gerberich, H. R., Smith, E. T. (Celanese Co.).
[66] Weimann M., *Chem Eng.*, 77(3), 102～104(1970).
[67] *Hydrocarbon process*, **52**(11), 135, 179(1973).
[68] Marten J. H., Buller M. T., *Oil & Gas J.*, **72**(10), 71～72 (1974).
[69] Sleeman D. G., *Chem. Eng.*, **75**(1), 42～44(1968).
[70] DE 2442231(1974), Halbritter, G. et al. (BASF).
[71] Diem H., *Chem. Eng.* (N. Y.) **85**, 83(1978).
[72] DE 0150436(1934), Aicher, A. et al. (BASF).
[73] DE 2322757(1973), Aicher, A. et al. (BASF).
[74] DE 2655321(1976), Aicher, A. et al. (BASF).
[75] US 2519788(1950), Payne, W. A. (Du Pont).
[76] US 3959383(1976), Northeimer, E. S. (Du Pont); US 4076754(1978), Kiser, G. L., Hendricks, B. G. (Du Pont).

[77] US 3629997(1971),De Muth,C. W. (Borden).
[78] Diem,H. ,*Chem. Eng.* ,**85**(2),83(1978).
[79] *CEER.* ,**14**(6),31～34(1982).
[80] *Chem. Eng.* ,**61**(11),109(1954).
[81] *Stud. Surf. Sci. Catal.* ,**3**,279(1979).
[82] 中国科学,No 4,396(1978).
[83] US 3198753(1965),Traina,F. (Montecatini).
[84] BP. 1080508(1967),(Perstop AB).
[85] US 3408309(1968),Gessner,A. W. (Lummus).
[86] US 3855153(1974),Chang,G. M. (Reichhold).
[87] US 2813309(1957),Allyn,C. L. (Reichhold).
[88] Mamoru,Ai. ,*J. Catal.* ,**54**,428(1978).
[89] *CEER.* ,**14**(4),27(1982).
[90] *Hydrocarbon process*,**54**(11),150(1975).
[91] *Hydrocarbon process*,**50**(11),161(1971).
[92] *Hydrocarbon process*,**58**(11),175(1979).
[93] *Hydrocarbon Process*,**50**(11),160(1971).
[94a] *Hydrocarbon process*,**55**(11),150(1975).
[94b] *Hydrocarbon Processing*,186(March. 1993).
[95] US 2436287(1948),Brondyke,W. F. ,Monier,J. A. (Du Pont)
[96] 丁野吕纯.石田,浩.正本顺一.河村,守.大竹 .河野正志,化学工学(日),**52**(6),411～415(1986).
[97] 公開特許公報 昭58—162546(1983),石田浩,丁野吕纯(旭化成工業株式会社).
[98] US 3702886 (1972), Argauer, R. J. , Landolt, G. R. (Mobil).
[99] US 3709979(1973),Chu Pochen(Mobil).
[100] US 3823449(1974),Griset,E. J. Jr. (Mobil).
[101] 公開特許公報 昭57 134432(1982).
[102a] 公開特許公報 昭60 251932(1985).
[102b] 公開特許公報 昭63 200143(1988).
[103] Tadenumar H. et al. , *Hydrocarbon Process*, **45** (11), 195 (1966).
[104] *Hydrocarbon Process*,**46**(11),180(1967).
[105] US 4442307 (1984), Lewis, R. M. , Ryan,R. C. (Shell oil Co.).
[106] 《有机化工原料及中间体便览》(上册),141页,辽宁石油化工科技情报总站,1980年。
[107] Holm,Reichl,FIAT,1085(1945).
[108] 功夫.酒井,有機合成化学誌,**20**,426(1962).
[109] 大家.渡边,燃料協会誌,**42**,693,807(1963).
[110] "天然气直接氧化制甲醛中间试验技术总结",燃料化学工业部西南化工研究院。
[111] "600t/a 甲醛车间通用设计",燃料化学工业部西南化工研究院,1971年。
[112] *I. E. C. Proc. Des. Develop.* ,**6**(4),436(1967).
[113] DE 2201429(1973).
[114] FR 2167712(1974).
[115] *Technology Japan*,**21**,10～11,31～42(1988).
[116] Newton,R. H. ,Banett,F. D. , *J. Amer. Chem. Soc.* , **55**, 4747(1933).
[117] 丁野吕纯,山本忠嗣,触媒,**23**,31(1981).
[118] Mager,A. ,Renken,A. ,in Phillips M. J. ,Ternan M. (Eds) "9th International Congress on Catalysis", pp. 1898～1905,Calgary,Canada,1988.
[119] Sagou,M. ,Dguchi,T. ,Nakamura,S. ,In Inui T. (Ed), "Suodcessful Design Catalysis",p. 139,Elsevier,Amsterdam,1989.
[120] Prairie,M. R. et al. ,*Appl. Catal.* ,**57**,83～98(1990).
[121] Matsumura,Y. et al. ,*J. Catal.* ,**100**,392(1986).
[122] Song,J. Y. ,Huang,S. T. ,*J. Membrance Sci.* ,**57**,95～113 (1991).
[123] Zaspalis, V. T. et al. , *Appl. Catal.* , **74**, 205、222～235 (1991).
[124] Vemiya,S. et al. ,*J. Membrance Sci.* ,**56**,315(1991).
[125] 中华人民共和国国家标准,工业甲醛溶液,GB 9009—88。
[126] 甲醛与甲醇(内部),(1),48～49(1987)。
[127] ASTM D2378—84.
[128] 日本工业标准,甲醛溶液,JIS K1502—1969(1974年确认)。
[129] 前苏联国家标准, ГОСТ 1625—75, 化工商品600种, 151～154页,冶金工业出版社,1989年。
[130] Denige's,G. ,Hebd,C. R. ,*Seances Acad. Sci.* , **150**, 529～531(1910).
[131] Petersen, H. , Petri, N. , *Melliand Textilber*,**66**,217～222, 285～295,363～369(1985).
[132] Walker,J. F. , "Formaldehyde, ACS Monographic Series", 3rd ed. , Reinhold Publ. Co. , New York, Amsterdam, Lindon,1967.
[133] Gruber,H. L. ,Plainor,H. ,*Chromatographia*,**3**,490(1970).
[134] Gollob, L. , Wellons, J. D. , *For. Prod. J.* , **30**, 25～27 (1980).
[135] Mopper, K. , Stahovec, W. L. , *J. Chromatogr.* ,**256**,243～252(1983).
[136] Kuwata,K. ,Vebori,H. et al. ,*Anal. Chem.* ,**55**,2013～2016 (1983).
[137] 林义滋,赵兰.甲醛与甲醇(内部),(1),34～37(1987)。
[138] Leithe,W. ,"Die Analyse der luft und ihre Verunreinigunge",Wissenschaftl. Verlags GmbH,Stuttgart,1974.
[139] "Formaldehyde Product Bulletin",Celanesechem Co. Inc. , Dallas.
[140] "Formaldehyde Product Bulletin",E. I. du pont de Nemours and Co. Inc. ,Wilmington,Del.
[141] Walker, J. F. , "Formaldehyde", 3rd ed, p93～100, Reinhold Publishing Co. ,New York,1964.
[142] US 3137736(1964),Prinz,R. H. ,Kerr,R. C. (Celanese).
[143] 吉国荣.甲醛与甲醇(内部),(1),15～17,17～19 (1992)。

[144] "Formaldehyde Product Bulletin", BASF AG, Ludwigshafen, Germany, sept. 1975.

[145] "Formaldehyde Product Bulletin", Deutsche Gold-und Silber Scheideanstall AG, Frankfurt, Germany.

[146] 欧阳仁耀译,甲醛与甲醇(内部),(3),26～31(1987)。

[147] "Ullmann"5th ed, vol. A2. p. 126, 1985.

[148] TJ 36-79.

[149] 王双绍译,甲醛工业译文集(一),97～106页,全国甲醛行业协作组,化工部西南化工研究院,1990年。

[150] Hurni, H., ohder, H., *Food Cosmet. Toxicol.*, **11**, 459 (1973).

[151] "Registry of Toxic Effects of Chemical Substaneces", vol. 11, U. S. Dept. of health, Education and Welfara, 1977.

[152] Fosset, D. W., in "Industrial Hygiene and Toxicology", 2nd ed., vol. 11, Interscience Publishers, Inc., New York, 1963.

[153] Bartone, N. F., *J. Am. Water Works Assoc.*, **50**, 21(1958).

[154a] Kevin, Wheeler, et al., "The Chemical Economics Handbook by SRI. International Formaldyhyde", 1989.

[154b] *C & EN*, p. 38(June 28, 1993).

[155] 甲醛与甲醇(内部)(2),41(1991)。

[156] EP 323778(1989), Berbner, Heinz, et al., DE 3823793 (1990).

[157] 公開特許公報　平2—03658(1990), Yamada, Rikuo et al.

[158] 特許公報　平3　46430(1991),山村.俊一,早川.智,武居.收治,横森.万(協和发酵工業株式会社).

[159] SU 1507761(1989), Meerovskaya, V. I. et al.

[160] JP 平1—294587(1989), Uehara, kazuyoshi, et al.

[161] *Pharm. Chem.*, **69**(2), 63～66(1990).

[162] 哈恩著(美),《美国石油化学工业技术与经济》,53页,石油化学工业出版社,1977年。

[163] DE 3927812(1991), (BASF).

[164] 公開特許公報　平2—86695(1990), Yagyn, Todao, et al.

[165] 公開特許公報　平1—203417(1989).

[166] Wilk, Stanislaw, *Geomicro*, **13**(3), 245～295(1989).

[167] US 4853446(1989), (Occidental Chemical Co.).

[168] Shapiro, A. L. et al., *Protsessy Neftepererab. i Neftekhimii.* (ch. I.), 203～212(1989).

[169] Dickinson, R. G., Redmond, A. L., *J. Am. Chem. Soc.*, **45**, 28(1943).

[170] 欧阳瑞友,甲醛与甲醇(内部),(1),1～6(1993)。

[171] Henry, Chinn, "The Chemical Economics Handbook by SRI. International", 684. 5000A～5000L. 1989.

[172] DD 259404(1988).

[173] CS 248213(1988).

[174] 林宝坤,《甲醇及其下游产品技术和发展研讨会论文集》,308～313页,中国化工学会煤化工利用专业委员会,四川成都,1992年。

[175] Mahieux, J., *Hydrocarbon Process*, **48**(5), 163(1969).

[176] DE 2225267(1972), Rotta, G.

[177] FR 1459000 (1965), Comber, E., Montanbric, H., (Houill'eres du Bassin du Nord).

[178] US 4043873(1977), Ackermann, J. et al. (Societa italiana Resine).

[179] US 4125540(1978), Sugio, A. et al. (Mitsubishi).

[180] 公開特許公報　昭63—218731(1988),(三菱瓦斯化学株式会社).

[181] 公開特許公報　平3　145585(1991),近藤.真左雄,森下,庶久(旭化成工業株式会社).

[182] Masamoto, J., *polym. Prepr.*, **31**(1), 83～84(1990).

[183] 公開特許公報　平1　319476(1989), Morishita, Hiroshisa, et al. (旭化成工業株式会社).

[184] JP 平1—106879(1989),石田.浩,中川.幸治(旭化成工業株式会社).

[185] 公開特許公報　平3—123777(1991),正本.顺三(旭化在工業株式会社).

[186] Hironari, kACHI, HE Fen Zhu, *Chemistry Express*, **5** (9), 701～704(1990).

[187] FR 1548554(1967), Gomber, E., Mahieux, J. (Honille'res du Bassin du Nord).

[188] Sugimoto, S. et al., *Int. J. Appl. Radiat. Isot.*, **34**(11), 559(1983).

[189] US 3426041(1965), Miyaka, Y., Adachi, S. (Toyo Koatsu Industries).

[190] Staudinger, H., Luthy, H., *Helv. Chim. Acata.*, **8**, 65 (1925).

[191] Nordgrea G., *Acta Pathol. Microbiol. Scand.* **40**, 21(1939), Nielsen H. H., Ebers E. S., *J. Chem Phys.*, **5**, 824(1937).

[192] US 3883309(1975), Ishigawa, K. (Kanebo Ltd.).

[193] DE 489644(1925), Mugdan, M., Wommer, J. (consortium f. elekrochem. Ind.).

[194] US 2527654 (1947), Pyle, C., Lane, J. A. (Du Pont). US 2527655(1948), US 2581881(1948).

[195] US 2568016(1951), Macleam, A. F., Helnz, W. E., US 2568017(1951), (Celanese).

[196] US 4036891(1977), Moller, J. C. T., Hansen, O. E.

[197] DE 2037759(1972), Deisenroth, F. V. (Josef Meissner)

[198] US 3492357(1970), Levy, L. B. (Celanese)

[199] JP 平2—167244(1990),服口.靖彦,国.英一(三井東压化学株式会社).

[200] DD. 272655(1989), Wiegard, Gerhard, et al.

[201] US 4824997(1989), (Monsanto Co.).

[202] DE 2741505(1979), (Hoechst AG.).

[203] "The Merck Index", 10th ed., pp. 863～864, Merck & Co. Inc., 1983.

[204] US 2663742(1953); US 2691684(1954), Frevel, L. K., Hedelund, T. W. (Dow).

[205] *Appl. Catal.*, **53**(1), L5～L9(1989).

[206] Masamoto, J., Macromol. Chem., Macromol. Symp., 1991, 42/43, (Int. Symp. Ring-Opening Cyclopolym., 6th 1990, p. 409～423).

[207] EP 78162(1983); EP 88529(1983), (Toa Nenryo Kogyo K. K.).

[208] EP 410900(1991), (Rhone-Poulenic Chimie).

[209] Kusunoki, Yasuo, *Nippon kagaku Kaishi*, (12), 971～972 (1981).

[210] US 2855428 (1958), Singer, J. J., Weisberg, M. (Hampshire Chem.).

[211] DE 3242748(1984), Kleemann, A., et al. (Degussa).

[212] US 2890238(1959), Sexton, A. R. (Dow).

jiasuan jiqi yanshengwu

甲酸及其衍生物　Formic Acid and Its Derivatives

迟秀珍　化学工业部北京化工研究院
李汉铭　化学工业部北京化工研究院
马淑荟　化学工业部北京化工研究院

1. **概述**…… 251
2. **物理性质**…… 251
3. **化学性质**…… 252
3.1. 羧基反应…… 252
3.2. 醛基反应…… 252
3.3. 分解反应…… 253
4. **生产方法**…… 253
4.1. 甲酸甲酯水解法…… 253
4.1.1. Kemira-Leonard 工艺 …… 254
4.1.2. BASF 工艺 …… 254
4.1.3. USSR 工艺 …… 255
4.1.4. Scientific Design/Bethlehem Steel 工艺 …… 255
4.2. 烃类液相氧化法…… 256
4.3. 甲酰胺法…… 256
4.4. 甲酸钠法…… 256
4.5. 其它方法…… 256
4.6. 甲酸的浓缩…… 257
4.7. 生产设备的材质…… 257
5. **规格及分析方法**…… 258
6. **毒性、安全及贮运** …… 258
7. **经济概况**…… 258
8. **用途**…… 259
9. **衍生物**…… 260
9.1. 酯类…… 260
9.2. 盐类…… 261
9.3. 酰胺类…… 262
9.3.1. 甲酰胺…… 262
9.3.2. *N*,*N*-二甲基甲酰胺 …… 264
参考文献…… 269

1. 概　述[1~6]

甲酸[64-18-6](formic acid, methanoic acid)是最简单的非取代脂肪族羧酸。分子式 CH_2O_2，结构式 HCOOH，分子量 46.03。1671 年英国科学家 J. Wray 从一种称作"Formica rufa"的红蚂蚁中首先发现甲酸[1]，故甲酸又俗称蚁酸。甲酸在自然界分布很广，在水果、蔬菜和某些植物，如荨麻、蝎子草、松柏的根部和叶部，毛虫、蜜蜂等许多昆虫的分泌液中，以及人体和动物的肌肉、血液和排泄物中都有游离甲酸存在。

甲酸是重要的基本有机化工原料，广泛用于纺织、皮革和橡胶加工工业以及化学合成和医药生产中。世界甲酸生产能力 1988 年为 330 kt/a，1987 年产量为 260 kt/a[2]。在美国，甲酸主要在纺织染色和皮革加工领域中使用；在加拿大和欧洲，甲酸是青贮饲料和粮食作物的保鲜剂；在东南亚，甲酸用作天然橡胶凝固剂。

甲酸工业生产方法有甲酸甲酯水解法，烃类液相氧化法，甲酰胺法以及甲酸钠法。80 年代以来甲酸甲酯水解法已成为当今世界甲酸生产的主要方法。

中国自 1959 年开始生产甲酸，迄今已有 30 多年历史。90 年代初，甲酸生产厂家近 20 家，生产能力 35kt/a 左右。均采用甲酸钠路线。1991 年，甲酸产量 25kt[3]。90 年代以来为改进甲酸生产技术，增强市场竞争能力，山东肥城化肥厂、株洲化工总厂[4,5]。及上海焦化总厂正拟引进国外装置[4~6]。

2. 物理性质[1,2,7]

甲酸为无色、透明、具有刺激性气味的液体，具有吸湿性。甲酸与水和许多极性溶剂完全混溶，并形成共沸物，但与烃只部分混溶。在 101.3kPa 时，甲酸和水形成含

甲酸 77.5%(重量)的共沸物，共沸点 107.3℃；在 2.4MPa 下，共沸物甲酸含量 87.2%(重量)，共沸点 134.6℃。表 1 给出了甲酸的主要物理性质。甲酸在各种温度下的蒸气压见表 2。

表 1 甲酸的物理性质[7]

性 质	数值
沸点，℃	100.7
凝固点，℃	8.4
密度(20℃)，g/cm³	1.220
(25℃)，g/cm³	1.213
折射率 n_D^{20}	1.3749
n_D^{25}	1.369
粘度(20℃)，mPa·s	1.784
表面张力，mN/m	
20℃	37.68
100℃	34.4
电导率(25℃)，Ω/cm	6.08×10^{-5}
介电常数(25℃)，F/m	56.1
比热容 C_P(17℃)，J/(mol·K)	98.78
气化热(25℃)，kJ/mol	20.10
稀释热(7℃)，kJ/mol	
固体	−9.83
液体	0.33
导热系数(12℃)，W/(m·K)	0.271
燃烧热，kJ/mol	267.89
生成热，kJ/mol	394.0
燃点，℃	410
闪点，℃	68.9
扩散系数(空气中)，cm²/s	0.1308

表 2 甲酸的蒸气压[2]，kPa

温度，℃	液体的蒸气压	固体的蒸气压
−5	1.083	0.664
0.00	1.488	1.096
8.25	2.392	2.392
12.57	3.029	
20.00	4.473	
29.96	7.248	
39.89	11.357	
49.93	17.347	
59.98	25.693	
70.04	37.413	
79.93	52.747	
100.68	101.667	
110.62	135.680	

3. 化学性质[8,9]

甲酸的分子结构既可视为一个羧基和一个氢原子连接，又可视为一个醛基和一个羟基相连。甲酸分子结构的特点决定了它的化学性质不同于其同系物。甲酸兼有羧酸和醛类双重化学性质。

3.1. 羧基反应

甲酸是最强的非取代脂肪族一元羧酸。由于没有烷基，酸性较强，其电离常数约为 3.77。甲酸能进行酯化、酰胺化、加成、中和等化学反应。

(1) 酯化反应 甲酸极易与醇类发生酯化反应，无需加无机酸。例如，伯醇、仲醇、叔醇在纯甲酸中的酯化速度为在纯乙酸中的 15000~20000 倍。

酯化反应式如下：

$$HCOOH+ROH\longrightarrow HCOOR+2H_2O$$

(2) 酰胺化反应 甲酸的强酸性使之能与大多数有机胺迅速发生反应，以高收率得到酰胺。甲酸与 *N*-甲基苯胺反应，产物 *N*-甲基甲酰苯胺的收率高达 93~97%，酰胺化反应式如下：

$$HCOOH+C_6H_5NHCH_3\longrightarrow C_6H_5(CH_3)NCHO$$

(3) 加成反应 在没有酸性催化剂存在下，甲酸与不饱和烃加成，形成甲酸酯。例如，乙炔和甲酸气相反应，生成甲酸乙烯酯，收率 76%。反应式如下：

$$HCOOH+HC\equiv CH\longrightarrow HCOOCH=CH_2$$

在硫酸催化剂存在下，在一氧化碳和水与烯烃形成羧酸的 Koch 反应中，若以甲酸为一氧化碳源，反应可在常压和低于 40℃温度下进行，且不生成羧酸混合物。反应式如下：

$$HCOOH+\diagup C=C\diagdown \xrightarrow{H_2SO_4} H-\overset{|}{\underset{|}{C}}-\overset{|}{\underset{|}{C}}-COOH$$

(4) 中和反应 甲酸或其水溶液可以溶解许多比较活泼的金属及其氧化物，并能与它们的氢氧化物反应，生成相应的甲酸盐。例如，甲酸与氢氧化镍反应，生成甲酸镍和水：

$$HCOOH+Ni(OH)_2\longrightarrow (COOH)_2Ni+H_2O$$

将镁溶于甲酸中，得到甲酸镁，并释放出氢气：

$$HCOOH+Mg\longrightarrow (COOH)_2Mg+H_2\uparrow$$

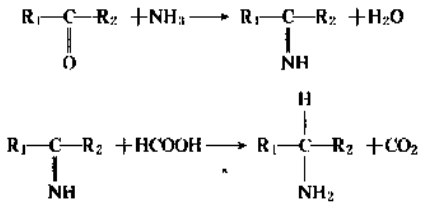
此外，甲酸的羧基反应还表现在能与一些有机化合物进行环化和重排等反应。

3.2. 醛基反应

甲酸具有很强的还原能力。在一些反应中，甲酸表现出类似醛类的性能，它能从硝酸银的氨溶液中沉淀出金属银，并能还原各种有机化合物。例如，可把取代的羟甲基胺还原成相应的胺，反应式如下：

$$R_2NCH_2OH+HCOOH \longrightarrow R_2NCH_3+H_2O+CO_2$$

酮类在氨和甲酸存在下被还原成胺：



3.3. 分解反应

纯甲酸在室温下比较稳定，并可在常压下蒸馏，不发生大量分解。但在高温或催化剂存在下，它容易通过脱水、脱氢或通过双分子氧化还原反应而分解：

$$HCOOH \longrightarrow H_2O+CO$$
$$HCOOH \longrightarrow H_2+CO_2$$
$$2HCOOH \longrightarrow H_2O+CO_2+HCHO$$

脱氢用铂棉、铜、镍等金属催化，脱水用氧化铝、氧化硅等催化较好。无机酸可以促进脱水，但水会抑制脱水反应。此外，在活性金属表面上也会发生脱水反应。因此，在制备、加工以及运输和贮存高浓度甲酸时，应予以充分考虑。

4. 生产方法[1,2,8~16]

1836 年 J. L. Gay-Lussac 最早用草酸脱羧反应研究出一种简易的实验室甲酸制备方法[1]。1855～1856 年 M. Berthlot 发现甲酸的碱金属盐可以通过羰化碱金属或碱土金属氢氧化物制备，并首次用氢氧化钠和一氧化碳直接合成出甲酸钠[10]。1896 年，欧洲开始将甲酸钠酸解制甲酸的方法用于工业生产[11]。但是，甲酸钠法生产甲酸需耗用大量烧碱和硫酸，产品成本高，质量差，且要处理大量副产物硫酸钠，因此迄今只有一些小规模生产装置沿用这条技术路线。1925 年德国 BASF 公司获得甲酸甲酯氨解制甲酰胺，再用硫酸酸解制甲酸的专利[12]，并建成生产装置[13]。

烃类液相氧化法曾是一条重要的乙酸生产路线。多年来，世界上大部分甲酸产量，包括美国全部的甲酸产量都来源于它的副产。该技术 1941 年取得专利权，1952 年美国 Celanese 公司建成第一套工业装置。60 年代，BP Chemical、Chemische Werker Hüels 以及 Union Carbide 公司的液相氧化工艺也相继工业化[9]。然而，这条甲酸路线同样受到新工艺路线——孟山都甲醇低压羰化法制乙酸路线的挑战，估计今后不可能再通过新建烃类液相氧化装置扩大甲酸生产能力。

为了开发一条没有任何副产物的甲酸专用路线。1975 年，美国 Bethlehem Steel 公司率先获得甲酸甲酯水解制甲酸专利[14]。接着，美国 Leonard 公司与芬兰 Kemira 公司、联邦德国 BASF 公司和前苏联 Scientific Research Institute for Chlorine Industry 相继开发出经济上可行的甲酸甲酯水解法生产甲酸的工艺。这些工艺路线都涉及甲醇羰基化生成甲酸甲酯和把生成的甲酸甲酯水解成甲酸。基于此工艺，BASF 公司和芬兰 Kemira 公司分别于 1981 年和 1982 年建成工业化装置[15,16]。80 年代末以来，绝大多数新建甲酸装置也都采用此路线。

表 3 示出了 1988 年世界甲酸生产中各种工艺所占比例。

表 3　1988 年世界甲酸生产中各种工艺路线的生产能力[8]，kt/a

工艺名称	生产能力	占总生产能力百分比，%
甲酸甲酯水解法	160	49
烃氧化副产	74	22
甲酰胺水解法	10	3
甲酸钠酸解法	86	26
总　计	330	

4.1. 甲酸甲酯水解法[2,12,17~24]

甲酸甲酯水解法合成甲酸分两步进行。第一步，甲醇和一氧化碳在催化剂存在下进行羰化反应，生成甲酸甲酯。第二步，在甲酸自催化作用下，甲酸甲酯水解生成甲酸和甲醇。

甲醇液相羰化法生产甲酸甲酯是在 1925 年由 BASF 公司首先开发成功的[12]。多年来，欧洲一直采用这条路线大规模生产甲酸甲酯。据 1991 年报道，仅西欧的生产规模就达 160 kt/a[17]。该方法的基本原理是在一种碱催化剂存在下完成甲醇和一氧化碳的液相羰基化反应：

$$CH_3OH+CO \longrightarrow HCOOCH_3 \quad \Delta H=-29kJ/mol$$

碱催化剂易将甲醇的 O—H 键活化，形成甲氧基离子，该离子再与一氧化碳发生亲核反应，完成羰化。甲氧基离子与一氧化碳之间发生的亲核反应由 Christiansen 在 1942 年提出，并得到动力学研究的支持[18,19]。在甲醇液相羰化反应中，一般采用甲醇钠为催化剂，并加有添加剂[17,20]。

甲酸甲酯水解生成甲酸和甲醇的反应是一种可逆的液相反应：

$$HCOOCH_3+H_2O \rightleftharpoons CH_3OH+HCOOH$$

在 85℃，平衡常数 $K=0.22$[8]，由于平衡常数小，再酯化可能性大，不利于大量甲酸的迅速生成。使用无机酸催化剂和在高温下操作，虽减少了反应时间，但会引起甲酸分解，生成一氧化碳和水。70 年代，Bethlehem Steel

公司发现，水解反应可在甲酸自催化作用下完成[14]。这种水解的反应是以离子型机理进行。甲酸能释放出质子H^+，反应物先与质子H^+作用，生成质子化物，然后质子从质子化物中转移，重新得到H^+和产物[21]。

甲酸自催化甲酸甲酯水解反应的发现，加速了甲酸甲酯水解法工业化生产甲酸的进程。现有的BASF法、Kemira-Leonard法、Scientific Design-Bethlehem法及USSR法均用此方法。

然而，甲酸是强酸，甲酸的催化作用加剧了甲酸和甲醇之间的再酯化反应。为了尽可能避免再酯化反应的发生，人们提出了许多方法。例如，提高水酯比（或使甲酸甲酯过量），以及减少甲酸和甲醇的接触时间和在尽可能低的温度下进行分离都是防止再酯化反应发生的有效方法。此外，BASF公司用1-戊基咪唑[22]和*N*-二正丁基甲酰胺[23]作萃取剂，使平衡反应向有利于生成产品的方向进行。

在中国，甲酸甲酯水解法制甲酸路线1992年正处于中试研究阶段[24]。

4.1.1. Kemira-Leonard工艺[2,13,25~31]

Kemira-Leonard工艺是当今世界应用比较广泛的一种甲酸工业制备方法。除芬兰Kemira公司位于Oulu的45 kt/a装置外[25]，韩国Korea Fertilizer公司[26]、印度GNVF (Gujarat Narmada Valley Fertilizer Company)[27]、马来西亚Asidken Sdn Bhd公司分别建有5 kt/a、5 kt/a和20 kt/a甲酸装置[28]。

该工艺由美国Leonard Process公司开发[29]，1982年首次应用于芬兰Kemira公司在Oulu的20 kt/a甲酸装置上[30]，后经Kemira公司进一步改进，成为今天的Kemira-Leonard工艺。其工艺流程简图见图1[2]。

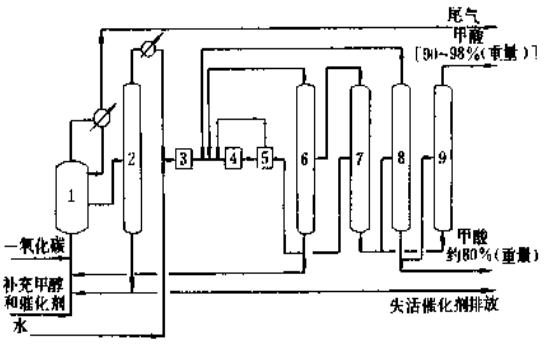


图1 Kemira-Leonard工艺流程简图

1—羰化反应器；2—甲酸甲酯塔；3—预反应器；4—主水解反应器；5—闪蒸器；6 循环塔；7—甲酸分离塔；8，9 产品塔

该工艺的原料气来自合成氨生产中转化炉的放空气，内含N_2、CH_4、H_2和47%（体积）CO。在进入甲酸甲酯反应器之前，气体需经脱水，并用中空纤维膜分离器提浓一氧化碳。通常要求气体中水含量不大于20ppm，二氧化碳含量不大于200ppm，硫化氢含量小于20ppm、一氧化碳浓度达94%以上。

在Kemira-Leonard工艺中，一氧化碳气体在催化剂甲醇钠和专利添加剂存在下，在羰化反应器（1）中与甲醇反应生成甲酸甲酯。反应温度80℃，反应压力约4.1MPa。反应得到的甲酸甲酯、未反应的甲醇和少量催化剂液体物料经闪蒸排放到甲酸甲酯塔（2）。在该塔塔顶得到甲酸甲酯，塔底物甲醇和溶解在内的催化剂返回反应器（1）。Kemira-Leonard工艺的专利催化剂使羰基化反应操作压力由近7MPa下降到4.1MPa左右，从而节省了压缩费用[13]。

在水解步骤中，精制的甲酸甲酯是在主水解反应器（4）中与水反应，催化剂为甲酸本身。据专利报道[31]，为获得用作水解反应催化剂的甲酸和避免成品甲酸循环，在主水解反应发生之前，部分甲酸甲酯和蒸汽/水的混合物要在一台预反应器（3）中部分水解，生成加速水解反应所需的少量甲酸。在主水解反应器（4）中，水解反应在120℃，0.9MPa条件下发生。反应达到平衡后，反应产品直接加到一台闪蒸器（5）中低温快速闪蒸（常压），闪蒸出的大量未反应甲酸甲酯、甲醇和少量甲酸循环到反应器（4），冷却的液体进到甲酸分离塔（7），甲醇和残余甲酸甲酯迅速与甲酸和水减压下分离。馏出物在循环塔（6）中被分离成甲酸甲酯和甲醇，甲酸溶液进到产品塔（8）和（9）加压蒸馏分离，分别得到80%（重量）和98%（重量）左右的甲酸。

Kemira-Leonard工艺除采用低温低压闪蒸水解产品，然后在减压条件下蒸馏剩余液体的专利方法使甲醇与甲酸接触时间短，防止再酯化外，还使用过量甲酸甲酯以避免再酯化反应的发生。在主水解反应器（4）中，甲酸甲酯与水的摩尔比为2.4∶1。

4.1.2. BASF工艺[2,13,15,23]

1981年，联邦德国BASF公司用本公司开发的技术在本国Ludwigshafen建成一套100 kt/a甲酸工业装置[15]，并在该装置上首次采用了新开发的水解和脱水工艺[13]。图2示出BASF公司甲酸甲酯水解制甲酸工艺流程简图。

与Kemira-Leonard工艺一样，BASF工艺的羰基化步骤也是在甲醇钠催化剂存在下，由一氧化碳和甲醇在甲酸甲酯反应器（1）中反应，甲酸甲酯作为甲酸甲酯塔（2）的馏出物与循环的甲酸甲酯一起加到甲酸反应器（3）中。甲醇和溶解的催化剂从塔（2）底部排出，并返回到反应器（1）。在反应器（3）中，甲酸甲酯在高压和一定温度下用过量水水解，水酯比为5∶1[2]。反应产物闪蒸到低沸塔（4）中。甲酸甲酯作为馏出物，甲醇作为侧线物料脱除，稀甲酸水溶液进入萃取装置（5）中。用

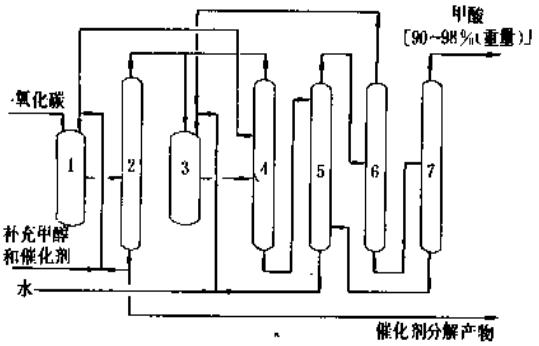


图 2　BASF 工艺流程简图

1—甲酸甲酯反应器；2—甲酸甲酯塔；3—甲酸反应器；4—低沸塔；5—萃取装置；6—脱水塔；7—纯甲酸塔

N-二正丁基甲酰胺萃取[23]大部分水循环到反应器（3）中。萃取物-萃取剂、甲酸和水的混合物在脱水塔（6）中蒸馏。然后在纯甲酸塔（7）中得到所需浓度的甲酸。萃取剂从塔（7）底部循环到萃取装置。

4.1.3.　USSR 工艺[2,5,32,33]

USSR 工艺由前苏联 Scientific Research Institute for Chlorine Industry 开发[2]，在乌克兰 Borislov 研究所 1 kt/a 中试装置上试验成功[32]。并以此为基础于 1989 年在乌克兰 Saratov 建成一套 40 kt/a 甲酸工业装置[33]，另一套 40 kt/a 装置将由俄罗斯石化公司和中国株洲化工总厂合资建在中国湖南省株洲市[5]。

USSR 工艺主要由下述工序组成：羰基化合成及分离甲酸甲酯，甲酸甲酯水解，甲酸分离，甲酸提浓和催化剂制备。其流程示意图见图 3。

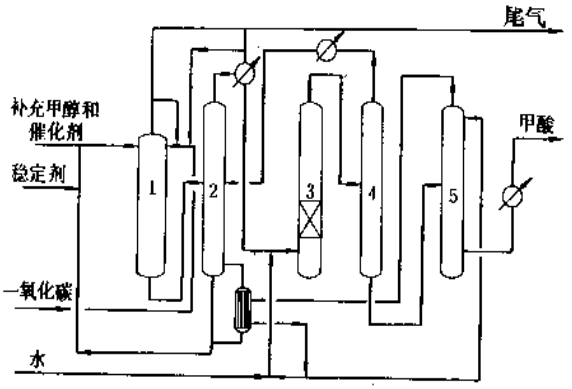


图 3　USSR 工艺流程简图

1—羰化反应器；2—分离塔；3—反应器；4—低沸塔；5—共沸塔

甲酸甲酯合成是在一台带搅拌的羰化反应器（1）中进行。加在甲醇中的催化剂甲醇钠和稳定剂二甘醇与一氧化碳分别由羰化反应器上部加入，于 80℃左右，3MPa 下，甲醇和一氧化碳生成甲酸甲酯。产物甲酸甲酯与未转化的甲醇于 0.2MPa 在甲酸甲酯分离塔（2）中分离。为防止惰性气体在该塔中聚积，原料一氧化碳须经净化，以达到纯度 98.5%。分离塔（2）的另一个作用是分离来自水解反应的混合物。来自分离塔（2）顶部的甲酸甲酯经冷凝，在上段装有泡罩塔板、有两个反应区的立式固定床反应器（3）中进行水解，水解温度 80℃，压力 0.6MPa。水解分两步进行，第一步，上部反应区以酸性阳离子交换树脂为催化剂，把甲酸甲酯部分水解，在第二步，用第一步生成的甲酸进行甲酸甲酯的催化水解也即自催化水解，得到甲酸和甲醇。为防止逆反应，反应生成的甲酸和甲醇以及未反应的水和甲酸甲酯混合物被迅速送到低沸塔（4），并冷却至 45℃，将甲醇和甲酸甲酯与甲酸和水分离。从塔（4）底部排出甲酸水溶液。甲酸浓缩是在两座塔中进行，首先在共沸塔（5）中从侧线采出 86.5%浓度的粗甲酸，根据需要，可在精甲酸塔（图中未示出）中增浓至 98.5%左右。

该工艺使用的原料一氧化碳通常是由天然气蒸汽转化，再以乙醇胺净化而得的合成气，后经分离成 CO、H_2 和 CH_4。制取和净化一氧化碳的建设费用约占生产甲酸甲酯建设费用的 80%[17]。

4.1.4.　Scientific Design /Bethlehem Steel 工艺[2,14,34~36]

70 年代初，Bethlehem Steel 公司在研究如何利用高炉和顶吹转炉放出的大量一氧化碳气体时发现，甲酸甲酯和水在少量甲酸存在下可以水解生成具有工业意义的大量甲酸，并于 1975 年首家取得专利[14]。后来，将此项专利转让给了 Scientific Design 公司。几经周折之后，于 1989 年又买回工艺许可证[34]，该工艺流程简图如图 4 所示。

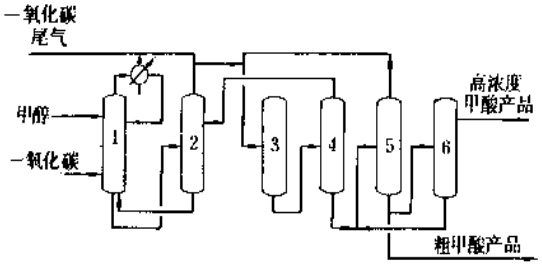


图 4　Scientific Design /Bethlehem Steel 工艺流程简图

1—羰化反应器；2，4—分离塔；3—水解反应器；5—产品精制塔；6—精馏塔

Scientific Design/Bethlehem Steel 工艺的特点是可以经济地使用一氧化碳浓度低至 50%（摩尔）的合成气。当使用低浓度合成气时，需采用两段逆流返混反应器系统。

而一氧化碳浓度高于90%（摩尔）时，使用单台反应器即可[35]。但是，无论使用何种浓度的原料，都要求将一氧化碳中的水、二氧化碳、氧和硫化物降至ppm级[36]。

本工艺的羰基化反应与前述各工艺基本相同。其水解反应是在反应器（3）中进行。该反应器为立式，内有挡板，接近活塞流操作。甲酸甲酯和水在甲酸自催化作用下，于80℃，0.3MPa生成甲醇和甲酸，停留时间为1h。反应产物进入分离塔（4），塔顶得到甲醇和甲酸甲酯，塔底得到水和甲酸。塔顶物经甲酸甲酯-甲醇分离塔（2）分别返回羰化反应器（1）和水解反应器，塔底物水和甲酸进入产品塔（5）中精制，由塔底得到85%甲酸水溶液，如再于精馏塔（6）中进一步精制，可获得更高浓度的甲酸。

4.2. 烃类液相氧化法[9,36]

在甲酸甲酯法工业化以前，烃类液相氧化制乙酸副产甲酸曾是一条重要技术路线。在美国，丁烷氧化制乙酸时，每吨乙酸约副产50 kg甲酸。在欧洲，石脑油氧化制乙酸时，每吨乙酸副产250kg甲酸。如能在烃类液相氧化装置中，通过增加精制设备，选择最大限度提高甲酸产量的反应条件，还可以增加甲酸生产能力[36]。烃类液相氧化法流程简图如图5所示[9]。

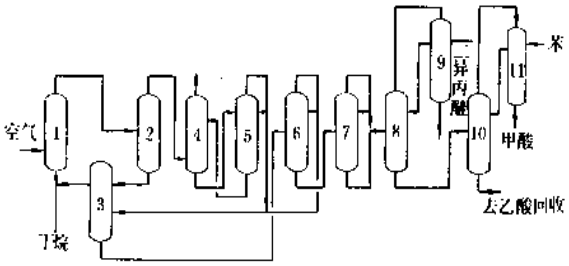


图5 烃类液相氧化法流程简图

1—反应器；2—气-液分离塔；3—液-液分离塔；4—吸收塔；5—汽提塔；6—轻组分塔；7—溶剂塔；8，9—干燥装置；10，11—甲酸回收装置

将新鲜丁烷、再循环丁烷和轻组分与空气一起加入塔式反应器。在5MPa和180℃条件下进行液相氧化反应。丁烷和反应产物经气-液分离塔分离，液相进入液-液分离塔分离，在塔底得到乙酸、水、甲乙酮、乙酸乙酯、乙酸甲酯、甲酸和乙醛的混合物。该混合物经轻组分塔和溶剂塔回收乙酸甲酯、乙酸乙酯和甲乙酮。再将溶剂塔的塔底物在干燥塔中与二异丙醚形成共沸物，脱去反应水。然后在甲酸塔中与苯共沸，从干燥物料中回收甲酸，甲酸塔塔底物送回乙酸回收系统。粗甲酸含2%左右乙酸，5%水和3%苯，经进一步精馏后，可得到纯度高达99%的甲酸。

4.3. 甲酰胺法[9]

如前所述，甲酰胺水解制甲酸方法曾在欧洲占有重要地位。但自1981年，BASF公司100kt/a甲酸甲酯水解法制甲酸新装置投产后，甲酰胺法已逐步被取代。

甲酰胺法生产甲酸的工艺分3步进行。第一步甲酸甲酯的合成，见本文4.1.节。第二步甲酸甲酯与无水氨反应，生成甲酰胺。反应通常在65℃和约1.3MPa压力下进行，反应式如下：

$$HCOOCH_3+NH_3 \longrightarrow HCONH_2+CH_3OH$$

第三步，用68～74%的硫酸将甲酰胺水解成甲酸：

$$2HCONH_2+H_2SO_4+2H_2O \longrightarrow 2HCOOH+(NH_4)_2SO_4$$

以甲醇计的甲酸甲酯收率为98%；以一氧化碳计的甲酸甲酯收率为95%，甲酸甲酯转化成甲酰胺的收率为98%，甲酰胺转化成甲酸的收率为93%[9]。

4.4. 甲酸钠法[9,37]

在甲酸钠法中，甲酸钠可以来源于季戊四醇生产的副产物：

$$4HCHO+CH_3CHO+NaOH \longrightarrow C(CH_2OH)_4+HCOONa$$

或由一氧化碳和氢氧化钠在160～180℃和2.0MPa压力下，在反应塔中反应合成。生成的甲酸钠经干燥后在冷却条件下与浓硫酸进行酸化反应，生成甲酸及硫酸钠：

$$2HCOONa+H_2SO_4 \longrightarrow Na_2SO_4+2HCOOH$$

酸化后，反应物放入蒸馏釜中减压蒸馏。甲酸蒸气经净化罐、分离罐、冷凝罐成为浓甲酸液体。配酸之后，得到浓度为90%和85%的甲酸。该法每生产1000kg甲酸，需耗用100%硫酸和烧碱各1000kg左右，且能耗高，副产物硫酸钠处理较困难，故在工业上竞争力小。但是，在有副产物甲酸钠的工厂，采用这种工艺仍是适宜的。

90年代初提出一种简易甲酸钠制备方法。该法是在常温常压下，用乙醇作溶剂合成甲酸钠[37]。

4.5. 其它方法

处于研究阶段的方法还有一氧化碳和水直接合成法，及二氧化碳与氢合成法。

（1）一氧化碳和水直接合成法[2,9,38] 理论上，甲酸最简单的制备方法是从水和一氧化碳直接合成：

$$CO+H_2O \rightleftharpoons HCOOH$$

该反应是一种酸催化的平衡反应。在156℃和218℃，平衡常数K分别是0.011和0.0032，达到平衡所需的时间分别是162h和低于4h。表4给出在各种温度和压力下计算出的平衡浓度。

表 4　在各种温度和压力下计算出的平衡浓度[21]，%（重量）

一氧化碳压力，MPa			甲酸浓度
25℃	100℃	217.9℃	
0.027	0.63	6.95	1
0.30	7.15	79.1	10
0.72	16.95	187	20
3.7	85.8	950	50
108	2540	28170	90

从表 4 可明显看出，要达到合理的甲酸浓度，则需要极高的压力，而在当前条件下无法实现。

Hüls 公司提出一种一氧化碳和水在羟烷基叔胺存在下合成甲酸的方法[38]。反应温度 120～140℃，反应压力 1.5MPa（绝对压力），羟烷基叔胺用甲基二羟基胺。产物甲酸在加压条件下经水蒸气蒸馏分离，然后用二异丙醚作共沸剂共沸蒸馏干燥。

(2) 二氧化碳法[39]　BP 公司报道一种由含氮碱、二氧化碳和氢生产甲酸的工艺。该工艺首先由含氮碱、二氧化碳和氢生成含氮碱的甲酸盐，然后再将含氮碱的甲酸盐与高沸点碱反应，生成高沸点碱甲酸盐，分解后，得到高沸点碱和甲酸。

4.6.　甲酸的浓缩[2,9,40,41]

无论采用甲酸甲酯水解法，还是采用烃类液相氧化法和甲酸钠法，都生成水与甲酸的混合物。该混合物通常不能用常规精馏方法分离。原因是甲酸在 100.8℃沸腾，仅较水的沸点高 0.8℃。而且，甲酸和水形成共沸物，共沸点 107.2℃，共沸物含水 22.4%（重量）。表 5 给出不同压力下甲酸与水的共沸物沸点和组成[2]。

一般来说，含水的粗甲酸也可以满足许多用途的要求，但欲得到高浓度的精甲酸时，可以采取加压蒸馏、共沸蒸馏[9]、萃取蒸馏等方法。共沸蒸馏的夹带剂有甲酸丙酯、甲酸丁酯和乙基丁基醚等。萃取剂有 *N*-甲酰基吗啉[40]、*N*-二正丁基甲酰胺[41]等。

表 5　甲酸-水系统的共沸点和组成

压力，bar	共沸点，℃	甲酸含量，%（重量）
0.093	48.6	66.2
0.267	72.3	70.5
1.013	107.6	77.6
2.026	128.7	84
3.140	144	85

注：1 bar＝0.1 MPa。

4.7.　生产设备的材质[2,9]

在甲酸生产中，选择耐腐蚀性好的设备材质是非常重要的环节。例如，甲醇羰基化制备甲酸甲酯工艺相对而言是比较成熟的技术，并已工业化生产几十年。但是，直到 80 年代初期，以甲酸甲酯水解制甲酸的工艺才发展成为经济上可行的工业化技术。关键原因之一就是设备材质问题。一般说来，设备材质与温度和所接触的甲酸浓度有关。奥氏体镍铬钢或含钼镍铬钢优于无钼钢。温度高于 20℃，甲酸浓度低于 10%或高于 90%时，适宜的材质是 AISI 304 [Cr18%（重量），Ni 8%（重量）]，温度 50℃，甲酸浓度低于 40%（重量），或高于 80%（重量），可以使用 AISI 316 [Cr 18%（重量），Ni 10%（重量），Mo 2%（重量）]。更高温度下，甲酸浓度在 40～80%（重量）时，必须使用铬、镍和钼含量高的钢材（如 AISI 317 或 317L）或特种富镍合金。另外，钽、铌和锆也耐甲酸腐蚀，并有甲酸分离塔采用锆材的报道。不与甲酸接触的设备，例如甲醇羰化设备，可用碳钢。

适宜的非金属材料有聚乙烯、聚四氟乙烯、聚偏氟乙烯等。液晶聚合物可作为分析柱填料，其耐腐蚀性优于陶瓷材料。

表 6　国内外工业甲酸规格

项　　目		GB/T 2093－93			FOCT 1706－78			JIS K 1356－85			
		优等品	一等品	合格品	A 类		B 类	特号	一号	二号	三号
					优等品	一级品	一级品				
色度(铂-钴)号	≤	10	20								
甲酸含量，%	≥	90.0	85.0	85.0	98.5	98.0	86.5	90.0	85.0	80.0	40.0
稀释试验(酸＋水－1＋3)		不浑浊	合格		全溶呈透明液		全溶呈透明液或乳白色				
氯化物(以 Cl 计)，%	≤	0.0030	0.0050	0.020				0.03	0.05	0.05	0.5
硫酸盐(以 SO_4^{2-} 计)，%	≤	0.0010	0.0020	0.050	0.005	0.005	0.005	0.01	0.02	0.02	0.05
铁(以 Fe 计)，%	≤	0.0001	0.0005	0.0010	0.0005	0.0005	0.0006				
蒸发残渣，%	≤	0.0060	0.020	0.080	0.005	0.01	未定				
相对密度	≥							1.200	1.95	1.190	1.100

5. 规格及分析方法[42~45]

工业甲酸的规格有中国国家标准 GB/T 2093—93 及前苏联标准 FOCT 1706—78 和日本工业标准 JIS K 1356—60 (85) 等，见表 6。其中中国国家标准适用于由发生炉煤气、黄磷尾气的一氧化碳与氢氧化钠合成的工业甲酸。

国际标准化组织制定的 ISO 731—77《工业甲酸试验方法》中规定：甲酸总酸值的测定采用滴定法 (ISO 731/Ⅱ及 ISO 731/Ⅲ)。氯化物的测定采用无机氯化物目测极限试验法 (ISO 731/Ⅳ)，硫酸盐的测定采用无机硫酸盐目测极限试验法 (ISO 731/Ⅴ)。铁含量的测定采用 2,2'-联吡啶光度法 (ISO 731/Ⅵ)。其它低含量挥发酸的测定采用蒸馏后滴定法 (ISO 731/Ⅶ)。

6. 毒性、安全及贮运[2,46,47]

甲酸属低毒类物质，大鼠口服 LD_{50}：1850 mg/kg 体重，小鼠口服 LD_{50}：1076 mg/kg 体重。

甲酸的毒性主要表现在对皮肤和粘膜的刺激性和腐蚀性，它能引起皮肤红肿、起泡和造成愈合极慢的深度烧伤。口服摄取低至 6%的甲酸水溶液都能明显腐蚀口腔和食管。甲酸还能引起结膜充血、眼睑闭合、流鼻涕、咳嗽胸痛等症状。甲酸经皮肤、呼吸系统和消化系统进入人体后，部分被氧化，约 18~25%以原形排出体外。误服甲酸约 30g，会因人体肾功能衰竭或呼吸功能衰竭而死亡。甲酸慢性中毒表现为血尿和蛋白尿。皮肤、眼睛一旦沾染甲酸，至少要用水冲洗 15min，然后对症就医。

在有甲酸蒸气环境工作时，要佩带个人防护用具，如防毒面具、胶皮手套、围裙等。

空气中最高允许浓度为 5ppm。

甲酸应使用含钼奥氏体铬镍钢制贮罐或槽车贮存和运输，也可根据甲酸浓度和温度使用聚乙烯或玻璃衬里的碳钢制容器。当贮存和运输甲酸水溶液时，要防止结冰和容器的机械性破坏。甲酸在高温下分解成水和毒性大的一氧化碳，因此不得使贮存温度超过 50℃，同时，在贮存和运输高浓度甲酸时，注意容器勿采用气密性密封，以防贮罐发生爆炸，在进入甲酸贮仓时，应首先检测空气中一氧化碳含量。

甲酸蒸气与空气能形成爆炸性混合物，遇明火高热能引起燃烧和爆炸。因而甲酸应贮存在阴凉、干燥、通风良好的场所并要远离火种及热源，避免与强氧化剂、强碱及活性金属粉末接触。

在中国，甲酸属第 8.1 类危险物品（酸性腐蚀品），甲酸灭火可用雾状水、泡沫、二氧化碳、沙土等。

7. 经济概况[2]

如表 7 所示，世界上已建甲酸生产能力近 400 kt/a。主要生产国有联邦德国、英国、芬兰、前苏联、马来西亚、美国和日本。最大的甲酸装置是联邦德国 BASF 公司位于 Ludwigshafen 的 100 kt/a 装置。1987 年，世界甲酸产量 260 kt/a，用途分配为纺织品、皮革加工 (25%)；医药及粮食作物保鲜 (10%)，胶乳、橡胶助剂 (10%)，青贮饲料 (35%)，其它 (20%)。

80 年代联邦德国、芬兰及前苏联的甲酸进出口情况及消费情况可见文献 [48~55]。

日本甲酸用途分配情况为纤维染色约占 25%，鞣皮约占 25%，合成原料约占 50%。1981 年至 1989 年，日本甲酸产量及消耗量均在 10~11 kt 左右[56~59]。此外，日

表 7 世界甲酸生产装置及生产能力[2]，kt/a

国别	公司	地点	工艺路线	生产能力	备注
联邦德国	BASF	Ludwigshafen	甲酸甲酯水解法(BASF)	100	1981 年投产
英国	BP Chemical	Hull	石脑油氧化副产	50	
芬兰	Kemira Oy	Oulu	甲酸甲酯水解法(Kemira-Leonard)	45	
挪威	Norsk Hydro	Porsgrunn	甲酸甲酯水解法	13	
联邦德国	Chem. Werke Hüls	Marl	甲酸钠法	10	
瑞典	Perstorp	Perstorp	甲酸钠	10	
意大利	Far		甲酸钠(FFAR)①	10	
美国	Celanese	Pump	丁烷氧化副产	13	
印度尼西亚	PT Pupuk Kujang	W. Java	甲酸甲酯水解法(BASF)	10	
印度	GNFC	Anlkeswar Bharuch	甲酸甲酯水解法(Kemira-Leonard)	6	
前苏联	Techmashimpov	Saratov	甲酸甲酯水解法(USSR)	40	
日本	広栄化学工業		石脑油氧化副产	5	
日本	三菱瓦斯化学			5.5	
韩国	Korea Fertilizer	Ulsan	甲酸甲酯水解法	5	
马来西亚	Asidken Sdn Bhd	Jenka	甲酸甲酯水解法(Kemira-Leonard)	20	

① FFAR：Far Fabbrica Adesivi Resino.

本自 1981 年前后开始进口中国甲酸用于鞣皮，至 90 年代仍进口若干量。1990 年 4 月日本染色用甲酸价格为 300 日元/kg。

美国原有两家甲酸生产厂家：Union Carbide 公司和 Hoechst Celanese 公司。生产能力分别为 27 kt/a 和 11 kt/a[60]。1983 年，Union Carbide 公司的甲酸停产，Celanese 成为美国唯一甲酸生产厂家[61,62]。1984 年，美国甲酸需求量为 21.772kt，用途分配见文献[63]。在美国，甲酸最大的用途是纺织品染色，尤其是地毯，甲酸用作颜料和染料固色剂。但是这一用途正在让位于更容易处理的氨基磺酸。精甲酸大部分用于制药和橡胶化学品生产。潜在的新用途为用于制取胰岛素和人造甜味剂。

中国甲酸生产厂及生产能力见表 8，历年甲酸产量、出口量及 1990 年甲酸分配情况分别见表 9 和表 10。在中国，甲酸主要用于医药、农药、纺织印染、橡胶加工等领域。医药产品主要有磺胺药、维生素和冰片等，农药产品有粉锈宁、三环唑。90 年代，其最大潜在用途是天然橡胶凝固剂。甲酸凝固剂用量仅为乙酸的 70%，加工 1t 干胶所需的费用为乙酸的 40～54%[64]。1987 年，中国天然橡胶产量为 248kt，90 年代，若以年产 300kt 计，每吨胶量耗用 8～12kg 甲酸，大约每年需甲酸 3kt。但是今后生产 DMF 的甲酸用量将大幅度减少，这是因为新开发的甲醇脱氢路线和新引进的一氧化碳一步法 DMF 装置均不以甲酸为原料。

表 8　1991 年中国甲酸生产厂家及生产能力

生产厂家	生产能力 kt/a	备注
牡丹江银溪化工厂	2	
天津有机合成厂	5	
济南石油化工二厂	3.5	
浙江建德化工厂	3	
浙江建德化工厂甲酸分厂	1.5	
株洲化工总厂有机分厂	5	
石家庄化工十三厂	1	
连云港锦屏化工厂	3	
辽宁开原新开化工厂	1	
涟水化工厂	1.5	
衡阳有机合成化工厂	2.2	
三门峡化工厂	1	
上海南汇化工二厂	2.5	
四川长寿化工总厂重庆分厂	1.5	
江苏如东黄海化工厂	1.2	1991 年 11 月恢复生产
河北华北化工厂	1	1991 年 8 月投产
重庆川东化工厂	2	
徐州东方化工厂[65]	3	
南通磷肥厂[66]	1.5	

表 9　中国历年甲酸产量和出口量[3]，t

年份	产量	出口量
1980	11175	3871
1985	16709	3533
1986	17946	8235
1987	18996	
1988	20270	5036
1989	17347	3955
1990	18168	4888
1991	25328	5380

表 10　1990 年中国甲酸用途分配[3]

项目	消耗量，t	比例，%
医药	6000～7000	28～35
农药	1600～1800	9～10
橡胶助剂	1500～1600	8～10
二甲基甲酰胺	2000～3000	10～15
出口	4888	25～35
其它	2000	10～15
合计	18000～20000	

8. 用途

甲酸可直接用于纺织品加工、鞣革、纺织品印染和青饲料存贮，在有机合成中用于合成各种甲酸酯、吖啶类染料和甲酰胺系列医药中间体。此外，甲酸还可用于钢铁酸洗、木材制浆、橡胶加工等领域。

(1) 纺织工业[1,2]　甲酸价格低廉、挥发性强、腐蚀性较无机酸低，通常被大量消耗在纺织印染工业中。在天然和合成纤维染色中，甲酸是染浴 pH 值调节剂，在洗涤中有加速漂洗的作用；在铬染中，甲酸是还原剂，它能将 6 价铬转变成媒染所需要的 3 价铬；甲酸还是棉、粘胶丝、毛、丝的吸尽剂，在溶靛素 (indigosol) 亚硝酸钠染色法中，甲酸是气化剂。它能将该法中生成的亚硝酸转化成氮气，提高花布的洁白度。甲酸还可以在织物的树脂处理中使用，赋予织物抗皱、抗收缩和耐洗的特性。

(2) 皮革工业[2]　甲酸在皮革工业中主要用作脱灰剂和中和剂；此外，在皮革染色中还用作均染剂。利用甲酸的强酸性，在皮革铬鞣之前，用之与硫酸和氯化钠的混合物酸化动物生皮，可起到消毒、膨胀、脱灰、脱毛和防止湿皮发霉的作用。

(3) 橡胶工业[67]　甲酸是天然橡胶胶乳良好的凝固剂。与乙酸相比，用甲酸凝固胶乳具有酸用量少、凝固时间快、干胶得率高、经济效益好等优点。

(4) 青贮饲料及谷物处理[2,35]　甲酸重要的用途是在农业领域，尤其是在加拿大、美国部分地区及北欧等饲料生长期较短的地区，甲酸被广泛用作青贮饲料的添

加剂及粮食作物的处理剂以控制湿度和发酵。

青贮饲料和谷类作物理想的贮存方法是在厌氧条件下，使糖类在细菌作用下发酵生成乳酸，将pH值稳定在4左右，这种环境可以阻止梭状芽孢杆菌增殖(该种杆菌能使蛋白质和氨基酸降解为有害物质和丁酸)，从而达到保鲜目的。用甲酸作青贮饲料和谷类作物处理添加剂，可以加速乳酸发酵过程，而几乎不损失饲料营养成分。冬季食用这种饲料的奶牛产奶量不减，并产出高质量牛奶。据报道，处理青饲料的芬兰AIV法是把77～85%浓度的甲酸装在30L塑料桶内，安装在切割机上，在切割时将甲酸喷洒到青饲料中。每吨青饲料需喷洒甲酸5～6L。

(5) 化学品及医药生产的原料[1,68] 甲酸是许多化学品和医药生产的重要原料。由甲酸能制得各种甲酸酯和甲酸盐。甲酸与邻苯二胺反应、产物为苯并咪唑；甲酸与4,5-二氨基-1,3-二甲基脲嘧啶反应可制成甲酰胺衍生物，经环化，得到茶碱和咖啡因的前体物——茶碱钠[1]。用甲酸还可以制备冰片、维生素B_1、安乃近等药品。

(6) 其它用途[13,69] 在合成氨生产中，可用甲酸铜氨液代替乙酸铜氨液净化原料气中的一氧化碳。在钢铁酸洗中，甲酸能取代产生环境污染的无机酸。

为了降低废水中氯的排放量，芬兰Kemira公司正在开发一种称为Milox制浆工艺，用甲酸和过氧化氢代替以硫和氯为基础的漂白剂[10]，计划1995年建成5～10 kt/a示范装置。用该工艺制成的纸，在质量及亮度方面均可与氯气漂白牛皮纸浆液法相媲美。

9. 衍生物

9.1. 酯 类

甲酸的酯类具有酯类典型的物理和化学性质；它们易燃易挥发，具有甜味和水果香味，微溶于水，一般由相应的醇和甲酸酯化制备。甲酸酯类在香料工业中有广泛的用途。

(1) 甲酸甲酯[2,17,18,70～73] 甲酸甲酯[107-31-3] (methyl formate) 分子式$C_2H_4O_2$，结构式$HCOOCH_3$，分子量60.05，是一种无色、透明、略有腐蚀性的液体，溶于水和大多数有机溶剂。表11给出其重要的物理性质。

甲酸甲酯工业生产方法有甲酸酯化法、甲醇羰化法(参见本文4.1.节)和甲醇脱氢法。甲酸酯化法是将甲酸和甲醇加热回流，再经冷却、蒸馏、干燥得甲酸甲酯，收率90%。甲醇脱氢法最早由日本Mitsubishi Gas Chemical (MGC)公司开发成功。1988年8月，该公司在其新潟工厂投产一套20 kt/a甲酸甲酯装置。MGC工艺采用铜-锌-锆-铝催化体系，反应温度250～300℃，压力0.3～0.5MPa，甲醇单程转化率30～40%，甲酸甲酯选择性在90%以上[70]。

表11 甲酸甲酯的物理性质[18]

性 质	数 值
沸点(101.3kPa)，℃	31.7
熔点，℃	−99
相对密度d_4^{20}	0.975
折射率n_D^{20}	1.3433
闪点(开杯)，℃	−20
燃点，℃	450
空气中的燃烧极限，%(体积)	5.0～23

甲酸甲酯的其它合成方法有甲醇氧化脱氢法、甲醛二聚法、二氧化碳和甲醇加氢缩合法及合成气直接合成法。这些方法目前尚处于研究阶段。其中，由美国Brookhaven National Laboratory开发的一氧化碳和氢气一步气相反应合成甲酸甲酯方法在50～150℃低于0.7MPa条件下操作。催化剂为溶于醚类溶剂中的镍基催化剂。研究人员正在试图使之工业化[71]。

甲酸甲酯是C_1化学的基础原料。重要的化学中间体。除用于甲酸、甲酰胺、二甲基甲酰胺生产外，由甲酸甲酯还能合成许多重要化工产品，如甲醇、乙酸、乙醇酸甲酯等。

甲酸甲酯与适当的固体催化剂接触可分解成一氧化碳和甲醇：

$$HCOOCH_3 \longrightarrow CO + CH_3OH$$

以此为基础，日本MGC公司已开发出碱金属系高性能催化剂的高纯度一氧化碳制备工艺，并于1981年在日本冰岛工厂建成一套工业装置。催化分解温度200～300℃，甲酸甲酯分解率几乎100%，可得到纯度98%以上的一氧化碳气。该公司现已出售3套高纯度一氧化碳发生装置[70]。

此外，甲酸甲酯还可在酚醛树脂铸塑中用作固化剂，代替氟里昂用作聚苯乙烯等树脂的发泡剂以及用于喷雾剂和水果熏蒸剂等。

(2) 甲酸乙酯[2,68] 甲酸乙酯[109-94-4] (ethyl formate)，分子式$C_3H_6O_2$，结构式$HCOOC_2H_5$，分子量74.08，为无色低粘度可燃性液体，具有乙醚甜味和水果香味，在空气中的爆炸极限为2.8～13.5%，熔点−80.5℃，沸点54.5℃，相对密度d_4^0 0.917，闪点−20℃(闭杯)，燃点440℃，遇水会分解，可与醇、醚有机溶剂完全溶混。

甲酸乙酯的制备方法为：将甲酸和乙醇投入反应锅，控制温度在50℃以下，滴加适量浓硫酸(用量为甲酸的1%)，加热至64～70℃，回流1.5～2h。经蒸馏、干燥、过滤、滤液分离，得甲酸乙酯，收率96%。

甲酸乙酯是乙酸纤维素、硝酸纤维素的溶剂，并是食品、香烟、谷类、干果的杀菌剂和熏蒸剂，在调合香

精用途中，可以作为苹果、菠萝、香蕉和桃的成分用于无醇饮料、冰淇淋、口香糖、黄油、白兰地和黄酒中。甲酸乙酯还是有机合成中间体，在医药工业中可用于抗肿瘤药富雪定、维生素 B_1，以及鱼腥草素、痛惊宁、康复龙、噻嘧啶等药物的生产。

甲酸乙酯对眼、鼻有刺激性。大鼠口服 LD_{50} 4294 mg/kg。在工作环境最高允许浓度为 100 ppm。美国食品和药物管理局把甲酸乙酯列为直接食品公认安全物质。

中国甲酸乙酯生产厂有上海第一制药厂、上海市嘉定县马陆制药厂和上海试剂一厂。

(3) 甲酸异丁酯[2]　甲酸异丁酯[542-55-2](isobutyl formate)，分子式 $C_5H_{10}O_2$，结构式 $HCOOCH_2CH(CH_3)_2$，分子量 102.13，沸点 98℃，熔点 −96℃，相对密度 d_4^{20} 0.88，闪点 5℃，燃点 320℃，由异丁醇与一氧化碳羰化制备，或由异丁醇与甲酸酯化制备。甲酸异丁酯是染料、油漆、胶粘剂的溶剂和清洁剂。

(4) 其它酯类[68]　重要的甲酸酯还有甲酸异戊酯、甲酸苄酯和甲酸香叶酯等。

甲酸异戊酯 [110-45-2] (isoamyl formate)，分子式 $C_6H_{12}O_2$，结构式 $HCOOCH_2CH_2CH(CH_3)_2$，分子量 116.16，为无色透明液体，沸点 123～124℃，相对密度 d_4^{20} 0.877，折射率 1.391；在 23℃下可溶于 325 倍的水中，能与醇、醚、氯仿、石油醚混溶，有强烈的香蕉、李子等水果香味。由异戊醇和硫酸加至甲酸中酯化制备。甲酸异戊酯用以配制各种食用果实香精，日用化妆品香精，并可作为树脂和纤维酯类的溶剂。

甲酸苄酯 [104-57-4] (benzyl formate)，分子式 $C_8H_8O_2$，结构式 $HCOOCH_2C_6H_5$，分子量 136.14，为无色透明液体，熔点 3.6℃，沸点 203℃，相对密度 d_4^{20} 1.081，折射率 1.511～1.513；能与醇、酮、油类、芳香烃类、脂肪族卤代烃类混溶，不溶于水。由氯化苄或苄醇与甲酸反应制备。制备时可将无水甲酸在冷却条件下加入无水乙酸，并把该混合物预热至 50℃，缓缓加入苄醇，在 50℃下反应，经加水洗涤、干燥、分馏得甲酸苄酯。

甲酸苄酯是硝化纤维素、乙酸纤维素的溶剂，可用于调制各种香料和食用香精，如素馨等皂用香精及杏、桃、香蕉等食用香精。

甲酸香叶酯 [105-86-2] (geranyl formate)，分子式 $C_{11}H_{18}O_2$，结构式 $HCOOC_{10}H_{17}$，为无色液体，沸点 113～114℃ [2kPa (15 mmHg)]，相对密度 d_4^{20} 0.927，折射率 1.460～1.466；溶于醇、醚类，不溶于水。热稳定性差，常压蒸馏易分解。可由香叶醇和无水甲酸在微量硫酸存在下酯化，或由香叶醇的氯化钙加合物与含水甲酸酯化制备。甲酸香叶酯具有玫瑰花香味，可用于玫瑰、橙花、熏衣草等香精中。

9.2. 盐　类

(1) 碱金属和碱土金属甲酸盐[2,68,74]　以甲酸钠为代表。甲酸钠 [141-53-7] (sodium formate)，分子式 $CHNaO_2$，结构式 HCOONa，分子量 68.01，系白色结晶，具有轻微甲酸气味，略有潮解性，熔点 253℃，相对密度 1.92，溶于水和甘油，微溶于乙醇，不溶于乙醚。制备方法见本文 4.4. 节。

甲酸钠是生产甲酸和草酸的中间体，并是保险粉 ($Na_2S_2O_4 \cdot 2H_2O$) 的起始原料。在皮革加工、纺织染色及电镀工业中，甲酸钠可作为生皮处理剂、均染剂和促进剂。甲酸钠还可以用于人造丝消光。美国食品和药物管理局将甲酸钠列为非直接食品公认安全物质。此外，由于甲酸钠在低温常压下可分解生成氢和碳酸氢钠，并且它可以粉状和溶液形式运输，因此可作为贮氢方法；供远离氢源的化学装置使用[74]。

在中国，凡是生产甲酸、草酸、季戊四醇的工厂均可生产甲酸钠。

(2) 甲酸铵[2,68,75]　甲酸铵 [540-69-2] (ammonium formate)，分子式 CH_5NO_2，结构式 $HCOONH_4$，分子量 63.06，系无色晶体，熔点 116℃，相对密度 1.27，易溶于水，溶于醇和氨水，易潮解。甲酸铵用甲酸和氨水反应制备。

甲酸铵可用作低腐蚀性青贮饲料助剂，并可用作医药中间体。在医药合成中，甲酸铵也是催化转移氢化反应的选择性还原剂[75]。此外，甲酸铵还用作微量金属分析试剂。

中国甲酸铵生产厂家有：北京化工厂、天津化学试剂一厂、天津化学试剂三厂、上海试剂一厂、广州化学试剂厂、成都化学试剂厂[68]。

(3) 甲酸铝[1,2,10]　铝的甲酸盐包括甲酸铝 [22918-74-7] (aluminum formate)，$Al(OOCH)_3$；一碱式甲酸铝 [51575-25-8] (monobasic aluminum formate)，以及 $(HO)Al(OOCH)_2$ 和二碱式甲酸铝 [18748-09-9] (dibasic aluminium formate)，$(HO)_2Al(OOCH)$。其中重要的是甲酸铝和一碱式甲酸铝。

甲酸铝是白色粉末，在显微镜下，呈非结晶状态，在冷水中的表观溶解度极低，但置于沸水中，约有 25% 的甲酸铝溶解。甲酸铝可由铝盐与 98% 的甲酸反应制备。

多数商品是含 8.5% Al_2O_3 的一碱式甲酸铝水溶液，称作碱性甲酸铝。它在 25℃的相对密度为 1.15。一碱式甲酸铝的制备方法是把新沉淀的氢氧化铝溶于甲酸中，蒸发，直至呈浮渣形式、冷却剩余的溶液，沉淀出一碱式甲酸铝。

甲酸铝和碱性甲酸铝可用作纺织品和防水纸浸渍剂，人造丝消光剂，在纺织品和干皮染色中用作媒染剂。此外，甲酸铝低毒、具有防腐性和收敛性，并呈碱性，适

于在医药工业中使用。

(4) 甲酸镍[1,2] 甲酸镍[15694-70-9] (nickel formate)，通常以绿色晶体二水合物 $Ni(HCOO)_2 \cdot 2H_2O$ 的形式存在。相对密度 2.154，易溶于水，不溶于浓甲酸。加热至 140℃，失去结晶水，至 200℃，全部分解，甲酸镍在加氢催化剂制备中使用，并可用于镀镍和制镍粉。制备方法是将镍粉、氢氧化镍或碳酸镍溶解于甲酸，或通过硫酸镍 (II) 与甲酸钠反应制备。

(5) 甲酸铜[2] 甲酸铜[544-19-4] (copper formate)，$Cu(HCOO)_2$，分子量 153.58，熔点约 200℃ (分解)，相对密度 d_4^{25} 1.831，溶于水，微溶于乙酸，由氧化铜 (II)、碳酸铜 (II) 与甲酸反应制备。最常见的商品甲酸铜 (一种极美的蓝色物质) 是于 75～85℃，采用在水中结晶方法制备的。亚稳态二水合物在 50～60℃结晶制备。甲酸铜 (II) 四水合物在冷溶液中结晶制备。

甲酸铜 (II) 在纤维素材料处理过程中用作杀菌剂。

9.3. 酰胺类

酰胺类中的甲酰胺和 *N*,*N*-二甲基甲酰胺都是甲酸的衍生物。它们极性强，分子结构中具有双功能团，在工业上有很重要的应用价值。甲酰胺主要表现在它的化学反应性，而二甲基甲酰胺则表现在它的溶剂性能。

9.3.1. 甲酰胺[1,2,68]

甲酰胺 [75-12-7] (formamide, methanamide)，分子式 CH_3NO，结构式 $HCONH_2$，分子量 45.04，是一种无色透明具有弱氨气味的甘油状液体，有吸湿性。甲酰胺易溶于水、低级脂肪醇、羧酸、酯类、甘醇、丙酮等极性溶剂，其介电常数高，是许多无机盐的有效溶剂，同时，许多高分子聚合物和天然产物例如，胨、蛋白质、糖类 (纤维素、淀粉) 和聚乙烯醇等，在甲酰胺中也显示出良好的溶解性和溶胀性。

1863 年，A. W. Hoffmann 首次用甲酸乙酯和氨反应合成出甲酰胺。1924 年，R. Wietzel 研究出甲酰胺的连续生产工艺。1946 年，甲酸甲酯氨化生产甲酰胺方法在联邦德国工业化。但是甲酰胺的现代工业生产中已采用其它方法 [见本文 9.3.1. (2)]。

在化学工业中，甲酰胺是基本有机合成、医药、染料、颜料生产的原料或中间体、反应介质和结晶溶剂，以及涂料、油墨和粘合剂配方中的树脂溶剂或增塑剂。此外，甲酰胺在造纸工业中还可以作为纸质改良剂以及纤维素、蛋白质溶剂等。

世界范围内甲酰胺生产厂家不多。其中，生产规模最大的是联邦德国 BASF 公司，生产能力达 100 kt/a。其它生产国和公司还有前捷克斯洛伐克、联邦德国 VEB Leuna公司及日本日东 (Nitto) 公司。

中国甲酰胺生产厂有江苏连云港市曙光化工厂、哈尔滨制药厂、山东张店东风化工厂、上海嘉定县曹王化工厂[68]和江苏武进化肥厂。

(1) 性质[1,2,68] 表 12 列出了甲酰胺重要的物理性质。从表中可以看出，甲酰胺介电常数高，且凝固点比一般物质低，是一种极好的离子化溶剂，具有特殊的溶解能力。它除了能以任何比例与水、低级脂肪醇、甘醇等溶混外，许多无机盐，如氯化物、碘化物、硝酸盐、磷酸盐和碳酸盐在甲酰胺中都表现出良好的溶解性。但是，甲酰胺几乎不溶于所有的脂肪烃、芳烃、有机氯化溶剂和醚类。

表 12 甲酰胺的物理性质[1,68]

性 质	数 值
沸点(101.3kPa)，℃	210.5
沸程(5～95%，2.4kPa)，℃	111～112
密度(20℃)，g/cm³	1.1334
介电常数	109±1.5
偶极矩(30℃)，D①	3.37
凝固点，℃	2.25
燃烧热，kJ/mol	564.4
蒸发热，kJ/mol	75.4
折射率	
n_D^{15}	1.4491
n_D^{25}	1.4468
比热容(19℃)，kJ/(kg·K)	2.30
表面张力(20℃)，mN/m	58.35
蒸气压，kPa	
70.5℃	0.13
122.5℃	2.67
粘度(30℃)，mPa·s	2.926
燃点，℃	7500
闪点(开杯)，℃	154

① $1D=3.336\times10^{-30}C \cdot m$。

甲酰胺的 3 个氢原子非常活泼，任何一个氢原子都可被其它基团所取代。甲酰胺可以发生脱水、脱 CO 基、引入 NH_2 基、CHO 基和环合等反应。

甲酰胺在约 100℃温度，于光和大气中对氧的作用是稳定的。但是，超过这一温度，尤其是超过 180℃，甲酰胺便大量分解。在沸点温度，分解速率达 0.5%/min。主要分解产物是一氧化碳和氨，并有少量氢氰酸和水。在氧化铅和硅酸铝存在下，甲酰胺加速分解，生成氢氰酸，收率达 90%以上。

甲酰胺在室温下能缓慢水解成甲酸和氨。若有酸和碱存在，反应生成的酸或氨被中和成盐，能加速反应。硫酸和甲酰胺在高温下反应生产甲酸的工业化装置规模曾达到 50 kt/a。在碱存在下水解甲酰胺，生成碱金属甲酸盐和氨。该反应可用来定量分析甲酰胺。

在适当条件下，甲酰胺与醇和硫酸反应可高收率地得到相应的甲酸酯。在伯胺和仲胺的 *N*-甲酰化反应中，甲酰胺是甲酰化剂。甲酰胺还是取代酰胺的起始原料。用甲酰胺可以合成许多含氮杂环化合物，如咪唑、嘧啶，1,3,5-三嗪、嘌呤生物碱，如咖啡因、茶碱和可可碱等。

(2) 生产方法[2,76~79]　制备甲酰胺有两种连续工艺。一种是以一氧化碳和氨为原料的一步直接合成法，其反应式为：

$$CO+NH_3 \xrightarrow{CH_3ONa} HCONH_2$$

另一种是采用甲酸甲酯氨化两步合成法。甲酸甲酯由下述3条路线得到

$$HCOOH+CH_3OH \longrightarrow HCOOCH_3 \quad (1)$$

$$2CH_3OH \longrightarrow HCOOCH_3 \quad (2)$$

$$CO+CH_3OH \xrightarrow{CH_3ONa} HCOOCH_3 \quad (3)$$

然后，甲酸甲酯氨化，得甲酰胺：

$$HCOOCH_3+NH_3 \longrightarrow HCONH_2+CH_3OH$$

一步直接合成法反应条件是：压力10～30MPa，温度80～100℃，催化剂为甲醇钠，但是这条路线至今未工业化。

两步法可用甲酸和甲醇酯化反应得到的甲酸甲酯，经氨化后，生成含醇的甲酰胺。蒸馏除去甲醇，得到甲酰胺。此外，中国化工部西南化工研究院对甲醇脱氢法制得的甲酸甲酯氨化得甲酰胺进行了研究[76]，并于1992年3月，建成设计能力为700～1000t/a的生产装置[77]，可提供纯度为99%的甲酰胺。原料甲酸甲酯纯度97%左右，在常温常压下进行氨化反应，甲酰胺是唯一产物。联邦德国BASF公司和美国Du Pont公司均已实现甲酸甲酯氨化制甲酰胺的工业化生产。在BASF工艺中，甲酸甲酯纯度96%，氨化反应在一台连续反应器中进行。等摩尔量的液态甲酸甲酯与气态氨在40～100℃和0.1～0.3MPa条件下，反应生成甲酰胺[78]。反应产物经蒸馏分离，甲酰胺纯度达99.5%以上，足以满足各种用途对甲酰胺的要求。Du Pont公司工艺中氨化反应是在常压和20～30℃条件下进行的[18]。

(3) 规格及分析方法[2,79]　联邦德国BASF公司的甲酰胺产品质量规格见表13，日本日东公司及互惠交易公司和中国江苏武进化肥厂的产品质量规格见表14。

联邦德国BASF公司用光度分析法测定甲醇含量，甲酸铵含量采用释放氨的方法测定，水含量用Fischer方法测定，铁以联吡啶络合物的形式采用光度分析法测定。

(4) 安全及贮运[1,2]　甲酰胺具有吸湿性和很强的腐蚀性。因此，需用不锈钢制容器、聚乙烯桶或用聚乙烯涂层的铁制容器运输和贮存。使用低碳钢容器时，易使甲酸胺受铁污染。在运输和贮存时应注意防潮，不与酸、碱接触。此外，也要避免高温，以防甲酰胺受热分解生成剧毒物氢氰酸。

表13　联邦德国BASF公司甲酰胺产品质量规格[2]

项　目		指标	测试方法
甲酰胺含量,%	≥	99.5	差示法
甲醇含量,%	≤	0.1	光度分析法
甲酸铵含量,%	≤	0.1	滴定法
水含量,%	≤	0.05	DIN 51777
铁含量,ppm	≤	1	光度分析法
哈森(Hazen)色度	≤	10	DIN 53469
pH值		6.5	
凝固点,℃	≥	2.1	

表14　日本日东公司、互惠交易公司及中国江苏武进化肥厂甲酰胺产品质量规格

项　目	指　标		
	日东公司	互惠交易公司	武进化肥厂
含量,%	98.8	≥99.5	≥95.0%
色度（APHA）	15		
水分,%			≤0.5

甲酰胺燃点和闪点都较高，燃烧的危险性较小。一旦发生火灾，可用水、泡沫灭火剂、二氧化碳或干粉灭火剂。

要避免皮肤和眼睛接触甲酰胺，一旦接触，用大量水冲洗接触部位。在处理甲酰胺时，应保持适当的通风，避免吸入其蒸气。

甲酰胺属低毒物质。各种动物的口服LD_{50}在1250 mg/kg以上，TLV为20 ppm。在工业用途中，甲酰胺不引起任何严重中毒危险。

(5) 用途[9]　在基本有机合成工业中，甲酰胺用作原料和化学反应的催化剂，并曾是合成甲酸和丙烯腈的中间体。甲酰胺与有机卤化物或醇类反应可以生成甲酸酯。

甲酸胺在合成各种医药、染料和颜料过程中，尤其是在合成那些含氮杂环化合物中非常有用。例如，丙二酸二乙酯与甲酰胺环合可得到维生素B_1的中间体4,6-二羟基嘧啶；将酰肼或肼和甲酰胺共同加热可得到三嗪的烷基衍生物。

于烯烃与一氧化碳和氢羰化合成醛类的反应中，在钴催化剂中加入10～40%的甲酰胺可提高羰化反应速率。甲酰胺也是乙醛和甲醛缩合制季戊四醇反应的有效催化剂。

甲酰胺有多种溶剂用途：如反应溶剂，结晶溶剂、树脂、纤维素和蛋白质增塑剂和溶剂，印刷油墨溶剂和电解质溶剂等。在苯并噻二嗪合成中，甲酰胺是理想的溶剂或催化剂。在医药工业中，用甲酰胺作青毒素的结晶

溶剂，所得青霉素的粒度和形状容易重新制成悬浮液，便于使用。苯乙烯在甲酰胺中聚合成乳液，可改进其成膜性。甲酰胺和硝基甲烷还是丙烯腈聚合物和共聚物的专利溶剂。此外，甲酰胺既是聚乙烯醇的溶剂，又是其增塑剂。在一种经磷酸处理由木素和聚乙烯醇制成的粘合剂中，甲酰胺可起到降低粘性和表面张力的作用。甲酰胺能溶解酪蛋白和其它蛋白质，在壁纸组成物、涂料组成物及瓶签粘合剂中有防腐作用。甲酰胺可用作软明胶胶囊增塑剂，用量为2～6%。由于甲酰胺水溶混性好，沸点高，对树脂有良好的溶解性，它既可防止铅字表面和油墨滚筒干燥，又具备迅速渗透到纸张纤维中的能力，因此是印刷用木素和酪素油墨的良好溶剂。

从电化学观点来看，甲酰胺介电常数高，对许多无机盐溶解性大，是一种重要的非水电解溶剂，被用在多种专利工艺中。在甲酰胺中电解碱土金属酰胺可以得到肼；用电解浸蚀方法清洁半导体元件，甲酰胺是优选溶剂。

此外，甲酰胺还是纸质改良剂。施加10～15%的甲酰胺溶液，可以提高纸张柔软度，同时改进强度。固化含有环氧树脂的树脂混合物时，甲酰胺优于胺、氨磺酰和有机羧酸及其酐。

9.3.2. *N*,*N*-二甲基甲酰胺[1,2,80]

N,*N*-二甲基甲酰胺[68-12-2]（DMF，*N*,*N*-dimethylformamide），分子式C_3H_7NO，结构式$HCON(CH_3)_2$，分子量73.09，是一种无色、透明、粘性液体，沸点高，极性强，毒性小，略有氨味。DMF化学性质稳定，与水和许多有机物、无机物完全溶混，并能溶解许多高聚物，因此，被誉为万能溶剂。

生产*N*-烷基甲酰胺的探索始于19世纪80年代，但是，直到20世纪50年代DMF被用作聚丙烯腈纤维抽丝溶剂之后才显示出其工业重要性[1]。DMF还是聚氨酯人造革和合成革的加工溶剂，在石油化学中，是优良的气体吸收剂，尤其是从乙烯裂解气C_4、C_5馏分中分离丁二烯、异戊二烯时，是不可多得的高效萃取溶剂之一。此外，DMF在医药、染料等工业领域也有广泛用途。

世界DMF主要生产国和地区是美国、西欧和日本。据不完全统计，1989年，中国DMF生产能力为11 kt/a，实际产量约3 kt[80]。90年代以来，为满足中国儿套聚丙烯腈装置及聚氨酯人造革和合成革对高纯DMF的需要，新增能力21 kt/a，到1993年底，中国DMF生产能力将达到30 kt/a。

DMF工业生产方法有：一氧化碳与二甲胺直接合成法（简称一步法）；氢氰酸与甲醇在水存在下反应的氢氰酸法；三氯乙醛和二甲胺反应的三氯乙醛法，以及甲酸甲酯法。后者又根据甲酸甲酯来源不同分为甲酸酯化法，甲醇脱氢法和一氧化碳羰化两步合成法。其中，直接合成法和甲酸甲酯两步合成法在DMF生产中占主导地位。

（1）性质[1,81] DMF的主要物理性质见表15[1]，各种有机气体和无机气体在DMF中的溶解度分别见表16和表17[81]，DMF在各种温度下的蒸气压见表18[82]。

表15 DMF的主要物理性质

性质	数值
沸点，℃	153
临界常数	
温度，℃	374
压力，MPa	4.48
密度，g/cm³	0.276
密度（25℃），g/cm³	0.9445
介电常数（25℃）	36.7
偶极矩，C·m（D）	12.7×10^{-30}（3.82）
凝固点，℃	−61
燃烧热，kJ/mol	1915
蒸发热（153℃，101kPa），kJ/mol	42.3
折射率n_D	
20℃	1.4301
25℃	1.4263
蒸气相对密度（STP）	2.51
比热容（20℃），kJ/（kg·K）	2.03
表面张力（25℃），mN/m	35.2
蒸气压，kPa	
20℃	0.35
60℃	3.46
100℃	19.95
粘度（20℃），mPa·s	0.802
燃点，℃	410
在空气中的燃烧极限（20℃，101kPa），%（体积）	
下限	2.2（70g/m³）
上限	16（500g/m³）
闪点，℃	58

表16 有机气体在DMF中的溶解度①，g/100g

气体	溶解度	
	20℃	100℃
乙烯基乙炔	112	18
乙炔	5.1	0.9
1,3-丁二烯	11.2	2.5
异丁烯	7.3	1.5
丁烷	4.7	1.3
丙烯	0.78	0.46
丙烷	0.85	0.33
乙烯	0.29	0.14

① 分压：101.3 kPa。

表17　无机气体在DMF中的溶解度①，g/100g

气　体	溶解度（25℃）
溴化氢	47.55
氯化氢	39.37
硫化氢	1.32
二氧化硫	179.00

① 分压：101.3kPa。

表18　不同温度下DMF的蒸气压

温度/℃	−50	−10	0	10	40	80	120	153
蒸气压/kPa	0.0003	0.033	0.081	0.182	1.34	9.67	42.0	101.3

DMF具有很强的溶解能力。在室温条件下，DMF可以与水、醚、醇、酯、酮、氯化烃和芳烃完全溶混。高于乙烯的不饱和脂肪族烃在DMF中溶解度大，但低级烷烃在DMF中的溶解度有限。溶于DMF中的其它有机化合物还包括生物碱、胺、*N*-酰苯胺，有机和无机芳族胺和脂肪族胺。

DMF具有良好的热稳定性和化学稳定性。在无酸、碱和某些卤化烃存在时，即使将其加热至沸点，也不会分解。因此，在蒸馏时，不会使之变色和形成酸而造成质量问题。在350℃或更高温度下，DMF发生热分解，生成一氧化碳和二甲胺：

$$HCON(CH_3)_2 \longrightarrow CO+HN(CH_3)_2$$

DMF对紫外线辐射敏感，分解产物主要是二甲胺和甲醛。

在含水溶液中沸腾时，DMF发生水解反应，生成甲酸和二甲胺：

$$HCON(CH_3)_2+H_2O \longrightarrow HCOOH+HN(CH_3)_2$$

在酸或碱存在下，水解反应加剧。反应产物甲酸的生成增加了H^+，从而进一步促进水解反应进行。

在适当条件下，DMF可以形成许多络合物，其中，DMF与盐酸、重金属盐、三氧化硫、氟化硼、三氯氧磷等形成稳定络合物的反应，具有工业意义。

（2）生产方法[2,81~84]　1893年，Verley通过蒸馏甲酸钙和盐酸二甲胺的混合物在世界上首次合成出DMF[2]。A. Behal 1899年报道，将甲酸与其它脂肪酸的混合酐与*N*-烷基胺反应可以制备*N*-烷基甲酰胺，20世纪50年代以来，又相继开发出多种其它原料的DMF工艺路线。当今，DMF的工业生产方法有：

a. 一氧化碳一步合成法　一氧化碳一步合成法系将原料一氧化碳在溶解于甲醇的甲醇钠催化剂存在下，连续与二甲胺反应，直接合成DMF，其反应式如下：

$$CO+(CH_3)_2NH \longrightarrow HCON(CH_3)_2$$

国外大多数DMF生产装置均采用此条路线。

中国采用一氧化碳一步法生产DMF始于20世纪60年代。系由前民主德国VEB Leuna Werke公司引进的年产1000t高压法（15MPa）生产装置[81]，由于原料问题生产不够正常。以后又利用本国研究开发的技术建成低压法（3MPa）装置，90年代初，年产量为500t[82,83]。1991年以来，根据国内市场需要从美国Acid-Amine Technology（AAT）公司引进两套一氧化碳一步法装置，规模各为5kt/a和8kt/a；其一氧化碳净化系统采用化工部西南化工研究院提供的变压吸附（PSA）技术。

AAT公司一氧化碳一步法DMF技术工艺流程简图示于图6[84]。其工艺条件是：一氧化碳和二甲胺在催化剂甲醇钠和溶剂甲醇存在下，于高压和中等温度条件下，在DMF合成反应器（1）中反应，生成二甲基甲酰胺。反应器底部出料，经冷却器冷却后部分循环到反应器顶部，粗DMF在蒸发釜（2）中蒸发，除去其中的盐类副产物和催化剂，然后进到初馏塔（3），脱去二甲胺/甲醇混合物。塔釜液进入精馏塔（4），该塔在真空下操作，以脱去少量重组分。塔顶产物在精馏塔（5）中进一步精制，生产出高质量溶剂和纤维级DMF产品，甲醇和过量二甲胺返回反应器，催化剂连续从该系统中排出。

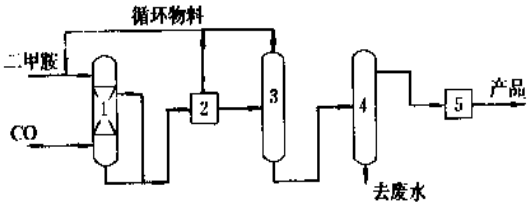


图6　AAT公司DMF工艺流程简图
1—DMF合成反应器；2—蒸发釜；3—初馏塔；
4，5—精馏塔

在AAT工艺中，一氧化碳浓度可以低至25%。DMF收率为95%。

在生产DMF的公司中，除美国Du Pont公司和德国BASF公司采用本公司开发的工艺外，日本Nissan Chemical、英国ICI、韩国Korea Fertilizer、台湾Lee Chang Yung公司等均采用美国Leonard公司及其分公司AAT公司的技术。

b. 甲酸甲酯法　如前所述，根据甲酸甲酯的3种工业生产方法衍生出3种不同的DMF生产路线：甲酸酯化法，甲醇脱氢法和一氧化碳羰化两步合成法。它们的共同特点都需要一台单独的甲酸甲酯合成反应器。

（a）甲酸酯化法　甲酸酯化法生产DMF是最初采用的生产方法。该法分两步进行，首先甲酸与甲醇进行酯化反应生成甲酸甲酯，然后，甲酸甲酯与二甲胺气相

反应生成 DMF 和副产物甲醇。经蒸馏回收甲醇和甲酸甲酯，最后进行减压精馏，即得到成品二甲基甲酰胺。反应方程式如下：

$$HCOOH+CH_3OH \longrightarrow HCOOCH_3+H_2O$$
$$HCOOCH_3+(CH_3)_2NH \longrightarrow HCON(CH_3)_2+CH_3OH$$

工艺流程见图 7。

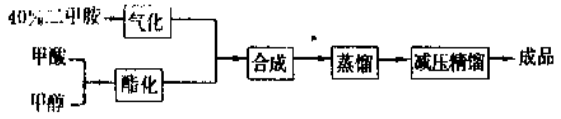


图 7 甲酸酯化法工艺流程图

虽然该法工艺流程简单，投资少，但原料消耗大，产品质量低，生产成本高。国外目前已无采用该法生产的装置。中国 1990 年前绝大多数生产厂都沿用此种工艺。

(b) 甲醇脱氢法 此方法世界上只有两个国家建有工业生产装置，一为日本，由 Mitsubishi Gas Industries 投资，于新潟建有一套 20 kt/a 甲醇脱氢法生产甲酸甲酯的装置，其中有 10 kt/a 甲酸甲酯用来生产 DMF[85]。另一为中国，采用中国化工部西南化工研究院开发的工艺[86]，于国内 3 个厂建立 DMF 生产装置，其中之一已于 1990 年投产，1992 年产量已达 4kt 左右。

甲醇脱氢法反应方程式为：

$$2CH_3OH \longrightarrow HCOOCH_3+2H_2\uparrow$$
$$HCOOCH_3+(CH_3)_2NH \longrightarrow (CH_3)_2NCOH+CH_3OH$$

西南化工研究院 DMF 工艺流程简图如图 8 所示。甲醇气化后，在以铜为主体的复合型催化剂上催化脱氢，生成甲酸甲酯，少量甲醇发生副反应，生成一氧化碳和氢气。反应温度 220～280℃，压力为常压。因反应吸热，需外部供热。产品回收分离后得到的中间产物甲酸甲酯再与二甲胺胺化，得到粗产品 DMF 和甲醇，粗产品经精制后得到高纯 DMF。甲醇单程转化率为 25～35%，甲酸甲酯选择性为 85～92%，胺转化率＞95%，胺化选择性＞99%，产品总收率以甲醇计为 72%，以二甲胺计为 97%。副产氢用变压吸附精制后得到 99.99%纯氢，可作为产品出售。该方法的特点是使用廉价甲醇为原料制取甲酸甲酯，并连续胺化和精制，消除了水和酸的危害，保证连续稳定地生产出高质量 DMF。

(c) 一氧化碳羰化两步合成法 其代表性工艺是 BASF 工艺[87]。第一步制备甲酸甲酯；第二步，以纯度为 96%左右的甲酸甲酯与等摩尔量的二甲胺在 60～100℃和 0.1～0.3MPa 条件下反应生成 DMF。经蒸馏得到产品。反应方程式为：

$$CO+CH_3OH \longrightarrow HCOOCH_3$$
$$HCOOCH_3+NH(CH_3)_2 \longrightarrow HCON(CH_3)_2+CH_2OH$$

该工艺因原料和产品均有腐蚀性，设备材质用不锈钢，因而设备投资较大、成本也较高。

据报道由日本 Asahi Chemical Industry 公司开发出一

表 19 中国工业二甲基甲酰胺规格[92]

项目		指标 一等品	指标 合格品	实验方法
色度，Pt-Co 号	≤	10	20	GB 3143
蒸馏试验(标准状态)		98.0	95.0	GB 7534
151～155℃馏出体积，ml	≥			
折射率 n_D^{20}		1.427～1.429		GB 6488
水分，%	≤	0.10	0.20	①
酸度(以甲酸计)或碱度(以二甲胺计)，%	≤	0.01	0.05	②

① 称样量为 2g (精确至 0.01g)，其它均按 GB 6283 执行。两次平行测定结果之差不大于 0.005%取其算术平均值为测定结果。

② 以中性红-溴百里酚蓝混合指示剂，用盐酸或氢氧化钠标准滴定液滴定二甲基甲酰胺水溶液，求取样品的酸度或碱度。

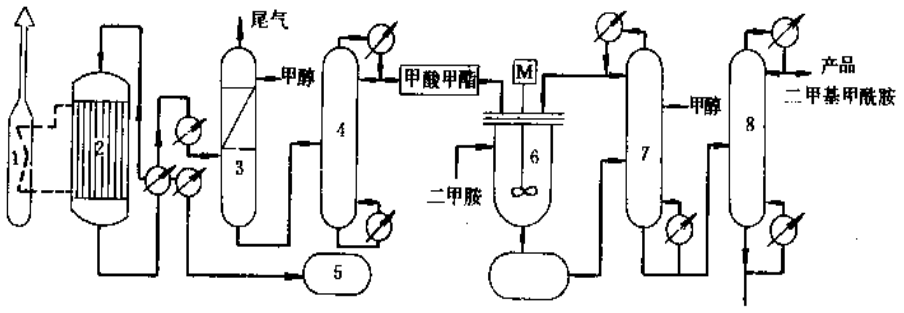


图 8 甲醇脱氢法生产 DMF 工艺流程简图

1—加热炉；2—反应器；3—吸收塔；4—精馏塔；5—甲醇回收器；6—胺化反应器；7—粗馏塔；8—精馏塔

表 20　DMF 产品规格对比[2,83,84,91]

项　目	BASF	Du Pont	Nitto	MGC	AAT	武进化肥厂
色度(APHA)	≤10	2	<10	<10	≤5	<5
馏分(153℃±2℃),%		95	>98	>98	95	99
碱度(以二甲胺计),%	<0.002	<0.0015	<0.005	<0.005	<0.001	<0.0009
酸度(以甲酸计),%	<0.002	<0.0015			<0.001	<0.0016
铁含量,ppm		<0.05	<0.03	0.03	≤0.05	0.043
水分,%	<0.03	0.004	<0.05	<0.05	≤0.02	0.024
折射率 n_D^{25}		1.4275～1.4285	1.4275～1.4285	1.4275～1.4285	1.4270～1.428	1.428
纯度,%	99.9	≥99.5			99.99	≥99.5
pH 值(25℃,20%水溶液)		7.5	6.5～8.5	6.5～9.0	6.7～7.3	7.8～8.02
比导电度(20%水溶液),μΩ/cm			<30	<30		

种氢氰酸法[88～90]，该工艺在日本已投入工业化生产。原料氢氰酸是丙烯氨氧化生产丙烯腈的副产物。氢氰酸和甲醇在四氯化钛催化剂存在下反应生成 DMF，反应方程式如下：

$$HCN+2CH_3OH \xrightarrow{TiCl_4} HCON(CH_3)_2+H_2O$$

反应条件：温度 240～260℃，压力 5.88～9.8MPa，停留时间 20～40min。以氢氰酸计，DMF 收率达 80～85%，以甲醇计，DMF 收率达 95%。本法在利用丙烯腈副产物氢氰酸方面具有一定意义。

此外，三氯乙醛和二甲胺在 40～50℃反应，可以生成 DMF 和氯仿：

$$CCl_3CHO+(CH_3)_2NH \longrightarrow HCON(CH_3)_2+CHCl_3$$

DMF 收率为 80%左右。但该法原料价格昂贵，成本高，生产过程腐蚀问题严重，仅适于小规模生产。中国抚顺市化工研究设计院拥有此项技术。

(3) 规格及分析方法[2,83,91]　中国 DMF 规格及分析方法见 HG 2028—91，规格具体内容见表 19。联邦德国 BASF 公司，美国 Du Pont 公司和 AAT 公司，日本 Nitto 公司和 MGC 公司以及中国江苏武进化肥厂的 DMF 产品质量规格对比见表 20。

(4) 安全及贮运[2,45,93]　吸入高浓度 DMF 蒸气，会刺激喉咙，并引起急性中毒，主要表现为痉挛、恶心、呕吐、腹痛等症状。反复吸入会损害肝脏或消化器官。工作场所空气中的 DMF 含量不应超过 10ppm，大鼠口服 LD_{50}为 2800 mg/kg 体重，大兔经皮 LD_{50}为 5000 mg/kg 体重。

应避免眼睛、皮肤与 DMF 或含有 DMF 的溶液接触，一旦接触，要用水冲洗。

在一般温度下，无水 DMF 不会造成金属腐蚀，但铜、锡及其合金例外。DMF 具有吸湿性，在高温下，特别是在酸或碱存在下能发生水解反应，引起腐蚀。因此，DMF 应贮存在阴凉、干燥、清洁和通风的地方。要注意防潮、防高温，不与酸、碱、氧化剂接触，并严禁烟火。DMF 可以在不锈钢制槽车、容器、喷塑桶、铝桶或铁桶中贮存和运输。为防止铁污染，在使用铁制容器时，应采取氮气保护措施，尤其不能使之与氯化烃接触，因为在高温和溶解的铁存在下，DMF 能与少数氯化烃，如四氯化碳、六氯苯等发生爆炸反应。在合成纤维生产中，建议用铝制容器贮存 DMF。与 DMF 接触的管道、管件及其它设备用垫片材料和填料可用石棉、聚四氟乙烯，聚乙烯和乙丙橡胶等高分子材料。

若发生涉及 DMF 的火灾，可用水、干粉或二氧化碳灭火。

表 21　世界 DMF 主要生产厂家及生产能力[4,95]

生产厂家	地　点	生产能力 kt/a
Air Products	Pensacola, Fla., 美国	7
BASF AG	Ludwigshafen, 联邦德国	60
BASF Quimica da Bahia S. A.	Camacari, 巴西	6
Celanese Mexicana	Cosuleacaque, Veracruz, 墨西哥	6
Chinook	Toronto, 加拿大	10
E. I. Du Pont de Nemours & Co.	Belle, West Virginia, 美国	40
Ertisa	Huelva, 西班牙	5
ICI Petrochemical Division	Billingham, 英国	15
Korea Fertilizer Co.	Ulsan, 韩国	8
Lee Chang Yung	台湾, 中国	10
Mitsubishi Gas Chemicals	Matsuhama, Niigata, 日本	20
Nitto Chemical Industries	Tsurumi, Yokohama, 日本	35
Union Chimique Bedrijver (UCB)	Gent, 比利时	16
Leuna Werke	Leuna, 民主德国	19
总　计		247

(5) 经济概况[2,80,83,85,91,94~96] 1983年，世界DMF生产能力约180kt/a，开工率约55%[91]。随着DMF作为聚丙烯腈纤维抽丝溶剂、聚氨酯人造革加工溶剂及丁二烯抽提溶剂等需求量的不断增长，90年代初，生产能力已接近250kt/a。世界DMF主要生产厂家及生产能力见表21。

美国DMF用途分配见表22。

表22 美国DMF用途分配[80]，%

用途	所占比例
聚丙烯腈纤维抽丝	40
农药、医药、染料	27
聚醚树脂及电子化学品	5.5
丁二烯抽提	4
出口	23.5

西欧DMF生产能力达100kt，主要用作聚丙烯腈抽丝溶剂和丁二烯抽提溶剂。1991年1月1日，BASF公司溶剂用DMF价格为DM 1.95/kg[96]。

在日本，DMF主要用于聚氨酯人造革和合成革生产。此外还用作丙烯腈纤维、人造纤维纺丝溶剂，石油化学工业气体吸收剂，染料中间体、农药、医药生产中的反应溶剂等。

中国DMF主要生产厂家和生产能力见表23。消耗领域集中在农药、纤维、人造革加工、医药等工业部门。1990年至1993年，中国DMF生产能力发展很快，其原因一是为了与聚丙烯腈纤维装置配套，二是为了满足发展较大的聚氨酯及人造革工业的需要。中国DMF需求量增长最快的是聚丙烯腈抽丝方面，1991年用量为1.5kt，预计1995年将达到8.25kt。用于聚氨酯人造革者，1995年预计为6.8kt。1990年中国消耗在医药工业的DMF为4.23kt，1991年为4.3kt。用于农药生产者，1991年为3.6kt。

(6) 用途 DMF分子量小，介电常数高，具有电子给予体特性和形成络合物的能力。这些特点赋予它很强的溶解力。因此其主要用途是作为溶剂和萃取剂。

DMF最重要的溶剂用途是作为聚丙烯腈抽丝溶剂和聚氨酯人造革和合成革的加工溶剂。在聚丙烯腈干法抽丝工艺中用DMF作溶剂，可以生产出高质量腈纶产品，其疏水性好，质地柔软，毛感性强，且从废丝中可以回收残余DMF。在湿法聚氨酯人造革生产中，DMF用于洗涤和固化聚氨酯。

在薄膜、涂料、纤维和胶粘剂生产中，DMF不仅是乙烯基聚合物的溶剂，而且还是这些聚合物的聚合溶剂，由于它们都可用作表面涂层，因此，DMF的高溶解性又使之成为脱漆剂的有效成分。

表23 中国DMF主要生产厂家及生产能力[83]

生产厂家	工艺路线	生产能力 t/a	备注
辽宁铁岭化工厂	一氧化碳一步合成法	500	1977年改为低压
山东淄博东风化工厂	一氧化碳一步合成法(AAT)	5000	1992年投产
浙江江山化工总厂	一氧化碳一步合成法(AAT)	8000	1993年底投产
江苏武进化肥厂	甲醇脱氢法(化工部西南化工研究院)	2000	1990年9月投产 1992年产量达4kt左右
河北乐亭县化工总厂	甲醇脱氢法(化工部西南化工研究院)	2000	1993年3月投产
牡丹江化工五厂	甲醇脱氢法(化工部西南化工研究院)	1000	
衡阳第三化工厂	甲酸酯化法	2000	
衡阳有机合成厂	甲酸酯化法	500	
连云港曙光化工厂	甲酸酯化法	3000	
上海人民制药厂	甲酸酯化法	2000	
徐州溶剂厂	甲酸酯化法	1000	
南通第三化工厂	甲酸酯化法	1000	

DMF对许多有机和无机气体具有高度溶解性和选择性。在石油化学工业中常用之作为选择性气体吸收剂。例如可从乙烯气中除去乙炔，从丙烯中除去甲基乙炔和丙二烯，以达到精制乙烯和丙烯的目的。丁二烯在DMF中的溶解度大于丁烷和丁烯，因此，用DMF可以从石脑油裂解得到的C_4馏分中萃取丁二烯，也可从C_5馏分中分离异戊二烯。DMF还用作酸性气体清除溶剂。此外，DMF可以用来脱除氨中的二氧化碳，烟道气中的硫化氢和从烃类中除去氯化氢和氯。

DMF还被广泛用作反应溶剂。这些反应包括乙酰化反应、氯化反应、氰化反应、磺化反应、及各种缩合反应和聚合反应。

在医药和染料生产中，DMF不仅是优良的反应溶剂、萃取溶剂和结晶溶剂，也做为一种重要的医药原料广泛用于强力霉素、可的松、地塞米松类、磺胺类等二十多种药品的生产；同时是氨磺酰、维生素、硝化呋喃、喹啉、肾上腺素、氯化胺等药品的优良溶剂。DMF容易溶解碱性染料颜料、亚硝基颜料、酞菁颜料、偶氮颜料及酸性染料金属盐。它还可以作为各种薄膜、木材、皮革、树脂等的染色剂溶剂或渗透性油墨溶剂。

DMF的络合物在实际中非常有用。它与三氧化硫的络合物可作为很方便的三氧化硫源，而且该络合物在贮

存过程中是稳定的。DMF 与重金属盐的络合物可以提高重金属盐的催化活性。例如，DMF 的硼化镍络合物在合成丙烯酸或其衍生物中具有极好的催化活性，DMF 与卤化钴的络合物是叔胺羰化成酰胺的有效催化剂；与氟化硼的络合物是丙烯腈聚合用催化剂；与三氯氧化磷的络合物广泛用于甲酰化反应中。

DMF 与 HCl 可以形成中等稳定性，熔点 40℃，沸点 110℃的等摩尔络合物，加热这种络合物，可以生成二氧化碳气。纯 DMF 的盐溶液还可作为电容器填充液。

参考文献

[1] "Kirk-Othmer", 3rd ed., vol. 11, p. 251, p. 258, p. 263, 1980.

[2] "Ullmann", 5th ed., vol. A7, p. 584, 1991; vol. A12, p. 1, p. 13, 1991.

[3] 施绪金，有机化工原料通讯，(12)，1(1992)。

[4] 中国化工报，(北京)(1992. 12. 1)。

[5] 株洲日报，(株洲)(1992. 12. 5)。

[6] 杨可珊，上海化工，17(5)，41(1992)。

[7] 魏文德主编，《有机化工原料大全》，第二卷，416 页，第三卷，72 页，化学工业出版社，北京，1988～1990 年。

[8] Gibson, H. W., *Chemical Review*, **69**(5), 673(1969).

[9] Aguilo, A., Horlenko, T., *Hydrocarbon Process.*, **59**(11), 120(1980).

[10] "Kirk Othmer", 2nd ed., vol. 10, p. 101, 1966.

[11] 《中国大百科全书·化工》，318 页，中国大百科全书出版社，北京，1987 年。

[12] GB 252848(1925), (BASF).

[13] *Chem. Week*, **129**(10), 28(1982).

[14] US 3907884 (1975), Lyon, J. B., Homberg, O. A., Singleton, A. H. (Bethlehem Steel Corp.).

[15] *HCN*, **38**(1019), 14(1982).

[16] *Chem. Mark. Rep.*, **221**(14), 7, 25(1982).

[17] Старосский, М. К., Паздерский, А., Моисеев, Н. Н., *Хим. пром.*, (7), 3(1991).

[18] Lee, J., Kim, J. C., Kim, Y. G., *Applied Catalysis*, **57**(1), 1(1990).

[19] Tonner, S. P., Trimm, D. L., Wainwright, M. S., Cant, N. W., *J. Mol. Catal.*, **18**(2), 215(1983).

[20] Kaplan, L. J., *Chem. Eng.*, **89**(14), 71(1982).

[21] 庞先燊、何健、黄仲涛，天然气化工，17(1)，39(1992)。

[22] DE 2744313(1979), (BASF).

[23] US 4262140(1981), (BASF).

[24] 黄仲涛、王乐夫，工业催化，创刊号，21(1992)。

[25] *Chem. Week*, **150**(10), 43(1992).

[26] *HCN*, **42**(1117), 22(1984).

[27] *Chem. Weekly*, **34**(23), 50(1989).

[28] *Chem. Mark. Rep.*, **221**(8), 26(1982).

[29] FP 5998(1978), Leonard, J. D..

[30] Kaplan, L. J., *Chem. Eng.*, **89**(11), 71(1982).

[31] US 429998(1981), Leonard, J. D..

[32] *HCN*, **38**(1029), 32(1982).

[33] *ECN*, **42**(1130), 22(1984).

[34] *Hydrocarbon Process.*, **68**(11), 104(1989).

[35] Czaikowski, W. P., Bayne, A. R., *Hydrocarbon Process.*, **59**(11), 103(1980).

[36] Peltzman, A., *Oil & Gas J.*, **79**(46), 103(1981).

[37] 李德才等，精细化工，**10**(1)，36(1993).

[38] DE 3903664(1990), (Hüls AG).

[39] EP 329337(1989), (BP Chemical Limited).

[40] US 1076594(1978), (BASF).

[41] US 1326073(1982), (BASF).

[42] ISO 731—77.

[43] GB/T 2093—93。

[44] JIS K 1356—60(85).

[45] ГОСТ 1706—78.

[46] 曹炳炎主编，《石油化工毒物手册》，97 页，中国劳动出版社，北京，1992 年。

[47] 张维凡主编，《常用化学危险物品安全手册》，第一卷，916 页，中国医药科技出版社，北京，1992 年。

[48] *Chem. Mark. Rep.*, **226**(1), 5, 15(1984).

[49] *Chem. Week*, **150**(10), 43(1992).

[50] *Chem. Ind. Notes*, 11(35), 12(1982).

[51] *Chem. Ind. Notes*, 11(16), 11(1982).

[52] *Chem. Ind. Notes*, **12**(49), 14(1983).

[53] *Chem. Ind. Notes*, **12**(33), 15(1983).

[54] *Chem. Ind. Notes*, **13**(17), 15(1984).

[55] *Chem. Ind. Notes*, **13**(13), 16(1984).

[56] "化学工業年鑑", p. 224, 化学工業日報社, 東京, 1990.

[57] "化学工業年鑑", p. 220, 化学工業日報社, 東京, 1987.

[58] "化学工業年鑑", p. 238, 化学工業日報社, 東京, 1988.

[59] "化学工業年鑑", p. 227, 化学工業日報社, 東京, 1989.

[60] *Chem. Week*, **132**(15), 16(1983).

[61] *Chem. Mark. Rep.*, **226**(1), 5, 15(1984).

[62] *HCN*, **52**(1368), 9(1989).

[63] *Chem. Mark. Rep.*, **226**(27), 38(1984).

[64] 云南河口农场橡木郎寨胶厂，热带作物加工，(1, 2)，45(1983)。

[65] 中国化工信息，(18)，9(1991)。

[66] 中国化工信息，(10)，(1991)。

[67] 黄赛亚，热带作物加工，(2)，18(1982)。

[68] 章思规主编，《精细有机化学品技术手册》，141 页，150 页，288 页，993 页，1047 页，1049 页，1069 页，1583 页，科学出版社，北京，1992 年。

[69] *Chem. Eng.*, **100**(2), 23(1993).

[70] 小松真，米岡幹男，化学と工業，**41**(12)，1134(1988).

[71] *Chem. Eng.*, **94**(7), 10(1987).

[72] Tatsuo Hiratani, Shichiro Noziri, *CEER*, 17(6), 21(1985).

[73] Takeo Ikarashi, *CIER*, 12(8), 31(1984).

[74] *Chem. Week*, **138**(16), 33(1986).

[75] 周家成,中国药科大学学报,20(5),313(1985)。
[76] 江一姣,天然气化工,(2),25(1990)。
[77] 李正清,有机化工原料通讯,(10),6(1992)。
[78] DE 1215130(1966),(BASF).
[79] 《化工产品质量标准汇编》,981～982页,化学工业部标准化研究所,1985年。
[80] 伍贵松,有机化工原料通讯,(18),1(1992)。
[81] 朱凌皓,山西化工,(2),13(1982)。
[82] 秦开道、侯明轩,辽宁化工,(1),27(1976)。
[83] 陈南羽,辽宁化工,(6),14(1992)。
[84] *Hydrocarbon Process.*,68(11),99(1989).
[85] 石油化工新闻,(3013),4(1988)。
[86] 江一姣,天然气化工,16(2),61(1991)。
[87] US 3072725(1960),(Du Pont).
[88] JP 7208050(1972),(Asahi Chemical Industry Co.,Ltd.).
[89] DE 2143074(1985),(Asahi Chemical Industry Co.,Ltd.).
[90] 《科技情报参考资料》,第144号,上海科学技术情报研究所,1976年。
[91] "ファインケミカル年鑑",p. 308,シーエムシー,1986.
[92] HG 2028-91。
[93] 上海市化工轻工供应公司编,《化学危险品实用手册》,369页,化学工业出版社,北京1992年。
[94] *Chem. Mark. Rep.*,224(1),11,12(1983).
[95] *Japan Chem. Week*,33(1959),3(1992).
[96] *ECN*,55(1451),10(1990).

jiawan

甲 烷 Methane

见烃。

jiaxian'an

甲酰胺 Formamide

见脂肪族酰胺。

jiayitong

甲乙酮 Methyl Ethyl Ketone

王自昌　化学工业部北京化工研究院

1. 概述…… 271
2. 物理性质…… 271
3. 化学性质…… 273
4. 生产方法…… 275
4.1. 正丁烯水合/仲丁醇脱氢二步法 …… 275
4.1.1. 正丁烯水合工艺…… 275
4.1.2. 仲丁醇脱氢工艺…… 278
4.2. 丁烷液相氧化制醋酸联产甲乙酮…… 279
4.3. 其它合成方法…… 279
5. 经济概况…… 279
6. 产品规格…… 279
7. 毒性、安全及贮运 …… 280
8. 用途…… 280
参考文献…… 280

1. 概 述

甲乙酮[78-93-3]，又名丁酮(2-butanone)。分子式 C_4H_8O，分子量 72.11，结构式 $CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_2CH_3$。它最初是由木材干馏得到的一种副产品，是从称作"轻丙酮油"的混合物中发现的，现在工业上主要由仲丁醇脱氢制得。

甲乙酮是一种用途广泛的工业溶剂，重要性仅次于丙酮。溶解能力通常相当于丙酮，但具有沸点较高和蒸气压较低的优点。甲乙酮具有溶解能力强、沸点适中、易挥发和低毒性的特点，用作涂料溶剂具有高固含量、粘度低、流平性能好的优点。对各种天然树脂(松香、樟脑、虫胶树脂、达玛树脂等)、纤维素酯类(硝化纤维素、乙基纤维素、醋酸纤维素等)和合成树脂(乙烯基树脂、丙烯酸树脂、环氧树脂、聚氨酯等)具有良好的溶解性能，广泛用于涂料、胶粘剂和油墨等工业部门。

此外，甲乙酮还用作润滑油脱蜡过程的溶剂，其它精制过程的萃取剂和共沸组分，以及作为有机合成的化学中间体。

近年来，由于合成革和磁带生产的高速发展促使对甲乙酮的需求量日益增长。据统计[1]，1988 年美国甲乙酮消耗量为 289kt，日本为 103kt。1990 年世界甲乙酮总生产能力为 1150kt，其中美国、西欧、日本三者所占比例达 85%以上。1987 年美国甲乙酮产量约 305kt，80 年代末平均年增长率为 2～3%[2]。1987 年日本甲乙酮产量为 160kt，1988 年增至 175kt，增长率为 9.4%[3]。1987 年和 1988 年西欧年产量均约为 215kt[2]。

1966 年，中国采用硫酸水合法/仲丁醇气相脱氢技术于抚顺石油二厂建设一套 1700t/a 甲乙酮生产装置。1988 年，江苏泰州石化总厂从联邦德国 Deutsche Texaco 公司引进一套树脂水合法甲乙酮生产装置(7000t/a)，现已正式投产。

2. 物理性质

甲乙酮是无色、易流动、易燃烧的液体，具有与丙酮相似的气味。部分溶于水，与大多数有机溶剂完全互溶。主要物理性质列于表 1。其它性质列于表 2～9。

甲乙酮与水和多种有机溶剂形成二元或三元共沸物[4,7]。甲乙酮不能与以下有机化合物形成二元共沸物[4]：甲苯、邻二甲苯、正丁醇、异丁醇、仲丁醇、4-甲基-2-戊醇、烯丙醇、醋酸甲酯、醋酸异丙酯、醋酸正丁酯、醋酸异丁酯、1,1-二氯乙烷、三氯乙烯、二氯溴甲烷、溴丙烷、碘乙烷、异丁基氯、异丁基溴、醋酸和甲酸。

甲乙酮的蒸气压-温度曲线可参阅文献[5]。甲乙酮-水体系的汽-液平衡图见文献[9]。甲乙酮的蒸气压-温度关系式如下[8]：

$$\lg P = 1760.5T^{-1} - 7.8746$$

式中　P——蒸气压，mmHg(1mmHg=133.32Pa)；

T——热力学温度，K。

表1 甲乙酮的主要物理性质[5,6]

项目	数据
沸点(101.3kPa),℃	79.57
凝固点,℃	−85.9
折射率 n_D^{20}	1.3780
密度(20℃),g/L	804.5
相对密度 d_4^{20}	0.8045
d_{20}^{20}	0.80615
临界温度,℃	260
临界压力,MPa	4.4
临界密度,g/cm³	0.27
表面张力(20℃),mN/m	24.6
动力粘度,mPa·s	
0℃	0.54
20℃	0.41
40℃	0.34
介电常数(20℃),F/m	15.41
偶极矩,Debye	3.18
电导率(20℃),ohm/cm	5×10^{-8}
比热容	
蒸气(137℃),J/(kg·K)	1732
液体(20℃),J/(kg·K)	2084
熔融热,kJ/(kg·K)	103.3
燃烧热(25℃),kJ/mol	2435
生成热(恒压),ΔH_f°,kJ/mol	279.5
蒸发潜热(101.3kPa),kJ/mol	32.8
热导率,W/(m·K)	
0℃	0.150
20℃	0.145
50℃	0.137
闪点,℃	
闭杯法	−6
开杯法	−6
着火点,℃	505
爆炸极限(20℃,101.3kPa)	
下限,%(体积)	1.8
上限,%(体积)	11.5
溶解度(20℃),%(重量)	
在水中	26.8
水在甲乙酮中	11.8

表2 甲乙酮的蒸气压[10]

温度,℃	蒸气压,mmHg
0	24.3
5	32.3
10	42.5
15	55.2
20	71.2
25	90.6
30	114.3
35	143.0
40	177.4
45	218.4
50	266.9
55	323.5
60	389.7
65	466.3
70	554.6
75	655.5
80	770.4
85	900.8
90	1047.3
95	1212.0
100	1395.7

注：1mmHg=133.32Pa。

表3 甲乙酮-水的相互溶解度[11]

温度,℃	甲乙酮,%(重量)	
	下层	上层
0	30.6	89.6
20	22.6	90.1
40	18.6	89.6
60	16.5	88.2
80	15.7	85.8
100	16.4	82.6
120	18.6	77.3
140	26.4	65.5

表4 甲乙酮-水混合物的折射率[10]

甲乙酮,%(重量)	折射率(n_D^{25})
0	1.33250
5	1.33700
10	1.34159
15	1.34614
90	1.37748
95	1.37687
100	1.37616

表5　甲乙酮-水的汽液平衡(总压760mmHg)[12]

温度,℃	甲乙酮,%(重量)	
	液　相	汽　相
78.3	99.3	96.3
76.4	95.8	89.8
74.5	88.0	76.7
73.9	80.3	70.7
73.5	78.4	69.8
73.8	74.4	68.3
73.8	72.1	67.6
73.5	66.7	66.1
73.3	65.5	65.5
74.4	19.0	64.5
81.2	1.7	51.5
84.6	1.1	39.4
93.2	0.4	18.4
97.6	0.2	8.5

表6　合成树脂在甲乙酮中的溶解性[13]

树　脂	溶　解　性
硝化纤维素	部分溶解
醋酸纤维素	部分溶解
醋酸丁酸纤维素	部分溶解
乙基纤维素	溶解
聚乙烯醇缩丁醛	溶解
聚氯乙烯	部分溶解
聚偏氯乙烯	部分溶解
聚对苯二甲酸乙二醇酯	溶解
聚苯乙烯	部分溶解
聚甲基丙烯酸甲酯	溶解
聚醋酸乙烯	溶解
聚乙烯醇	溶解
聚碳酸酯	不溶
聚乙烯	不溶
聚丙烯	不溶
聚酰胺	不溶

表7　甲乙酮的二元共沸组成[4,7]

第二组分	甲乙酮,%(重量)	共沸点(101.3kPa),℃
水	88.7	73.4
苯	37.5	78.4
正己烷	29.5	64.3
正庚烷	73.0	77.0
环己烷	40.0	72
1,3 环己二烯	40.0	73
甲醇	30.0	63.5
乙醇	60.9	74.0
异丙醇	68.0	77.5
叔丁醇	73	77.5
醋酸乙酯	18.0	77.0
丙酸甲酯	52	79.25
甲酸丙酯	55	79.45
氯仿	96.0	79.65
四氯化碳	71	73.8
二硫化碳	15.3	45.85
丙硫醇	75	55.5
噻吩	55	76
乙硫醚	20	77.5

表8　甲乙酮的三元共沸混合物[10]

第二组分,%(重量)		第三组分,%(重量)		共沸点,℃
水	8.9	苯	73.6	68.9
水	5	环己烷	60	63.6
水	3.0	四氯化碳	74.8	65.7

表9　甲乙酮-苯-水三元共沸混合物的相互溶解性(25℃)[10]

组　分	溶解性,%(重量)	
	上层	下层
水	0.4	96.4
苯	80.6	0.1
甲乙酮	19.0	3.5

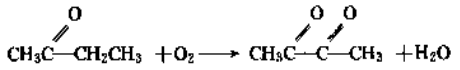
注：共沸混合物中上层占91.1%（重量），下层占8.9%（重量）。

3.　化学性质

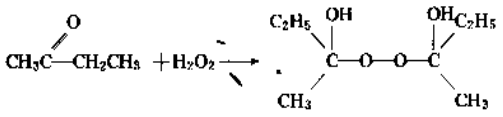
甲乙酮在常温常压和无氧气存在条件下稳定。在氧气存在下长期贮存会生成过氧化物[14]。与酯类溶剂不同，甲乙酮不发生水解。对光和热稳定。只有长期受到紫外线辐照才发生分解[15]，分解产物为乙烷、甲烷、一氧化碳、乙烯和丁二酮。

（1）氧化反应　以氧化亚铜为催化剂，空气可直接

氧化甲乙酮生成丁二酮[16,17]（它是一种香料）。



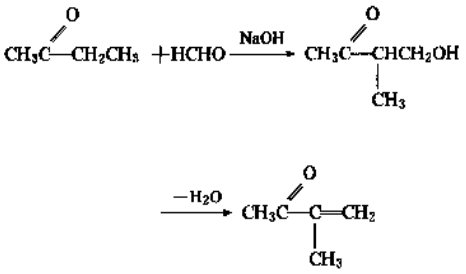
甲乙酮与30% H_2O_2 反应，生成甲乙酮过氧化物[18]。



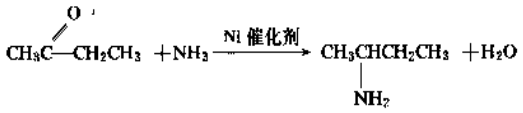
硝酸及其它强氧化剂可将甲乙酮氧化生成甲酸和丙酸的混合物[18]。

(2) 还原反应　甲乙酮可被氢气催化还原，也可在醋酸钠溶液中被电解还原，或使用氢化铝锂作还原剂还原为仲丁醇[18]。在酸性介质中电解还原或使用镁汞齐作还原剂，甲乙酮被还原生成3,4-二甲基-3,4-己二醇[18]。

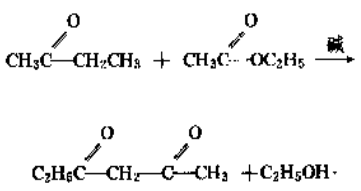
(3) 缩合反应　在碱性介质中，甲乙酮与低分子量醛类缩合生成高碳不饱和酮，例如与甲醛缩合生成甲基烯丙基酮（3-甲基-3-丁烯-2-酮）[4,5]。



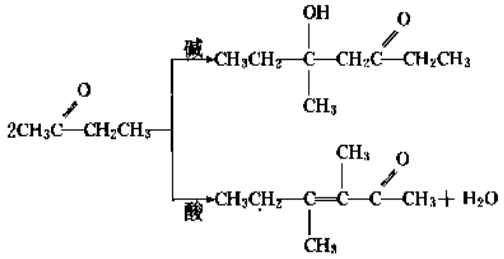
在镍催化剂作用下，甲乙酮与氨缩合生成仲丁胺[5]。



在强碱性条件下甲乙酮与脂肪族酯类缩合生成1,3-二酮化合物[5]：

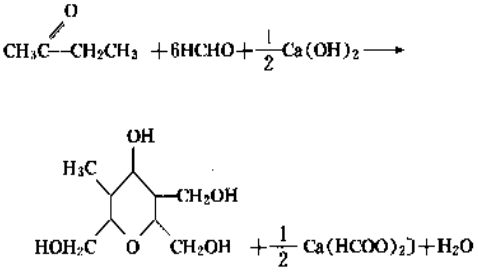


在液相碱催化条件下自缩合反应时，以及在加入碱性组分的铜催化剂上进行气相缩合反应时，羰基与甲基反应；在酸催化条件下发生自缩合反应时，羰基与处于α-位置的亚甲基反应[18]：

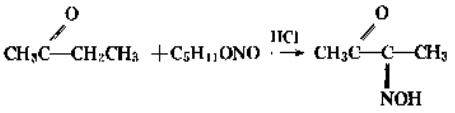


甲乙酮与柠檬醛缩合生成甲基假紫罗兰酮，进一步环化生成甲基紫罗兰酮[4,20]。甲基紫罗兰酮是一种香料，具有紫罗兰香气，用于化妆品和食品工业。

在碱性条件下，甲乙酮与少量甲醛缩合生成2-甲基-1-丁醇-3-酮，并进一步发生完全的羟甲基化反应，最终生成2,3,5-三羟甲基-6-甲基-4-氧杂环己醇[21]。

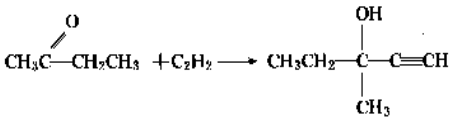


甲乙酮与伯醇及仲醇反应生成高碳酮，与仲丁醇反应生成乙基戊基酮[4,22]。与环氧化物反应生成环状产物[4]。亚硝酸戊酯与甲乙酮的$-CH_2-$基，生成丁二酮单肟[4]：



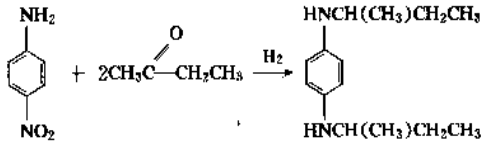
甲乙酮与羟胺反应生成甲乙酮肟[4]，甲乙酮肟用作涂料的抗结皮剂。丙酮与苯酚缩合生成2,2-双羟苯基丙烷（双酚A），与此相仿，甲乙酮与苯酚缩合生成2,2-双羟苯基丁烷[4]。

(4) 取代反应　甲乙酮分子中$-CH_2-$基上的氢原子可被卤素取代生成卤化物。甲乙酮与格氏试剂反应生成叔醇。与*N*-甲基甲酰胺反应生成*N*-甲基甲酰氨基丁烷。在氨基钠($NaNH_2$)存在下，甲乙酮与乙炔反应生成3-甲基-1-戊炔-3-醇，它是一种腐蚀抑制剂及用作某些香料的中间体[4,6]：



(5) 其它反应　甲乙酮与氢氰酸、亚硫酸氢钠（或亚硫酸氢钾反应生成加合物[4]。

甲乙酮与对苯二胺或对硝基苯胺反应生成 *N*,*N'*-二仲丁基对苯二胺，用作橡胶抗氧剂：



反应温度 125～200℃，氢气压力 3500～10500kPa，可采用亚铬酸铜[23]、硫化钼、雷尼镍、铂黑、负载铂和钯催化剂[24]。

4. 生产方法

大部分甲乙酮（约 88%）是由仲丁醇脱氢制得。仲丁醇则是以正丁烯为原料采用下列方法制得：(1) 硫酸为反应介质的间接水合法；(2) 以强酸性离子交换树脂或杂多酸为催化剂的直接水合法。此两法通称为丁烯水合/仲丁醇脱氢二步法。其余部分甲乙酮（约 12%）则是来自丁烷液相氧化制醋酸的副产品加以回收利用。

60 年代曾出现过正丁烯液相直接氧化制甲乙酮工艺，但由于腐蚀严重，副产物多，分离过程复杂，一直未能实现工业化。还有仲丁苯法路线由于经济性欠佳也未能工业化。此外，专利文献报道了多种甲乙酮合成工艺，但这些均未工业化。

4.1. 正丁烯水合/仲丁醇脱氢二步法

4.1.1. 正丁烯水合工艺

硫酸间接水合法是传统的生产方法，工业装置始建于 30 年代，世界上建成 10 多套工业装置，生产规模较大。间接水合法存在硫酸对设备腐蚀及废酸处理问题。1984 年后出现了以非硫酸为催化剂的正丁烯直接水合法。前联邦德国 Deutsche Texaco 公司采用强酸性离子交换树脂为催化剂，日本出光兴产公司采用杂多酸为催化剂，相继建立了直接水合法工业装置。

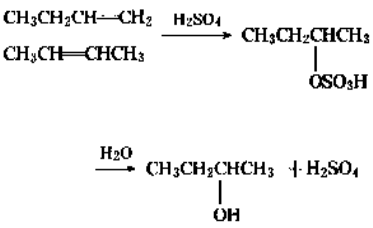
正丁烯有 3 种异构体：1-丁烯、顺-2-丁烯、反-2-丁烯。3 种异构体的水合反应速度略有差异，但根据双键加成反应的马尔柯夫尼柯夫规则，最终获得同一水合产物仲丁醇。

(1) 正丁烯原料的预处理　正丁烯主要来自石油烃蒸汽裂解 C_4 馏分、石油炼厂气 C_4 馏分和丁烷脱氢产物。C_4 馏分随来源不同组分含量有很大差别，因此分离及利用方案亦有所不同。以蒸汽裂解 C_4 馏分为例，通常使用分离丁二烯和异丁烯后富含正丁烯的抽余液作为水合原料。

抽余液除富含正丁烯和丁烷还有炔烃、二烯烃等组分。丁烷为惰性物质，对水合反应无不良影响。而炔烃、二烯烃和异丁烯等杂质易聚合，对正丁烯水合反应产生不良影响。一般采用选择性加氢方法脱除炔烃和二烯烃，以确保正丁烯原料中丁二烯含量低于 1000ppm[31]。异丁烯除使用硫酸接触吸收[25]、催化水合[26～28]和醚化法[29,30]脱除外，亦可利用异丁烯在固体酸上选择性聚合生成低分子量聚合油而加以脱除[32]。要求正丁烯原料中异丁烯含量为 0.5～1.0%以下[33]。

虽然丁烷对水合反应无不良影响，但大量丁烷存在降低水合反应器的容积效率，且因循环量增加而提高能耗。因此，须采用萃取精馏法分离丁烷，将正丁烯含量由 40～50%提浓至 90～95%[34,35]。

(2) 硫酸间接水合法[34～37]　硫酸与正丁烯反应生成硫酸氢仲丁酯，进一步水解生成仲丁醇。正丁烯转化率约 92～93%，仲丁醇选择性 85%。



工艺过程包括酯化、水解、精馏和稀酸提浓 4 个主要工序，流程如图 1 所示。

异丁烯含量低于 0.5%的正丁烯-丁烷馏分先后通过 2 个串联吸收反应器，正丁烯与 70～85%硫酸反应生成硫酸仲丁酯。硫酸/正丁烯摩尔比为 1.2∶1。酯化温度 15～40℃，压力 0.3～0.7MPa。

酯化反应生成物进入液-液沉降分离器。分离器下层为硫酸和硫酸仲丁酯，上层为未反应正丁烯-丁烷馏分及副产低聚物。上层经碱中和后送贮罐，下层送水解系统。

水解系统包括预水解塔和主水解塔。预水解塔内硫酸仲丁酯与水混合进行初步水解，而后进入主水解塔进行完全水解。主水解塔塔釜用直接蒸汽加热汽提，塔顶馏出仲丁醇-水共沸物，经碱中和及水洗后送精馏工序。塔釜为 40%稀硫酸，送至硫酸提浓工序处理后循环利用。

精馏系统由两塔组成。第一精馏塔中粗仲丁醇（含二仲丁基醚、异丙醇、C_8～C_{12}低聚物和水）脱除轻组分及水，塔顶蒸出的共沸混合物含有二仲丁基醚、仲丁醇、异丙醇和水，冷凝分层后有机层作为回流。塔釜为不含水的仲丁醇，送第二精馏塔脱除重组分。第二精馏塔塔顶蒸出纯度 99.5%仲丁醇产品，塔釜重组分作燃料使用。

稀硫酸（40%）经多级真空蒸发或采用浸没燃烧法，提浓至 75%后循环使用。

硫酸间接水合法具有以下特点：

① 对原料正丁烯纯度要求不高，原料适应性强，蒸汽裂解 C_4 馏分及炼厂 C_4 馏分均可为原料。

② 反应条件缓和，工艺简单、成熟。

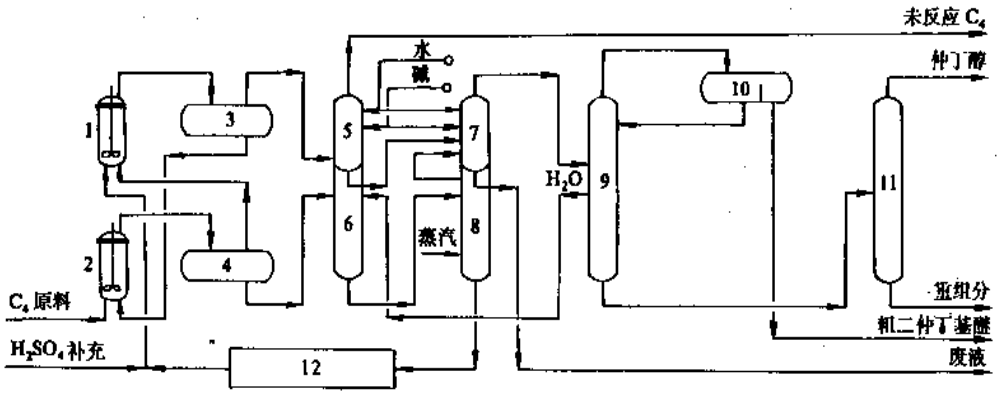


图1 正丁烯硫酸间接水合工艺流程[35]

1,2—酯化反应器;3,4—液-液分离器;5—未反应 C_4 洗涤塔;6—预水解塔;7—仲丁醇中和塔;8—主水解塔;9—仲丁醇脱轻组分塔;10—液-液分离器;11—仲丁醇脱重组分塔;12—硫酸提浓工序

硫酸间接水合法具较严重的缺点:

① 消耗大量硫酸和烧碱;

② 污染严重,生产 1t 仲丁醇需排放 3.7t 含硫酸钠(2%)的废水;

③ 反应选择性较低,正丁烯的单耗较高;

④ 设备腐蚀严重,需使用耐酸材质。

(3) 树脂为催化剂的直接水合法[35,38~42] 前联邦德国 Deutsche Texaco 公司于 1984 年开发成功以强酸性离子交换树脂为催化剂的正丁烯直接水合制仲丁醇的新工艺,并建成 60kt/a 直接水合法工业装置。

在强酸性离子交换树脂催化剂作用下,正丁烯通过质子催化作用生成仲丁醇:

$$CH_2{=}CH{-}CH_2CH_3 + H_2O \xrightarrow{H^+} CH_3{-}CH(OH){-}CH_2{-}CH_3 + 43kJ/mol$$

正丁烯的 3 个异构体的水合速度和反应热略有差异。由于 C_4 烃与水几乎不互溶,因此反应是在三相(固相催化剂、液相水和超临界有机相)条件下进行。强酸性离子交换树脂催化剂为磺化二乙烯基苯交联聚苯乙烯,树脂的理想交联度为含二乙烯基苯 12%,磺酸基含量 12~16%。该树脂特点是热稳定性好,磺酸基因水解脱落的倾向小。

与丙烯水合反应相比,正丁烯水合反应速度较低,需采用较高的反应温度,通常反应起始温度约 150℃,随树脂催化剂失活而逐步提高反应温度,最终反应温度约 170℃。反应压力比丙烯水合低。水过量有利于提高仲丁醇的选择性,抑制副反应,水/正丁烯摩尔比 15∶1~20∶1[43]。

工艺流程如图 2 所示。新鲜 C_4 原料与脱 C_4 塔顶蒸出的循环物料(正丁烯-丁烷馏分)混合后,再与部分无离子水混合,预热至 150~170℃,进入水合反应器。反应器内压力 5~7MPa。反应器内设置数段催化剂床层。反应物料自下而上通过反应器中各催化剂床层。通过每一段催化剂床层后均将水相与有机相分离,并把水导出反应器,水相中含少量仲丁醇和从催化剂上释出的离子,为防止离子对设备腐蚀,在循环回反应器前经阴离子交换柱处理。生成的仲丁醇与未反应 C_4 经补充无离子水后继续进入下一个催化剂床层,最后反应生成物从反应器顶部流出,经换热器冷却,在液-液分离器中分出水层后进入脱 C_4 塔。水层经阴离子交换树脂处理后循环回反应系统。脱 C_4 塔馏出的 C_4 大部分循环回反应器系统,少部分排放以避免丁烷积累。塔釜为无水粗仲丁醇,含 0.1%C_4 烃、少量二仲丁基醚、丁烯二聚物、叔丁醇和辛醇等。粗仲丁醇的提纯系统基本上与硫酸间接水合法的精馏系统相同,提纯后仲丁醇纯度达 99.9%。

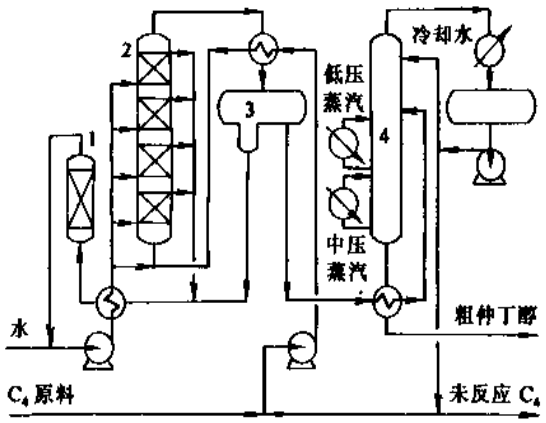


图2 树脂为催化剂的正丁烯直接水合工艺流程[35]

1—阴离子交换柱;2—水合反应器;3—液-液分离器;4—脱 C_4 塔

以强酸性离子交换树脂为催化剂的直接水合法具有以下突出优点:

① 不消耗硫酸，无酸中和步骤；

② 设备无腐蚀；

③ 无大量废水生成；

④ 仲丁醇选择性高达 99%。

树脂直接水合法不足之处是：

① 正丁烯单程转化率低，仅约 6%；

② 对原料要求较严，一般要求正丁烯含量大于 90%，低浓度正丁烯原料需提浓后才能使用。

树脂为催化剂的直接水合法对 C_4 原料要求列于表 10，与硫酸间接水合法设备投资及公用工程消耗比较列于表 11。比较表明，树脂法总的经济性优于硫酸法。但是，若使用浓度较低的正丁烯原料，仲丁醇生产规模又较小（10kt/a 以下）时，硫酸法在经济上仍有一定竞争性。

表 10　树脂直接水合法对 C_4 原料的质量要求[35]

组　分	含量，%（重量）
正丁烯	90～100
异丁烯	<2
丁二烯	<0.5
C_3 烃	<2
C_5 烃	<1
铵盐	检不出
胺	检不出

表 11　树脂直接水合法与硫酸间接水合法的投资及公用工程消耗比较[36]

工　艺	硫酸法②	树脂法	树脂法	树脂法
仲丁醇规模，t/a	50000	50000	50000	53270
仲丁醇质量	化学级	化学级	化学级	燃料级
C_4 中正丁烯含量，%（重量）	64.5	92.0	64.5	64.5
C_4 需要量，t/a	78190	48140	62250	62250
副产品[35]，t/a	40420	10870	24960	21750
丁烯回收	不回收	不回收	分子筛吸附	分子筛吸附
投资①				
界区内　百万马克	45.0	32.5	48.0	38.5
界区外　百万马克	15.0	7.5	8.5	8.0
合　计　百万马克	60.0	40.0	56.5	46.5
公用工程及化学品消耗（以每吨仲丁醇计）				
蒸汽（低压），t	3.0	4.5	3.3	2.0
蒸汽（中压），t		1.5	2.0	1.5
电，kWh	250	180③	270③	190③
燃料油，GJ	8.0			
冷却水，m^3	400	3	12	11
无离子水，m^3	2.3	1.0	1.0	1.0
硫酸，kg	65			
硝酸，kg	100			
苛性钠，kg	100	1	1	1
催化剂及辅助化学品，马克	6.0	9.0	8.0	7.0

① 联邦德国 1988 年价格基础。

② 包括稀硫酸提浓工序。

③ 基于最高空冷要求。

（4）杂多酸作为催化剂的直接水合法[31,34,44～46]　日本出光兴产公司以杂多酸为催化剂的丙烯直接水合制异丙醇工业装置已运转多年，该公司开发正丁烯直接水合工艺也采用类似的催化体系（钨硅酸体系），仲丁醇选择性达 99%以上。1985 年该公司建成一套 40kt/a 甲乙酮工业装置。

催化体系为水溶性钨硅酸盐，例如催化剂 $NaH_3[Si(W_3O_{10})_4]$。在钨硅酸阴离子及氢离子或水氢离子存在下进行正丁烯水合反应。为汽-液反应系统，反应温度 200±30℃，反应压力 19.6±4.9MPa（200±50kgf/cm^2）。

$$n\text{-}C_4H_8+H_2O \rightleftharpoons sec\text{-}C_4H_9OH+5.86\ J/mol\ (1.4\ kcal/mol)$$

反应热较小，若考虑反应条件下的相变因素则基本上接近等温反应操作。

反应体系为平衡反应。正丁烯的实测平衡转化率显著低于热力学计算值。正丁烯的单程转化率仅 4～6%，仲丁醇在水溶液中浓度约 2%（重量）。因此，从水溶液中回收低浓度仲丁醇是个问题。采用习用方法回收仲丁醇时，首先以仲丁醇-水共沸物［含仲丁醇 73%（重量）］蒸出，然后加入苯等第三组分进一步共沸脱水。需要处理及循环大量含催化剂的腐蚀性水溶液，不仅增加能耗，且除反应器外还增加其它耐腐蚀设备，导致投资及公用工程费用较高。

该公司研究人员发现，在正丁烯超临界条件下［正丁烯临界温度 T_c 为 145℃，临界压力 P_c 为 3951.87kPa（39atm）］操作，仲丁醇的汽-液平衡关系与常压条件下显著不同。在超临界条件下，仲丁醇在正丁烯气相中浓度显著提高，浓度高达 50%（重量）。实质上，正丁烯既是反应物，同时对产物仲丁醇又起着超临界萃取剂的作用。基于此原理，该公司确定了超临界工艺条件，巧妙地开发成功正丁烯直接水合的超临界工艺流程（图 3）。

产物仲丁醇与未反应正丁烯由反应器上部气相空间取出，经冷却液化形成水相和液化丁烯相（含仲丁醇的

有机相），经分离后水相循环回反应器。液化丁烯相中水分含量很小，仲丁醇浓度极高，超越了仲丁醇-水共沸组成。液化丁烯相送脱丁烯塔实现仲丁醇与正丁烯分离。未反应的正丁烯循环回反应器，塔釜粗仲丁醇经后续脱轻、重组分精馏塔提纯，最后获得产品仲丁醇。

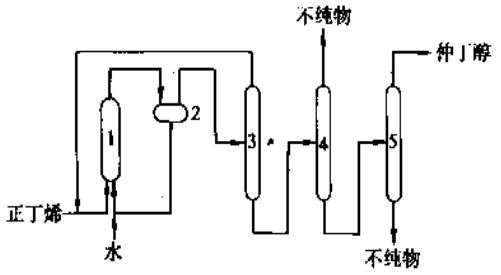


图3　杂多酸为催化剂的正丁烯直接水合工艺流程[44]
1—水合反应器；2—液-液分离器；3—脱丁烯塔；4—脱水塔；5—仲丁醇精馏塔

工艺流程简捷，催化剂水溶液不引出反应器，因此，使用耐腐蚀材质仅限于反应器。此外，高沸点副产物（二仲丁基醚及正丁烯齐聚物）均被超临界正丁烯萃出，不积存在反应器内。

4.1.2.　仲丁醇脱氢工艺

仲丁醇催化脱氢目前大部分工业装置使用传统气相法。1965年法国石油研究院开发成功液相法，在西班牙建立5 kt/a甲乙酮装置。1985年，日本出光兴产公司也采用液相法建成40 kt/a甲乙酮装置。

（1）气相催化脱氢[4,34,47]　仲丁醇脱氢制甲乙酮类似于异丙醇脱氢制丙酮。仲丁醇脱氢为吸热反应（51kJ/mol），反应平衡常数与温度关系如下[48]：

$$\lg K_P = -2.790T^{-1} + 1.51\lg T + 1.865$$

式中T（K）为反应温度。随反应温度增高仲丁醇的平衡转化率增高，至350℃达到极大值[49]。

原料仲丁醇含水对反应有不良影响，一般要求含水量低于0.5%（重量）。仲丁醇脱氢副反应较少，主要副反应是仲丁醇脱水生成丁烯，以及甲乙酮缩合生成5-甲基-3-庚酮。

仲丁醇气相脱氢催化剂主要有：铜系催化剂如Cu-MgO-K_2O/硅藻土[50]，CuO-NaF/SiO_2[51]，Cu-Cr_2O_3/浮石[52]，Cr-$BaCrO_4$-Cu_2O_3-Na_2O/SiO_2[53]，Cu-Cr_2O_3-MgO/SiO_2[54]，Cu-Zn-Cr/α-Al_2O_3[55]，Cu-Zn合金（黄铜）催化剂[56,57]，氧化锌催化剂如ZnO-Bi_2O_3/Fe[58]，ZnO-Bi_2O_3/活性炭[59]，ZnO-Na_2O/α-Al_2O_3[60]，ZnO-Na_2O/活性炭[61]。

Cu-Zn合金催化剂缺点是要求反应温度较高（400℃）。在氧化锌催化剂上易发生仲丁醇脱水生成丁烯的副反应。为降低脱水副反应，氧化锌中添加Na_2O、Bi_2O_3、Sb_2O_3、ZrO、ThO_2、CeO_3、V_2O_5等氧化物[59]。据称[55]，Cu-Zn-Cr/α-Al_2O_3较Cu-Zn合金具有较好的催化活性，在375℃条件下，前者仲丁醇转化率大于93%，后者仅73%。

工业催化剂的再生周期取决于仲丁醇中水分、丁烯齐聚物、二仲丁基醚等杂质含量，一般约3～6个月，使用寿命可达数年。

a. Deutsche Texaco气相脱氢工艺[4,50]　前联邦德国Deutsche Texaco公司采用铜系催化剂，工艺流程如图4所示。无水仲丁醇经气化后进入脱氢反应器。反应条件：常压，240～260℃，液体空速4h^{-1}。列管反应器由导热油供热。反应产物经冷凝分出液体粗甲乙酮并回收氢气。粗甲乙酮进一步精馏得纯品。仲丁醇转化率90～95%，甲乙酮收率88～90%，催化剂再生周期3～4个月。

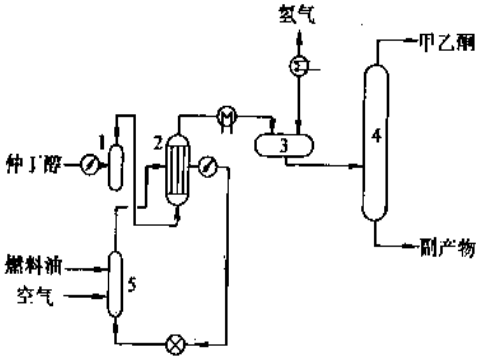


图4　Deutsche Texaco公司的仲丁醇气相脱氢流程[4]
1—仲丁醇气化器；2—反应器；3—气-液分离器；4—精馏塔；5—导热油加热

b. 丸善石油公司的气相脱氢工艺[62]　来自仲丁醇精馏塔的气相仲丁醇纯度大于99%（重量），水分小于0.5%（重量），经预热后进入脱氢反应器。列管反应器内填充Cu-Zn合金，由熔盐供热。反应压力0.5MPa，反应温度370～400℃。

反应生成物除甲乙酮外有少量水、丁烯和C_8酮。经冷却分离氢气后凝液进入第一精馏塔，蒸出甲乙酮-水共沸物。共沸混合物冷凝后用岩盐进行脱水干燥，干燥后含少量水的甲乙酮仍返回第一精馏塔。第一精馏塔塔釜为甲乙酮与仲丁醇混合物，送至第二精馏塔进行分离，塔顶得到纯度≥99.5%甲乙酮，塔釜仲丁醇返回仲丁醇精制工段，脱除高沸物后循环作为脱氢原料。仲丁醇脱氢单程转化率80～85%，甲乙酮选择性99%。

（2）液相催化脱氢[63～66]　为法国石油研究院60年代开发成功的工艺，早期只有西班牙一个小厂采用此技术，1985年日本出光兴产公司也采用此工艺。

催化剂为雷尼镍或亚铬酸铜。在搅拌条件下催化剂悬浮分散在高沸点饱和烃（十四氢蒽）溶剂中，反应温

度150～200℃，常压条件下反应。仲丁醇单程转化率为26%，甲乙酮选择性99.6%。工艺流程如图5所示。

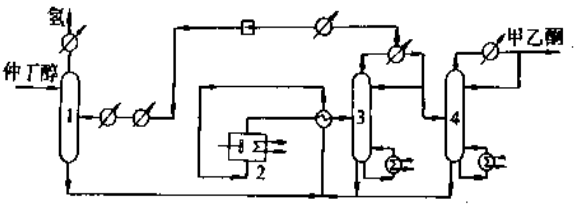


图5　仲丁醇液相脱氢的流程图

1—吸收塔；2—反应器；3—第一精馏塔；4—第二精馏塔

甲乙酮、氢气及未反应仲丁醇以气相离开反应器，进入第一精馏塔。第一精馏塔塔釜为未反应仲丁醇，循环回反应器。甲乙酮进入第二精馏塔进一步分离仲丁醇，在塔顶蒸出纯度≥99.5%甲乙酮。为避免甲乙酮在氢气中夹带损失，由第一精馏塔蒸出的塔顶气相物料，经深冷回收甲乙酮后，氢气进一步压缩并在吸收塔内与仲丁醇接触。

液相催化脱氢法的特点是反应温度较低，甲乙酮选择性高，但仲丁醇单程转化率低于气相法。

4.2.　丁烷液相氧化制醋酸联产甲乙酮[67～70]

丁烷液相非催化氧化遵循自由基链式反应机理，氧化产物复杂，除醋酸外包括乙醛、丙酮、甲乙酮和醋酸乙酯等。改变工艺条件，甲乙酮产率可达13%(重量)[68]。分离系统庞杂，投资高，能耗高。

UCC公司[69]采用非催化氧化工艺，使用活塞流反应器，反应温度150℃，压力6.5MPa，停留时间2.7min，反应产物中醋酸/甲乙酮重量比可达3∶1。

Celanese公司[71]以醋酸为溶剂，醋酸钴-醋酸钠为催化剂，反应温度160～165℃，压力5.7MPa，获得醋酸/甲乙酮重量比为1.0∶0.4。

4.3.　其它合成方法

(1) 正丁烯直接氧化法[73～75]　在乙烯液相氧化制乙醛（Wacker法）工业化成功的基础上，有人将该法移植于正丁烯液相氧化体系以制取甲乙酮。采用$PdCl_2$/$CuCl_2$均相催化剂，反应机理与乙烯氧化制乙醛类似：

$$C_4H_8+PdCl_2+H_2O\longrightarrow CH_3COC_2H_5+Pd+2HCl$$

$$Pd+CuCl_2\longrightarrow PdCl_2+2CuCl$$

$$2CuCl+2HCl+\frac{1}{2}O_2\longrightarrow 2CuCl_2+H_2O$$

$$C_4H_8+\frac{1}{2}O_2\longrightarrow CH_3COC_2H_5$$

正丁烯转化率达95%，转化为下列产物的选择性列于表12[4,76]。

表12　正丁烯转化的选择性

产　物	选择性，%（摩尔）
甲乙酮	86
正丁醛	4
氯化产物	6
二氧化碳	1

由于反应系统腐蚀严重，设备须使用高级钛材。而且副产物多，分离困难，故正丁烯液相直接氧化法至今尚未工业化。

日本丸善公司开发类似工艺，催化体系为$PdSO_4$/$Fe_2(SO_4)_3$水溶液[76,77]。Consortium für Electrochemie[79]和Eastman Kodak[80]亦发表了正丁烯液相直接氧化专利。

鉴于正丁烯液相直接氧化甲乙酮收率低，设备腐蚀严重，有人研究了气相法正丁烯直接氧化制甲乙酮工艺，采用贵金属或Sn-Mo氧化物催化剂[81～86]，Rh-Mn-Fe氯化物/Al_2O_3催化剂[87]。

(2) 仲丁苯法[1,6]　正丁烯与苯烷基化生成仲丁苯，仲丁苯氧化生成仲丁苯氢过氧化物，经酸分解得到甲乙酮和苯酚。此法缺点是操作条件严格，工艺复杂，经济性差，现已淘汰。

(3) 异丁醛异构化[88～91]　丙烯羰基合成生产正丁醛时副产的异丁醛经异构化生成甲乙酮，异构化催化剂为载在Al_2O_3、沸石或高岭土上的磷酸催化剂。反应温度250～450℃，甲乙酮收率50～60%，副产物为丙烯、异丁烯、CO_2、CO等。此法甲乙酮收率低，难以工业化。

此外，还有人研究环氧丁烷异构化[92～95]、乙烯与乙醛加成[97]等方法。现在看来，这些方法的工业化可能性均较小。

5.　经济概况

1988年前甲乙酮的国际价格约为600～800美元/t，1990年初美国市场价格约506～550美元/t[97]。据统计[4]，1979年甲乙酮的世界消耗量为642kt，其中西欧166kt，东欧18kt，北美315kt，中南美34kt，亚洲及大洋洲100kt，非洲9000t。表13列出国内外甲乙酮主要生产厂家及生产能力。

6.　产品规格

高纯甲乙酮的标准参见DIN 53247、ASTM D 740、BS1940。Deutsche Texaco公司的甲乙酮产品规格列于表14。

表13　国内外甲乙酮主要生产厂家[1]

	公司	厂址	规模 kt/a	采用工艺
美国	ARCO	Channelview, TX	33	①
	Exxon	Bayway, NY	200	
		Baton Rouge, LA	104	
	Shell Chemical	Norco, LA	104	
	Celanese	Pampa, TX	41	②
	UCC		39	
加拿大	Shell Chemical	Montreal East	21	①
英国	Exxon	Fawley	95	
法国	Shell Chemical	Berre	42	
	Atochemie	Notre-Dame	46	
荷兰	Shell Netherland	Pernis	75	
前联邦德国	Deutsche Texaco	Heide	55	⑥
西班牙	Bioguimica	Valencia	5	③
墨西哥	Celanese Mexicana	Celaye	5	④
阿根廷	Carboclor	Campana	45	①
巴西	Oxiteno	Triunto	20	
日本	丸善石油	千叶	70	
	东燃石化	川崎	70	
	出光兴产	冈山	40	⑤
中国	泰州石化总厂	江苏泰州	7	⑥
	石油化学合成公司	台湾	40	①
印度	Cetex Petrochem	Manali, Madras	4	⑥
韩国	Yukong（油公）	Ulsan（蔚山）	50	

① 硫酸法仲丁醇/气相脱氢。
② 正丁烷氧化制醋酸的联产品。
③ 硫酸法仲丁醇/液相脱氢。
④ 进口仲丁醇脱氢。
⑤ 杂多酸法仲丁醇/液相脱氢。
⑥ 树脂法仲丁醇/气相脱氢。

表14　甲乙酮产品规格[4]

项　目	方法和标准	数　据
纯度，%（重量）	气相色谱法	≥99.7
相对密度，d_4^{20}	DIN51757	0.804～0.806
d_4^{20}		0.805～0.807
沸程，℃	DIN51751	≤0.5
沸点，℃	ASTM D 1078	79.6
酸度，mg KOH/g		0.0001
水分，%（重量）	DIN51777	
	ASTM D1364	≤0.1
色相（Pt-Co，APHA）	ASTM D 1209	≤10
不挥发物，%（重量）		≤0.002

7. 毒性、安全及贮运

（1）毒性与安全[4,5]　甲乙酮的毒性稍高于丙酮，不是高毒性化学品，没有累积性中毒作用。长时间吸入甲乙酮蒸气会刺激粘膜，引起恶心，甚至丧失知觉。甲乙酮具有强烈脱脂作用，长时间接触可引起皮炎。美国职业安全与健康管理局规定空气中甲乙酮允许浓度为200ppm。大鼠经口毒性 LD_{50} 为2500～3400 mg/kg。

甲乙酮易燃，注意防火安全。

（2）贮存及运输[4,6]　短期贮存可使用碳钢容器，长期贮存须使用不锈钢容器或衬锡容器。长期贮存时有可能通过自动催化氧化生成过氧化物，应注意防止。甲乙酮有轻度吸湿作用，可从空气中吸收水分。

贮存容器或铁路槽车，应贴上红色易燃标记，提醒注意防火。

8. 用　途

甲乙酮是重要的工业溶剂，具有挥发度适中，溶解力强、高固含量、粘度低等优点，可与多数烃类溶剂互溶而对其固含量和粘度无不良影响。广泛用作各种天然树脂和合成树脂的溶剂，在涂料、人造革、油墨和磁带等工业领域中普遍应用。甲乙酮是精制润滑油的脱蜡溶剂，并用于天然油脂的提取过程。

与溶剂用途相比，甲乙酮用作化学中间体的相对重要性较小。甲乙酮与甲醛缩合得到甲基烯丙基酮，与丙酮缩合生成甲基戊基酮。与羟胺缩合生成甲乙酮肟，用作涂料的抗结皮剂。甲乙酮过氧化物用作不饱和聚酯的聚合引发剂。甲乙酮氧化得到丁二酮，可用作奶油的香料。甲乙酮与柠檬醛反应生成甲基假紫罗兰酮，进一步环化生成甲基紫罗兰酮，用作香料。

从1962年开始，甲乙酮在联邦德国用作法定的酒精变性剂[4]。1987年美国甲乙酮用途分配见表15。

表15　美国1987年甲乙酮用途分配[96]

用　途	比例，%
涂料	50
粘合剂	13
磁带	8
润滑油脱蜡	4
油墨	3
其它	6
出口	16

参考文献

[1] 徐燕东等编，《二级基本有机原料》，236页，中国石油化工总公司科技情报研究所，1991。
[2] *Chemical Market Reporter*, Oct. 17, 9(1988).
[3] 石油化学新报，No. 2404, 12(1989)。
[4] "Ullmann", 5th ed., vol A4, pp. 475～481, 1985.

[5] "Kirk-Othmer", 3th ed., vol 13, pp. 896～907, 1981.
[6] 魏文德主编,《有机化工原料大全》,第二卷,365页,化学工业出版社,1989年。
[7] Horsley, L. H., "Azeotropic Data", Advances in Chemistry Series 116, Am. Chem. Soc., Washington D. C., 1973.
[8] B. A. 古尔维奇著,淑乃言译,《石油炼制中的选择性溶剂》,石油工业出版社,1957年。
[9] I. 梅兰著,孔德琨等译,《工业溶剂》,452页,冶金工业出版社,1984年。
[10] 程能林、胡声闻编,《溶剂手册》,上册,445页,化学工业出版社,1986年。
[11] 日本化学会编,"化学便览"(基础篇),p. 690,丸善,1975.
[12] Othmer, D. F. et al., *Ind. Eng. Chem.* **44**, 1872(1952).
[13] 日本有機合成化学協会編,"溶剤ポケットブック", p. 369, オーム社,1977.
[14] Milas, N. A., *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 5824(1959).
[15] Davis, W. Jr., *Chem. Rev.*, **40**, 240(1947).
[16] BP 586, 754 (1947), Mearue, G. W. et al. (shell Development).
[17] Beilstein (Syst. NO. 95) 1(1), 769; 1(1), 397; 1(2), 824; 1(3), 3098.
[18] Beilstein 1, 668; 1(1), 347; 1(2), 726; 1(3), 2770; 1(4), 3243.
[19] Neilsen, A. T., "Organic Reactions", vol 16, p. 20, John Wiley & Sons, New York, 1968.
[20] 济南市轻工研究所,《合成食用香料手册》,273页,轻工业出版社,1985年。
[21] Roach, J. R., Wittcoff, H., Miller, S. E., *J. Am. Chem. Soc.*, **69**, 2651(1947).
[22] Deutsche Shell, Frankfurt, Technical Broehure LB11, 1976.
[23] US 2,323,948 (1944), Bramer, H. Von et al. (Eastman Kodak).
[24] Astle, M. J., "Industrial Organic Compounds", Reinhold Publishing Corp., New York, 1961.
[25] 日本石油学会編,"プロセス ハンドブック", vol. 1, 1975.
[26] DE 2,430,710(1974), Matsuzawa, H. et al, (Mitsubishi Rayon); US 4,096,194 (1978), Moy, D. et al. (Cities Service Co).
[27] 邓佩鑫、林光复,石油化工,(4),224(1980)。
[28] 上海合成橡胶厂,上海化工,(5),18(1976)。
[29] 日本石油学会編,"プロセス ハンドブック", vol. 3, 1986.
[30] DE 2,649,623 (1977), Laky, J. et al, (Magyar Asvanyolaj).
[31] 永岡建紀,*Petrotech*(ペトロテック),**10**(8),738(1987).
[32] 公開特許公報,昭 58-13694(1983).
[33] Clementi A. et al., Hydrocarbon Process., **58**(12), 109 (1979).
[34] 山田侃,武藤恒久,山口勝久,化学工学, **50**(8), 565 (1986).
[35] Prezelj, M., Koog, W., Dettmer, M., *Hydrocarbon Process.*, **67** (11), 75(1988).
[36] *Hydrocarbon Process.*, **54**(11), 118(1975).
[37] 日本石油学会編, Maruzen MEK Process, "プロセス ハンドブック", 1978.
[38] DE 3,040,997(1982), Neier, W. et al. (Deutsche Texaco).
[39] EP 43,049(1981), Neier, W. et al. (Deutsche Texaco).
[40] EP 137,443(1985), Webers, W. et al. (Deutsche Texaco).
[41] US 4,456,776(1984), Neier, W. et al. (Deutsche Texaco).
[42] DE 2,429,770 (1976), Webers, W. et al. (Deutsche Texaco).
[43] DE 2,233,967 (1974), Brandes, G. et al. (Deutsche Texaco).
[44] 山田侃,日化協月報,,40(12),18(1987).
[45] 山田侃,*Petrotech*(ペトロテック),**13**(8),627(1990).
[46] 公開特許公報,昭 49-36,023(1974).
[47] DE 1,147,933(1963).
[48] Koll. H. J. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **67**, 1084(1945).
[49] Padovani, C. et al., *Rev. Combust.*, **5**, 81(1981).
[50] DE 1,147,933(1958), Langheim, R. et al., (Rheinpreussen AG).
[51] JP 68-3163(1968), Tadashi, M. et al. (Toyo Rayon Co).
[52] DE 1,026,739 (1958), Opitz, W. et al. (Knapsack-Grieshein).
[53] DE 1,913,311(1970), Ester, W. et al. (Veba-Chemie).
[54] DE 2,347,097(1975), Rottig, W. et al. (Ruhrchemie AG).
[55] US 4,453,055(1984), Slaugh, L. H. et al. (Shell Oil).
[56] Maruzen Oil, Technical Brochure, Aug. 1969.
[57] US 4,075,128(1978), 2ak, T. S. (ARCO).
[58] US 2,436,970(1948), Mistretta, V. F. (Standard Oil).
[59] US 2,794,053(1957), Altrenter, R. K. et al. (Esso).
[60] US 2,885,442(1959), McCullock, W. J. G. et al. (Esso).
[61] US 2,835,706(1958), Cordes, C. E. (Esso).
[62] 日本化学工学協会編,"化学プロセス集成", 1970.
[63] US 2,829,165(1958), Coussenmant, F. (IFP).
[64] Cronan, C. S., *Chem. Eng.*, **67**(3), 63(1960).
[65] *Hydrocarbon Process.*, **58**(11), 182(1979).
[66] Match, L. F., Mater, S., "From Hydrocarbon to Petrochemicals", p. 123, 1981.
[67] Lowry, R. P., Aguilo, A., *Hydrocarbon Process.*, **53**(11), 103 (1974).
[68] Saunby, J. B., Kiff, B. N., *Hydrocarbon Process.*, **55**(11), 247 (1976).
[69] US 3,196,182(1965), Cox, N. R. (Union Carbide).
[70] Ploder, W. H., *J. Catal.*, **23**, 358(1971).
[71] US 2,704,294(1955), Morgan, C. S., Robertson, N. C. (Celanese).
[72] *Hydrocarbon Process.*, **48**(11), 204(1969).
[73] US 3,236,897(1967), Hoerning, L. et al. (Hoechst).

[74] US 3,215,743 (1965), Riemenschneider, W. et al. (Hoechst).
[75] US 3,247,084(1966), Worsham, C. H. (Esso).
[76] GB 878,777(1961), Consortium für Electrochemie.
[77] JP 46-2010(1971), Maruzen Oil.
[78] DE 1,951,759(1970), Irinchijma, N., Tanignchi, H. (Maruzen Oil).
[79] US 3,080,425(1963), Smidt, J., Hafner, W., Jira, R. (Consortium für Electrochemie).
[80] GB 1,099,348(1968), Hagemeyer, H. J., Canter, F. C. (Eastman Kodak).
[81] 公開特許公報 昭59—33240(1984).
[82] 公開特許公報 昭58—140036(1983).
[83] 公開特許公報 昭59—5134(1984).
[84] 上海石油化学研究所, 石油化工, 2(2), 121(1973).
[85] Tan, S. et al., J. Catal., 17(2), 132(1970).
[86] Ai, M., *J. Catal.*, 49(3), 313(1977).
[87] 王玉华等, 石油化工, 16(12), 828(1987).
[88] Ланге, С. А. Евдокива, Ж. А., Левченко, Н. Г., Нефтехимия, 16(6), 818(1976).
[89] US 3,384,668(1968), Canter, F. C. (Eastman Kodak).
[90] GB 1,049,990(1966), Canter, F. C. et al. (Eastman Kodak).
[91] Landay, R., *Hydrocarbon Process.*, 46(4), 141(1967).
[92] Flowers, M. C., Penny, D. E., *J. Chem. Soc.*, Faraday Trans., 74(4), 851(1975).
[93] US 3,151,167(1964), Eisenmann, J. L. et al. (Diamond Alkali).
[94] Eisenman, J. L., *J. Org. Chem.*, 27, 2706(1962).
[95] Степанова, Г. А., Виноградов, М. Г., Нефтехимия, 13(6), 826(1973).
[96] 石油化学新報, No. 2497, 15(1970).
[97] *Chemical Market Reporter*, March 19, 17(1990).
[98] *PROMT*, (10), 95(1987).

jiazhuangxian he kangjiazhuangxian zhiji

甲状腺和抗甲状腺制剂　Thyroid and Antithyroid Preparations

邢梦龙　国家医药管理局上海医药工业研究院

1. **概述**…… 283
2. **甲状腺及其主要激素**…… 283
2.1. 甲状腺功能及功能失常…… 283
2.2. 主要的甲状腺激素…… 284
2.3. 甲状腺素类化合物…… 285
2.3.1. 甲状腺素类化合物的结构及其组成…… 285
2.3.2. 甲状腺激素的生物合成及代谢…… 285
2.3.3. 甲状腺素类似物的化学结构与活性关系…… 286
2.3.4. 甲状腺激素的制备与合成…… 287
2.3.5. 甲状腺激素类测定…… 289
3. **抗甲状腺物质**…… 289
3.1. 历史沿革…… 289
3.2. 甲状腺抑制剂…… 290
3.2.1. 碘及其它无机离子…… 290
3.2.2. 硫代酰胺类…… 290
3.2.3. 其它…… 291
3.3. 甲状腺外拮抗剂…… 291
4. **降钙素**…… 291
4.1. 作用及功能…… 291
4.2. 生物合成…… 291
4.3. 降钙素的制备及测定…… 291
4.4. 降钙素的结构与活性的关系…… 292
5. **商品制剂**…… 293
5.1. 甲状腺制剂…… 293
5.1.1. 甲状腺粉制剂…… 293
5.1.2. 甲状腺球蛋白…… 293
5.1.3. L-甲状腺素钠…… 293
5.1.4. 三碘甲腺原氨酸钠…… 294
5.2. 降钙素…… 294
5.3. 抗甲状腺制剂…… 294
5.3.1. 甲亢平…… 294
5.3.2. 他巴唑…… 294
5.3.3. 丙硫氧嘧啶…… 294
参考文献…… 294

1. 概　述

甲状腺的主要作用是产生甲状腺激素，这些激素对人体的生长、发育以及能量代谢均有很重要的作用。甲状腺激素是含碘的唯一激素，甲状腺激素主要有两种，一为L-四碘甲腺原氨酸 [51-48-9]，即 T_4，通常称为甲状腺素；一为L-三碘甲腺原氨酸 [6893-02-3]，即 T_3，它的活力要比 T_4 强3～8倍。甲状腺功能低下常有发生，但可以用甲状腺制剂予以治疗。另外，甲状腺还分泌降钙素，能降低血钙水平。甲状腺功能过高是另一种重要的临床症状，可以用抗甲状腺药物来治疗。

与甲状腺激素有关的物质，有垂体分泌的促甲状腺激素（TSH）[9002-71-5]，下丘脑产生的三肽化合物促甲状腺激素释放因子（TRH）[24305-27-9]。合成的L-甲状腺素对映体D-四碘甲腺原氨酸（D-thyroxin）具有降低胆固醇作用，各种放射性碘的制剂，可以用来破坏过量的甲状腺组织，或是用来测定甲状腺功能，还有长效甲状腺刺激素（LATS）[9034-48-4]，为一免疫球蛋白。

2. 甲状腺及其主要激素

2.1. 甲状腺功能及功能失常

甲状腺激素差不多对身体的各个部分都有作用，在出生前及新生儿时期，它具有控制生长及发育的作用，特别在生命的早期，对神经的发育特别重要，缺少这些激素会造成精神上缺陷，这种神经分化的缺陷一旦形成就不可逆，即使补充外源性甲状腺也不能逆转。

对成年人，甲状腺激素主要是调节代谢作用，它可以使基础代谢（BMR）加速，产生热量；它直接影响耗氧率，反映了哺乳动物恒温所需热量的控制。

由于甲状腺激素在正常代谢调节中起重要作用，因此甲状腺功能失常就会产生各种疾病，在胎儿或婴儿甲状腺功能低下时，会产生克汀病（愚侏病）；而成人则会产生粘液水肿病，若由于碘摄入过少则会造成甲状腺肿大；现地方性甲状腺肿，已可通过碘盐加入食盐中以避免其发生。粘液水肿病及甲状腺肿病可以用甲状腺治疗，克汀病的治疗则比较困难，它必须在婴儿出生或出生后经确诊即用甲状腺素治疗，才可以得到治疗效果。

甲状腺激素能增加心率，在甲状腺素过高情况下，会产生甲状腺激素过多综合症，它包括心动过速，心律不齐、食欲增加、以及失重、失眠焦虑等症状；另外一种甲状腺功能过高会产生中毒性甲状腺肿，主要在年轻人中发病，它的特征是眼球突出，免疫功能不正常；毒性甲状腺腺瘤（plummer's diseasc）则比较少见，症状严重的要手术切除或用放射碘作甲状腺部分破坏，轻症则用抗甲状腺药物治疗。

老年人甲状腺过高毒性症状与年轻人有不同，往往有可逆性心肌病、心律不齐，包括窦性心动过速及心房纤维颤动症，有的病人有抑郁、淡漠、人乏力及衰弱等症状[1]。

甲状腺功能过高或过低，都会产生肌肉乏力，影响肾功能，使肾过滤及肾单位钠重新吸收下降，甲状腺激素对生殖功能的调节也有作用，在缺少或过多时，能使月经异常，牛给与甲状腺激素，可以增加母牛的产奶量。甲状腺激素看来能调节细胞使其代谢功能达到最佳，这些作用包括了其它激素的功能如儿茶胺、皮质激素、及抗利尿激素等。

2.2. 主要的甲状腺激素

主要的甲状腺激素有两种，T_4（1）和 T_3（2），它们都产自甲状腺，并分泌进入血中。

甲状腺激素的分泌通过一个复杂的系统图 1[2a]进行调节，主要由中枢神经系统控制，由下丘脑、垂体和甲状腺之间的反馈性进行调节，下丘脑分泌三肽激素（TRH），促进腺垂体促甲状腺激素（TSH）的释放与合成，TSH 作用于碘代谢，其结果是甲状球蛋白水解与 T_4（T_3）的释放并进入血液，T_4 与 T_3 在血中浓度的升降可反馈影响垂体 TSH 的释放与合成。T_4 与 T_3 以两种形式在血中运输，一种呈游离状态，一种是与血浆中的甲状腺结合球蛋白（TBG），甲状腺素结合前白蛋白（TBPA）及白蛋白结合，两者间呈动态平衡。结合型的 T_4 与 T_3 均需变成游离型后进入细胞发挥作用。在生理情况下，T_4 以结合型存在，T_3 与各蛋白质亲和力小，主要以游离型存在[26]。

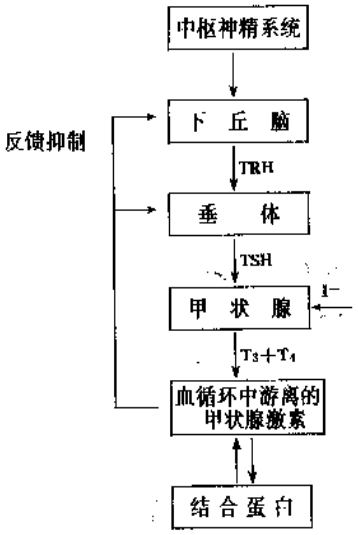


图 1 游离甲状腺激素水平控制机制

甲状腺激素通过刺激蛋白合成来影响生长及发育，已证实与甲状腺激素有作用的细胞核中有特异的受体蛋白能与 T_3 强力结合[3]，这种核受体蛋白与转录 DNA 紧密结合，当核受体与 T_3 结合后，给以 DNA 模板以信号，活化与刺激相应的mRNA的合成及释放mRNA刺激增

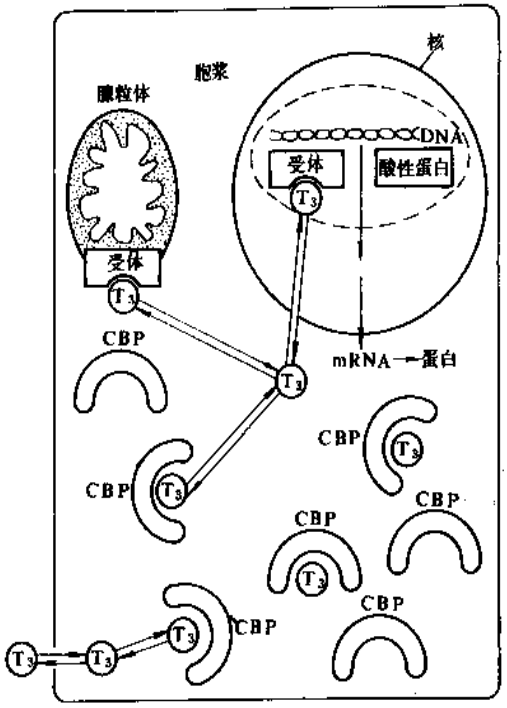


图 2 甲状腺激素进入靶细胞模型游离的 T_3 渗透进入靶细胞与胞浆结合蛋白（CBP）结合；在胞浆中 T_3-CBP 复合物与少量游离的 T_3 保持可逆性平衡，未结合的 T_3 与细胞核或腺粒体中受体作用，从而触发一系列反应

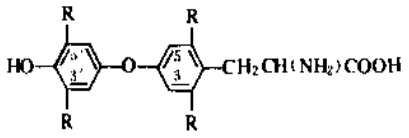
加蛋白质的合成影响生长发育，因此 T_3 使生长激素(GH)、苹果酸酶及肌球蛋白 ATP 酶的 α-亚单位相应的 mRNA 浓度增加，相反却使 TSH 及肌球蛋白 ATP 酶的 β-亚单位相应的 mRNA 浓度有减少[4]，T_3 与细胞核受体的相互作用见图 2。

除了细胞核 T_3 受体外，已证明受体也存在于其它器官中，并可以中介激素反应，如腺粒体膜及肝肾浆膜，均存在有甲状腺激素受体，其作用还在继续研究中。

2.3. 甲状腺素类化合物

2.3.1. 甲状腺素类化合物的结构及其组成

19 世纪末，人们发现甲状腺对甲状腺功能低下症有好处，为分离其活性成分，制备了提取物并上市，在工作中发现甲状腺中有很多碘。1914 年从甲状腺提取液中分离出一个具有生物活性的化合物，称为甲状腺素(T_4)。1926 年通过降解和合成确定了它的正确结构，见图 4 中(T_4)化合物。1951 年鉴定出另一个生物活性化合物 T_3。70 年代在甲状腺中又发现了更多的碘甲腺原氨酸，并在血循环中，测到碘甲腺原氨酸及其类似物，其结构式见图 3。



(L)

编　号	3-R	5-R	3′-R	5′-R
(1) T_4	I	I	I	I
(2) T_3	I	I	I	H
(3) γ-T_3	I	H	I	I
(4) 3,3′-T_2	I	H	I	H
(5) 3,5-T_2	I	I	H	H
(6) 3′,5′-T_2	H	H	I	I
(7) 3′-T_1	H	H	I	H
(8) 3-T_1	I	H	H	H
(9) T_0	H	H	H	H

图 3　在血循环中可以测到的碘甲原氨酸类及其类似物

早在 50 年代已评价了 100 多种甲状腺素类似物，1953 年 Pitt-River 发现天然存在的 3,5,3′-三碘-L-甲腺原氨酸（T_3）比 L-甲状腺素（T_4）的生物活性要高。在寻找 T_4、T_3 拮抗剂化合物方面，发现 3,5′,3′-三碘-L-甲腺原氨酸（γ-T_3）(3) 对甲状腺素有拮抗作用，并发现光学异构体 D-T_4、有降胆固醇作用。

这些化合物的作用不同，仅是碘的多少及碘所在的位置不同，从结构上来看，它们的差异很小，但在生物学及免疫活性上就有很大不同，在正常人血中，各种碘甲腺原氨酸的平均值见表 1[5]。

各种碘甲腺原氨酸及碘化氨基酸的理化数据见表 2。

2.3.2. 甲状腺激素的生物合成及代谢[2]

甲状腺激素系从酪氨酸及碘合成而得，食品中微量的碘，通过内脏将碘吸收并还原成 I^- 后，吸收进入血液到达甲状腺，甲状腺能将 I^- 捕捉进入细胞，并在细胞中积累，小鼠甲状腺体外观察到，其积累量与血液中量的比例，最高可达 500∶1。

甲状腺激素合成中需要甲状腺球蛋白 [9010-34-8] 参加，甲状腺球蛋白为一种分子量约 660000 的糖蛋白，在合成 T_3 及 T_4 中起关键作用，它含有 120 个酪氨酸基团，是甲状腺球蛋白的碘化部位，进入甲状腺的碘离子，通过甲状腺内过氧化酶作用氧化成为能与甲状腺球蛋白上酪氨酸反应的中间体，形成二碘酪氨酸 (DIT) 及单碘酪氨酸 (MIT)，两个分子的 DIT 形成 T_4，一分子的 DIT 与一分子的 MIT 偶联成 T_3，T_4 通过 5′-脱碘酶上可形成 T_3，甲状腺激素的生物合成路线见图 4[6]。

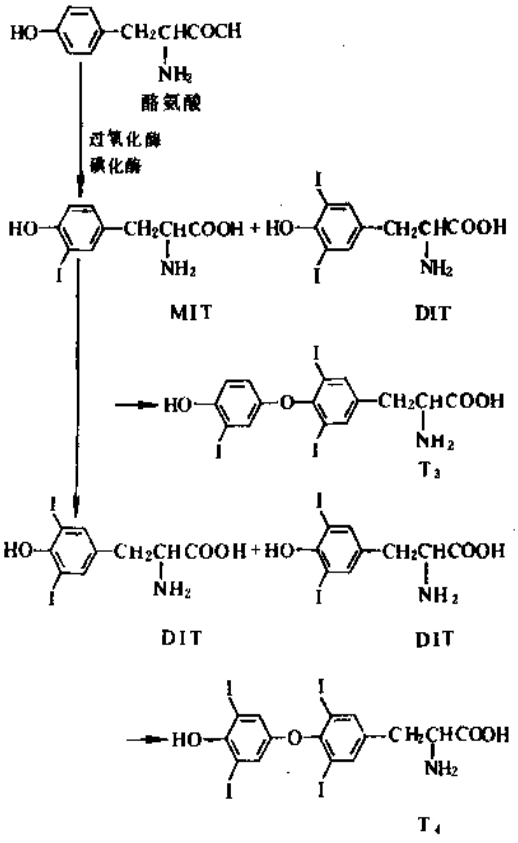


图 4　甲状腺激素生物合成路线

表 1 正常人血清中，各种碘甲腺原氨酸的平均值

CAS 登录号	碘甲腺原氨酸	缩 写	结构式编号	ng/dl	n mol/L
[51-48-9]	3,5,3′,5′-四碘-L-甲腺原氨酸	T_4	(1)	8600	111
[6893-02-3]	3,5,3′-三碘-L-甲腺原氨酸	T_3	(2)	118	1.82
[5817 39 0]	3,3′,5′-三碘 L-甲腺原氨酸	γ-T_3	(3)	40.5	0.62
[4604-41-5]	3,3′-二碘-L-甲腺原氨酸	3,3′-T_2	(4)	4.1	0.08
[1041-01-6]	3,5-二碘-L-甲腺原氨酸	3,5-T_2	(5)	7.3	0.14
[4732-82-5]	3′-一碘-L-甲腺原氨酸	3′-T_1	(6)	1.4	0.04

表 2 甲状腺碘化氨基酸的理化数据①

CAS 登录号	碘甲腺原氨酸	缩 写	分子量	I,%	pK_a(OH)	$[\alpha]_D$
[70-78-0]	3-碘-L-酪氨酸	MIT	307.1	41.3	8.70	−4.4②
[66-02-4]	3,5-二碘-L-酪氨酸	DIT	433.0	58.6	6.48 6.36	2.75②
[1041-01-6]	3,5-二碘-L-甲腺原氨酸	3,5-T_2	525.1	48.3	9.29	26.0③
[4604-41-5]	3,3′-二碘-L-甲腺原氨酸	3,3′-T_2	525.1	48.3		18.8③
[6893-02-3]④	3,5,3′-三碘-L-甲腺原氨酸	T_3	650.9	58.5	8.45	21.5③
[5817 39 0]	3,3′,5′-三碘-L-甲腺原氨酸	γ-T_3	650.9	58.5	6.5	16.7③
[51 48 9]⑤	3,5,3′,5′ 四碘 L-甲腺原氨酸	T_4	776.8	65.3	6.73 6.45	17.5③

① 数据摘自“Kirk-othmer”，3rd ed.，vol. 21，p. 1，1979.

② 在 4.8% 的 HCl 中。

③ 在 1mol/L 的 HCl C_2H_5OH 中。

④ 无水钠盐[55-06-7]。

⑤ 无水钠盐[55-03-8]。钠盐 $5H_2O$[25416-65-3]。

碘化甲状腺球蛋白作为一种胶状体贮存在甲状腺滤胞细胞中，通过蛋白水解作用使 T_3 及 T_4 释放进入血循环，甲状腺分泌 T_4 约 80μg/d，T_3 约 30μg/d，进入血浆后，血浆浓度 T_4 及 T_3 可分别达到 4～11μg/dl，80～180ng/dl，其中未与蛋白结合游离的 T_4 为 0.03%，T_3 为 0.3%[6]，T_4 在体内的半衰期为 8d，T_3 的半衰期较短，为 1d[8]。

T_3 及 T_4 的合成及分泌，可为各种抗甲状腺制品所干扰。其生物合成、分泌、降解的途径见图 5[6]。

只有在血循环中游离的 T_4 及 T_3 能代谢，其主要途径为 T_4 脱碘形成 T_3 及 γ-T_3[12]，然后再代谢脱碘成为二碘甲腺原氨酸，一碘甲腺原氨酸，最后成为甲腺原氨酸。大部分游离碘在肾脏中重新被吸收，其它则进入肝中，其 4′-OH 部位形成葡醛苷酸及硫酸结合物，然后分泌至胆汁中，在肠道下部水解成游离酚类从大便中排出。

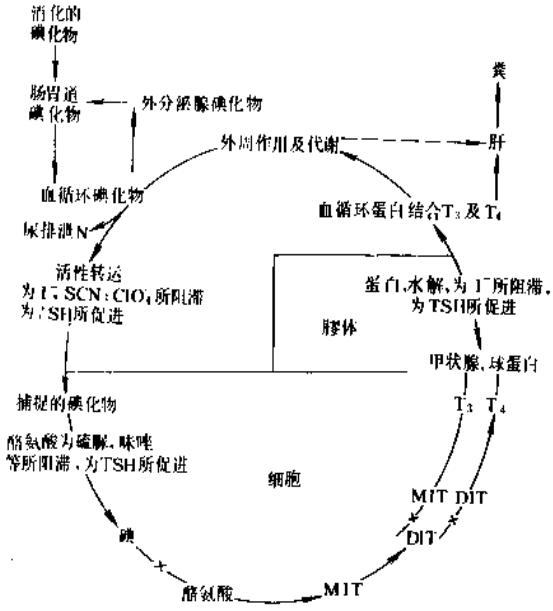


图 5 甲状腺激素生物合成、分泌、降解途径

2.3.3. 甲状腺素类似物的化学结构与活性关系

甲状腺素为二苯基甲醚化合物，一端为羟基，一端为丙氨酸侧链，碘可以取代分子中 3 个或 4 个位置，在 T_4 中，碘的取代位置为 3′，5′ 及 3，5，在 T_3 中，碘的取代位置为 3′ 及 3，5 位置，T_3 是活性最强的甲腺原氨酸，而

取代位置为 3′,5′，及 3 位置的 γ-T_3 则作用完全相反，γ-T_3 没有任何产热作用或抑制 TSH 的作用。在两个苯基之间的 O 用 S 来代替时，活性要减少 10 倍，而将 O 除去，则活性全部失去。4′位的羟基基团也很重要，羟基甲基化，活性则下降，改变丙氨酸的侧链，也会使活性减少，其氨基基团并不重要而末端羧基则很重要。

碘在甲状腺激素中的作用可能与维持三维结构有关，也可能包括在激素与受体结合时电子相互反应及电荷转移中。3,5 位碘的取代很重要，其它用卤基取代或烷基芳香基取代会失去一部分活性，3′部位为异丙基所取代，可以得到较高活性（为 T_4 的 10 倍），但 5′位置上加上第二个异丙基基团，则活性明显减少，完全没有碘的类似物，如 3,5-二甲基-3′-异丙基-L-甲腺原氨酸（DIMIT），还是保留有活性，表 3 为主要结构与生物活性关系，详细综述见参考文献［7］。

2.3.4.　甲状腺激素的制备与合成

T_4，T_3 可以从甲状腺提取而得，也可以合成而得。

从甲状腺提取 T_4 的方法，系将动物甲状腺用稀 NaOH 提取，然后用 HCl 中和，得到的沉淀即为甲状腺粗制品，上述方法反复进行，可以得到精制的 T_4[9]。

T_4 的全合成，最早由 Cha/mer 等完成，其它合成路线，都在此基础上加以改进。现用的合成路线起始原料为酪氨酸，通过碘化、酰化、酯化、缩合、水解得到 3,5-二碘甲腺原氨酸，最后加入二个碘可以成为 T_4，加入一个碘成为 T_3 见图 6[10]。从 D-酪氨酸可以得到 D-T_4，D-T_4 可以降低血胆固醇，但动物给药组，发现有增加死亡率现象[11,12]，因此未成为药物。

其它还有模似生物合成的方法，即两个DIT，偶合成为 T_4[13]。

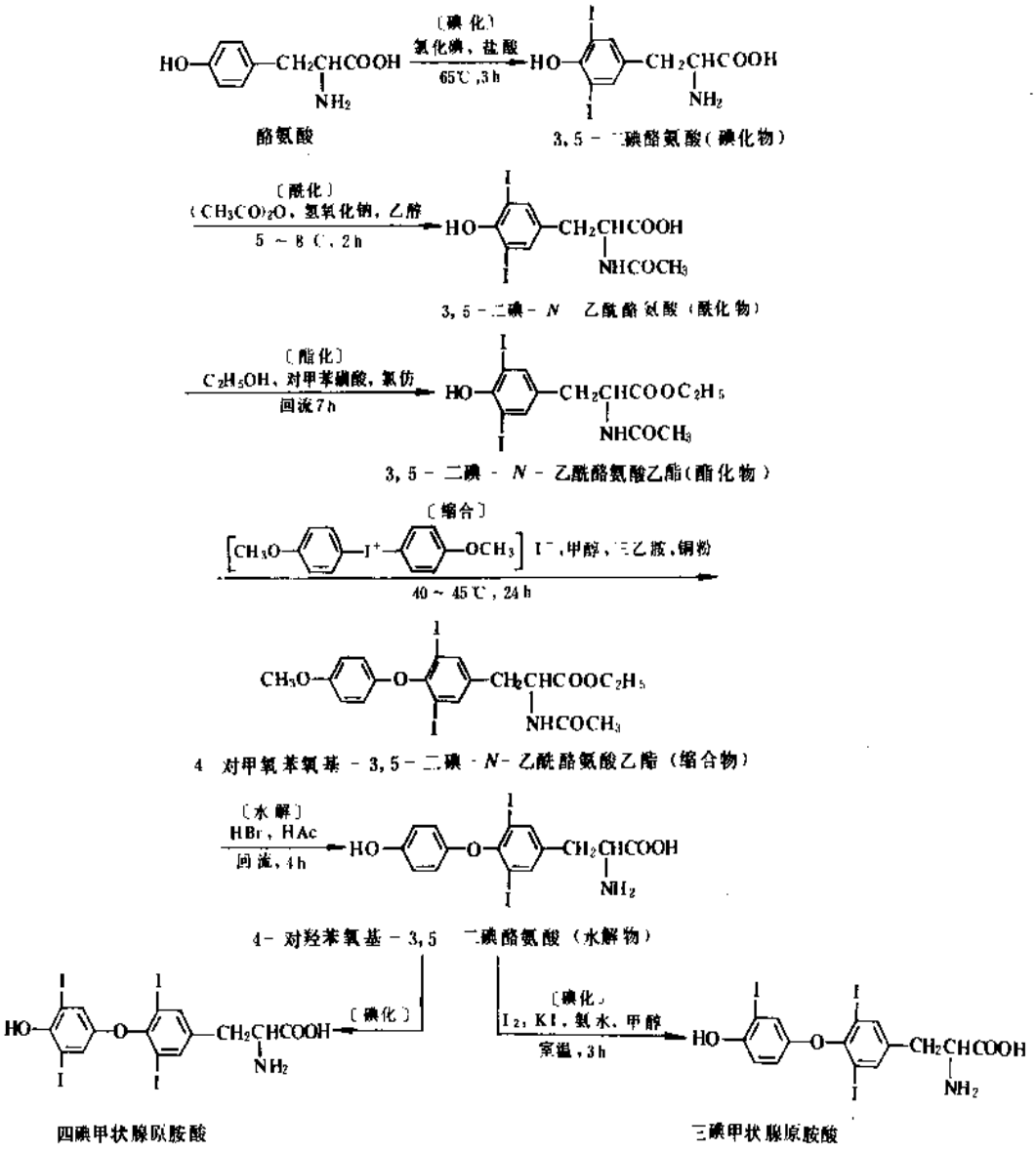
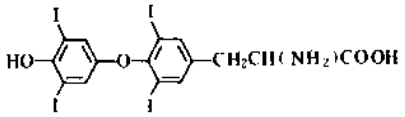
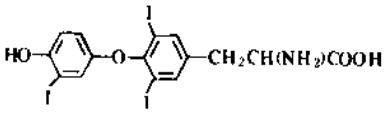
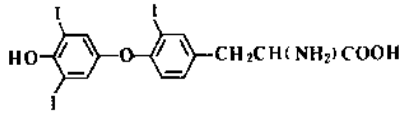
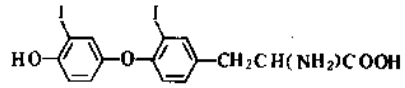
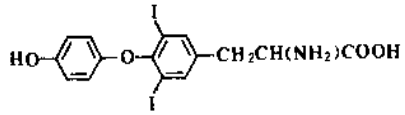
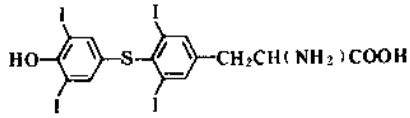
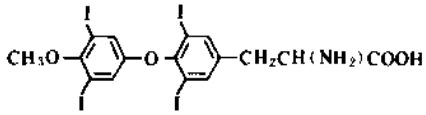
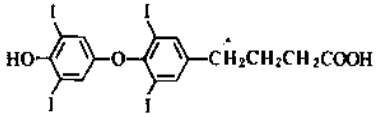
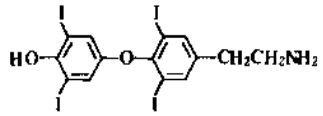
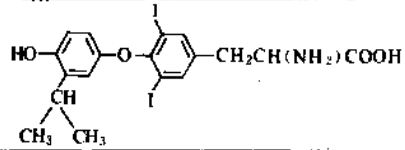
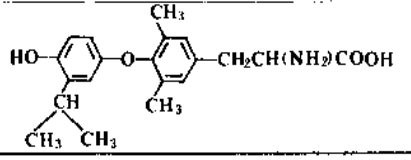


图 6　T_3，T_4 的全合成

表 3 甲状腺激素及其类似物化学结构与生物活性

CAS 登录号	化 学 结 构	化合物名称	一般名称	生物活性
[51-48-9]		3,5,3′,5′-四碘-L-甲腺原氨酸	T_4	1
[6893-02-3]		3,5,3′-三碘-L-甲腺原氨酸	T_3	3～8
[5817-39-0]		3,3′,5′-三碘-L-甲腺原氨酸	rT$_3$	<0.01
[4604-41-5]		DL-3,3′-二碘甲腺原氨酸	3,3′～T_2	<0.01～0.3
[1041-01-6]		DL-3,5-二碘甲腺原氨酸	3,5～T_2	0.07～0.11
[61458-35-3]		T_4 硫代类似物		0.1
[32180-11-3]		邻-甲氧基-DL-甲状腺素		0.05～0.5
[2422-22-2]		3,5,3′,5′-四碘-L-甲腺原氨酸		0.05
[3571-49-1]		甲腺胺		0
[51-23-0]		3,5-二碘-3′-异丙基-L-甲腺原氨酸	DIIT	10～15
		3,5-二甲基-3′-异丙基-L-甲腺原氨酸	DIMIT	0.2

2.3.5. 甲状腺激素类测定

(1) 化学测定　由于甲状腺激素类理化性质非常相近，在化学分析上的关键问题是甲状腺激素类的分离，美国药典方法已详细说明了用层析方法定量分析 T_4 及 T_3[14]。

其它还有薄层层析、柱层析、离子交换层析、凝胶层析、气相层析、高压液相层析等，可以分析测定 T_4、T_3、T_2、T_1、MIT、DIT 等，并已有综述[15]。

(2) 生物测定　尽管已有上述化学方法取代了生物测定方法，但还需要用体内或体外生物测定方法以测定甲状腺球蛋白制剂的单位，以及建立拟甲状腺或抗甲状腺新化合物的单位。

a. 体内测定　大白鼠抗甲状腺肿测定是测定甲状腺类似物活性常用的方法。大白鼠饲以如丙硫氧嘧啶类抗甲状腺化合物共 10 天，服药完毕后，甲状腺有肿大，其重量可以比对照重 6 倍。一组大鼠用标准剂量注射 T_4 [2.5μg/ (d · 100g 体重)] 或 T_3 [0.5μg/ (d · 100g 体重)]，可以防治甲状腺肿大的发生。另一组大鼠用相应剂量的拟甲状腺素化合物处理，与 T_4 或 T_3 比较其相等的活性剂量，以建立相对的单位。拮抗剂则可与 T_4 或 T_3 同时给药，其活性用甲状腺肿大的重量来评价，这些测定是基于这些类似物与调节 TSH 分泌的垂体前叶细胞中甲状腺激素受体相互作用的相对效果。

小鼠缺氧或氧耗试验是根据拟甲状腺素化合物能促进基础代谢速率的作用，小鼠或其它小动物放置于已知体积的密封容器中，并测定其存活时间[16]。

b. 体外生物测定　由于动物测定费用过高，便开发了一系列的体外测定方法，这些方法与体内测定方法相关性很好，从而大大简化甲状腺激素结构与功能之间关系的研究。

用放射标记甲状腺激素进行生物测定已于 1955 年开始，但方法不够灵敏[17]。尔后 Burger 及 Ingbar 应用氯胺-T. (chloramine-T) 方法放射标记 T_4、T_3 及其类似物，敏感度大有提高[18]，放射标记的碘化甲腺原胺酸美国已有上市，用放射标记测定甲状腺激素，已有文献综述[5]。

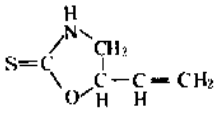
由于放射碘作为标记测定甲状腺激素类，存在有安全保护、三废处理、以及不稳定等问题，又发展了酶标免疫测定及化学发光免疫测定，酶标免疫测定 T_4、T_3 试剂合，已有商品上市。化学发光免疫测定系使用有高量子效应的化合物如氨基萘肼、氨基邻苯二甲酰肼类作为标记，可以测定 PM (picomolar) 水平的甲状腺激素，用化学发光免疫测定甲状腺激素已有综述[19]。

3. 抗甲状腺物质

理论上抗甲状腺作用可以通过各种途径来实现，例如通过用手术或用放射性碘来破坏过量的甲状腺组织，用硫代酰胺类阻断甲状腺激素的合成，用锂化物抑制甲状腺激素的释放，用硫氧嘧啶类抑制 T_4 的外周脱碘使难以形成活性更高的 T_3 以及用受体竞争拮抗剂 (y-T_3) 等方法，实际上临床试用的抗甲状腺素制剂，绝大部分为硫代酰胺类化合物。

3.1. 历史沿革

甲状腺功能可以为各种化合物所影响，1928 年，Chesney 等发现用卷心菜饲养兔子会产生甲状腺肿，之后又从瑞典芜青甘蓝中分离得到 L-5-乙烯-2-硫噁唑烷酮 (L-5-vinyl-2-thiooxazolidone)，名为甲状腺肿素 (goitrin) [500-12-9] (7)。



(7)

其化学类似物在白菜属中已有发现。1936 年 Barker 等用硫氰酸钾降低血压时，发现用药时常伴有甲状腺肿及基础代谢下降，说明这些化合物抑制了甲状腺细胞对碘的摄取。

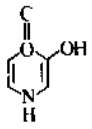
1941 年，Mackenzie 等发现治疗感染的磺胺胍，可以使甲状腺增生，并伴有基础代谢速度的降低，1942 年 Kennedy 发现烯丙基硫脲能引起大鼠甲状腺肿，在这基础上，筛选了这类化合物的抗甲状腺作用，共筛选了 100 多个化合物，发现硫脲类型衍生物中有抗甲状腺活性的，其结构中硫代酰胺 (-NH-CS-NH-) 基团是主要的，而硫的除去则作用消失，其中甲硫氧嘧啶 (硫尿嘧啶，thiouracil) [141-90-2] (8) 由于活性较高毒性较低而进入临床，尔后又开发了丙硫氧嘧啶 (丙硫脲嘧啶，progylthiouracil) [51-52-5] (9) 用以治疗甲状腺功能亢进症。磺胺类化合物有抗甲状腺作用，但作用较硫代酰胺类小，它的活性由于在分子中有 NH_2-C_6H_5 存在，若氨基有取代，其活性也消失。

1950 年，Bull 及 Frazer 等发现用雷琐辛 (resorcinol) [108-46-3] 油膏治疗脚静脉曲张溃疡时，会发生甲状腺机能减退症，但停止用药后即消失[20]，1955 年 Kriss 等用氯化钴治疗贫血时，也发现甲状腺机能减退症[21]。1968 年 Schon 等发现用碳酸锂治疗躁狂症时，会产生甲状腺肿及甲状腺机能减退症。

其它已发现的抗甲状腺副反应的药物，有口服降糖药氨磺丁脲 (carbutamide) [339-43-5]，利尿药乙酰唑胺 (acetazolamide) [59-66-5] 等，这些化合物都有氯磺酰基团 (-SO_2NH_2) 能抑制一些组织中卤素阴离子的转运。

豆科植物 (lencaena, lencocephala) 牛羊吃了会产生甲状腺肿，这些豆科植物中有一种非蛋白氨基酸含羞草碱 (β-[N-(3-hydroxy-4-oxopyridyl)]-α-amino propionic

acid)(minosine)[76177-28-1],它在牛羊瘤胃中消化成为3-羟基-4(1*H*)-吡啶酮[3-hydroxy-4(1*H*)-pyridine](DHP)(8)能抑制过氧化酶,作用与硫代酰胺类相似。



(8)

3.2. 甲状腺抑制剂

3.2.1. 碘及其它无机离子

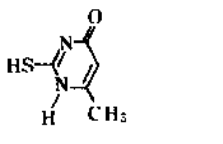
当给与大剂量碘时,由于产生 Wolff-Chaikoff 效应[22],使甲状腺的合成及释放,有暂时的抑制现象。

甲状腺对碘离子选择性的摄取,是用放射性碘治疗甲状腺机能亢进症的理论基础,使用的主要为^{131}I,其半衰期为8天,在同位素衰变时,产生高能量的β粒子,可以在辐射圆周2mm范围内破坏甲状腺组织,产生的γ射线不被甲状腺组织吸收,可用作外部扫描。

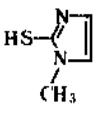
一些与碘大小类似的无机单价负离子,也能为甲状腺吸收并与活性碘离子转运起竞争性抑制作用,其强度的顺序如下:$TeO_4^- \gg ClO_4^- > ReO_4^- > BF_4^- > I^-$。但临床上使用的只有高氯酸盐,如高氯酸钠[7601-89-0]及高氯酸钾[7778-74-7],但由于一些病人在服用时产生再生障碍性贫血,因此很少使用。

3.2.2. 硫代酰胺类

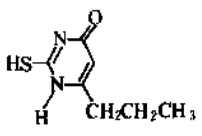
大量化合物含有硫代酰胺或硫尿基团,这些化合物均有较强的抗甲状腺作用,它抑制甲状腺过氧化酶,使碘不能与甲状腺球蛋白上酪氨酸残基起作用,从而阻止了甲状腺激素在体内的生物合成,已在临床上广泛使用的有4种,其结构式为(9)、(10)、(11)和(12)。



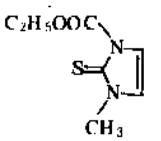
甲硫氧嘧啶
(methylthiouracil)
(9)



他巴唑
(methimazole)
(11)

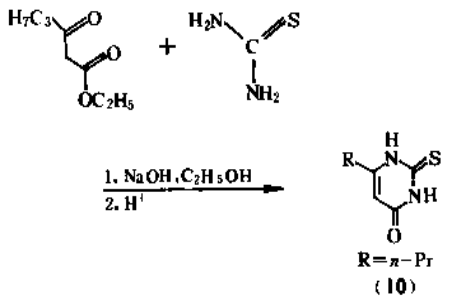


丙硫氧嘧啶
(propylthiouracil)
(10)



甲亢平
(carbimazole)
(12)

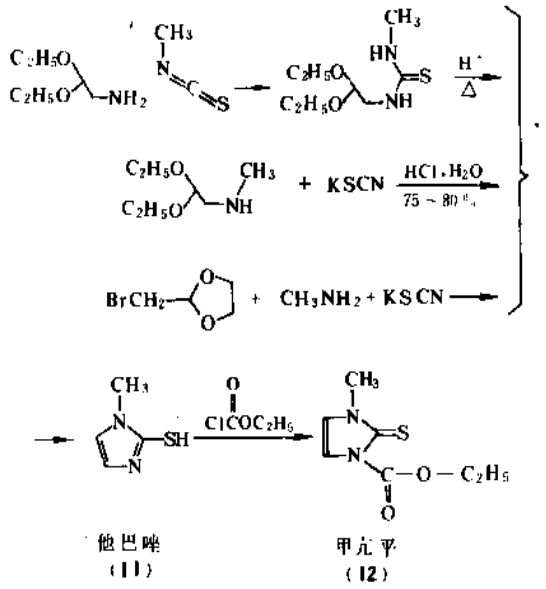
甲硫氧嘧啶系从乙基甲酰醋酸与硫脲缩合而成[23],丙硫氧嘧啶系从β-氧代己酸酯在碱性条件下与硫脲缩合而成,见图7[24]。



(10)

图7 丙硫氧嘧啶的合成

咪唑类(imidazole)的他巴唑(methimazole)[60-56-0](10)及甲亢平(carbimazole)[22232-548](12)能抑制甲状腺内激素的合成,而硫脲嘧啶类的丙硫氧嘧啶[51-52-5](10)及甲硫氧嘧啶[56-04-2](9)能抑制肠道外的T_4脱碘成为T_3,因此可用于甲状腺毒症(thyrotoxicrisis),因它能使血循环中T_3迅速下降,从而使症状有了减轻,一般是咪唑类的活性比硫脲嘧啶类的活性要高,他巴唑及甲亢平的合成见图8。



他巴唑
(11)

甲亢平
(12)

图8 他巴唑及甲亢平的合成

丙硫氧嘧啶[25]及他巴唑[26]的理化性质,分析方法和其抗甲状腺临床作用均有综述[27]。

硫代酰胺类抗甲状腺药物一般情况见表4。

丙硫氧嘧啶已发现有几个代谢物,其在尿中主要排出物为葡糖苷酸,由于其血浆中半衰期较短(约2h),给

表 4　抗甲状腺硫代酰胺类

CAS 登录号	名　　称	结构式编号	简写	分子式	分子量	硫，%	熔点，℃
[51-52-5]	6-丙基-2-硫氧嘧啶(丙硫氧嘧啶)	(10)	PTU	$C_7H_{10}N_2OS$	170.23	18.84	219～221
[56-04-2]	6-甲基-2-硫氧嘧啶	(9)		$C_5H_6N_2OS$	142.18	22.55	325 分解
[60-56-0]	1-甲基-2-硫基咪唑(他巴唑)	(11)	MMI	$C_4H_6N_2S$	114.16	28.09	146～148
[22232-54-8]	3-甲基-1-乙氧碳酰-2-硫-4-咪唑啉(甲亢平)	(12)		$C_7H_{10}N_2O_2S$	186.23	17.22	122～125

约为 4 次/d。

他巴唑及甲亢平的代谢，在尿中可以见到未改变的药物及代谢物，甲亢平结构中的乙氧碳酰基团，可以遮盖他巴唑的苦味，此基团在代谢中可以被消除，因此甲亢平可以认为是他巴唑的前体药物，他巴唑的活性高于丙硫氧嘧啶约 10 倍，半衰期约 12 h。

3.2.3.　其　它

芳香胺类及苯酚类，自 1941 年 Mackenzie 等发现治疗感染的磺胺胍可以使甲状腺增生，并伴有降低基础代谢速度以来，已考察了很多有关化合物，发现其中有苯胺基团，这些化合物以及间苯二酚样的苯酚类化合物，其主要作用是抑制碘在甲状腺中的有机合成[20]，但这些化合物在临床上未有应用。

已知用碳酸锂治疗某些精神病约产生 3.6% 的甲状腺机能低下症以及甲状腺肿的副反应，其作用可能通过抑制腺苷酸环化酶以抑制甲状腺激素的释放，并阻滞 TSH 的作用，锂盐已在临床上应用于甲状腺机能亢进症，但副反应比较大。

3.3.　甲状腺外拮抗剂

甲状腺激素的作用时间相对较长，在甲状腺毒症时，血循环中对激素合成的抑制作用太慢，因此希望有化合物能在其作用部位有竞争性抑制作用，使血循环中激素有所减少，从而对甲状腺毒症能有治疗作用。

对这方面作用的拟甲状腺素化合物进行了大量试验，其中 γ-T_3 及 3,3′-T_2 及其丙酸侧链类似物，类似物与 T_4 能降低氧耗的摩尔比为 (50～200)∶1，现还未发现临床上有更强的外周拮抗剂。

4.　降钙素

降钙素（甲状腺降血钙激素，thyro-calcitonin）[9007-12-9]，系由哺乳动物甲状腺副滤胞 C 细胞所分泌的激素，其它脊椎动物则自后鳃腺分泌。

4.1.　作用及功能

降钙素是一种骨代谢及矿物质代谢的主要调节激素，其作用机制是通过抑制破骨细胞的活性，抑制骨的吸收，防止骨质溶解及骨基质分解，并能促进破骨细胞转为骨细胞，使钙离子沉积于骨中，使增高的血钙下降，并能对抗甲状旁腺激素 (PTH) 或维生素 D 对骨的作用，降血钙素还可减少肾小管重新吸收，使尿钙、磷、钠排出量增加，但不会导致血钙至正常值以下，当血钙降低时，甲状旁腺激素增加，使钙自骨骼中分解，当血钙高时，降钙素即增加，从而降低骨骼的分解，这两个激素构成一个稳定的反馈环。

降钙素在临床上主要用于变形性骨炎症 (pagets diseas) 变形性骨炎症主要是骨代谢增加，而代谢增加过程又不是有序的，因此产生骨的变形，以致压迫神经，产生疼痛，甚至瘫痪及耳聋，产生肾结石，由于骨的血液供应量上升，局部温度有上升，在严重情况下，这种改变使外周血管阻力减少，增加心衰，最后导致死亡，在给以降钙素后，症状明显减轻，最近报道降钙素可用于预防治骨质疏松症。

4.2.　生物合成

作为小分子多肽激素，降钙素的生物合成系先合成一个前体，然后由蛋白水解酶水解，进一步酶使羧基末端酰化，最后成为在血循环中具有生物活性的降钙素，降钙素的生物合成也提供了 RNA 转录另外一种方法的例子，在甲状腺中，RNA 发展成为有降钙素密码的 mRNA，而在脑中，同样的基因则剪切成为降钙素基因有关多肽 (CGRP) 密码的 mRNA，这些激素的生物合成途径见图 9[28]。

降钙素及 CGRP 对大鼠均能降低血钙及抑制骨的重新吸收。

4.3.　降钙素的制备及测定[29]

自 1964 年 Hirsch 等用稀酸从新鲜猪甲状腺提取制备降钙素以来，很多研究者采用了甲状腺丙酮脱脂粉末作为起始原料，用稀酸来提取，经过用盐或有机溶剂或三氯醋酸沉淀后，可以得到降钙素的粗制品，粗制品的精制主要通过凝胶过滤，反相提取、碟型电泳等方法来予以精制，精制降钙素的比活性，为甲状腺丙酮干燥粉末的 44000 倍，其比活性为 150～200MRC 单位/mg，人降钙素部分精制品的比活性为 0.039MRC 单位/mg。

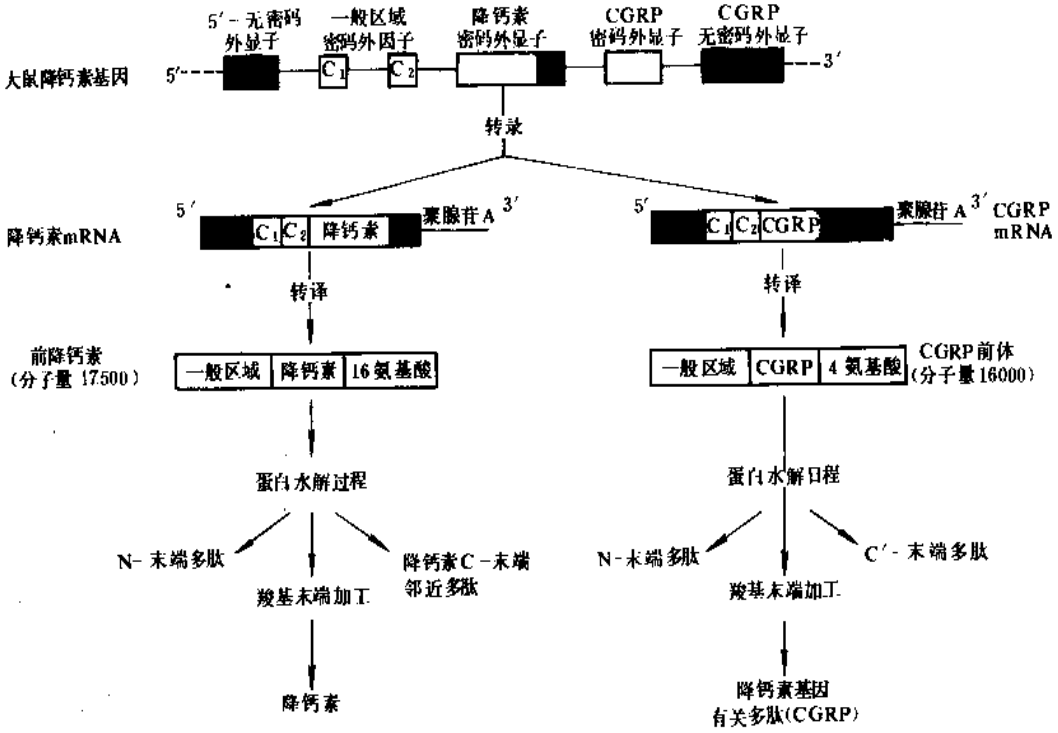


图 9 降钙素生物合成程序

C_1，C_2：密码外显子 一般区域；

CGRP：降钙素基因有关多肽

降钙素为32个氨基酸构成的多肽，其生产方法有合成法[30]，包括固相合成法[28,31]，生物合成法[32,33]，基因重组法[34]，用基因重组法制备降钙素，由于分子量小易为细菌酶所降解，经济上不合算尚未能生产。

测定方法主要是测定降低大鼠血钙的活性。MRC单位为英国医学研究委员会(Medical Research Council)所规定的川 Kumer 方法测定的单位，并提供 0.25MRC 单位/安 及22MRC单位/安瓿的标准品。现已有国际单位，如猪降钙素1个单位，相当于10μg的精制品。

除大鼠降血钙测定方法外，其它还有放射免疫测定等。

4.4. 降钙素的结构与活性的关系

降钙素是含有32个氨基酸，1～7有双硫键以及C-末端为脯氨酸的多肽，已有7个种属的降钙素氨基酸序列进行了测定，其中有3种已作为药物用于临床，这即是猪降钙素（12321-44-7）、鲑降钙素（47931-85-1）及鳗降钙素（60731-46-6），其作用时间长短，随种类不同而异[35]。

鱼类降钙素如鲑降钙素与人降钙素比较，其活性有明显的不同，用大鼠体内测定法，鲑降钙素为3000IU/mg，而人、牛、猪、羊的降钙素则只有50～100IU/mg（1IU= 16.67n mol/s），这些不同种属降钙素的氨基酸序列，也有明显不同，见图10。

尽管各个种属的降血钙素氨基酸序列有不同，但有少数恒定残基，包括两个1位及7位半胱氨酸为二硫键所连接，在8个恒定残基中，就有5个在这二硫键中。人、鼠降钙素类似物不含有双硫键的就没有活性，但1及7位半胱氨酸为丙氨酸(alanine)或S-乙酰氨基甲基半胱氨酸取代时，所形成的开环类似物，依然具有降血钙完全效力[36]。

Maier 等研究了降钙素的结构与功能关系，发现多肽键的C-末端脯氨酸非常重要，将脯氨酸除去或接上酰胺基，活性会明显降低。鲑降钙素的29及31位置上为丝氨酸及苏氨酸，而人降钙素则为缬氨酸与丙氨酸，若人降钙素中的缬氨酸与丙氨酸用丝氨酸及苏氨酸来取代，则人降钙素的活性增加了5倍，相反，鲑降钙素中这两个氨基酸用缬氨酸、丙氨酸来取代，其活性要降低50%。人降钙素在12、16、19位置上为有芳香环的氨基酸，即酪氨酸、苯丙氨酸、苯丙氨酸，而鲑降钙素在这些位置上为亮氨酸，若人降钙素中的12、16、19位置为亮氨酸所取代时，其活性可增加10倍，其中12位置上的亮氨酸特别重要。将鲑降钙素中8、22位置上的缬氨酸。酪氨酸代入人降钙素相应位置上时，也可以增加人降钙素

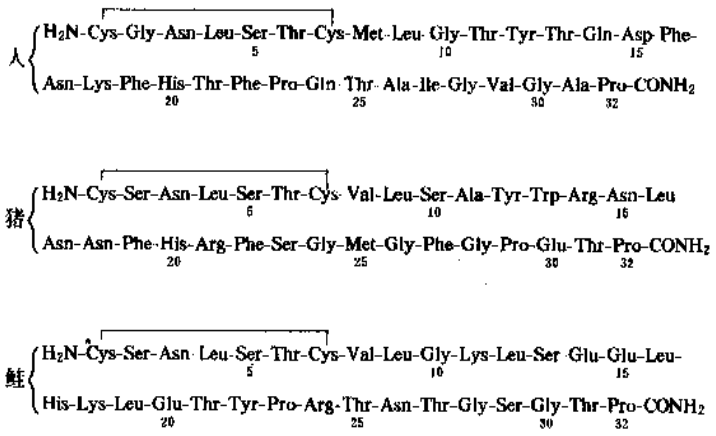


图 10　人、猪、鲑的氨基酸序列

Cys—半胱氨酸；Gly—甘氨酸；Asn—天冬酰胺；Len—亮氨酸；Ser—丝氨酸；Thr—苏氨酸；Met—蛋氨酸；Tyr—酪氨酸；Glu—谷氨酸；Asp—天门冬氨酸；Phe—苯丙氨酸；Lys—赖氨酸；His—组氨酸；Pro—脯氨酸；Ala—丙氨酸；ILeu—异亮氨酸；Val—缬氨酸；Trp—色氨酸；Arg—精氨酸

的活性[21]。

在研究降钙素的结构与活性的关系中，发现在脂质存在情况下，鲑降钙素较之哺乳动物降钙素有更多的螺旋构型，这些螺旋的相反表面各具有疏水基团或亲水基团，因此名之为两亲螺旋（amphipathic helix），两亲螺旋在生物活性上有很重要的地位，用其它极性相同的氨基酸取代两亲螺旋区的氨基酸，不会失去生物活性，而人及鲑降血钙素及其它类似物其降血钙效价与脂溶性及脂诱导的螺旋形成有关。在 8 位上甘氨酸的取代，人及鲑降钙素就有相反作用，人降血钙素中 8 位上甲硫氨酸为甘氨酸所取代时，活性会降低，相反鲑降钙素中 8 位缬氨酸为甘氨酸所取代时，活性会增加，这由于人降血钙素较鲑降血钙素结构为小，进一步增加其灵活性会减少其与受体的结合，相反，鲑降钙素需要增加其灵活性以适应受体结合的构型，而人降血钙素 8 位甲硫氨酸为构型有限制的缬氨酸所取代时，其活性可增加 5 倍[36]。

5.　商品制剂

5.1.　甲状腺制剂

到现在为止，用于治疗甲状腺功能低下症的有四种商品，即甲状腺粉、甲状腺球蛋白、L-甲状腺素、L-三碘甲腺原氨酸，这四种药品均已收载进入美、英药典，中国药典仅收载甲状腺粉制剂。

5.1.1.　甲状腺粉制剂[37]

系取猪、牛、羊等食用动物的甲状腺体，除去结缔组织与脂肪，绞碎，脱水，脱脂，在 60℃以下干燥，研成细粉制成，含甲状腺特有的化合碘为 0.27～0.33%，为淡黄色粉末，微有肉臭，对光敏感，不溶于水、乙醇及其它有机溶剂中。制成甲状腺片，含甲状腺特有的化合碘为甲状腺粉标示量的 0.255～0.345%，规格为每片 10mg、40mg、60mg，常用量口服一次 10～40mg，一日两次，极量一日 160mg。

5.1.2.　甲状腺球蛋白[38]

系从猪甲状腺提取而得，提取物水解得到的 L-甲状腺素，L-三碘甲腺原氨酸不得少于标示量的 90%，不得多于标示量的 110%，为乳白色至棕色的粉末，有特定臭味，在空气中稳定，但对光线敏感，不溶于水、乙醇及其它有机溶剂中。制成的甲状腺球蛋白片剂，其 L-甲状腺素含量不低于标示量的 85%，不高于标示量的 115%，三碘甲腺原氨酸含量不低于标示量的 90%，不高于标示量的 110%。甲状腺素的标示量为 36μg，三碘甲腺原氨酸的标示量为 12μg（每粒 65mg 的甲状腺球蛋白）。

5.1.3.　L-甲状腺素钠[14]

为四碘甲腺原氨酸左旋异构体钠盐，从动物甲状腺提取而得，也可以合成而得。成品中无水 L-甲状腺素钠的含量不得少于 97%，不得多于 103%，在 235℃熔融分解。为淡黄或奶油黄无臭、无味吸湿性粉末，在避光、干燥时稳定，稍溶于水（1g/700ml）及乙醇中（1g/300ml），不溶于有机溶剂中，可溶于碱性水溶液中。

钠盐能为人体较好吸收，但其生物利用度还只有 50%，在血浆中半衰期为 5d。

L-甲状腺素钠片剂每片为 25、50、100、150、200、300 或 500μg，每片含量不得少于标示量的 90%，不得高于标示量的 110.0%。

5.1.4. 三碘甲腺原氨酸钠[14]

为L-3,5,3'-三碘甲腺原氨酸的钠盐，系从L-3,5-二碘甲腺原氨酸有控制地碘化而得，为白色至奶油黄色、无臭或淡棕色无臭的结晶粉末，含有1.49mmol Na/g。10.3μg的三碘甲腺原氨酸钠相当于10μg的三碘甲腺原氨酸，微溶于水，不溶于氯仿、醚及其它有机溶剂中，稍溶于乙醇，能溶于氢氧化物碱性溶液中，在HCl及乙醇的混合溶液中为右旋，避光贮存，制成片剂，每片为5、20、25、50μg，日服5～100μg。

5.2. 降钙素[39]

系从哺乳动物甲状腺副滤胞或其它脊椎动物后鳃腺提取而得，或是合成制得。降钙素已收载进入英国药典，猪降钙素1IU相当于精制纯品10μg，鲑降钙素40IU相当于20μg精品，人降钙素1IU相当于3μg的精制品。

降钙素的剂型为冷冻干燥制品，易溶于水，微溶于乙醇，不溶于氯仿及乙醚中。

用大鼠血钙法测定，成品与标准品对照比较，单位现已用IU来表示，肌肉或皮下注射，治疗变形性骨炎症，使用猪降钙素，开始一个星期注射3次，每次80IU，一直到每日注射160IU。鲑降钙素开始用50IU，一星期注射3次，之后每日100IU，人降钙素开始用0.5mg，一星期3次，以后每日0.5mg。

包装猪降钙素为160单位/安瓿，鲑降钙素为100IU/ml。

5.3. 抗甲状腺制剂

抗甲状腺制剂已有商品并收载进入美、英药典的有甲亢平、丙硫氧嘧啶、他巴唑等，这3种药物中国已均有生产，其中丙硫氧嘧啶、甲亢平已收载进入《中华人民共和国药典1990版（二部）》。

5.3.1. 甲亢平

甲亢平（carbimazole）为白色粉末，具有特殊气味，微溶于水，在酒精中溶解度为1∶50，在氯仿中溶解度为1∶3。制造方法已有专利[40]。制成片、丸剂，每片含量为5mg、20mg，滴丸每粒2.5mg，常用量口服初始剂量为5～10mg，一日15～30mg，维持剂量一日为5～10mg。

5.3.2. 他巴唑

他巴唑（melhimazole）为白色至灰白色粉末，稍有气味，溶于水，在乙醇中溶解度为1∶125，水溶液基本为中性，制造方法已有报告[41]，制成片剂，初始剂量为15～60mg/d，每日分3次服用，在症状控制后，改为维持剂量，每日服用5～15mg。儿童服用剂量为400μg/(kg·d)，分3次服用，维持剂量减半。

5.3.3. 丙硫氧嘧啶

丙硫氧嘧啶（propylthiouracil）为白色或接近白色晶体或晶体粉末，微溶于水、氯仿及乙醚，极少溶于乙醇，溶于氢氧化铵及其它氢氧化物碱性溶液中，制造方法已有报告[42]，作用与甲亢平及他巴唑类似，但它还具有抑制外周T_4脱碘形成T_3的作用。

口服初始剂量为300～600mg/d，在症状控制后，改用维持剂量50～200mg/d，6～10岁儿童初始剂量为50～150mg/d，分3次服用，10岁以上儿童剂量为150～300mg/d。

参考文献

[1] Campbell, A. J., *Drugs*, **31**, 455(1986).

[2a] "Kirk-Othmer", 3rd ed., vol. 23, p. 1, 1980.

[2b] Greenspan, F. S., Rapoport, B., "Basic and Clinical Endocrinology", p. 143, Lange Medical Publications, 1986.

[3] Oppenheimer, J. H., *Ann. Inter. Med.*, **102**, 374(1985).

[4] Oppenheimer, J. H. et al., *Endocr. Rev.*, **8**, 288(1987).

[5] Wiersinga, W., Chopra, I. J., *Method in enzymology*, **84**, 272(1982).

[6] Meyers, F. H. et al., "Review of Medical Pharmacology", 7th ed., p. 342, Lange Medical Publication, 1980.

[7] Leeson, P. D., Underwood, A. H., "Comprehensive Medicinal Chemistry", vol. III, p. 1146, Pergamon Press, New York, 1990.

[8] 同[6], p. 344.

[9] Martin, E. W. et al., "Remington's Pharmaceutical Science", 17th ed., p. 980, Mack Publishing Co., 1985.

[10] 《有机药物合成手册》，1140页，上海医药工业研究院，上海，1976年。

[11] The Coronary Drug Research Gruop, *J. A. M. A.*, **220**, 996(1972).

[12] Burger, A. et al., *Lancet*, **1**, 653(1976).

[13] US 2889363 (1959), Ginger, L. G., Anthony, P. Z. (Baxter Laboratories, Inc.).

[14] "The United States Pharmacopoeia", XXII, p. 764, The Unitedstates Pharmacupeial Convention, Inc., Rockville, Md., 1990.

[15] Post, A., Warren, J. R., *Analytical Profiles on Drug Substances*, **5**, 225(1976).

[16] 同[9], 16th ed., p. 130, 1980.

[17] Gleason, G. I., *J. Biol. Chem.*, **213**, 837(1955).

[18] Burger, A., Ingbar, S. H., *Endocrinology*, **94**, 1189(1974).

[19] Schroeder, H. R., *Methods in Enzymology*, **84**, 303(1980).

[20] Arnott, D. G., Doniach, I., *Biochem. J.*, **50**, 473(1951).

[21] 同[11], Kriss, J. P. et al., **157**, 117(1955).

[22] Wolff, J., Chaikoff, I. L., *J. Biol. Chem.*, **174**, 555(1948).

[23] Liddle, W., *Amer. Chem. J.*, **40**, 550(1908).

[24] Anderson, G. W. et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, **67**, 2197 (1945).
[25] 同[15], Aboul-Enein, H. Y., **6**, 457(1977).
[26] 同[15], Aboul-Enein, H. Y., Al-badr, A. A., **8**, 351 (1979).
[27] Benttley, P. J., "Endocrine Pharmacology", pp. 110～138, Cambridge University Press, London, 1980.
[28] Rosenfeld, M. G. et al., *Nature*, **304**, 129(1983).
[29] Otto, K. B., Edward, L. G., *Annual Reviews of Biochemistry*, **38**, 83(1969).
[30] Rittel, W. et al., *Helv. Chim. Acta*, **51**, 924(1968).
[31] Otyjes, D. A. et al., *Endocrinology*, **92**, 1780(1973).
[32] 同[17], Jacobs, W. J. et al., **254**, 10600(1979).
[33] 同[32], **255**, 2645(1980).
[34] EP～A 70675(1983), Craig, R. K. et al..
[35] Steven, J. C. et al., *Drugs*, **21**, 257(1981).
[36] 同[7], Epand, R. M., Caulfield, M. P., p. 1023.
[37] 中华人民共和国卫生部药典委员会编,《中华人民共和国药典》,1990 年版,二部,104～105 页,化学工业出版社,北京,1990 年。
[38] 同[14], p. 1371.
[39] Reynolds, E. F. J. M., "The Extra Pharmacopoeia", 29th ed., p. 1338, The Pharmaceutical Press, London, 1989.
[40] US 2671088 (1954), 2815349 (1957), Rimington et al. (Natl. Res. Dev. Corp.).
[41] Jones, R. G. et al., *J. A. C. S.*, **71**, 4000(1949).
[42] 同[41], Anderson, G. W. et al., **67**, 2197(1945).

jia
钾　Potassium

徐志仁　北京化工四厂

1. 概述…… 297
2. 性质…… 297
2.1. 物理性质…… 297
2.2. 化学性质…… 297
3. 制法…… 298
3.1. 实验室制法…… 298
3.2. 工业生产方法…… 298
4. 钾合金…… 299
5. 规格与分析方法…… 300
5.1. 规格…… 300
5.2. 分析方法…… 300
6. 包装与贮运…… 300
7. 防护和安全…… 300
8. 经济状况…… 300
9. 用途…… 300
参考文献…… 301
基本参考文献…… 301

1. 概　述

钾 [7440-09-7]，K，原子序数 19，原子量 39.102，在周期表中属于第 I 类（碱金属）主族元素的第三位，钾的名称来源于拉丁文 kalium，意为碱。由于钾的化学性质很活泼，故不以游离状态存在于自然界。钾在地壳中的含量为 2.59%，在所有元素中占第 7 位。自然界中重要的钾矿有明矾石 [$K_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 24H_2O$]、钾长石 [$K(AlSi_3O_8)$]、云母 [$KAl_2(AlSi_3O_{10})(OH)_2$]、钾石盐 (KCl)、光卤石 ($KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$) 等。

金属钾是英国 Sir Humphry Davy 于 1807 年发现的，他是在电解熔融氢氧化钾时游离析出金属钾。

2. 性　质

2.1. 物理性质

钾是银白色金属，质软，刀切面呈蓝紫色。它的物理性质与化学性质和金属钠很相似。钾蒸气为紫色，钾蒸气的分子大部分是单原子，有一小部分是双原子结构。钾的物理性质列于表 1。钾有三种天然同位素[1]，^{39}K=93.08%，^{40}K=0.01%和^{41}K=6.91%。虽然^{40}K放射性同位素只占元素的很少部分，但在自然界中分布很广，它的半衰期为 10^9a，衰变为^{40}Ar，可用来计算地质年代。

表 1　钾的物理性质

性　质	数　值
原子半径，nm	0.235
离子半径，nm	0.133
电负性	0.91
晶格	体心立方
分析光谱线，nm	766.4
粘度（25℃），mPa·s（=cP）	0.258
熔点，℃	63.25
沸点，℃	765.5
密度（20℃），g/cm³	0.856
比热容，J/（g·K）	0.741
熔化热，J/g	0.598
汽化热，kJ/g	2.075
电导（20℃），μS	0.23
电阻率，Ω·m	0.0712
表面张力（100℃），mN/m	86
热导率（200℃），W/（m·K）	44.77
莫氏硬度	0.5

2.2. 化学性质

金属钾的化学性质很活泼，暴露在空气中迅速氧化，

湿度高时可引起着火。与水或冰的反应，即使温度低到−100℃，也非常剧烈。与酸的水溶液反应更为剧烈。在高温时与重金属的硅酸盐、硫酸盐、硝酸盐等反应可还原重金属。在空气中与氧作用生成超氧化钾。与有机物醇类极易反应生成醇盐。

金属钾与干燥的氮气、氩气、氢气不发生反应，250℃时与氢气开始反应生成KH，300℃以上时反应很快。固体钾与氧反应很慢，而液体钾与氧迅速反应生成K_2O和KO_2。钾与碳并不形成碳化物而生成组成不固定的固体溶液，钾原子嵌在石墨晶格层之间。钾与一氧化碳反应生成不稳定易爆炸的羰基化合物（KCO）。钾在氨的气相和液相中如有铁、镍或其它金属催化剂存在时生成氨基钾（KNH_2）。钾与硫在熔融状态生成硫化钾（K_2S）。与氟、氯、溴反应猛烈发生爆炸，生成相应的钾盐。与碘反应发生着火，生成碘化钾。钾与二氧化碳反应迅速，有时发生爆炸（另见钾化合物）。

3. 制　法

3.1. 实验室制法

少量的金属钾可用化学法、热还原法或电解法制取。例如，用碳还原碳酸钾或用碳化钙还原氯化钾：

$$K_2CO_3+2C\longrightarrow 3CO+2K$$
$$2KCl+CaC_2\longrightarrow CaCl_2+2C+2K$$

实验室中也可用热分解叠氮化钾制取钾：

$$2KN_3\longrightarrow 3N_2+2K$$

但叠氮化钾有爆炸的危险，因而最便利的实验室制法是在400℃真空条件下用金属钙还原氯化钾：

$$2KCl+Ca\longrightarrow CaCl_2+2K$$

3.2. 工业生产方法

（1）钠置换法　钠置换法制取金属钾是利用金属钠和氯化钾在760～880℃条件下进行反应：

$$Na+KCl\rightleftharpoons K+NaCl$$

反应的平衡常数K_c为：

$$K_c=\frac{[K]\ [NaCl]}{[Na]\ [KCl]}$$

在高温条件下很快达到以上平衡，用蒸馏法将金属钾取走并连续地将氯化钠排出，使反应不断向生成物方向进行以达到连续生产的目的。

钠置换法生产钾如图1所示，生产设备包括以下几部分：加热炉和钠汽化管；反应塔（底部为反应汽提部分，上部为精馏部分）；加料和排出系统；冷凝系统。设备材质全部采用316型不锈钢。加热炉用煤气加热，利用对流和辐射加热钠汽化管，该管呈发夹型，夹角近似3°，焊在反应塔上以利于钠的自然循环。反应塔直径450mm，高6400mm，内填拉西环，熔融氯化钾经阱从反应塔上部加入，反应塔上部1800mm长的精馏部分有一直径150mm的蒸汽管引出作为冷凝器，用一电磁泵将液体钾回流液从反应塔的顶部加入。金属钠连续地从反应塔的底部加入。在反应过程中钠经气化管气化，在反应塔中上升，和从上面下降的熔融氯化钾接触，达到以下平衡。

$$Na+KCl\rightleftharpoons K+NaCl$$

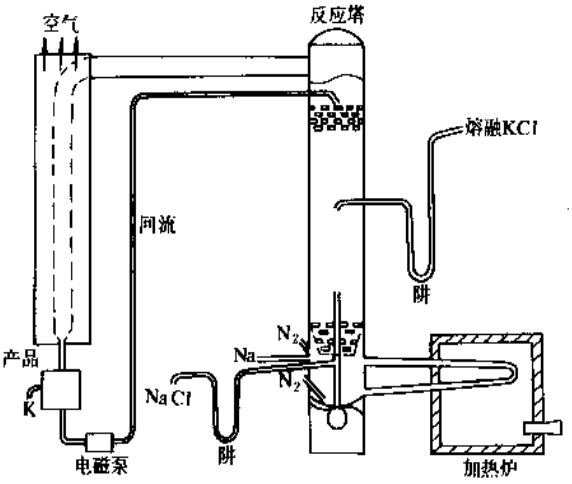


图1　钠置换法生产金属钾示意图

钾经精馏冷凝后收集为产品，熔融氯化钠连续从反应塔底部排出，反应塔下部通入氮气保护，操作压力稍高于大气压。

通过调节电磁泵可很容易地调节回流比。控制反应塔的操作条件可生产任何比例的钾钠合金。该法是目前工业规模生产金属钾的先进方法[7]。

（2）热还原法

a. 常压热还原法　如德国40年代生产钾的工艺，在1000～1100℃用碳化钙还原氟化钾，钾的收率约为80%。

$$2KF+CaC_2\longrightarrow CaF_2+2C+2K$$

用硅还原氟化钾并加石灰可使钾的收率提高到90%。

$$4KF+Si+4CaO\longrightarrow 4K+2CaF_2+SiO_2\cdot 2CaO$$

氟化钾价格昂贵且易吸潮，处理麻烦，到60年代末

研究用硅加硅石还原氢氧化钾或碳酸钾制取钾，反应温度1100～1200℃，钾收率达到95%以上[3]。

b. 真空热还原法　为降低反应温度和利用廉价原料，可采用真空热还原法。如用碳化钙还原卤化钾时加上铝粉和氧化铁在266～400Pa压力下，反应温度可降至800～1000℃[4]。

用5mol铁屑还原1mol硫酸钾并加2mol石灰，在6～106Pa压力下，反应温度1000～1150℃，反应产物为熔体，为便于连续排渣，可进行连续生产[5]。

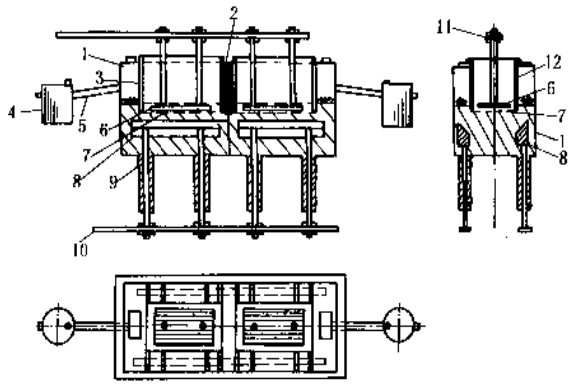


图2　电解熔融氢氧化钾生产金属钾
1—槽体；2—隔板；3—隔膜框；4—集钾罐；5—出钾管；6—阳极；7—隔膜；8—阴极；9—阴极套；10—阴极导线；11—阳极导线；12—分离金属箱

(3) 电解法

a. 固体阴极法　用石墨或镍作阳极，铁或铜作阴极，采用不同的电解质如：KCl-NaCl，KCl-K_2CO_3，KCl-KBr-KI，KOH-KI，KOH-K_2CO_3，KOH-NaOH等进行熔融电解。40年代初前苏联曾用水平式电解槽电解KOH-K_2CO_3，电流效率达到30～35%，所用电解槽如图2所示。

b. 液体阴极法　用石墨作阳极，熔融的铅或锡等作阴极、以KCl、KCl-K_2CO_3、KCl-KF、KCl-NaCl等为电解质，制取Pb-Na合金，然后再进行蒸馏制得纯金属钾，电流效率可达到80%以上。

4. 钾合金

金属钾在不同温度下可与其它碱金属及铅、汞、锡、锑、铋、铊等金属形成合金。很多钾合金在常温下是液体。钾合金保留它们的金属性质并具有较低的蒸气压。最普遍的是钾钠合金，可以将两种金属放在一起熔融制成。工业上是将金属钠与氯化钾反应生成合金。钾钠合金的相图示于图3。

含钾量在40～90%的钾钠合金在常温下是液体，钾钠合金的低共熔点为－12.3℃[含钾77.2%(重量)]。合金为银白色，其物理性质与液体钠相似，化学性质也与金属钠相似但比金属钠活泼。钾、钠、铯的三元合金(K 24%，Na 3%，Cs 73%)熔点为－76℃[6]。

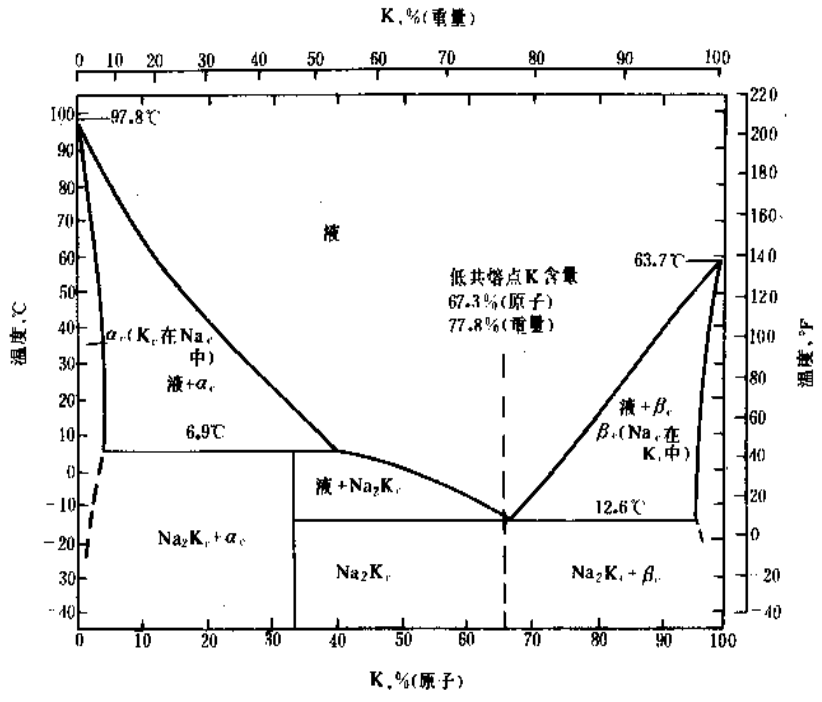


图3　钾钠合金相图
K_c—固相钾（钾晶体）；Na_c—固相钠；
α_c—钾在钠中的固溶体；β_c—钠在钾中的固溶体

5. 规格与分析方法

5.1. 规 格

工业规格金属钾含量大于或等于98%[7]，对其它金属和非金属杂质无特殊要求。高纯级金属钾含量99.99%，含氧10～50ppm，碳10～50ppm，过渡金属小于100ppm，其它碱金属小于50ppm。

5.2. 分析方法

钾含量在90%以上时采用熔点分析法。取30～40g试样，放入带柄的干燥蒸发皿内，加入液体石蜡油没过钾表面，用电炉加热至全熔，插入灵敏度为1/10度的温度计，然后逐渐降温，测得凝固点为t度，按以下公式计算钾含量：

$$K\%=0.259t+83.5$$

高纯度金属钾杂质含量的分析：分析氧采用汞齐法，与烷基卤反应，进行真空蒸馏，或采用中子活化技术。碳用过氯酸氧化或低温下纯氧氧化。氢通常用真空蒸馏或用氘同位素稀释法[8]。

6. 包装与贮运

根据《铁路危险货物运输规则》和《危险货物运输规则》[9,10]，金属钾需浸没在装有矿物油或液体石蜡油（必须无水）的金属容器内，每桶净重不得超过50kg。按规定在产品运输包装上标有一级遇水燃烧物品和腐蚀性物品的危险品标志。

根据美国州际铁路货运分类(ICC)，金属钾属于可燃固体，包装需使用红-白条标签，数量少于1.36kg时可小包装运输，大量的通常用37～208L不锈钢容器，可用惰性气体、油或真空保护。用油保护并非理想的方法，因金属钾可与渗入油中的空气反应，生成超氧化钾，超氧化钾与油可能发生爆炸。

保管防护要求：严禁潮湿，必须贮存在充分干燥并通风良好的场所，不得露天存放，应与酸类物品隔离，严禁火种接近。

装卸作业时切忌翻滚、撞击、摩擦、倾倒。不能受潮，如无防雨设备则雨雪天不准作业。车舱内必须干燥，装载车辆必须防雨良好。

7. 防护和安全

钾与水反应立即发生爆炸，固体钾暴露在空气中极易氧化，熔融钾暴露在空气中极易着火。钾着火时产生的烟雾应防止吸入和接触皮肤。凡接触钾的操作人员，必须穿戴工作服、防护眼镜、工作鞋和手套，在倾倒熔融钾和灭火时必须穿戴防火和抗化学物质的工作服。

钾着火时应使用干粉灭火，如氯化钠、干砂或无定形碳。通常的灭火材料如碳酸盐、二氧化碳、四氯化碳和水等不能用于扑灭钾着火。凡与钾接触的工具、材料、容器都必须干燥并防止吸潮。在500℃以上时，即使极少量的钾泄漏也会造成容器的严重氧化。在清洗沉积钾的系统时要注意潜在的危险，当残留的钾与醇或水反应时释放出氢气，与空气形成具有爆炸性的混合物。另外，超氧化钾也可能与有机清洗剂反应产生爆炸。

超氧化钾为黄色粉末，较易鉴别（通常在钾着火后的残留物中可见到），它是强氧化剂，与有机物发生强烈反应。

8. 经济状况

世界上生产金属钾的国家不多，美国每年生产金属钾近500t，有些公司生产金属钾是为了自用，其它生产金属钾的国家有中国、德国、日本和前苏联。

9. 用 途

（1）化学生氧剂 熔融金属钾在过量氧气中燃烧生成超氧化钾（另见无机过氧化物和过氧化合物）。超氧化钾与二氧化碳作用释放出氧气：

$$2KO_2+CO_2\longrightarrow K_2CO_3+\frac{3}{2}O_2$$

由于超氧化钾能吸收二氧化碳而释放出氧气，因此超氧化钾可用于制作密闭系统的化学氧源。在与大气隔绝的密闭系统中，吸收人呼出的二氧化碳同时供给人所需的氧气，造成与人的呼吸自然循环。该化学氧源主要用于潜艇，化工、冶金有毒场所的防毒面具，矿山井下的自救器等。

（2）热载体 钾钠合金作为传热介质，特别在高温下应用有其显著优点：沸点高(785℃)，蒸气压低(500℃时3066Pa)，热传导好［传热系数为56.73kW/（m^2·K)］。钾钠合金在相同温度下对铁基合金的腐蚀比蒸汽要小。

钾钠合金的热传递系统包括有电磁泵、流量计、氧化物控制单元（用冷阱，热阱或吸收剂除去氧化物）、贮存罐和膨胀罐。因该系统使用的温度范围较宽，因此必须有膨胀系统。整个系统用惰性气体保护。在碱金属的热传递系统的容器中常有非金属杂质如氧、碳、氮、氢的存在，因此存在腐蚀问题[11]。系统中操作温度如高于500℃，一般采用不锈钢和耐高温的金属合金，低于500℃的采用碳钢。在含有钾的系统中不能采用铝、铜、锡等金属材料。

在中子反应堆中用钾钠合金作传热介质，将反应堆中的热传出用于产生蒸汽。另外，钾钠合金也可用于化学反应系统中的传热介质和热管的材料。在消耗电极熔炉中用钾钠合金代替冷却水可保证安全，因水与熔融金

属有发生爆炸的危险，而钾钠合金与熔融金属不会发生反应。

(3) 催化剂 金属钾作为催化剂广用于有机合成中[12]，如异戊间二烯的聚合[13]，制造四乙基铅，布洛芬的合成等都用金属钾作为催化剂。由钾制成叔丁醇钾作为制造抗氧剂1010时的催化剂。早在1960年大量的钾钠合金用于猪油混合甘油酯的酯基转移催化剂，加工后的猪油与未加工的比较，具有温度低时较软、温度高时较硬的特点。

(4) 其它 金属钾可以代替水银用于热控制、电接触器和电磁控制阀中。钾钠合金可用于无极发电机和马达的液体金属电刷。3%钠-24%钾-73%铯的合金可用于液压流体。在空间技术中钾曾用于金属蒸气透平的沸腾冷凝试验。

钾在液氨中形成稳定溶液，该溶液可作为与钾反应的中间体，钾氨化物用于有机合成中可生产多种钾的有机化合物[14~16]。

参考文献

[1] Sidgwick, N. V., "The Chemical Elements and Their Compounds", vol. 1, p. 63, Oxford University Press, London, 1950.

[2] Jackson, C. B., Werner, R. C., "Manufacture of Potassium and Nak", Advance in Chemistry Series 19, p. 169, ACS. Wachington D. C., 1957.

[3] US 3615358(1971. 10. 26), Marcel Delassus.

[4] GB 961566(1964. 6. 24), Eric Potter & Clarkson.

[5] US 3700430(1972. 10. 24), (Uwe Landt Hurth Germany).

[6] Mausterler, J. W., Tepper, F., Rodgers, S. J., "Alkali Metal Handling and Systems Operating Techniques", Gordon and Breach Scientific Publishers, Inc., New York, 1967.

[7] 王材良主编，《中国化工产品分析方法手册（无机分册）》，74页，农业出版社，北京，1992年。

[8] Amateau, M. F., "The effect of Molten Alkali Metals on Containment Metals and Alloys at High Temperatures", DMIC Report-164 Battelle Memorial inst May, 1962.

[9] 《铁路危险货物运输规则》，51页，人民铁道出版社，北京，1965年。

[10] 《危险货物运输规则》，190页，人民交通出版社，北京，1971年。

[11] Stang, J. H., Simons, E. M., Demastry, J. A., Geno, J. M., "Compatibility of Liquid and Vapor Alkali Metals with Construction Material", DMIC Report 277, April 15, 1966.

[12] Shigehara, y., Ozaki, A., *J. Catal.*, **31**(2), 309(1973).

[13] Tobolsky, A., Rogers, C. E., *Polym. Sci.*, **40**, 73(1959).

[14] Harwood, J. H., "Industrial Applications of Organometallic Compounds", p. 22. Chapman and Hall, Ltd., London, 1963.

[15] Pearson, D. E., Buehler, C. A., *Chem. Rev.* **74**(1), 45, (1974).

[16] Pines, H., Stnlick, W., "Base-Catalyzed Reactions of Hydrocarbons and Related Compounds", p. 35, Academic Press, New York, 1977.

基本参考文献

1. 马夏尔·西蒂格著，沈贯甲译，《钠的制造、性质及用途》，化学工业出版社，北京，1959年。
2. Foust, O. J., "Sodium and Sodium-Potassium Engineering Handbook", Gordon and Breach Science Pubishers, Inc., New York, 1972.
3. Алабишев, А. Ф. и др., "Натрий и калий", Государственное Научно-Техническое Издательство Химической Литературы, Ленинград, 1959.

jia fei

钾 肥 Potassium Fertilizers

见肥料；钾化合物。

jiahuahewu

钾化合物　Potassium Compounds

戴元法　化学工业部上海化工研究院(1.,2.,3.1.,10.,11.)
丁炳顺　化学工业部上海化工研究院(3.2.,4.,5.2.6.,5.2.7.,5.3.)
章振源　化学工业部上海化工研究院[5.(除5.2.6.,5.2.7.),6.,7.,8.,9.]

1.　概述…… 304
2.　资源…… 305
2.1.　钾盐矿…… 305
2.2.　卤水…… 306
2.3.　资源量和工业储量…… 306
3.　钾盐矿的开采与解离…… 307
3.1.　开采…… 307
3.1.1.　钾盐矿开采…… 307
3.1.2.　盐湖卤水开采…… 307
3.2.　解离…… 307
3.2.1.　矿石内生结构和解离程度…… 307
3.2.2.　破碎和磨细…… 307
4.　氯化钾…… 308
4.1.　性质…… 308
4.2.　溶解结晶法生产氯化钾…… 308
4.2.1.　相平衡…… 308
4.2.2.　钾石盐溶解结晶工艺…… 309
4.2.3.　光卤石加工工艺…… 311
4.3.　物理方法回收氯化钾…… 313
4.3.1.　浮选法…… 313
4.3.2.　静电富集法(静电分离法)…… 314
4.3.3.　重介质分离…… 314
4.4.　用途…… 314
5.　硫酸钾…… 314
5.1.　性质…… 314
5.2.　生产方法…… 315
5.2.1.　氯化钾和硫酸镁转化…… 315
5.2.2.　氯化钾和无水钾镁矾转化…… 316
5.2.3.　由钾盐镁矾制取…… 316
5.2.4.　从天然卤水和制盐苦卤中回收…… 317
5.2.5.　氯化钾与硫酸反应…… 317
5.2.6.　从不溶性钾盐矿中回收…… 318
5.2.7.　钾盐矿加工中的副产品…… 318
5.3.　用途…… 318
6.　硝酸钾…… 318
6.1.　性质…… 318
6.2.　生产方法…… 318
6.2.1.　直接法…… 319
6.2.2.　低温萃取法…… 319
6.2.3.　复分解法…… 320
6.3.　规格和分析方法…… 321
6.4.　用途…… 321
7.　碳酸钾…… 321
7.1.　性质…… 321
7.2.　生产方法…… 322
7.2.1.　氯化钾电解碳化法…… 322
7.2.2.　有机胺法…… 322
7.2.3.　碳酸镁复盐法…… 322
7.2.4.　其它方法…… 322
7.3.　规格和分析方法…… 322
7.4.　用途…… 322
8.　氢氧化钾…… 323
9.　其它钾化合物…… 323
9.1.　碳酸氢钾…… 323
9.2.　醋酸钾…… 323
9.3.　蚁酸钾…… 323
9.4.　磷酸钾…… 323
9.5.　重铬酸钾与铬酸钾…… 324
9.6.　高锰酸钾…… 324
9.7.　氟化钾…… 324
9.8.　溴化钾…… 324
9.9.　碘化钾…… 324
9.10.　过氧化钾…… 324
9.11.　硫化钾…… 324
9.12.　氰化钾…… 324
10.　分析方法…… 324

11. 安全卫生与环境保护 …… 324
11.1. 安全卫生 …… 324
11.2. 环境保护 …… 324
参考文献 …… 324

1. 概 述

钾是一个十分活泼的金属。它几乎能与周期表中所有的非金属元素生成二元化合物。它也几乎能与所有含氧酸根及配离子生成盐。因而钾化合物的品种繁多。

钾在地壳中的含量虽占第七位，但它在矿石、土壤、海洋、湖泊和江河中的含量都很低。具有经济价值的仅有钾盐矿和含钾卤水，一般以它们为原料先制取氯化钾或硫酸钾，再以氯化钾制取其它钾化合物。

1840年，德国科学家李比希（Von Liebig）发现钾是植物生长的主要养分元素[1,2]。当时开采的钾盐矿直接作为肥料使用。1860年，首次在德国 Stassfur 开采钾盐矿-光卤石[3]。1863年，德国有14家工厂开采钾矿，1864年的产量达到110kt，1900年达到3Mt（折算到含60%K_2O的产品）。

钾化合物更早的生产历史实际上还可追朔到中世纪之前。古代人早已用水浸取草木灰制取碳酸钾，并用它为原料生产其它钾化合物。早在庞培（Pompeii，意大利西南部一古城，于公元79年火山爆发而埋入地下而消失）文化时代已用石灰与碳酸钾反应制得氢氧化钾，用于制造肥皂[4]。1608年，北美开始生产碳酸钾，主要用作生产肥皂和玻璃等原料。美国第1号专利写明："360～450t木材烧成的灰，用水浸取可得到不足1t的钾碱。"[5]

钾碱（porash）这个词泛指氯化钾、硫酸钾、氢氧化钾和碳酸钾，但最早是指草木灰浸渍的水溶液在大铁锅中蒸发结晶制得的碳酸钾。显然当时用草木烧灰制取钾碱难以满足日益增加的对碱的需求。直至1791年法国人吕布兰（N. Leblanc）开发成功了还原硫酸钠制造碳酸钠的吕布兰法之后，在很多场合用纯碱替代了钾碱[6]。

几个世纪以前，中国人就从土壤中浸取出硝酸钾（土壤中的尿氮水解并硝化反应成硝酸根再与土壤中的钾反应生成硝酸钾）。中国人称之为"土硝"，用于配制黑火药。拿破伦战争年代，硝酸钾是重要的军用化学品。

钾化合物的约95%用作肥料，其品种比较简单，其中氯化钾占约95%；其次是用于忌氯作物的硫酸钾；极少数是硝酸钾和窑灰钾肥等。

作物从土壤溶液中以K^+形式吸收作为营养。钾对作物生命过程的功能是：①促进碳水化合物代谢和淀粉的合成、解体、转移；②促进氮的代谢和促进绿色植物的蛋白质合成；③控制和调节其它养分元素的活性；④中和作物体内重要的生理有机酸；⑤活化多种酶的活性；⑥促进嫩芽嫩枝的生长；⑦提高作物的保水和抗旱能力；⑧增进作物的健康，提高其抗逆性，减少病虫害（另见肥料）。

近年世界钾肥消费量为24～28Mt K_2O。只有13个国家生产钾肥，而大多国家消费钾肥，国际贸易量约占产量的2/3。前苏联和加拿大是最大的生产国和出口国。

约5%的钾盐（氯化钾为主）作工业用途。其中很大一部分加工制成其它钾化合物。较高纯度（>99.92%）的氯化钾用电解其水溶液制得氢氧化钾和联产氯。所以氯化钾的产量和消费量在很大程度上标志钾化合物工业的规模。直接开采硫酸钾和硝石的量是有限的，它们的很大一部分是用氯化钾为原料通过化学加工制成的。1978～1990年世界钾盐生产能力列于表1[6]。前苏联和加拿大的生产能力最大，1990年两国的生产能力占世界总能力的68.6%。生产能力超过1Mt K_2O的国家还有美国、德国、法国、西班牙和以色列等国。

表1 1978～1990年世界钾盐生产能力，kt K_2O

国 家	1978	1980	1982	1984	1986	1988	1990
加拿大	7575	8000	9050	10880	12850	14690	16300
美国	2570	2500	2575	2650	2400	2200	2000
法国	2200	2200	2000	2000	2000	1700	1700
联邦德国	2920	2920	3000	3100	3100	3100	3100
意大利	235	250	270	270	270	280	300
西班牙	780	780	800	800	800	800	1000
英国	600	360	220	220	220	220	220
原民主德国	3200	3400	3600	3800	3800	3800	3800
前苏联	9650	10800	12400	14000	15500	16000	17000
以色列	750	750	1000	1000	1260	1260	1260
约旦			100	600	720	720	720
中国	100	100	100	200	200	200	200
泰国和老挝						100	300
巴西				200	250	250	400
智利	25	25	30	30	30	30	30
秘鲁					100	100	100
扎伊尔							100
世界总计	30605	32090	36145	39750	43500	45450	48530

注：泰国和老挝、扎伊尔是计划的生产能力。

世界钾盐的生产能力过剩，1987/88～1990/91年钾盐生产能力见表2[7]，1987/88～1990/91年钾肥消费量

见表 3[7]。

表 2　1987/88～1990/91 年钾肥产量，kt K_2O

国家或地区	1987/88	1988/89	1989/90	1990/91
北美	9132	9202	7781	8528
欧洲	8749	8548	8038	6895
大洋洲				
前苏联	10888	11300	10233	9037
其它发达国家	1252	1218	1301	1295
非洲				
拉丁美洲	37	56	109	68
近东	720	780	810	849
远东	40	54	56	47
总计	30818	31158	28328	26720

表 3　1987/88～1990/91 年钾肥消费量，kt K_2O

国家或地区	1987/88	1988/89	1989/90	1990/91
北美	4917	4745	5080	4860
欧洲	8395	8646	8149	6521
大洋洲	221	254	248	242
前苏联	7052	7044	6381	5081
其它发达国家	740	748	731	706
非洲	312	286	312	308
拉丁美洲	2130	2188	2053	1945
近东	147	134	162	170
远东	3381	3985	3800	4598
其它发展中国家	8	10	14	13
总计	27303	28041	26929	2444

2. 资　源

钾在地壳中的含量占第七位，占地壳重量的 2.35%。它广泛存在于岩石、土壤、海洋、湖泊和江河水中。砂石岩中平均含钾 1.1%K_2O，页岩中 2.7%K_2O，海水含 0.38g K_2O/L，由于其含量均不高，无工业回收价值。钾还存在于一切生物体中，对生物的生命过程起重要作用。因钾非常活泼，所以在自然界无单质存在。

可工业利用的钾资源分为两类：一类是水溶性资源，包括可溶性固体钾盐矿和卤水；另一类是不溶性钾盐矿，它们是氧化钾与二氧化硅和其它元素结合生成的矿物，如钾长石、白云母、明矾石及霞石等。这类矿物的钾含量多数不超过 10%K_2O，所以单纯从中提取钾是不经济的，只有从中回收某种有用物质、如氧化铝而副产钾化合物时，在特殊情况下有一定经济价值，但工业化的例子很少。所以可溶性钾资源是最主要的，其中可溶性固体钾盐矿占工业储量的 94～95%，盐湖卤水占 5～6%。

2.1. 钾盐矿[8,9]

钾盐矿是内陆海（与主海洋隔断或基本隔断的海）的蒸发沉积矿床。它们是在 200 万年到 57000 万年的史前期内陆海自然蒸发干涸而形成的。由于海水中含有钠、镁和钙等盐类，它们的溶解度往往比钾盐小，所以在海水蒸发过程中先于钾盐沉积出来形成盐矿（NaCl）、硫酸钠（芒硝）和石膏矿等。从海水中沉积出钾盐要在 99%水蒸发掉之后。但是钾盐容易与其它盐类生成复盐沉积出来，或与其它盐类共同沉积出来形成共生矿。所以含钾量很高的钾盐矿是少见的，开采的钾盐矿都要经过精制处理后才能得到钾盐产品。钾盐矿的自然性质因成矿环境的不同而变化很大。

多数的钾盐矿是氯化物体系，硫酸盐体系也有相当数量，硝酸盐系矿比较少。硝酸钾的溶解度很大，只有从成矿年代起一直到现在仍处于干旱的地理环境下，硝酸钾矿才能存在。智利的 Atacama 沙漠地带的硝石矿是世界上非常少见的。事实上，在不少情况下很难确定某个钾盐矿是氯化物系或硫酸盐系。因为钾常与镁和（或）钙形成复盐，有些复盐是由氯化物和硫酸盐组成的，例如钾镁矾是氯化钾与硫酸镁组成的复盐。有些矿床既有氯化物又有硫酸盐。

表 4 是重要的蒸发沉积的可溶钾盐矿[8,9]。

表 4　重要的蒸发沉积可溶钾盐

矿物名称	化学式	晶系	密度 g/cm³	硬度（莫氏）
无水钾镁矾 (langbeinite)	$K_2SO_4 \cdot MgSO_4$	立方	2.83	4.2
钾石盐(sylvite)	KCl	立方	1.99	2
光卤石(carnallite)	$KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$	斜方	1.60	2.7
软钾镁矾(schoenite)	$K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 6H_2O$	单斜	2.03	2.6
钾石膏(syngenite)	$K_2SO_4 \cdot CaSO_4 \cdot H_2O$	单斜	2.58	2.5
钾芒硝(glaserite)	$NaSO_4 \cdot 3K_2SO_4$	三斜	2.70	2.7
钾镁矾(leonite)	$K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 4H_2O$	单斜	2.20	2.7
钾盐镁矾(kainite)	$4(KCl \cdot MgSO_4) \cdot 11H_2O$	单斜	2.13	3
钾硝石(niter)	KNO_3	斜方	2.109,2.08	2

不溶性钾盐矿有明矾石（alunite）$K_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 2Al_2O_3 \cdot 6H_2O$，霞石（nepheline）$Na_3(Na,K)[Al_4Si_4O_{16}]$，海绿石(glauconite)$K_2(Mg,Fe) \cdot Al_6(Si_4O_{10})(OH)_{12}$，白榴石(leucite)$K[AlSi_2O_6]$，正长石或透长石(orthoclase 或 sanidine)$(K,Na)[AlSi_3O_8]$等。

主要可溶性钾盐矿的盐矿物组成列于表5[10]。

表5 主要钾盐矿石的盐矿物组成

钾盐矿石		主要矿物	次要矿物
钾石盐矿		钾石盐，石盐	硫镁矾，硬石膏，光卤石
光卤石矿		光卤石，石盐	硫镁矾，钾石盐，硬石膏
硬盐矿	硫镁矾型	钾石盐，石盐，硫镁矾	硬石膏，光卤石，无水钾镁矾，杂卤石
	无水钾镁矾型	无水钾镁矾，石盐	硬石膏，硫镁矾，钾石盐，光卤石
	硬石膏型	钾石盐，石膏，硬石膏	硫镁矾，光卤石
钾盐镁矾矿		钾盐镁矾，石盐	硫镁矾，钾石盐，光卤石

2.2. 卤　水

盐湖卤水可以说是尚在继续蒸发成矿的钾资源。世界上有3处著名的盐湖已经开发利用。它们是美国犹他州的大盐湖；中东的死海，由以色列和约旦分别开发利用；中国青海省的察尔汉盐湖。盐场的苦卤组成类似盐湖卤水，从中也可提取钾盐，但数量很少。氯化钾含量大于1%的盐湖称为钾盐湖。

盐湖卤水按其组成体系分3种类型：氯化物体系，硫酸盐体系和碳酸盐体系。表6列举一些著名盐湖卤水的体系类型与组成[10]。卤水的类型决定其物理化学作用的特征和平衡体系，据此可以了解和预测它们在蒸发水过程中的物理化学作用的方向。3种类型的卤水由于气候等条件变化而变型。可表示为：

$$\text{碳酸盐型} \rightleftharpoons \underset{\text{气候潮湿}}{\overset{\text{气候干燥}}{\text{硫酸盐型}}} \rightleftharpoons \text{氯化物型}$$

2.3. 资源量和工业储量[11]

全世界钾盐矿的资源量非常丰富，可满足今后很长时期的开采。1978年美国矿务局根据1976年的钾矿开采成本和市场价格认为可经济开采的工业储量约为12Gt K_2O，而资源量是132Gt K_2O，是工业储量的11倍，尚不包括海水中的可能钾来源[12]。世界钾资源量和工业储量列于表7。世界银行也提出了类似的报告[13]。

加拿大和前苏联是钾资源和工业储量最丰富的国

表6 著名盐湖卤水的体系与组成

类型	盐湖名	组分的含量，%										备注
		KCl	NaCl	$MgCl_2$	Na_2SO_4	$MgSO_4$	$Na_2B_4O_7$	Na_2CO_3	LiCl	Br	I	
碳酸盐	塞尔斯湖（美国）	5.02	16.06	0	6.75	0	1.63	4.80	0.043	0.04	0.003	上层
		2.94	15.61	0	6.56	0	1.93	6.78	0.017	0.027	0.002	下层
硫酸盐	大盐湖（美国）	1.34	17.0	4.3	2.95				0.036	0		
	大柴旦湖（中国）	1.36	17.6	4.35		5.07	0.29		0.10	0.012		
氯化物湖	死海（约旦，以色列）	1.14	8.4	13.2					0.012	0.40		
	察尔汉湖（中国）	1.87	5.9	20.4		0.49						晶间卤水
		1.91	13.9	10.6		0.24						达布逊湖

表7 世界钾资源分布，Mt K_2O

国　家	工业储量	其它资源量	总资源量	国　家	工业储量	其它资源量	总资源量
加拿大	9000	58000	67000	前苏联	1800	43500	45300
美国	180	5260	5440	英国	45	225	270
智利	9	9	18	以色列和约旦	218	870	1088
秘鲁	0	9	9	中国	9	9	18
巴西	45	225	270	老挝	18	27	45
法国	35	145	180	泰国	55	9015	9070
德国	450	7340	7790	刚果	0	180	180
意大利	9	27	36	澳大利亚	0	18	18
西班牙	27	154	181	总计	11900	125013	136913

家，两国的储量超过世界总储量的一半以上，资源量占世界量的 80%。资源量和工业储量比较丰富的国家还有德国、美国、约旦、以色列和泰国。关于钾盐矿的详细情况见文献[14～16]。

另据矿物手册报道，已经探明的世界钾盐工业储量已超过 20Gt K_2O。资源量超过 140Gt K_2O[17]。

中国可溶性钾盐矿资源较少，已发现的除青海省柴达木盆地的察尔汉盐湖外，在云南思茅有一处钾石盐矿。

3. 钾盐矿的开采与解离

3.1. 开　采

全世界有十几个国家开采钾盐矿，其中约 94%为可溶性钾盐矿，约 6%为盐湖卤水。

3.1.1. 钾盐矿开采

钾盐矿一般埋藏 300～1700m，除乌克兰西部的 Dombrov矿用露天开采外[8]，其余均采用地下开采。

地下开采又分竖井开采法[6,18]和溶液开采法。竖井开采又分房柱法和长壁法[12]。常规开采的许多工艺是从开采煤矿和开采盐矿移植过来的，使用的设备也相似[19]。氯化物系钾盐矿的硬度比较小，可采用开采煤矿的连续开采机或经改进的煤矿开采机连续采矿；硫酸盐系钾盐矿的硬度比较大，采矿时要先钻孔，用硝酸铵（燃油混合剂）爆破以松动矿体，再用铲运机和运输机送到竖井提升到地面。

溶液开采法又称地下溶出法[20～23]。是向矿体内注入水，使矿石溶解为溶液送至地面加工。选择溶液开采法的出发点是[6]：①矿床埋藏很深，建造竖井和井下作业比较困难，投资也较高。有的采矿工程师倾向于当矿床深达 1100m 就需采用溶液开采；②矿床工程地质条件太复杂，建竖井很困难；③矿物成分比较简单，不会在溶液输送管中结垢。

3.1.2. 盐湖卤水开采

由于盐湖卤水含盐量不高，用人工蒸发回收盐类很不经济，一般都采用盐田自然蒸发，然后收集结晶出来的盐进行加工。

3.2. 解　离

井下开采的钾盐矿石，首先都必须将矿石粉碎和磨细。破碎粒度取决于矿物组成、矿石中有用矿物单体和脉石矿物分离的程度，也与将采用的加工方法有关。同时为了避免给后续工序增加困难，希望磨碎物料中尽量减少细粉状（<0.1mm）盐粒。

3.2.1. 矿石内生结构和解离程度

在偏光显微镜下的矿石透明切片上，可以看到钾盐与其它盐类共生的情况。当采用浮选、重介质分离或静电分离等物理方法加工回收钾盐时，单个矿石颗粒应尽可能是由有用矿物一种矿物组成，这就要求通过破碎和磨细，使矿物中有用矿物解离，即单体分离。

矿物共生程度可用共生特征值定量地描述[5]，共生特征值定义为：

$$V=\frac{4F}{u}$$

式中　V——共生特征值，cm；

F——切片上有用矿物面积，cm^2；

u——切片上有用矿物周边长，cm。

有用矿物如为粗粒结晶，其共生特征值就大，如单体分离时结晶粒度较细，其共生特征值就小，如表 8 所示。

表 8　矿物共生特征值与有用单体分离的粒径关系

共生特征值，mm	有用单体分离的粒径
>3	很大
2～3	粗粒
1～2	中等
0.5～1	细粒
<0.5	很细
	超细

3.2.2. 破碎和磨细

从钾盐矿床得到的原矿粒度约 100～400mm，通常要求破碎后粒度为 5～10mm。用钻孔爆炸法开采的钾盐矿，原矿粒度最大达 300～400mm，需经二级破碎，一级破碎可用齿滚压碎机或链式破碎机，破碎比控制在 1.5～2；二级破碎用槌式破碎机，破碎比 10～40。用联合开采机开采的原矿粒度为 100～150mm，采用一级破碎即能达到要求粒度。

破碎后的钾矿石，粒度约 5～10mm。如采用溶解结晶法加工，可直接送往溶浸工序；如采用浮选等物理分离方法加工，要进一步细磨至 1～3mm，一般采用筒式棒磨机，加入饱和卤水进行湿磨。在粗粒浮选时，磨细可采用开路流程；在细粒浮选时，采用带弧形筛的闭路流程，以保证入选粒度。如采用静电分离法加工，细磨要干法操作，可把粗碎矿物通过辊筒破碎机粉碎至 1～3mm。当钾矿石中粘土质不溶物含量超过 2～3%时，常在磨矿过程中脱除矿泥，以提高浮选等后续工序的效率和产品质量。

4. 氯化钾

氯化钾(potassium chloride 或 muriate of potash，简称MOP)[7447-40-7]，分子式KCl，分子量74.55，含K 52.45%，折算成K_2O 63.17%。氯化钾是最主要的钾化合物，其产量要占全部钾化合物的95%以上，是生产其它钾化合物的原料。

世界上的氯化钾资源丰富，加工方法简便，其生产通常都在钾盐矿开采的矿区进行。

氯化钾主要资源是钾石盐(sylrite)，从钾石盐矿石提取氯化钾的方法，有浮选法和溶解结晶法两大类，采用何种生产方法，取决于原矿的物理化学性质、粘土含量等条件。

4.1. 性 质[24~27]

氯化钾是无色结晶体，为等轴晶系O_h^5，从水溶液中结晶出来的氯化钾呈乳白色，不透明。氯化钾的其它物理性质见表9。

表9 氯化钾的物理性质

性 质	数值
密度(20℃)，g/cm³	1.987
熔点，℃	790
沸点，℃	1413
比热容，J/(kg·K)	690.6
熔化热，kJ/kg	342.0
气化热，kJ/kg	2166
摩尔生成热，kJ/mol	−435.7
摩尔熵，J/(mol·K)	82.65
介电常数，Hz	468×10^6
膨胀系数，1/K(15~20℃)	33.7×10^{-6}
莫氏厚度	2~2.5
折射率	1.4903

氯化钾稍微吸湿，其在不同温度下的临界相对湿度和饱和溶液蒸气压列于表10。

表10 氯化钾饱和溶液蒸汽压和临界相对湿度

性 质	数 值						
温度，℃	10	15	20	25	30	40	50
蒸汽压，kPa	1.08	1.47	2.00	2.65	3.57	6.00	9.86
临界相对湿度，%	88.3	86.2	85.7	83.4	84.0	81.2	80.0

氯化钾易溶于水，其溶解度随温度升高而增大，在0~50℃范围内氯化钾溶解度可用下式计算，相对误差约1%。

$$C_1=256.0+2.28355t-4.8538\times10^{-3}t^2$$

$$C_2=282.7+3.0907t-3.037\times10^{-3}t^2$$

式中　t——温度，℃；

C_1——KCl溶解度，g/L；

C_2——KCl溶解度，g/kg H_2O。

商品氯化钾的纯度较高，通常农用氯化钾KCl含量≥60%，工业用氯化钾KCl含量为95~98%，中国GB 6549−86规定的氯化钾标准见表11[28]。

表11 中国氯化钾国家标准GB 6549−86

指标名称	指标					
	工业用			农业用		
	优级品	一级品	二级品	一级品	二级品	三级品
外观	白色细结晶	白色或微红色细结晶				
氯化钾含量，% ≥	98.0	96.0	93.0	96.0	93.0	90.0
水分，% ≤	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
水不溶物，(以干基计)，%≤	0.1	0.2	0.4			
氯化钠含量(以干基计)，%≤	1.2	2.0	3.0			
钙含量(以干基计)，%≤	0.1	0.3	0.5			
镁含量(以干基计)，%≤	0.05	0.2	0.3			
硫酸根含量(以干基计)，%≤	0.25	0.75	1.25			

注：以光卤石为原料冷分解浮选法生产的农业用氯化钾，水分不大于6%。

4.2. 溶解结晶法生产氯化钾

在不同温度下，氯化钾和氯化钠的溶解度不同，溶解结晶法即利用此性质生产氯化钾[28]。它是以钾石盐矿生产氯化钾最早采用的方法。杂质含量较多以及单体分离粒度较细的钾石盐矿大多采用此法生产氯化钾。地下溶液开采也是溶解结晶法的一种，只是在地下完成钾盐溶解过程，再把饱和钾盐的母液抽到地面上，使氯化钾结晶出来。

4.2.1. 相平衡

钾盐矿主要含Na^+，K^+，Ca^{2+}，Mg^{2+}，Cl^-和SO_4^{2-}这6种离子，它们与水构成六元水盐体系，要掌握钾盐矿石的湿法加工工艺，必须熟悉水盐体系的相平衡。由于Ca^{2+}含量在大多数情况下很少，在硫酸盐系统中又常形成沉淀，一般可忽略不计，该六元体系就可简化为五元体系，即Na^+，K^+，Mg^{2+}//Cl^-，SO_4^{2-}-H_2O。而在另外的一些情况下，SO_4^{2-}含量很少，可以简化为Na^+，K^+，Mg^{2+}//Cl^--H_2O四元体系。五元体系是很复杂的，例如常

见的 Na^+，K^+，Mg^{2+} //Cl^-，SO_4^{2-}-H_2O 体系，总共包括二元、三元、四元共 20 个水盐体系，在 0～100℃之间出现 23 种不同的盐类。五元体系各种组分溶解度关系，即使是在恒温恒压的条件下，也不能描绘在一个统一的三维空间图内，而在实际工作中，又只能使用平面图，因而要求对它们进行各种可能转换，使之能以适合实用的图形来表达。

根据相律原理，在恒温恒压条件下，体系的自由度 $C=K-\phi$，其中 K 为组分数，ϕ 为相数。在五元体系中，$K=5$，如果有 2 个相出现 $C=3$，上述体系就可以用三维空间来描述。图 1 是 25℃饱和 NaCl 溶液、Na^+，K^+，Mg^{2+} //Cl^-，SO_4^{2-}-H_2O 体系部分透视图。

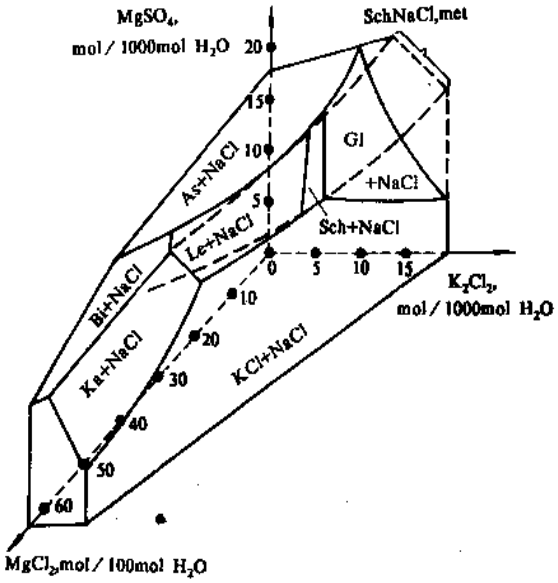


图 1　25℃，NaCl 饱和液，K^+，Na^+，Mg^{2+}|Cl^-，SO_4^{2-}-H_2O 体系部分透视图

As—$Na_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 4H_2O$；Bi—$MgCl_2 \cdot 6H_2O$；Gl—$3K_2SO_4 \cdot Na_2SO_4$；Ka—$KCl \cdot MgSO_4 \cdot 2.75H_2O$；Le—$K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 4H_2O$；Sch—$K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 6H_2O$

图中原点表示纯 NaCl 溶液，在各个面围起的空间饱和体内，均饱和一个固相（NaCl）的溶液。在饱和体的表面有几个曲面表示为饱和二个固相的溶液组成，图中一些空间曲线，是饱和三个固相的溶液组成，这对相平衡计算至关重要，亦是相平衡溶解度测定的要点，可以用数学公式定量描述各组分间的关系，这样可容易地借助于电子计算机求解和分析。

图中虚线表示该区域出现不稳定情况。介稳区出现使盐类加工更趋复杂。对实际生产中能起有效作用的是经过若干简化和归纳的二维图形。

图 2 为附有钠、水图的 Na^+，K^+，Mg^{2+} //Cl^-，SO_4^{2-}-H_2O 体系的投影图，要比三维空间图形容易分析和计算[29]。

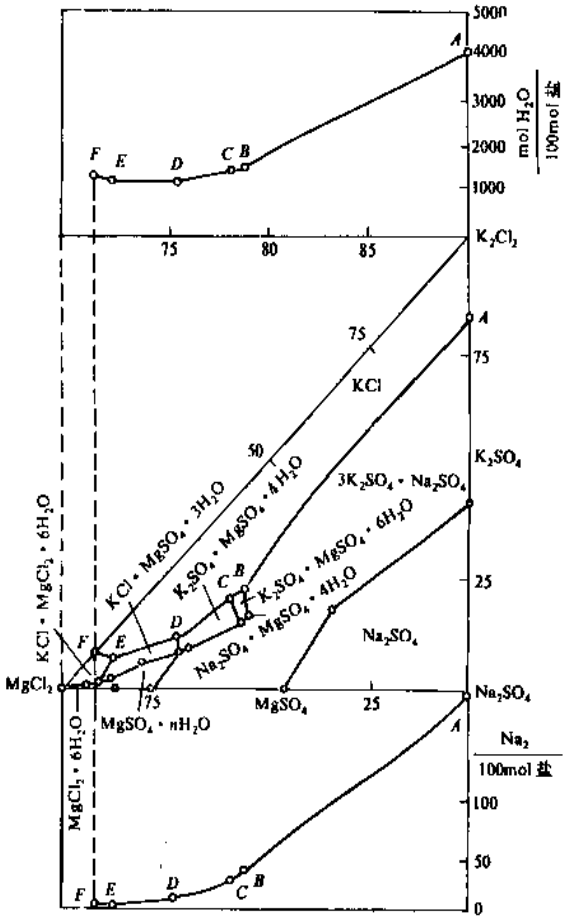


图 2　附有钠、水图的 K^+，Na^+，Mg^{2+} //Cl^-，SO_4^{2-}-H_2O 体系相图

4.2.2.　钾石盐溶解结晶工艺

在高温下溶解钾石盐矿石，溶浸所用的母液对氯化钠是饱和的，因此氯化钾溶解进入溶浸液，氯化钠则留在残渣中，溶浸液冷却时，氯化钾析出结晶并与母液分离，母液则加热返回溶浸工序去溶解矿石。工艺流程见图 3[30]。

（1）钾石盐矿的溶浸　矿石破碎至 5～10mm，送去溶浸。溶浸设备用得最多的是螺旋溶浸槽，如图 4 所示。溶出温度为 105℃，用直接蒸汽加热。溶出后的粗粒盐渣用倾斜提升机输出。在提升过程中同时将卤液沥去，并加少量水对盐渣进行逆流淋洗。浸出后的细盐渣和粘土，约占总渣量的 25%，随溶浸液一起排出溶浸槽，添加絮凝剂在沉降槽内保温沉降，沉降槽底流约含 50%固体，用真空转鼓过滤机分离和洗涤，如果泥渣量较大，则需要 2～3 级过滤和洗涤。

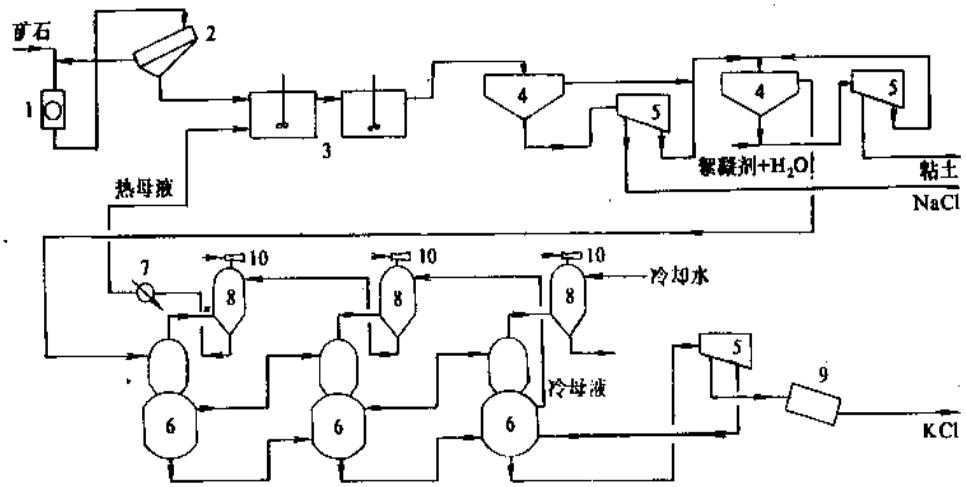


图 3　溶解结晶法自钾石盐制氯化钾流程图

1—破碎机；2—筛；3—溶浸槽；4　增稠器；5—离心机；6—真空冷却结晶器；7—加热器；8　大气冷凝器；9—干燥器；10　蒸汽喷射泵

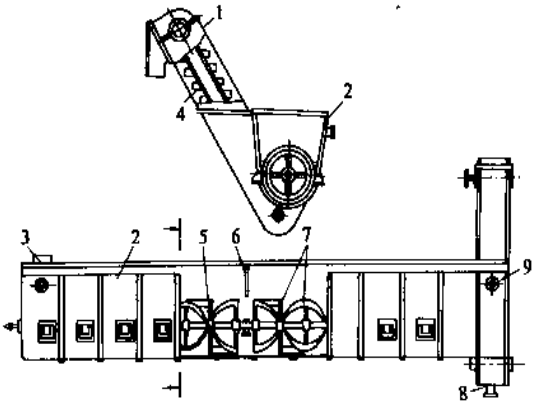


图 4　螺旋溶浸槽

1—倾斜提升机；2—长槽；3—钾盐矿石加料口；4—桨叶刮刀；5—挖斗；6—挡板；7—螺旋输送机；8—排料孔；9—溶浸液管[1]

(2) 冷却和结晶　降低溶浸液温度析出氯化钾结晶，是热溶结晶法很重要的过程，对产品质量和提高结晶分离及干燥工序的生产能力起决定性作用。

氯化钾冷却结晶器应用最广的是美国 Swensen 公司的 DTB (draft tube baffle) 型结晶器，Oslo 型、SM 型也有不少应用。为了回收热能，采用多级结晶，一般为 3～7 级，可以回收溶浸液加热量的 40～70%，级数过多，则投资增加太多，并不有利。图 5 是 Swensen 公司 5 级 DTB 氯化钾结晶器流程，前 3 级采用表面冷凝器并加热返回溶浸工序的母液。

DTB 结晶器是带有细晶溶解消除功能的连续结晶器，细晶消除的办法是加入一定量的水，这些水是补充系统中蒸发带出的水量和防止析出 NaCl 结晶所必需加入的。细晶消除大大减少结晶器内细晶的数量，增大产品平均粒度。用 DTB 结晶器生产氯化钾，晶体平均粒度达 1mm，结晶器内部物料循环量大，过饱和度小，不易结垢，操作周期长，可连续进行操作 4～6 月。

(3) 干燥　经离心分离出来的粗粒氯化钾含水量约 1～3%，细粒氯化钾含水可达 6～9%，需要干燥才能符合产品标准。烘干设备有转筒干燥机，流化床干燥机和气流干燥机等。转筒干燥设备操作稳定可靠，适用于各种粒度的氯化钾，但单位产品的生产费用稍高。流化床干燥和气流干燥生产强度高，已得到广泛应用，流化床干燥比较适合粗粒结晶的干燥，气流干燥适合细粒氯化钾干燥，并且结构简单，便于操作，停车时设备内没有存料。

(4) 挤压造粒　溶解结晶法得到的产品粒度，一般都符合标准级的粒度要求。但由于掺合肥料的发展，希望氮磷钾 3 种肥料，都制成 1～4mm 的颗粒，然后根据需要进行掺混，得到各种比例的 NPK 掺混肥料。挤压造粒后的氯化钾长期堆放不会结块，施肥时易撒布，流失少。氯化钾造粒采用双辊机械压成一定厚度的片状物粒，再经破碎、筛分得到 1～4mm 的颗粒产品[31,32]。

氯化钾挤压造粒机外形与对辊粉碎机相似，有两只相对向内旋转的轧辊，物料用螺旋喂料机加入，挤压成厚度为 12～18mm 的连续的片状物料。氯化钾造粒前要加温至 130℃，通常由干燥器直接把热的烘干的氯化钾送到挤压造粒。挤压成形的氯化钾相对密度达 1.94，与

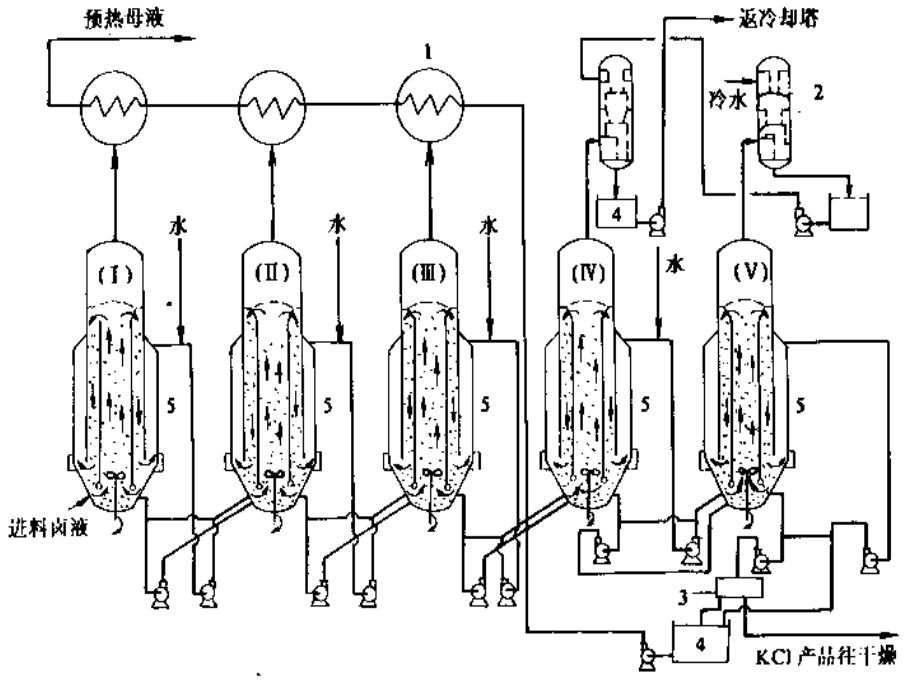


图5　Swensen五级DTB氯化钾结晶器流程

1—表面冷凝器；2—大气冷凝器；3—离心机；4—滤液（母液）槽；5—结晶器

氯化钾真实密度相差无几，可以说明其致密程度。如果需要造粒的氯化钾原始粒度过细（约200目的细粉过多），造粒时会出现加料困难、空气不易赶出、产品强度低等问题（见肥料）。

4.2.3.　光卤石加工工艺[33,34]

光卤石（carnallite）$KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$，理论含$K_2O$ 16.95%，它是假六方双锥形晶体，无色透明或呈乳白色。天然光卤石若有赤铁矿附着时呈红色。硬度2.5，相对密度1.64，味辣苦。在潮湿的空气中会吸水后自行分解。天然光卤石主要伴生石盐，有时还会有钾石盐和硫镁矾以及不溶性粘土等夹杂。光卤石是人们首先用来提取氯化钾的钾盐矿，至今德国仍在开采和加工。在加工氯化物型卤水时，卤水在盐田经日晒浓缩后，有光卤石析出，称盐田光卤石。盐田光卤石比天然光卤石要纯净得多，用盐田光卤生产氯化钾，近20年来发展很快，其产品质量和价格，已能与钾石盐生产氯化钾相抗衡，以色列和约旦在死海地区已形成3.4Mt/a的生产能力。

光卤石提取氯化钾的加工流程很多，其中全溶法和冷分解洗涤法，适用于天然光卤石加工，盐田光卤石则采用冷分解浮选法、冷分解热溶结晶法和冷分解冷结晶法。

(1) 全溶法　将光卤石全部加热溶解于水，再将溶液冷却结晶析出氯化钾。这个方法能耗高，但可得到较粗的氯化钾结晶，适合于加工杂质含量较多的天然光卤石。结晶分离后的母液，部分加热后返回溶出槽溶解光卤石矿石，部分蒸发浓缩后再冷却回收光卤石，以提高氯化钾的收率。

(2) 冷分解洗涤法　在常温下用卤水和水分解光卤石，所得到的母液的组成接近氯化钾、氯化钠以及光卤石三固相共饱和液。这时生成很细的氯化钾结晶，其中200目的细粒达90%，利用氯化钾细晶与较粗的氯化钠进行分离，细晶氯化钾中夹带的细颗粒氯化钠结晶可用水洗去，最终的产品氯化钾纯度可达90%以上。本法操作简便，全部过程均在常温下操作，能耗低，设备腐蚀小，可用碳钢制的设备，但产品质量差，氯化钾收率低。

(3) 冷分解浮选法　盐田光卤石用水和洗液在常温下分解，光卤石中的$MgCl_2$进入液相，因氯化钾在高$MgCl_2$溶液中溶解度较小，光卤石中的氯化钾溶解后立即形成很细的结晶，氯化钾与原先盐田光卤石中氯化钠结晶混合成与钾石盐性质一样的盐类，称人造钾石盐。冷分解浮选法就是将冷分解得到的人造钾石盐，用浮选法分离出氯化钾产品。浮选可以在$MgCl_2$浓度很高（24～25%）的情况下进行，也可以在$MgCl_2$浓度较低（2～3%）的情况下进行。这是盐田光卤石最早应用的方法，以色列50年代就已采用，最高年产量达200kt氯化钾[35,36]，中国青海钾肥厂亦有一年产200kt氯化钾冷分解浮选法工厂，在80年代末期投入生产。由于冷分解浮选法得到的氯化

钾颗粒太细，质量差，以色列已将浮选法停产。

图6是光卤石冷分解浮选法工艺流程[28]。

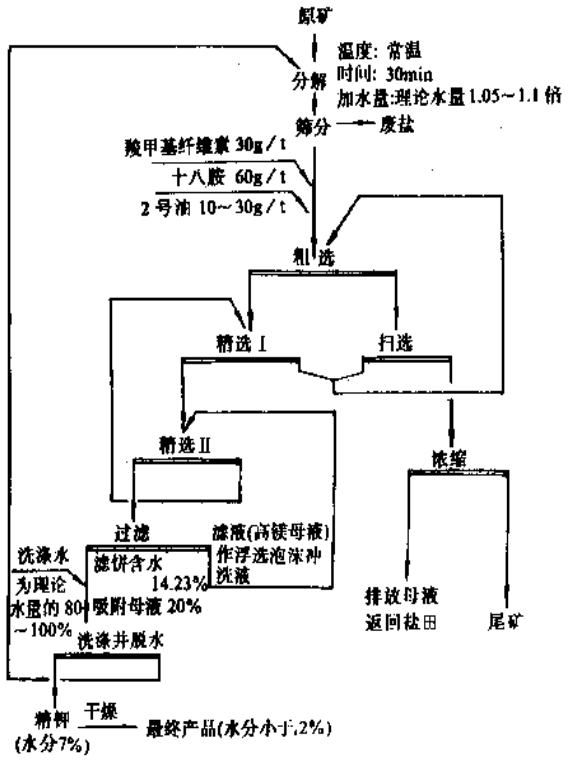


图6 光卤石冷分解浮选法制氯化钾流程图

(4) 冷分解热溶结晶法 光卤石冷分解的过程与上节相同，但人造钾石盐的分离采用热溶结晶法，在105℃高温下用卤水溶出其中氯化钾，氯化钠留在残渣里。将母液冷却后可得到粗粒氯化钾结晶。由于本法可以得到质量好、粒度粗的产品，在国际市场上有相当竞争力，在80年代前一直是光卤石加工的主流，以色列、约旦的年生产能力>2Mt。

图7是光卤石冷分解热溶结晶法生产氯化钾的工艺流程[28,37]。

(5) 冷分解结晶法（冷结晶法）[38～41] 以色列在80年代初开发成功光卤石冷结晶法生产氯化钾的新流程。该法产品质量好，粒度粗，投资省，能耗低，这是目前光卤石加工中最受青睐的方法，以色列已建成1Mt/a的冷结晶生产装置并投入生产，取得良好的效益。中国青海钾肥厂二期工程800kt/a氯化钾也计划引进该项技术。

光卤石分解分为两步：第一步光卤石溶解在溶液中；第二步，溶解在溶液中的氯化钾自溶液中析出结晶。由于第一步反应速度很快，使氯化钾在溶液中，形成很大的过饱和度，产生过量的晶核，使用冷分解法得到的氯化钾的粒度很细。冷结晶法就是根据工业结晶的原理，控制结晶的条件，减少过饱和度，消除细晶，最终得到粗

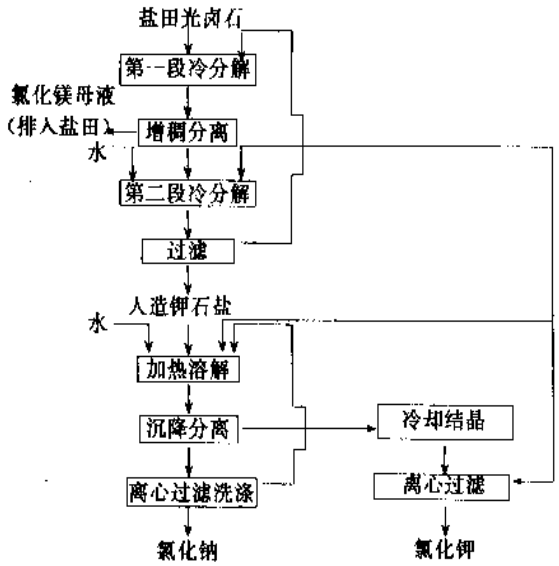


图7 盐田光卤石冷分解热溶结晶法制氯化钾流程图

粒氯化钾结晶。冷分解槽在冷结晶法中实际上是一只敞口的DTB结晶器，光卤石和分解用卤液同时按一定比例加入DTB结晶器内，光卤石分解和氯化钾结晶都在这个设备中进行。结晶器内液-固悬浮液晶体含量约30%，浆料经分离、洗涤后得到湿的氯化钾产品。

冷结晶法要求原料光卤石中夹带的氯化钠要少，否则影响产品质量和氯化钾的收率。通常盐田光卤石中氯化钠含量为3～15%，而冷结晶法要求光卤石含NaCl<7%，过多的NaCl可用浮选法先除去。图8是冷分解结晶法制氯化钾流程。

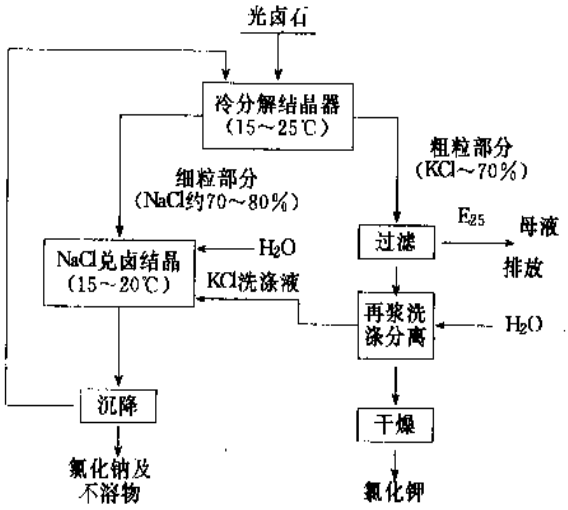


图8 冷分解结晶法制氯化钾流程

4.3. 物理方法回收氯化钾

4.3.1. 浮选法

浮选法加工钾石盐利用氯化钾和氯化钠的晶体具有不同表面性质的原理，使某种表面活性剂加入后，即能改变其表面性质，扩大它们表面湿润性的差异。在需要浮选出氯化钾时，可加入一种脂肪胺捕收剂，它能选择性地被吸附在氯化钾晶体表面，增加其疏水性，当这些晶粒与鼓入浮选槽中的空气相遇，即能形成很多的小气泡吸附在晶体表面，成为泡沫上浮到浮选槽的上面，然后用浮选槽中刮板将其括出，此括出物即为氯化钾精矿，再经过滤、洗涤、干燥，得氯化钾产品。而氯化钠具有亲水性，不吸附气泡，在浮选槽下部作为尾矿排出。

浮选法加工钾石盐可得到KCl>90%的产品，KCl 的回收率>80%。浮选法加工钾石盐过程比较简单，投资省，能耗低，加工费用比溶解结晶法要稍低。北美钾碱生产的 80%采用浮选法，而欧洲约有 50%的钾碱生产采用浮选法[24,25]。如钾盐矿石的单体分离粒度很细，矿石中含光卤石较多(>5%)，含泥量多且脱泥比较困难，则应采用溶解结晶法。

为了提高浮选法的产品纯度和 KCl 收率，也可采用联合流程，粗粒部分采用浮选法，细粒部分采用溶解结晶法。

(1) 浮选药剂　浮选药剂按其在浮选过程中所起的作用可分为捕收剂、调节剂（包括活化剂、抑制剂和调整剂）、起泡剂。浮选药剂应具有高度有效性和选择性、化学组成稳定、容易获得和价廉、耗量少、不产生污染、符合环境保护要求标准。

a. 捕收剂　浮选氯化钾常用的捕收剂是含 16～20 个碳原子的脂肪胺，其中以乙酸或盐酸十八胺最为合适，已广泛用于以钾石盐为原料的浮选法生产氯化钾中，有时也有采用 C_{16}～C_{20}混合脂肪胺的。为了提高浮选效率，可添加少量 C_5～C_9醇，以增加表面活性[42]。

b. 调节剂　能调整捕收剂和起泡剂的作用，改善浮选效果。根据药剂所起作用，调节剂分为以下 3 类。

(a) 抑制剂　主要作用是降低捕收剂对不需浮选矿粒或矿泥的吸附作用，抑制它们上浮，从而提高精矿产品的纯度。钾石盐浮选氯化钾时，常用的抑制剂是淀粉、羧甲基纤维素钠盐、硫酸铝、氯化铝和多聚糖等。其中羧甲基纤维素钠盐对矿泥有明显的抑制作用，如再加入一定量的磷酸钠溶液，可减少羧甲基纤维素钠盐的用量，并加速矿泥粒子的絮凝。

(b) 调整剂　可改变介质的 pH 值，调整气泡结构和药剂的效率。常用的调整剂有碳酸钠、亚硫酸钠、草酸、多糖类和聚丙烯酰胺等。

(c) 活化剂　能改善捕收剂吸附效果和减少抑制剂对上浮矿粒的作用，如钾石盐浮选，当以脂肪酸为捕收剂浮选氯化钠时，添加铅盐和铋盐会使氯化钾和氯化钠得到良好的分离。

c. 起泡剂　它是一种有机物，能吸附在气液表面上，增加空气在矿浆中的分散度和泡沫的稳定性。常用的起泡剂有松油及 T 66，后者是一种含氧的混合物，其中 95%属于二噁烷和吡喃系的单和双原子醇类。

(2) 浮选法工艺流程　浮选法流程主要包括以下几个工序：a. 将氯化钾矿粒磨碎到粒度为 4～14 目；b. 原矿含泥较多时，要预先将矿泥脱除[43,44]，含泥量较少时(<3%)，可在粗选阶段加抑制剂，使矿泥与尾矿一起排出；c. 通过粗选和精选得到氯化钾精矿；d. 精矿、尾矿和矿泥的脱水；e. 尾矿和矿泥的处理或堆放；f. 氯化钾精矿洗涤、干燥、挤压造粒，获得一定粒级要求的产品；g. 母液为氯化钾和氯化钠共饱液，澄清后返回磨细工序，多余母液处理后排放。

图 9 为浮选法生产 KCl 的工艺流程。

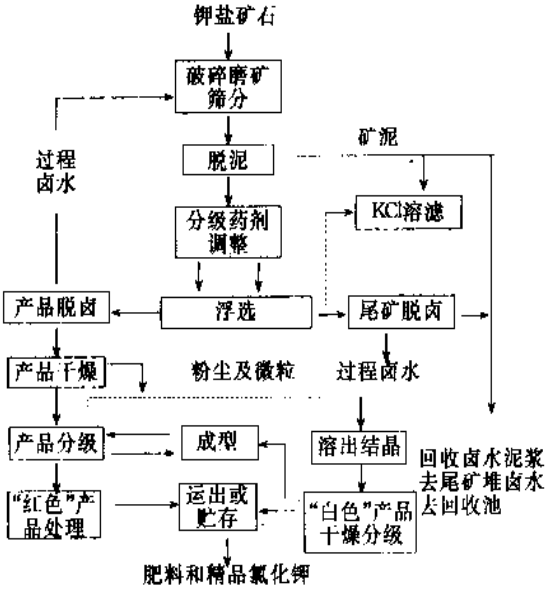


图 9　浮选法生产 KCl 的工艺流程

(3) 浮选设备

a. 浮选机　浮选机是浮选工艺的核心设备，最早使用的是机械式浮选机，结构比较简单，生产能力大，靠搅拌叶轮运转时产生的负压吸入空气，但电耗大，叶轮叶片易磨损，使间隙变大，影响充气效果。改进的办法是另行鼓入空气，使矿浆中矿粒呈流化床悬浮，这样可提高浮选矿粒的粒度并强化浮选过程[43,44]。

b. 分级、脱水设备　钾盐浮选过程中常用的分级机为水力旋流器和弧形筛，它们都有相当大的生产能力和分离效率，但磨损比较严重，使用寿命短。脱水设备通常为真空辅鼓过滤机和离心分离机。

4.3.2. 静电富集法（静电分离法）

本法是钾盐矿石制取氯化钾唯一的干式分离盐类矿物的方法，没有废液排放问题，设备腐蚀小，所以受到重视。美国对此首先进行研究，把钾石盐加热至300～700℃后，立即冷却到100～200℃，使氯化钾和氯化钠相互接触摩擦，产生不同的电荷，在静电场中分离。曾在Carlsbad建立生产装置并短期运转。本世纪50年代，发现添加一些药剂可改善矿物组分之间所带电荷选择性，同时分离温度可下降到100℃以下[45]。德国已有静电富集法加工硬盐矿生产氯化钾的工业生产装置。

(1) 静电分离法工艺流程　首先将矿石磨细到符合单体基本完全分离的粒度要求，调理剂添加量为5～150g/t，调理剂为芳香族或脂肪族一元羧酸（水杨酸、苯甲酸、苯磺酸等）。调理剂的加入，大大改善矿物间选择性置换电荷的能力，使电荷向希望的方向转移。将加药调理后的矿石加入转筒干燥器或流化床干燥器加热干燥，在一定的空气湿度下，盐类矿物摩擦带电，通常KCl带正电，NaCl和硫镁矾选择带负电。硬盐中无水钾镁矾、光卤石和钾盐镁矾等伴生矿物，根据工艺要求，可单独或与其它组分一起分离出来。图10为静电分离钾石盐矿的工艺流程。

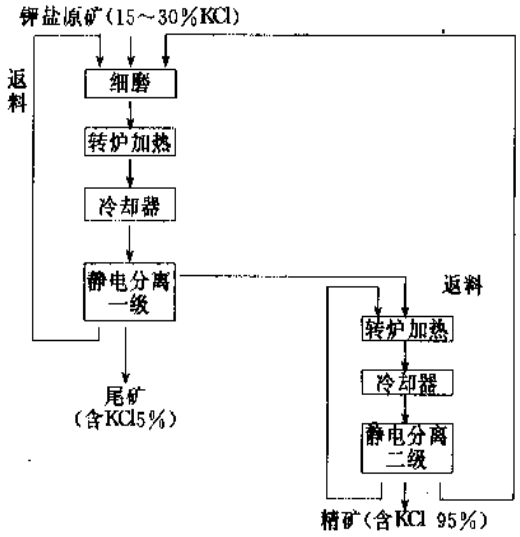


图10　静电分离流程图

物料干燥后水分<1%，粒度0.05～3mm，空气相对湿度7.5～15%，原矿含KCl 15～30%，成品KCl含量约95%，KCl收率88～90%。

(2) 静电分离器[46]　静电分离采用管式静电分离器，由许多垂直的管式电极组成，它们各自绕轴线转动，在背离电场一侧，借助固定刷子把粘附的矿粒刷除，并且有可转动的分隔舌簧，防止分离物料返混。电场强度达4～5kV/m，KCl与NaCl可分离的粒度为1.5～2.0mm，硫镁矾为1.0～1.2mm。管式电极长度已大于10m，操作电压为100～125kV，两极间距250mm，静电分离消耗的电能极少，通常仅几十毫安。

4.3.3. 重介质分离

重介质分离是利用矿物组分间相对密度不同，在一定相对密度的液相介质中进行分离。如氯化钾的相对密度为1.987，氯化钠的相对密度为2.168，选择一种介质的相对密度为2.05～2.10的液体，使氯化钾在介质中上浮，氯化钠在介质中下沉，就可将两者分离。

重介质可采用重液或重悬浮液[47]，重液是用适当相对密度的溴化烃类，如四溴乙烷等均质液体。由于这些液体价格高，且回收复杂，仅在实验室测定已经破碎的矿石单体分离的程度时使用。重悬浮液是用卤水与经磨细至约0.2mm的相对密度大的矿石、按一定比例配成的，工业上常用的是磁铁矿（相对密度为5.17），因为它容易用电磁铁进行分离回收，重复使用。

与其它物理分离方法一样，矿石首先要磨细到单体分离的程度，但对于<1.7mm的矿石又难于把它们与混在一起的磁铁矿细粒完全分离，所以重介质分离仅适合于粗粒矿石，如加拿大的Saskatchewan钾盐矿，前苏联的上卡姆矿等。重介质分离的设备有沉降槽或旋液分离器[47]。旋液分离生产能力大，分离时间短，有利于重悬浮液保持稳定的相对密度。图11是用旋液分离器的重介质分离氯化钾的工艺流程。

4.4. 用　途

氯化钾在农业上可直接用作钾肥，或加工成硫酸钾、硝酸钾和磷酸钾等无氯钾肥。氯化钾也是制取其它钾化合物的原料。医药方面用它作利尿剂及防治缺钾症的药物。

5. 硫酸钾

硫酸钾（potassium sulphate）[7778-80 5]，K_2SO_4，分子量174.27。

5.1. 性　质[48～52]

硫酸钾为无色晶体，属斜方晶系。吸湿性极小，不易结块。硫酸钾的主要性质列于表12，在水中溶解度列

表12　硫酸钾的性质

性　质	数值	性　质	数值
密度(20℃),g/cm³	2.662	熔化热,kJ/kg	210.3
熔点,℃	1,069	转换热,kJ/kg	46.58
沸点,℃	>2,000	摩尔生成热,kJ/mol	−1403
比热容,J/(kg·K)	754.4	摩尔熵,J/(mol·K)	175.7

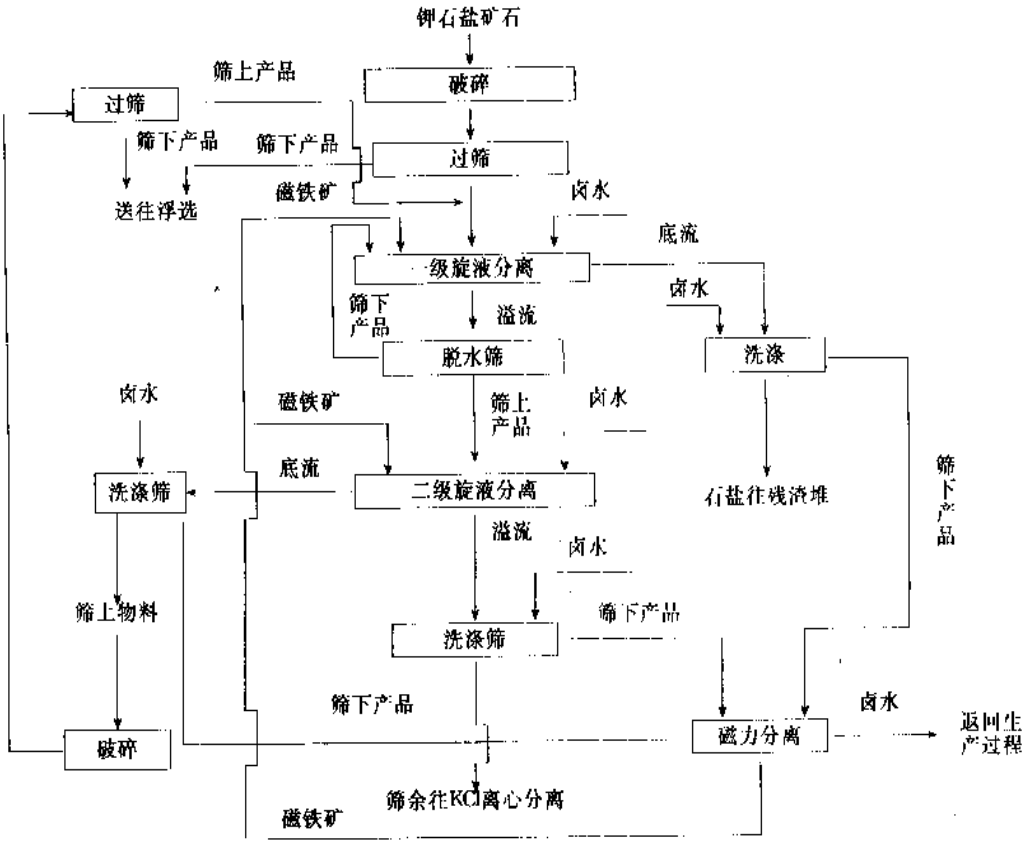


图 11　应用旋液分离器的重介质分离流程

于表 13。冰盐点为－1.51℃，溶液含 17.1g K_2SO_4/100g H_2O。饱和溶液的沸点为 101.4℃。K_2SO_4 和水体系的固相为硫酸钾和冰。在一般有机溶剂中硫酸钾实际上是不溶解的。

表 13　硫酸钾在水中溶解度，g K_2SO_4/100g H_2O

温度，℃	溶解度	温度，℃	溶解度
0	7.35	60	18.1
10	9.4	70	19.8
20	11.1	80	21.4
30	13.0	90	22.8
40	14.8	100	24.2
50	16.5	101.4	24.3

当溶液中含有其它易溶钾盐时，K_2SO_4 的溶解度就大为降低。如 25℃时 KCl 和 K_2SO_4 共饱和溶液中只含 1.10%的 K_2SO_4，KCl 含量高达 25.6%，表明 KCl 在溶液中对 K_2SO_4 的溶解度起盐析作用。然而当溶液中溶有其它硫酸盐时，则使 K_2SO_4 的溶解度明显增加，这一特性亦表现 K_2SO_4 与其它硫酸盐形成复盐，如与二价金属硫酸盐生成许多等结构系列复盐，可以表示为 $K_2SO_4 \cdot MeSO_4 \cdot 6H_2O$，Me 代表 Mg^{2+}、Co^{2+}、Mn^{2+}、Zn^{2+}等；与碱金属硫酸盐形成 $NaK_3(SO_4)_2$、$(K, Rb)_2SO_4$、$(K, NH_4)_2SO_4$，K_2SO_4 还是杂卤石的组成部分。由于 K_2SO_4 的这种特性使得 K_2SO_4 矿石的加工变得甚为复杂。

K_2SO_4 在常温下为斜方晶系 D_{2h}^{16}；当温度高于 583℃时，逐渐转变为三方晶系 D_{3d}^{3}。

5.2.　生产方法

世界上目前硫酸钾的产量估计为 3Mt[53]，其中约一半由氯化钾和硫酸反应制得，其余一半由开采钾盐矿石和盐湖卤水为原料与 KCl 进行转化反应制得。

5.2.1.　氯化钾和硫酸镁转化

基于复分解反应：

$$2KCl + MgSO_4 \rightleftharpoons K_2SO_4 + MgCl_2$$

可依据 $K^+, Mg^{2+} // SO_4^{2-}, Cl^- - H_2O$ 四元体系相图[54]设计出加工的基本方法。图 12 为该体系在 25℃时的溶解度图。

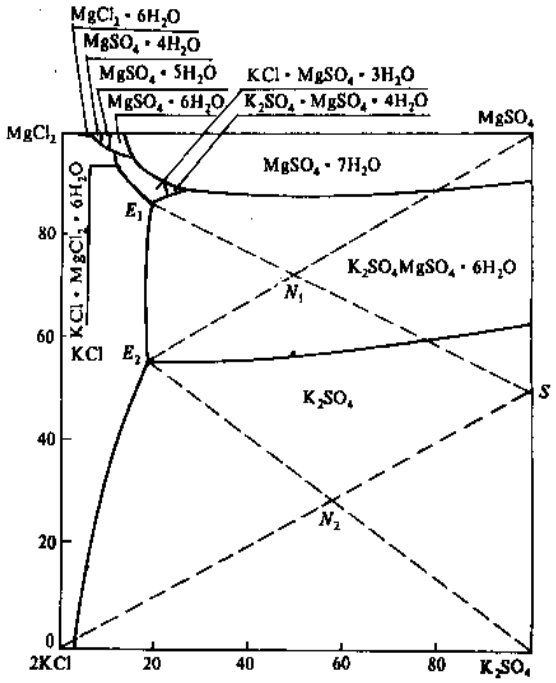


图 12 25 C时 $2KCl+MgSO_4 \rightleftharpoons K_2SO_4+MgCl_2$，$H_2O$ 体系的溶解度

转化过程分二步进行，第一步生成软钾镁矾，再用 KCl 转化以制得 K_2SO_4。原始系统点 M_1 位于结晶线 SE_1 上，SE_1 系软钾镁矾固相点 S 与由软钾镁矾、KCl 及钾盐镁矾二盐共饱点 E_1 的联线。分离软钾镁矾结晶后，得溶液 E_1，然后在软钾镁矾水溶液中加入 KCl，使系统干盐点位于 M_2，生成固相为 K_2SO_4 及饱和 KCl、K_2SO_4 和软钾镁矾的母液 E_2。E_2 可全部返回转化过程第一步以和 $MgSO_4$ 重新配制组成为 M_1 的系统点，从而形成了一个闭路循环。为了得到高质量的 K_2SO_4，宜采用 K_2O 含量高的钾盐作原料。

由于原料 KCl 中常含有一些氯化钠，使复分解反应处于 NaCl 不饱和的状态下进行，致使系统共饱点发生位移，可用插值方法加以校正。

И. Д. Соколов 等[55]研究了不同 NaCl 含量 $MgSO_4$ 与 KCl 转化成 K_2SO_4 的数学模型和物料平衡计算方程式。

K_2SO_4 亦可用 KCl 和 Na_2SO_4 或 $(NH_4)_2SO_4$ 相互反应来制取[56]，其原理和过程与上述转化法相类似。

5.2.2. 氯化钾和无水钾镁矾转化

无水钾镁矾 (langbeinite)，$K_2SO_4 \cdot 2MgSO_4$，理论含 K_2O 22.70%，MgO 19.43%。相对密度 2.83。在钾盐矿层中，无水钾镁矾常伴生有钾石盐和石盐。某些钾石盐矿用浮选法加工时，也副产无水钾镁矾。

无水钾镁矾矿石经富集后可用作制取 K_2SO_4 的原料，亦可直接用作钾镁肥。

用无水钾镁矾制取硫酸钾反应如下：

$$K_2SO_4 \cdot 2MgSO_4+4KCl \xrightarrow{H_2O} 3K_2SO_4+2MgCl_2$$

为了提高成品 K_2SO_4 的品位，宜采用高品位的 KCl 和经过富集后的无水钾镁矾作为原料[57]。其加工简化流程示于图 13。

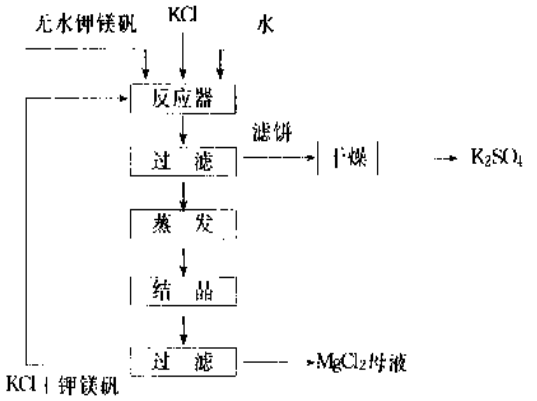


图 13 用无水钾镁矾制硫酸钾的流程示意图

将富集的无水钾镁矾和 KCl 及水加入连续搅拌反应器中，加热至 50～55 C，进行复分解反应，物料在搅拌反应器中停留约 6h。过滤后滤饼经干燥得 K_2SO_4。$MgCl_2$ 母液可弃去或回收副产品。

5.2.3. 由钾盐镁矾制取

钾盐镁矾 (kainite) $KCl \cdot MgSO_4 \cdot 2.75H_2O$，理论含 K_2O 19.3%。相对密度 2.13。钾盐镁矾矿中常伴生石盐或光卤石。生产 K_2SO_4 时，应先在水溶液中使它转换成软钾镁矾：

$$4\ (KCl \cdot MgSO_4 \cdot 2.75H_2O)+H_2O \rightleftharpoons 2\ (K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 6H_2O)+2MgCl_2$$

软钾镁矾再用水分解得硫酸钾。

$$K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 6H_2O \xrightarrow{H_2O} K_2SO_4+MgSO_4+6H_2O$$

用钾盐镁矾制取 K_2SO_4 流程示于图 14[58]。

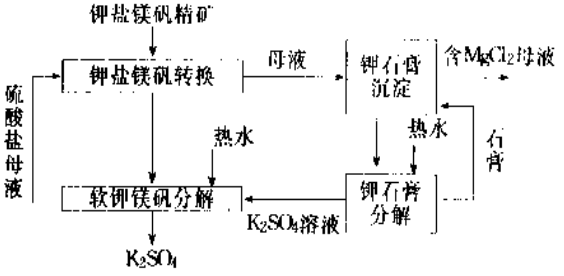


图 14 用 K_2SO_4 钾盐镁矾制硫酸钾的流程示意图

钾盐镁矾精矿在 25℃经母液处理转换成软钾镁矾，软钾镁矾经 48℃水解，再经增稠、分离、得 K_2SO_4。可用石膏处理母液以提高钾的回收率。

5.2.4. 从天然卤水和制盐苦卤中回收

可将硫酸盐型含钾盐湖卤水按 K^+，Na^+，Mg^{2+} // Cl^-，SO_4^{2-}-H_2O 体系相图设计加工方法制得 K_2SO_4。位于美国犹他州西北部的大盐湖 (Great Salt Lake) 卤水[59~61]属于这种类型。大盐湖矿物和化学制品公司 (Great Salt Lake Minerals & Chemicals Corp.) 所属大型盐田和综合加工厂已进行正常生产。从盐湖取得的卤水经盐田浓缩，分别得到氯化钠、钾盐及高品位的钾盐镁矾，用一定组成的母液使转化或软钾镁矾，再在分解结晶器中加入 KCl 和水以制得 K_2SO_4，产品纯度可达 95%以上。

制盐苦卤中含有约 2.6%K_2SO_4 和 4.3%$MgSO_4$，以及其它各种盐类，利用甲醇可使 K_2SO_4 和 $MgSO_4$ 成为钾镁复盐析出[62]，进一步可加工成 K_2SO_4。亦有用廉价的石膏作为沉淀剂以回收 K_2SO_4。

以上所述的几种方法都是基于盐类水溶液体系相图进行加工，其中主要应考虑节能以降低成本；提高硫酸钾成品纯度以增加经济效益。

5.2.5. 氯化钾与硫酸反应

(1) 基本原理　氯化钾与硫酸相互反应，生成硫酸钾和氯化氢[63]可以下式表示：

$$2KCl+H_2SO_4 \longrightarrow K_2SO_4+2HCl$$

实际反应分两步进行：

$$KCl+H_2SO_4 \longrightarrow KHSO_4+HCl$$
$$KHSO_4+KCl \longrightarrow K_2SO_4+HCl$$

第一步是放热反应可在较低温度下进行，第二步反应是强吸热反应，因此总过程是一吸热反应。上述反应在等当量反应时，生成的酸性硫酸盐常包裹在氯化钾表面，致使反应速度十分缓慢。为使第二步反应完全，并能在工业生产中实现，反应温度范围为 600~700℃。

(2) 主要设备和生产过程　自氯化钾和硫酸反应制取硫酸钾的工业生产中，采用最普遍的是 Mannheim (曼海姆) 炉。该炉因在 19 世纪末由德国 Mannheim Verein 研制出而得名。虽然，多年来炉子已有了不断改进，但仍是基于相同的基本原理，故一直延用此名，乃至把此生产方法称为 Mannheim 法。图 15 为 Mannheim 炉示意图。

该炉炉膛呈封闭圆碟状，炉床和炉顶是用异形碳化硅砖砌成，在炉膛上下部都设有烟道。搅拌轴自底部伸入炉膛，轴顶部紧固有十字形排列的 4 支悬臂，每个悬臂上装有 3 个和 2 个 (共 10 个) 耐热合金制的刮板 (耙)，刮板上装有陶瓷或金刚砂的端部 (耙齿)。轴由电

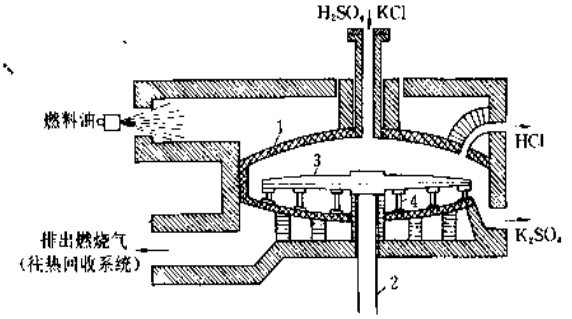


图 15　Mannheim 炉示意图
1—炉膛；2—搅拌器；3—悬臂；4—耙

动装置带动，每分钟为 1~2 转，以使反应的物料向出口移动。

燃料油在炉膛上部周边喷入燃烧，燃烧气借助部分循环炉气以控制温度为 1000~1400℃，沿上部空间经通道入炉膛下部空间，最后排往热交换系统以回收热量。

反应物料 KCl (含 K_2O 60%) 和 H_2SO_4 (98%) 自顶部加入炉膛中央，不断搅拌混合，并被推向炉膛周边，使 K_2SO_4 自出料口排出，经冷却，破碎即为 K_2SO_4 成品。

HCl 气体自炉膛引出，经冷却、除尘制成浓度 30~33%的盐酸。

生产 1t K_2SO_4 约需 0.85t KCl (含 K_2O 60%) 和 0.55t H_2SO_4 (98%)、0.08t 重油。

(3) 经济分析和展望[56,63]　全世界 K_2SO_4 生产能力估计约 4Mt，其中约一半是由 H_2SO_4 与 KCl 反应制得。美国硫酸钾离岸价为 185~195 美元/t，约为 KCl 价格的 2 倍多。西欧、中国、日本是 K_2SO_4 的主要消费者。

欲使 Mannheim 法生产 K_2SO_4 有市场竞争能力，则需具备：(a) K_2SO_4 的市场售价相对稳定，高于 KCl 的 2~2.5 倍；(b) 所用原料 H_2SO_4 宜为冶金企业的副产品，售价低于一般市场价；(c) 副产品盐酸有稳定的销路和合理的价格；(d) 所建工厂具有规模效益，不能太小。

西欧最重要的生产厂为比利时的 Tessenderlo Chimie 公司建于 Ham 的工厂，该厂 K_2SO_4 生产能力约为 500 kt/a，在其附近还有类似两家工厂，总生产能力亦与此厂接近。在 1990 年，这些工厂总 K_2SO_4 产量为 700kt。Tessenderlo 公司的一个优势是能根据市场情况，调整 K_2SO_4 和 Na_2SO_4 的产量。该厂所用 H_2SO_4 由附近冶炼厂废气制酸厂供应，价格仅为一般市场价的 $\frac{1}{3}$ 左右，而副产盐酸又有一个好的价格可售给沉淀磷酸钙制造厂，因此经济效益好。

总之，本世纪末，K_2SO_4 需求量预计会超过 3.5 Mt/a。农业需求在欧洲、日本、北美预计会保持稳定。将来对 K_2SO_4 的需求量主要取决于中国。

5.2.6. 从不溶性钾盐矿中回收

对于少数可溶性钾盐矿贫乏或由于发展铝工业需要而应用不溶性钾盐矿的国家，可从不溶性钾盐矿中回收钾盐。硫酸钾可从明矾石或杂卤石中回收。

(1) 利用明矾石中生产铝氧和硫酸钾　明矾石(alunite)$K_2O \cdot 3Al_2O_3 \cdot 4SO_3 \cdot 6H_2O$，自然界中存在的明矾石常伴有石英、黄铁矿、高岭土等杂质。储量较多的国家有中国、前苏联、美国、墨西哥、伊朗、朝鲜等。

曾研究过不少明矾石加工的流程，如还原热解法、氨碱法、UG法(Universidad de Guanajuato，墨西哥瓜纳华托大学)、直接碱浸法、硫酸法、氯化钾烧结法等。其中还原热解法是唯一实现工业化生产的方法。前苏联阿塞尔拜疆的基洛瓦巴特铝厂始建于50年代末，1966年投产。从1973年起逐渐进入正常生产，并获得较好的利润。中国浙江省的温州化工厂曾是还原热解综合利用明矾石的中试厂，70年代末转入生产。

(2) 利用杂卤石制硫酸钾　杂卤石(polyhalite)，$K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 2CaSO_4 \cdot 2H_2O$。杂卤石矿床常伴生石盐。美国、前苏联、波兰有大量杂卤石矿，中国四川省也发现该矿。

将杂卤石破碎至2mm，用冷水洗去大部分NaCl，剩留1.5～2.5%的NaCl，以利于溶浸时钾进入溶液。在480～500℃时煅烧洗涤过的杂卤石10～15min，再在强烈搅拌下，加100℃热水溶浸40～60min。过滤分出石膏及不溶物残渣，再用热盐水洗涤。溶液经蒸发至总盐量约25%，加入固体氯化钾，在98～100℃使溶液中的$MgSO_4$转化为K_2SO_4，再冷却至55℃，结晶出带少量Na_2SO_4的K_2SO_4，平均含$K_2O>50\%$[64]。

杂卤石几乎不溶于水，也可洗去伴生的石盐后直接作肥料用[65]。

5.2.7. 钾盐矿加工中的副产品

在钾盐矿石和含钾卤水中，除钾以外尚有其它化合物。经提取钾盐后，这些化合物常被浓缩和富集，可作为副产品回收。如硫酸镁、氯化镁、溴[66]等。

5.3. 用　途

K_2SO_4主要用作肥料，施用于一些氯离子使产量降低的农作物(忌氯作物)，如烟草、柑桔、葡萄、亚麻、马铃薯等。另一种重要用途是制造含硫酸盐的NPK掺合肥料，并供应缺硫的农田作物以硫素养分。此外，也可用以制造钾明矾、过硫酸钾等化合物。

含钾、镁硫酸盐的肥料称钾镁肥，它可以是硫酸钾与硫酸镁的混合物，更多的则是它们的复盐，有钾镁矾、软钾镁矾、无水钾镁矾。钾镁肥能同时向农作物提供钾、镁、硫等养分，其价格又比硫酸钾便宜得多，但由于受运输限制，一般只能就近销售[65]。

6. 硝酸钾

硝酸钾[7757-79-1]，KNO_3，分子量101.10，含K_2O 46.58%。

6.1. 性　质[67～70]

硝酸钾是无色结晶，外观白色。已知硝酸钾有两种结晶变体，在25℃为斜方形结晶，空间群D_{2h}^{16}。高于127.7℃转变为菱面形结晶D_{3d}^{5}。其它性质列于表14。

表14　硝酸钾的性质

密度，g/cm³	2.11	转换热(127.7℃)，	
熔点，℃	334	kJ/mol	5.1
热容，J/(mol·K)	96.36	溶解热，kJ/mol	+34.9
生成热，kJ/mol	−492.8	熵，J/K	133.1
熔化热，kJ/mol	10.0		

KNO_3微吸湿，不易结块，易溶于水但不形成水合物，冰盐点为−2.85℃，含$KNO_3$9.66%。常压下沸点为115.6℃，含$KNO_3$77.0%。KNO_3在不同温度溶解度列于表15。KNO_3能溶于硝酸及其它无机酸。

表15　硝酸钾在水中溶解度

温度，℃	20	30	40	50	60	80	100
溶解度，g/100g H_2O	31.6	45.8	63.9	85.5	110.0	169.0	246.0

硝酸钾是强氧化剂，加热分解出氧，650～750℃间分解生成雾状KNO_2和O_2，750℃以上，KNO_2进一步分解成氮的氧化物。

6.2. 生产方法

在自然界中没有储量大的硝酸钾矿，早在中世纪，中国就已从含硝堆肥中获得硝酸钾以制造黑色火药。在本世纪60年代以前，用$NaNO_3$(智利硝石)等与KCl复分解反应来制取KNO_3。因产品价格较高，主要应用于工业。在60年代以HNO_3与KCl反应生产KNO_3的直接法流程开发成功，美国西南钾碱公司于1963年投产，以色列IMI于1969年投产，年产量为100kt[67,71]。80年代智利SQM厂(Sociedad Quimica Y Minera De Chile SA)[71～73]以智利硝石生产KNO_3，改进了生产工艺，降低了成本，1990年SQM厂年产$KNO_3$180kt，在1991年中期总的硝酸盐产量为900kt。其中KNO_3产量可依据市场需求进行调节，约230～430kt。

8.2.1. 直接法

直接法制造 KNO_3 是以 KCl 与 HNO_3 为原料，可不用苛性钾，流程能耗小。实现这一生产过程有两个不同流程。

（1）美国西南钾碱公司（Southwest Potash Corporation，U. S. A）的流程，示于图 16[71,74,75]。

用 65%的 HNO_3 把 KCl 制成浆料，所用 HNO_3 事先已被冷冻，以防止料浆输入反应器之前发生反应。反应器操作压力 172.37kPa（25lbf/m²）表压，料浆温度为 75℃，HNO_3 浓度需保持 55%以上。进行如下反应：

$$3KCl+4HNO_3 \longrightarrow 3KNO_3+Cl_2+NOCl+2H_2O$$

大约 90%的氯以气体形式排出。反应器受到强烈的腐蚀，必需涂一层钛并用耐酸砖衬里。

来自反应器的溶液流入氯化物汽提塔，在这里以更多的 HNO_3 蒸气加热至其沸点（约 150℃），这种处理使反应得以完成，并使汽提后溶液所含的氯低于 10ppm。溶液经浓缩结晶可得 KNO_3。

来自反应器的气相含亚硝酰氯和氯气在气体反应器里用浓度至少为 80%的热 HNO_3 在 150℃条件下进行如下反应：

$$NOCl+2HNO_3 \longrightarrow \frac{1}{2}Cl_2+3NO_2+H_2O$$

经分馏分离 Cl_2 作为成品出售，NO_2 制成 65%HNO_3 返回处理 KCl，反应为：

$$2NO_2+H_2O+\frac{1}{2}O_2 \longrightarrow 2HNO_3$$

因此用这种方法的总反应可表示为：

$$2KCl+2HNO_3+\frac{1}{2}O_2 \longrightarrow 2KNO_3+Cl_2+H_2O$$

该法生产工业级（99.3%）和农用级（99%）的硝酸钾。

8.2.2. 低温萃取法

以色列 Haifa Chemicals Ltd. 工厂采用 IMI（Israel Mninig Industries）流程生产 KNO_3，此为低温萃取法，其流程示于图 17[67,71]。

该流程是基于平衡反应

$$KCl+HNO_3 \rightleftharpoons KNO_3+HCl$$

在较低温度下利用有机溶剂萃取把反应生成的 HCl 转入有机相，以使平衡能向右方移动。反应在低温下进行可以防止氯化亚硝酰的生成。

选择溶剂应高效、廉价、稳定、不易挥发、能与水有限互溶但不溶解 KNO_3、对 HCl 有良好的溶解能力。并对 HCl 和 HNO_3 在溶剂中的分配系数有足够的差别。有实用意义的溶剂为 C_4～C_5 的醇类，以 C_5 为最优，IMI 公司选用异戊醇。

IMI 公司流程生产含 N 13%，K_2O 45%的 KNO_3。

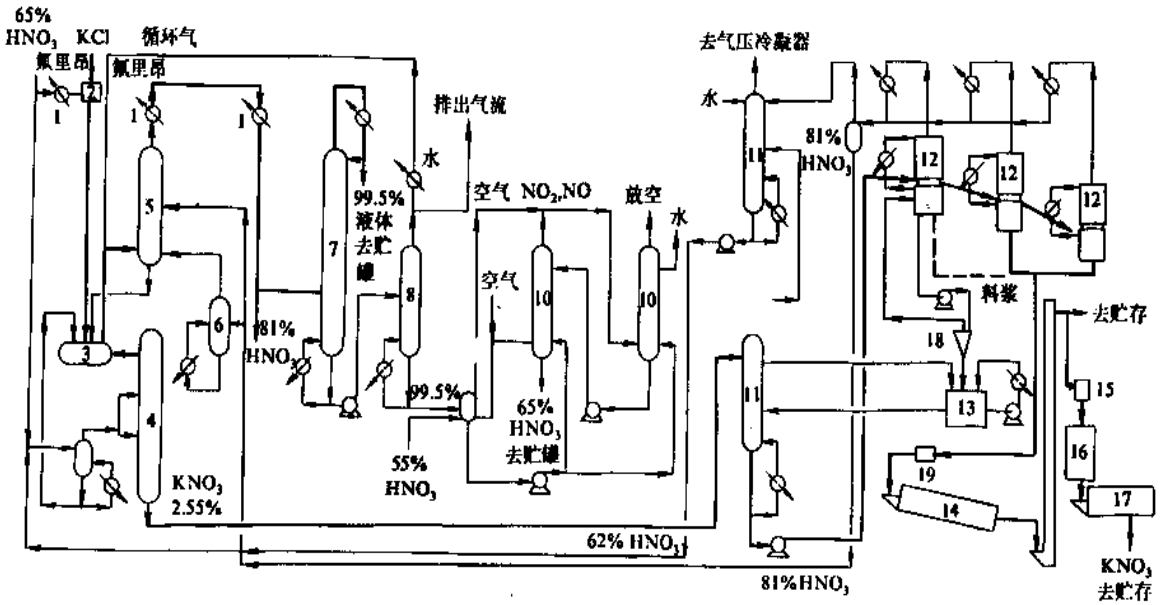


图 16　直接法制硝酸钾工艺流程图

1—回流冷凝器；2—混合器；3—搅拌式主反应器；4—氯化物汽提塔；5—气体反应器；6—蒸发器；7—第一分馏塔；8—第二分馏塔；9—搅拌反应罐；10—硝酸吸收塔；11—酸蒸馏塔；12—真空结晶器；13—饱和器；14—直接燃烧干燥器；15—熔炉；16—造粒塔；17—回能冷却器；18—旋流浓缩机；19—离心机

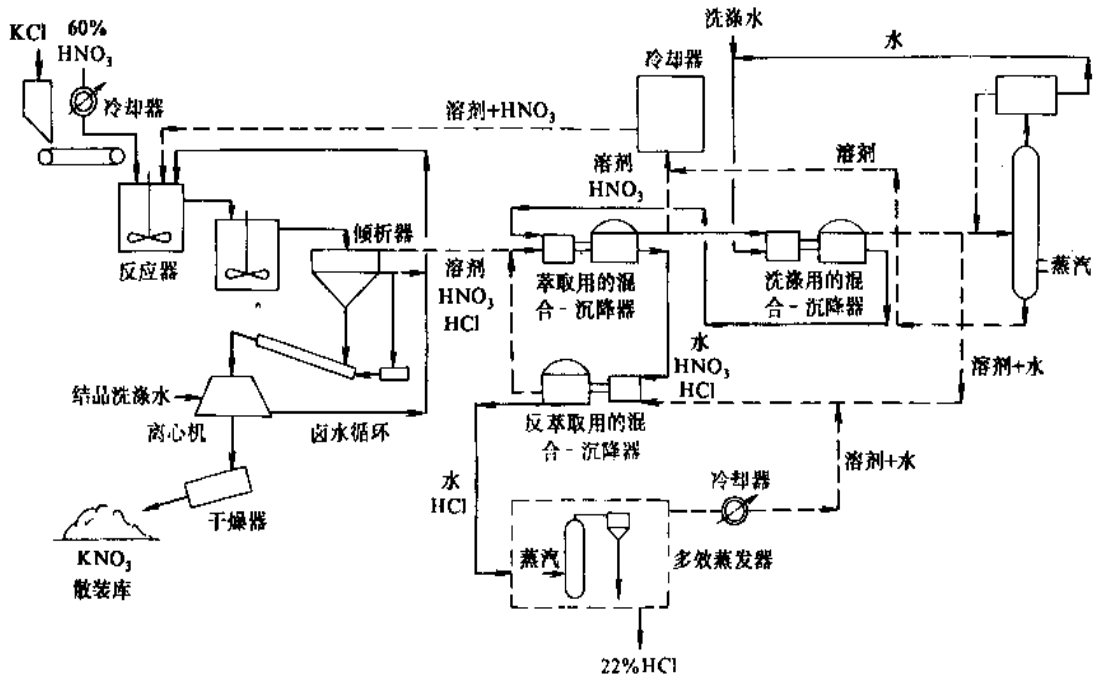


图 17 低温萃取法制硝酸钾流程图

同时副产 22%的盐酸，可用于分解磷矿，生产磷酸。溶剂可以循环使用。

KCl 和已冷却过的 60～70%的 HNO_3，以化学当量配比量在 5～10℃条件进入反应器，并加入循环卤水和溶剂，KCl 与 HNO_3 几乎可反应完全。KNO_3 呈固相析出。溶剂相含有 HCl 和 HNO_3。因此流程的另一半是处理溶剂相，回收 HCl 和把溶剂 HNO_3 混合物返回反应系统。

溶剂萃取法避免了一些严重的腐蚀。然而溶剂萃取设备和配套的再生装置是颇为昂贵的，因此，减少腐蚀所带来的经济效益部分地被抵消了。

生产 1t KNO_3 消耗 KCl 0.74t；HNO_3（100%）0.62t；NH_3（制冷用）5kg；溶剂 3kg；蒸汽 0.65t；电 70kW·h，工艺水 $1m^3$，冷却水 $40m^3$。

6.2.3. 复分解法[68,72,73,76]

本法以 $NaNO_3$ 和 KCl 进行复分解反应：

$$KCl+NaNO_3 \rightleftharpoons KNO_3+NaCl$$

图 18 为 K^+，Na^+，$//Cl^-$，NO_3^--H_2O 四元体系在 5，25，50，100℃多温溶解度图。由图可以明显看出，在低温下 KNO_3 结晶区域较大。若在 100℃配制 KCl 和 $NaNO_3$ 等摩尔混合物溶液，该混合物在干盐图上位于 a 点，该点位于 100℃等温线 NaCl 结晶区内，在 100℃蒸去水分，固相析出 NaCl，而溶液组成在干盐图上沿 ab 线变化至 b 点，b 为 KCl、NaCl 共饱线上一点，在 b 点稍前将析出的 NaCl 分离，此时 b 点落在 KNO_3 结晶区内，冷却时将有 KNO_3 结晶析出。由于 a、b 两点距离不大，因此产率不高，为提高 KNO_3 产率，可在初始溶液中加入过量的 $NaNO_3$，使得 NaCl 析出终止时溶液同时被 NaCl、KCl 和 KNO_3 3 种盐所饱和，即图上 E_2^{100} 点。当分离析出 NaCl 以后，将溶液冷却时，KNO_3 结晶过程将沿着长的结晶线 $E_2^{100}d$ 进行，可使 KNO_3 的产率明显提高。

一般智利硝石代表性组成为：$NaNO_3$ 6～10%，NaCl 5～10%，Na_2SO_4 5～14%，MgO 约 1.3%，K_2O 0.5～1.6%，$Na_2B_4O_7$ 0～2%，I_2 0.03～0.05%，H_2O 1～2%。

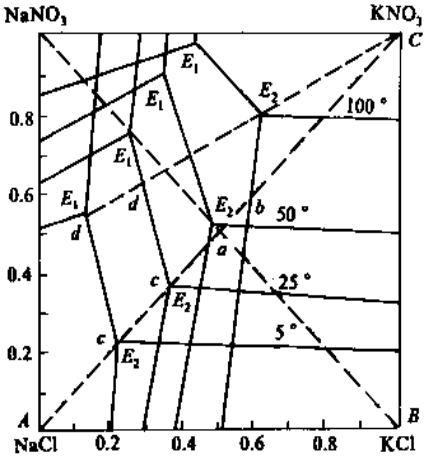


图 18 在 5℃、25℃、50℃和 100℃时 $NaNO_3$+KCl ⟶ KNO_3+NaCl 水盐体系的溶解度

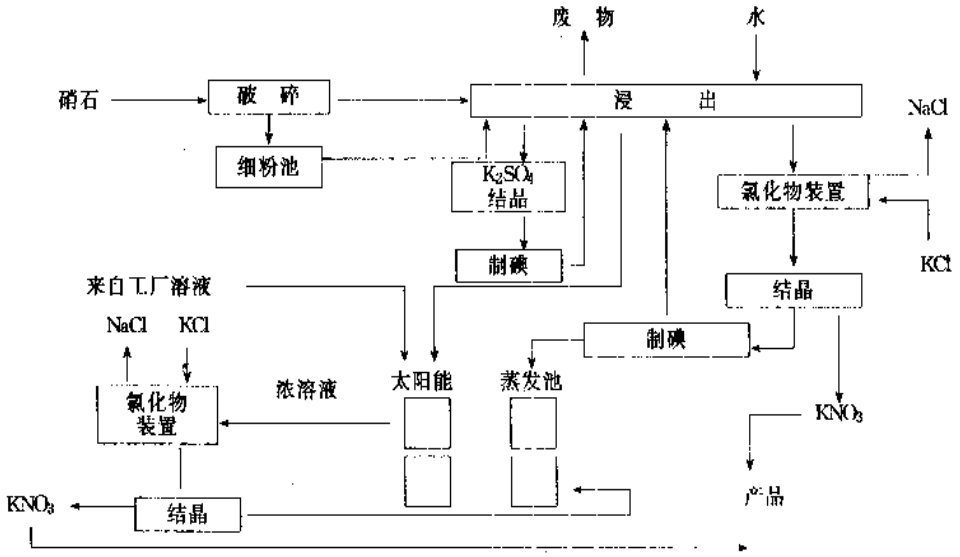


图 19　SQM 厂生产硝酸钾流程图

经加工可同时得到 KNO_3，硝酸钾碱（$\frac{1}{3}KNO_3+\frac{2}{3}NaNO_3$）、$K_2SO_4$ 和 I_2。图 19 为智利 SQM 厂以硝石生产 KNO_3 生产流程示意图。

为了降低成本，SQM 厂将取消破碎，直接于产地进行堆式溶出（heap leaching）及太阳能蒸发，然后将溶液送至加工厂以制造 KNO_3 等产品。

复分解法制取 KNO_3 亦可以用 NH_4NO_3、$Ca(NO_3)_2$ 等原料进行。

6.3.　规格和分析方法

由 $NaNO_3$ 和 KCl 复分解法或硝石重结晶法制得的工业 KNO_3，中国国家标准 GB 1918—86 规定：外观为白色结晶，不得有机械杂质，应符合表 16 要求。

表 16　中国复分解和重结晶法硝酸钾的质量标准

指标名称		指标	
		一级	二级
硝酸钾(KNO_3)，%	≥	99.6	99.0
水分，%	≤	0.10	0.30
氯化物(以 NaCl 计)，%	≤	0.03	0.20
硫酸盐(以 K_2SO_4 计)，%	≤	0.01	0.01
水不溶物，%	≤	0.01	0.03
吸湿性，%	≤	0.25	

用四苯硼钠乙醇溶液使钾成四苯硼钾沉淀，以重量法测定 KNO_3；用硝酸银，硫氰酸钾容量法测定氯化物；用硫酸钡比浊法测定硫酸根；用磺基水杨酸比色法测定铁含量。

6.4.　用　途

KNO_3 用于制造火药、烟火、食品添加剂和玻璃工业。也用作肥料，与其它肥料相比，它具有有效养分高、吸湿性小的优点。

7.　碳酸钾

碳酸钾［584-08-7］，K_2CO_3，分子量 138.21。纯品含 K_2O 68.18%，也称钾碱。

7.1.　性　质

K_2CO_3 是白色粉末状结晶，密度 2.43g/cm³，熔点 891℃，热稳定性高，在 1000℃以上也不分解。其吸湿性很强，在空气中易潮解。K_2CO_3 水溶液呈碱性，25℃25% K_2CO_3 溶液的 pH 值为 11.1。长期存放能逐渐吸收二氧化碳而转变为碳酸氢钾固体。K_2CO_3 不溶于乙醇及醚。

在 0℃时饱和 K_2CO_3 水溶液的浓度为 51.8%，15℃时为52.9%，100℃时为60.9%。K_2CO_3-H_2O体系溶解度

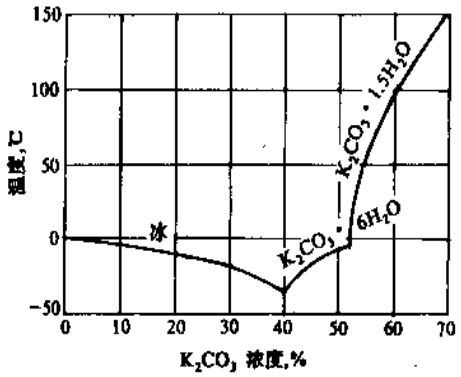


图 20　K_2CO_3-H_2O 体系溶解度

见图 20。

7.2. 生产方法

7.2.1. 氯化钾电解碳化法[77,78]

隔膜法电解 KCl 水溶液可得含 KOH 145g/L、KCl 180g/L 的电解液。将溶液蒸发至相对密度为 1.47～1.50 时，溶液含 KOH 为 44.5～47%。冷却至 30℃以下，分离出 KCl，将溶液稀释到约含 30%KOH，然后送入填料塔中用 CO_2 进行碳化，KOH 即转化成 K_2CO_3。流程示意如图 21。

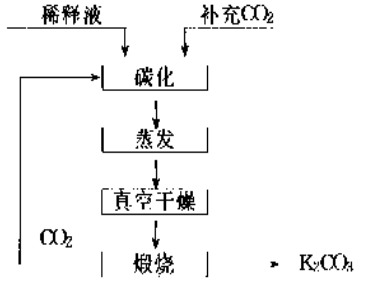


图 21 电解碳化法制碳酸钾流程示意图

中国成都化工厂 1988 年开始对生产碳酸钾进行技术改造，引进美国 Oxytech 公司离子膜法生产氢氧化钾，联产氯气和氢气；引进日本月岛机械株式会社流化床技术生产碳酸钾，国内配套脱硫脱碳。所得的碳酸钾纯度为 99%（重量），其中含氯化钾小于 0.01%（重量）。

此外，亦有用生产 $KMnO_4$ 或 $K_2Cr_2O_7$ 后含 KOH 及 K_2CO_3 的排出液碳化制取 K_2CO_3。

7.2.2. 有机胺法[77,29]

用类似索尔维法生产纯碱的过程来制取碳酸钾，终因碳酸钾溶解度过大而失败。后提出用三甲胺以替代氨，按下列反应制取碳酸氢钾和回收胺盐：

$$KCl+N(NH_3)_3+CO_2+H_2O \longrightarrow KHCO_3+N(CH_3)_3\cdot HCl$$

$$2NC_3H_9\cdot HCl+Ca(OH)_2 \longrightarrow 2C_3H_9N+CaCl_2+2H_2O$$

亦可用其它胺类如三乙胺、异丙胺等替代。流程示意于图 22。

本法所得成品纯度高，加工流程亦不复杂。但胺类毒性大，价格贵，因此，在环保和经济上存在较大的缺陷。

7.2.3. 碳酸镁复盐法[77,78]

碳酸镁法是用氯化钾作为制取碳酸钾的原料，将活性碳酸镁悬浮于氯化钾溶液中，在加压下进行碳化反应，

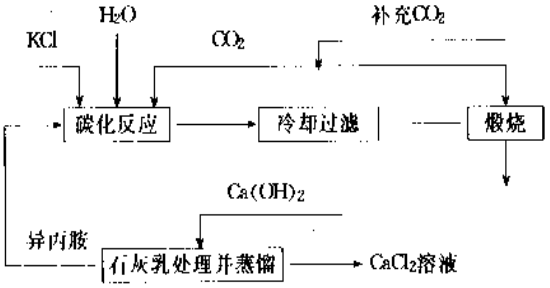


图 22 异丙胺法制 K_2CO_3 流程示意图

生成溶解度很小的 Engel 盐($KHCO_3\cdot MgCO_3\cdot 4H_2O$)，所得复盐在 MgO 存在下用热水分解，得到碳酸钾溶液，经蒸发浓缩、干燥后即得碳酸钾成品。固相为三水碳酸镁，过程反应式如下：

$$3(MgCO_3\cdot 3H_2O)+2KCl+CO_2 \longrightarrow 2(KHCO_3\cdot MgCO_3\cdot 4H_2O)\downarrow+MgCl_2$$

$$2(KHCO_3\cdot MgCO_3\cdot 4H_2O)+MgO \longrightarrow K_2CO_3+3MgCO_3\cdot 3H_2O\downarrow$$

固相三水碳酸镁虽可循环应用，但其活性不易保持，如用碳酸氢钠代替二氧化碳，则可在常压下生成 Engel 复盐，并保持三水碳酸镁活性。

曾研究了 Engel 复盐生成过程动力学[80]，企图为连续法流程提供必需的动力学数据。

这个方法可制得纯的碳酸钾成品，因为过程复杂，应用不多。

7.2.4. 其它方法

利用霞石生产铝氧，副产碳酸钾、硫酸钾等，前苏联有三家工厂进行霞石加工。

此外还有用离子交换法，以 KCl、NH_4HCO_3 等为原料以制取 K_2CO_3。该法第一步获得 $KHCO_3$，经锻烧后得 K_2CO_3。虽所得产品纯度高，但大量低浓度的冲洗水回收 NH_4Cl，耗能较大。

7.3. 规格和分析方法

按中国标准 GB 1587—92 规定，工业碳酸钾是外观为白色粉状或颗粒，各级产品质量标准列于表 17，除灼烧失量外，试样均经 270～300℃烘干。

采用四苯硼钠重量法测定钾含量换算成碳酸钾；氯化钾用硝酸银比浊法测定。

7.4. 用 途

主要用于钾玻璃生产，钾玻璃具有高电阻，高透明度，低软化点，用于制作电视显像管、电子管，也用于陶瓷、化学品、染料、涂料、食品、净化气体和清洗羊

毛等[81]。

表 17　中国工业碳酸钾的质量标准

指标名称		指标,%			
		Ⅰ型			Ⅱ型
		优等品	一等品	合格品	
K_2CO_3,%	≥	99.0	98.5	96.0	99.0
氯化物,%	≤	0.01	0.10	0.20	0.03
硫化合物(以 K_2SO_4 计),%	≤	0.01	0.10	0.15	0.04
Fe,%	≤	0.001	0.003	0.010	0.001
水不溶物,%	≤	0.02	0.05	0.10	0.04
灼烧失量,%	≤	0.60	1.00	1.00	0.80

注：灼烧失量指标仅适用于产品包装时检验用。

8. 氢氧化钾

氢氧化钾 [1310-58-3]，KOH，是一种强碱，为白色斜方晶体，熔点 360.4℃，沸点 1320～1324℃，相对密度 2.044。极易溶于水，溶解时放出大量热，也易溶于醇。吸湿性很强，易潮解。

工业上用电解氯化钾溶液以制取氢氧化钾。所用电解槽和生产氯、烧碱相似。在隔膜槽里产出的液体产品含 10～15%（重量）KOH 及约 10%（重量）的 KCl。在净化、浓缩 KOH 溶液时，大量的 KCl 在蒸发、冷却、结晶过程时分离除去，最终浓缩液约含 50%的 KOH 及 0.6%的 KCl。

在美国为了保证产品纯度和降低能耗，KOH 生产采用汞阴极电解槽，在常温下经净化的饱和 KCl 卤水加入槽中。通直流电后，电解槽可视为一个大的电池。阳极由钛制成，阴极为一流动的金属汞层，在卤水中的钾离子，经电化反应后与汞生成钾汞齐，钾汞齐经水分解可得 KOH 溶液和 H_2，经净化后即为工业产品。水银则返回电解槽中继续使用。

目前氯碱工业的电解槽正逐渐为离子膜电解槽所取代。离子膜电解槽亦可用于 KCl 水溶液电解制 KOH，可进一步降低生产成本、提高产品质量、改善劳动条件和对环境的污染。

在用 KCl 水溶液电解制造 KOH，Cl_2 及 H_2 的生产、贮存、运输过程中要遵守安全规范，并严禁排放含汞废物。还应该注意厂区及附近的环境保护。

KOH 主要用于某些钾化合物生产，以及玻璃、染料、颜料、洗涤剂、肥皂、橡胶制品、气体净化等方面。

9. 其它钾化合物

9.1. 碳酸氢钾

碳酸氢钾 [298-14-6]，$KHCO_3$，又称重碳酸钾。为无色透明单斜晶系结晶，在空气中稳定。可溶于水，难溶于酒精。

KOH 碳化时，先生成 K_2CO_3，再进一步碳化生成 $KHCO_3$。在碳化过程中溶解度变化示于图 23。碳化液经结晶、洗涤可得 $KHCO_3$。通过重结晶可得纯度高的 $KHCO_3$。在常温下 $KHCO_3$ 比 $NaHCO_3$ 更稳定，其分解温度为 190℃。

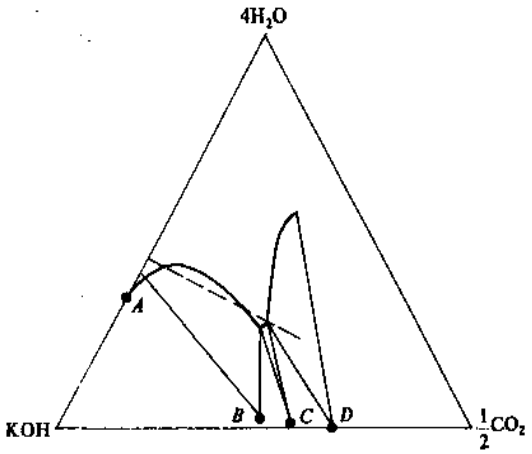


图 23　25℃时 KOH-K_2CO_3-$KHCO_3$-H_2O 体系溶解度

A—KOH · $2H_2O$；B—K_2CO_3 · $1.5H_2O$；

C—K_2CO_3 · $2KHCO_3$ · $1.5H_2O$；D—$KHCO_3$

$KHCO_3$ 可用于食品工业，医药工业，也可作为灭火干粉，其效果倍于 $NaHCO_3$。

9.2. 醋酸钾

醋酸钾 [127-08-2]，$KC_2H_3O_2$。为白色粉末，易溶于水。

醋酸钾通常由碳酸钾和醋酸反应制得。用于制造玻璃，缓冲剂，脱水剂，医药上用作利尿剂，以及作为纸张和纺织品的软化剂。

9.3. 蚁酸钾

蚁酸钾 [590-29-4]，$KHCO_2$，为斜方晶系结晶，熔点 167℃，在 360℃时几乎全部分解为草酸盐。

蚁酸钾由 KOH 与 CO 反应而得。CO 可由黄磷电炉副产的 CO 气或经精制合成气而得的 CO 气（分压＞690kPa）。在 100～200℃时，用 50～80%（重量）KOH 吸收，反应进行十分缓慢。

9.4. 磷酸钾

磷酸钾有磷酸三钾 [7758-53-2]，K_3PO_4；磷酸氢二钾 [7785-11-4]，K_2HPO_4；磷酸二氢钾 [7778-77-0]，KH_2PO_4，见磷酸、磷酸盐和磷肥。

9.5. 重铬酸钾与铬酸钾

见铬化合物。

9.6. 高锰酸钾

见锰化合物。

9.7. 氟化钾

见氟化合物 1. 无机氟化合物。

9.8. 溴化钾

见溴化合物。

9.9. 碘化钾

见碘化合物。

9.10. 过氧化钾

见无机过氧化物和过氧化合物。

9.11. 硫化钾

见硫化合物。

9.12. 氰化钾

见氰化物。

10. 分析方法

钾的经典分析方法有3种：(1) K_2PtCl_6 重量法，又称 Lindo-Gladding 法[82]；(2) 火焰光度法[83]；(3) 四苯基合硼酸钾容量法[84]。

作为控制分析方法有原子吸收光谱法和放射分析法。后者是基于所有的钾化合物中比例定量的^{40}K同位素[85]。

中国国家标准（GB 8574—88,）是采用四苯基合硼酸钾重量法，与国际标准 ISO 5318—83 相同[86]。

11. 安全卫生与环境保护

11.1. 安全卫生

钾盐矿地下开采由于矿井很深，所以其安全卫生受到重视。美国对地下钾盐矿工是否比其它地下开采矿工引起更多的职业病如肺癌等进行过研究，未得出结论[87]。

钾盐矿井下开采和预处理引起粉尘(钾盐和钠盐)与其它非金属开采一样需要防止[88]。

大量的氯化钾和硫酸钾等用作肥料，属无害商品。表18中的一些钾化合物被美国环境保护署列为有害化学品，其生产和销售接受监督。

表18 有害钾化合物

名 称	CAS登录号	最低申报量,kg
砷酸钾	[7784-41-0]	454
亚砷酸钾	[10124-50-2]	454
重铬酸钾	[778-50-9]	454
铬酸钾	[7780-00-6]	454
氰化钾	[151-50-8]	10
高锰酸钾	[7722 64 7]	454

注：最低申报量为必须向美国环保署申报的最小产量。

11.2. 环境保护

钾盐矿精制加工过程产生大量废盐渣和废卤水。如果在干旱地区，处理它们问题不大，可将废盐渣在陆地上堆置，废卤水排入池中自然蒸发干涸。在多雨地区，渣堆渗出的水（溶入部分盐类）要收集起来送回加工系统，或注入多孔的地层中[89]。在英国把废卤水直接排入海中。

加拿大 Saskatchewan 钾盐生产有10个生产厂，近年的氯化钾产量约 10Mt KCl。从60年代开始至今已有300Mt废盐渣和不溶物堆置。每年产出 28Mt 废盐渣和 1.1Mm^3 废卤水。渣场和废卤水池占地面积 35km^2，估计到该地区钾资源采用时，废渣和废液的堆放面积将达到 1600km^2[90]。

参考文献

[1] "The Fertilizer Handbook", p. 2, Fertilizer Institute, Washington, D. C., 1972.

[2] 《中国大百科全书·化工》，228页，中国大百科全书出版社，北京，1987年。

[3] Hignett, T. P., "Fertilizer Manual", p. 5, International Fertilizer Development Centre and UNIDO, 1978.

[4] "Kirk-Othmer", 3rd ed., vo. 18, p. 920, 1982.

[5] US 1(1790), Hopkins, S..

[6] Dancy, W. D., "Mining and Refining of Potassium Ores", in Nielsson, F. T., "Fertilizer Processing Manual". Fertilizer Science and Technology Series", vol. 5, pp. 85, Marcel Dekker Inc., 1987.

[7] "FAO Yearbook · Fertilizer", vol. 41, table 4, 1991.

[8] "Potash from Ores and Brines", No. 322, pp. 44~51, Fertilizer International, 1993.

[9] 谢为杰等编，《化肥工业大全》，717~805页，化学工业出版社，北京，1988年。

[10] 同[3], pp. 226~230.

[11] "Kirk-Othmer", 3rd ed., vol. 18, 1982.

[12] Singleton, R. H., "Potash Mineral Commodity Profile", MCP 11, pp. 10~12, US Bereau of Mines, Washington, D. C., 1978.

[13] Sheldrick, W. E., Stier, H., "World Potash Survey", World Bank Working Paper 2,93, Woshington, D. C., 1978.

[14] "World Survey of Potash Resources", 2nd ed., British Sulphur Corporation Ltd., London, England, 1976.

[15] Von Peter, A., "The Potash Situation-Global Status and Development", Proceeding of the FAI-IFDC Seminar, Paper No. Tech 1/5-1, New Delki, India, 1977.

[16] "World Survey of Potash Resources", 4th ed., British Sulphur Corporation, Ltd., London, 1985.

[17] "Minerals Handbook", p. 158, Phillip Crowson, 1982～1983.

[18] 同[3], pp. 230～231.

[19] "New Machinary and Systems for Potash Mining. Phosphorus and Potassium", No. 181, Sept. ～Oct., pp. 22～31, 1992.

[20] US 3058729 (Oct. 16, 1962), Dahms, J. B., Edmonds, B. P..

[21] US 3096969(July 9, 1963), Edmonds, B. P., Dahms, J. B..

[22] US 3135507(1964), Dahms, J. B., Edmond, B. P..

[23] US 3148000(1964), Edmonds, B. P., Dahms, J. B..

[24] "Kirk Othmer", 3rd ed., vol. 18, pp. 920～950, 1982.

[25] Ullmanns, "Encyklopädie der technische Chemie", Bd. 13, Verlag Chemie, GmbH, Weinheim, 1977.

[26] M. E. 波任等著，天津化工研究院译，《无机盐工艺学》，第四版，上册，72～79页，化学工业出版社，北京，1982年。

[27] 谢为杰等编，《化肥工业大全》，717～805页，化学工业出版社，北京，1988年。

[28] 中国化学工业科学技术情报研究所、南京化学工业(集团)公司编，《中国化肥手册》，232～265页，1991年。

[29] 苏裕光、王向荣等编，《无机化工生产相图分析》，下册，264～291页，化学工业出版社，北京，1992年。

[30] "Phosphorus and Potassium", No. 128, pp. 26～31, 1983.

[31] Pietsch, W. B., in Mckercher, R. M. (ed.), "Potash Technology Proceedings of the 1st Int. Potassium Technology Conf", pp. 661 ～ 669, Pergamon Press Canade Ltd., Toronto, 1983.

[32] "Phosphorus and Potassium", No. 131, pp. 30～38, 1984.

[33] 曲懿华等，《盐矿物鉴定手册》，255页，地质出版社，北京，1979年。

[34] "Phosphorus and Potassium", No. 84, pp. 39～41, 1976.

[35] Joseph, A. E., *Chemistry and Industry*, **16**, 572～576(1974).

[36] 久保辉一郎等，日本海水学会誌，**20**(1), 7～9(1966).

[37] 邹光明，化肥工业，(1), 9～18, 80, (1983)(内部刊物)。

[38] US 3644102(1972).

[39] US 3642454(1972).

[40] US 3895920(1975).

[41] 上海化工研究院，《光卤石冷结晶法制氯化钾试验报告》，1984年(内部资料)。

[42] Александрович, Х. М. идр., Хим. Пром-сть, (5), 360～364 (1969).

[43] Noyes, R., "Potash and Potassium Fertilizer", pp. 92～102, Noyes Development Corp., New Jersey, 1966.

[44] Богданов, О. С. и др., "Теория и Технология флотации руд", стр. 280～281, стр. 322～323, стр. 400, НЕДРА, Москва, 1980.

[45] Aatenrieth, H., *Kali und Steinsalz*, **5**, 171～177(1969).

[46] Singewald, A., Fricke, G., *Chem. Ing. Tech.*, 1, 39～45 (1978).

[47] Dreissen, H. H. et al., "Assoc. Min. Eng", vol. 226, p. 101, 1963.

[48] Ullmans, "Encyklopädia der technische Chemie", Bd. 13, Verlag Chemie, GmbH, Weinheim, 1977.

[49] "Kirk Othmer", 3rd ed vol. 18, 1982.

[50] "World Survey of Potash Resources", 4th ed., The British Sulphur Corporation Ltd., London, 1985.

[51] 同[9], 762～775页。

[52] M. E. 波任等著，天津化工研究院译，《无机盐工艺学》，第四版，上册，化学工业出版社，北京，1982年。

[53] "Phosphorus and Potassium", No. 175, pp. 14～16, 1991.

[54] "Сиравочник Экспериментальных Данных По Растворимосч Многокомпонентных Водно Систем", Том Ⅱ, ГХЧ, 1954.

[55] Соколов, Н. Д. и др., Жих., No. 5, 1088～1093(1977).

[56] "Phosphorus and Potassium", No. 178, pp. 20～26, 1992.

[57] US 2684285(1954).

[58] "Phosphorus and Potassiun", No. 66, pp. 35～38, 1973.

[59] *Engineering and Mining Journal*, **184**(3), 99(1983).

[60] "Phosphorus and Potassium", No. 39, pp. 43～46, 1967.

[61] Great Salt Lake Minerals and Chemicals Corp., *Chemical Engineering*, 62～63(1977).

[62] Lozano, J. A. F., *IEC, Process Design and Development*, No. 1, 115～149(1976).

[63] "Phosphorus and Potassium", No. 122, pp. 36～39, 1982.

[64] Перова, А. Н., *Ж. Неорган. Хим.*, **22**(12), 3390～3391 (1977).

[65] "Phosphorus and Potassium", No. 15, pp. 41～43, 1965.

[66] Epstein, J. A. et al., *Hydrometallurgy*, **1**, 39～50(1975).

[67] Araten, Y., "New Fetilizer Materials", pp. 146～181, Noyes Develop. Corp., New Jersey, 1968.

[68] M. E. 波任著，天津化工研究院译，《无机盐工艺学》，第四版，下册，266～268页，化学工业出版社，北京，1981年。

[69] Ullmanns, "Encyklopädie der technichen Chemie", Bd. 20, S340, Verlag Chemie, GmbH, Weiheim, 1981.

[70] 同[9], 888～894页。

[71] 化学工业部科学技术情报研究所译，《化肥手册》，1981年。

[72] "Phosphorus and Potassium", No. 141, p. 16, 1986.

[73] "Phosphorus and Potassium", No. 173, p. 37, 1991.

[74] "Phosphrus and Potassium", No. 51, p. 51～52, 1971.

[75] Spealman, M. L., *Chem. Eng.*, (No. 23), 198～200(1965).

[76] Seidell, A., "Solubilities of Inorganic and Metal Organic Compound", 3rd ed., vol. 757, D. Van Nostrand Co., N. Y.,

1940.
[77] M. E. Hoann 等著，大连工学院无机物工学教研室译校，《无机盐工艺学》，第二版，上册，99～108页，中国工业出版社，北京，1965年。
[78] 同[9]，775～779页。
[79] Thorp, "Dictionary of Applied Chemistry", 4th ed., vol. 10, pp. 150～153, Longmans. Green & Co., London, 1950.
[80] Smithson, G. L., *I E C., Process Design and Develop.*, No. 15, 450～458(1976).
[81] "Kirk-Othmer", 3rd ed., vol. 18, pp. 930～950, 1982.
[82] "Method of Association of Official Analytical of Agricultural Chemists", 11th ed., Section 2. 076～2. 078, 1970.
[83] 同[82], 13th ed., Section 2. 097～2. 101, 1980.
[84] 同[82], Section 2. 102～2. 104.
[85] Korenman, I. M., "Analytical Chemistry of Potassium", Academy of Science of the USSR, Vernadskii Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry, Garusalem, Isr., 1965.
[86] 《中国国家标准汇编》，87页，中国标准出版社，北京，1991年。
[87] Waxweiler, R. J., Wagoner, J. U., Archer, V. E., *J. Occup. Med.*, **15**, 486, (1973).
[88] Williams, N., *J. Occup. Med.*, **16**, 383(1974).
[89] "Mineral Facts and Problems", US Bur. Mines Bull. 667, 1975.
[90] "Phosphorus and Potassium", No. 180, pp. 27～30, 1992.
[91] Reid, K. W., Maki, G. A., "Jnnovation Wast Management Practies at P. C. S Inc. RocanVille Division", in "Kali '91", Hamburg, May, 1991.
[92] Fredlund, D. G., "Long Term Stability of Potash Tails Piles on Soft Fundation", in "Kali '91", Hamburg, May, 1991.
[93] Haug, M. D., Reid, K. W., "Tails Pile Decernmissioning Options for Saskatche Wan Potash Mines", in "Kali '91", Humburg, May, 1991.

jianshi

减　湿　Dehumidification

见增湿和减湿。

jianxingranliao

碱性染料　Basic Dyes

见阳离子染料及碱性染料。

jian'anjibenhuangsuan

间氨基苯磺酸　Metanilic Acid

见苯胺及其衍生物。

jianzhu fangshui cailiao

建筑防水材料　Waterproofing Building Materials

李世荣　化学工业部北京橡胶工业研究设计院

1.　概述 …… 328
2.　沥青油毡防水卷材 …… 328
2.1.　分类 …… 329
2.2.　性能 …… 329
2.3.　生产 …… 329
2.4.　标准 …… 330
2.5.　配套材料 …… 330
2.5.1.　沥青 …… 330
2.5.2.　改性沥青 …… 331
2.6.　防水设计方针及施工 …… 331
2.7.　沥青屋面性能 …… 331
2.7.1.　耐候性 …… 331
2.7.2.　温度的影响 …… 332
2.7.3.　水的影响 …… 332
2.7.4.　耐燃性试验 …… 332
2.7.5.　抗风试验 …… 333
2.8.　经济概况 …… 333
2.9.　健康与安全 …… 333
3.　防水片材 …… 333
3.1.　分类 …… 334
3.2.　性能 …… 334
3.3.　生产 …… 334
3.3.1.　硫化型 …… 334
3.3.2.　非硫化型 …… 335
3.3.3.　聚氯乙烯 …… 335
3.3.4.　自粘性复合防水膜片 …… 335
3.4.　标准与检测 …… 336
3.5.　辅助材料 …… 336
3.5.1.　基面处理剂 …… 337
3.5.2.　胶粘剂 …… 337
3.5.3.　密封带和胶粘片 …… 337
3.5.4.　密封材料 …… 337
3.5.5.　表面涂料 …… 337
3.5.6.　机械固定材料 …… 338
3.6.　施工与应用 …… 338
3.6.1.　施工方法 …… 338
3.6.2.　应用范围 …… 338
3.7.　经济概况 …… 338
3.8.　健康与安全 …… 339
4.　涂膜防水材料 …… 339
4.1.　分类 …… 339
4.2.　品种与性能 …… 340
4.2.1.　乳液型 …… 340
4.2.2.　溶剂型 …… 340
4.2.3.　化学反应型 …… 340
4.3.　标准与检测 …… 341
4.4.　应用 …… 341
4.5.　经济概况 …… 341
4.6.　健康与安全 …… 341
5.　密封材料 …… 341
5.1.　分类 …… 342
5.2.　非定型密封材料 …… 342
5.2.1.　非弹性密封材料 …… 342
5.2.2.　弹性密封材料 …… 342
5.2.3.　应用与施工 …… 346
5.2.4.　经济概况 …… 347
5.2.5.　健康与安全 …… 347
5.3.　定型密封材料 …… 348
5.3.1.　非弹性、弹塑性条带状密封材料 …… 348
5.3.2.　弹性密封垫 …… 348
6.　渗透性防水材料 …… 349
6.1.　无机物渗透性涂膜防水材料 …… 349
6.2.　有机单体渗透性防水材料 …… 350
7.　砂浆防水材料 …… 350
7.1.　无机防水剂 …… 350
7.2.　有机防水剂 …… 350
8.　其它 …… 351
8.1.　石棉水泥波纹瓦和钢丝网水泥波纹瓦 …… 351
8.2.　其它瓦 …… 351

8.3. 混凝土块…… 351
8.4. 金属屋面…… 351
8.5. 涂复织物屋面…… 351
8.6. 塑料片材…… 351
参考文献…… 351

1. 概 述

建筑防水材料主要用于建筑物各部位的防水防渗，如屋面、地下基础、外墙、室内卫生间、管道、水槽以及隧道、涵洞等的防水防渗。屋顶是防风雨的基本部件，无论是天然的还是人工开凿的岩洞，包括冰洞和雪洞都早已成为历史的遗迹。游牧民族利用天然材料建造活动式掩蔽所，如帐棚。以后发展成用石头和砖建造固定性结构，其特点是取决于当地可利用的材料。巴比伦人用泥土制砖瓦，再用砂浆或天然沥青粘结起来；古代埃及则以石为墙，柱子上架以石头横梁，上面再铺上石板而成平屋顶[1]。中国早期用草泥或草作为屋面材料，公元前11～7世纪发明了陶制的瓦作为屋面材料，到公元5世纪屋面开始采用玻璃瓦，即上了釉的陶瓦，使屋面更加耐久更加美观[2]。

建筑物愈造愈大，屋面从简单的覆盖物进化成把室内和室外分开，具有多种功能的屋面系统。屋面设计不仅取决于经济和舒适等因素，而且还依赖于可以利用的材料和美学等因素。现代设计一般考虑的内容有：承受负荷的结构、控制热流动的保温材料、调节空气及蒸气流动的隔板以及防水防渗的屋面部分[1]。

很久以来，天然沥青用作防水材料，19世纪50年代，北美开始使用煤焦油浸渍的油毡，19世纪末期由于石油工业的发展，炼油厂的残渣即石油沥青用于铺路，后来发现沥青经吹制加工之后，这种吹制沥青或氧化沥青开始作为屋面防水材料使用。20世纪以来，屋面沥青油毡防水随着钢筋混凝土建筑物的普及而得到广泛应用。为了改进传统纸胎沥青油毡的柔软性和耐久性，70年代出现的合成纤维和玻璃布胎体油毡正在部分取代纸胎油毡，改性沥青也在部分取代普通的石油沥青[3]。

中国沥青油毡生产厂从50年代的几家发展到目前的几百家，1991年产量已达4303万卷。80年代先后从联邦德国、奥地利等国引进多功能油毡生产线，可以生产改性沥青柔性油毡和各种特种油毡。今后一方面要逐步改进纸胎油毡的质量，同时加快发展改性沥青油毡，胎体包括纸胎和玻璃胎和合成纤维胎同时发展，沥青改性以热塑性弹性体SBS(苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物)为主，积极利用热塑性树脂APP(无规聚丙烯)和其它橡塑高分子材料[4]。

随着合成高分子工业的发展，50年代初期，美、日等国开发出多种新的防水材料，在防水施工中经过反复摸索，使高分子片材防水，涂膜防水等作为新的整体膜防水材料得到推广和应用[5]。美、日等国高分子防水片材在防水工程中的应用比例约占1/3～2/5。中国高分子防水片材年产量在$5\times10^6m^2$以上，主要品种有三元乙丙橡胶、氯化聚乙烯橡塑并用、聚氯乙烯等防水片材，今后将适当发展高、中档的弹性，弹塑性高分子防水片材[4]。

日本防水涂料应用比例约占7%左右，约500万m^2，其中以双组分反应型聚氨酯涂料为主[5]。中国防水涂料年产量约100kt，目前以低档产品为主(77%)，主要品种为再生胶乳化沥青，今后将以氯丁胶乳，丁苯胶乳改性沥青为主，大力发展聚氨酯、丙烯酸等中、高档防水涂料[4]。

随着建筑结构的发展，特别是装配施工法的发展，粘流性密封材料作为接缝密封防水材料而得到广泛应用，从过去的非弹性填塞型嵌缝膏发展到今天的系列化弹性密封材料[6]。美国70年代中期消耗量已达2Mt，而且每年以6%速率增长，新的品种还在不断增加。主要品种为硅酮系、改性硅酮系、聚硫系、聚氨酯系、丙烯酸系、丁苯橡胶系、丁基橡胶系等高中档产品，形式上有单组分型和双组分型。近10年来，中国建筑密封材料得到迅速发展，1986年产量比1980年增长3.5倍，主要品种为60年代研制成的改性沥青油膏，70年代研制成的聚氯乙烯嵌缝膏，生产能力超过10kt，近几年先后研制并正式生产的高、中档弹性密封材料，如聚氨酯、聚硫橡胶、氯丁橡胶、水乳型丙烯酸酯、硅酮密封材料和丁基橡胶密封材料。今后发展趋势是在品种上逐步形成弹性的、弹塑性的和塑性的三大系列以适应各种工程的不同要求，在材料性能和价格方面形成高、中、低档相互配合的密封材料体系[4,7]。

2. 沥青油毡防水卷材

普通沥青油毡是以原纸为基胎，用沥青浸渍，两面再涂上沥青作为覆盖层，为了防止粘连，表面撒布矿物材料，即成油毡防水卷材。沥青油毡上的沥青膜具有不透水性，纸胎或纤维增强层的作用是使沥青层能在工厂中预制好，便于现场施工，同时增强层又能承受和分散应力，表面上的沥青膜既具有粘结作用又具有不透水性[8]。从本世纪初开始纸胎沥青油毡在世界范围内得到广泛应用，到目前为止仍是主要的防水材料，但应用比例则呈下降趋势。玻璃布沥青油毡、聚合物改性油毡以及高分子防水片材的应用正在不断增加。

中国仍以沥青基防水卷材为主，同时发展各种防水

材料。在防水卷材中采取两个并举的方针，即纸胎油毡和其它胎体油毡同时并举，氧化沥青和改性沥青同时并举。

2.1. 分　类

表1给出按所用沥青及胎基材料进行分类。表2为中国沥青油毡品种。

表1　沥青油毡的分类

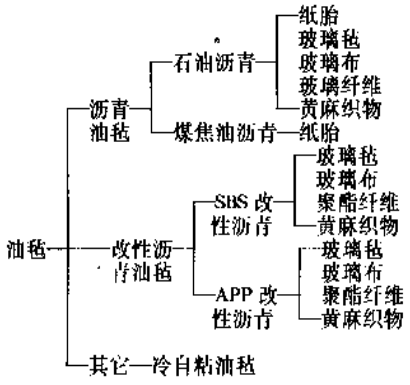


表2　中国沥青油毡品种[9,10]

品　种	浸渍材料	覆盖材料	撒布材料①
石油沥青油毡	低软化点石油沥青	高软化点石油沥青	粉状或片状
石油沥青油纸	低软化点石油沥青		
煤沥青油毡	低软化点煤沥青	高软化点沥青	粉状或片状
沥青玻璃布油毡	低软化点沥青	高软化点沥青	粉状
沥青聚酯纤维油毡	低软化点沥青	高软化点沥青	粉状
沥青黄麻织物油毡	低软化点沥青	高软化点沥青	粉状
改性沥青玻布油毡	高聚物改性沥青②	高聚物改性沥青	粉状或片状
改性沥青聚酯纤维油毡	高聚物改性沥青	高聚物改性沥青	
改性沥青黄麻织物油毡	高聚物改性沥青	高聚物改性沥青	
冷自粘油毡，胎基为聚酯或玻纤织物	沥青或改性沥青并带有冷自粘胶料		

① 撒布材料：砂、滑石粉、绿页岩等。

② 高聚物改性沥青：SBS改性沥青或APP改性沥青。

2.2. 性　能

沥青油毡的性能取决于胎基材料和覆盖层沥青的性能。纸胎油毡的延伸率比较低，标准规定为2%，使用当中由于温度的变化而产生应变，特别是大的重复性应变会使油毡性能下降到断裂点。纸胎对湿气也非常敏感，湿气变化会使纸胎产生膨胀与收缩。如果沥青浸渍程度低，浸渍不均匀，会出现弯曲变形，俗称鳄鱼嘴或爪形[1]。

玻璃布胎油毡延伸率和纸胎相似，优点是温度和湿度对尺寸影响小，拉伸强度高，尺寸稳定。

聚酯纤维油毡的延伸率(40%)和拉伸强度较高。以高聚物改性的沥青作覆盖材料对油毡的耐热性和耐寒性均有所改善。改性沥青是在沥青中掺入高聚物进行改性，目的是改善沥青对温度的敏感性，即随温度变硬和变软的性能。根据所用高聚物种类可将改性沥青分为橡胶改性沥青、热塑性树脂改性沥青和热塑性弹性体改性沥青。过去常用橡胶对沥青进行改性，也有效果，但近来使用最多的是热塑性树脂APP和热塑性弹性体SBS。主要原因是这两种聚合物用量少就有相当效果，而且是热塑性的、粘度低，容易互混，有利于生产和降低成本[10]。

一般说来，无纺聚酯比玻璃纤维的膨胀系数大，从使用角度来看，膨胀系数小的材料比较理想，但玻璃纤维油毡的极限应变低，因此需在极限应力、极限应变、极限应变能和膨胀系数之间取得良好平衡。表3给出美国、欧洲10个厂家17种改性沥青油毡产品的相对性能比较。理想的屋面防水卷材应是极限强度高、极限应变大、极限应变能高和膨胀系数小的沥青卷材[11]。

表3　改性沥青油毡产品性能的相对比较

聚酯含量 g/m²	玻纤含量 g/m²	改性材料	极限应力	极限应变	极限应变能	膨胀系数
270	0	SBS	4	3	4	3
270	0	SBS	4	1	2	3
250	0	SBS	3	2	2	3
170	0	APP	4	4	5	6
170	0	APP	3	4	4	5
270	50	APP	3	2	1	3
270	60	SBS	3	4	4	3
150	50	APP	4	3	3	6
150	50	APP	5	5	6	6
150	60	SBS	4	6	6	3
100	50	SBS	5	6	6	2
100	50	APP	4	6	6	5
100	60	SBS	4	6	6	2
60	67	APP	2	6	6	4
60	98	APP	4	6	6	4
60	150	APP	4	5	6	2
0	70	SBS	5	6	6	1

注：1—突出；2—优；3—很好；4—良；5—可；6—差。

2.3. 生　产

纸胎是从纸浆残余物收集起来，经脱水、干燥、压延卷成大卷，然后切成所需宽度。纸胎或其它纤维胎经

表4 中国纸胎沥青油毡性能指标[9]

指标名称		石油沥青油毡 GB326—73						石油沥青油纸		煤沥青油毡	
		粉毡			片毡					粉毡	片毡
		200	350	500	300	350	500	200	350	350	350
每卷重,kg	≥	17.5	28.5	39.5	20.5	31.5	42.5	7.5	13	23	25
原纸重,g/m²	≥	200	350	500	200	350	500	200	350	350	350
不透水性,MPa	≥										
(动水压法,15min)		0.05			0.05						
(动水压法,30min)			0.10	0.15		0.10	0.15				
吸水率,%											
浸水,24h	≤	1	1	1	3	3	3			3	5
浸水,6h	≤							20	20		
拉伸强度,MPa	≥	3.2	4.4	5.2	3.2	4.4	5.2	2.0	3.6	4.0	4.0
热稳定性										无流淌膨胀起泡及撒布材料流动现象	
85℃加热5h											
70℃加热5h											
表面状况		涂盖层无滑动,无集中性气泡									
挥发减量,%	≤									20	

表5 改性沥青纤维毡技术指标[10]

基胎	玻纤织物	聚酯纤维	黄麻织物	玻纤织物	聚酯纤维	黄麻织物
改性材料	SBS	SBS	SBS	APP	APP	APP
耐热性,2h℃	95～100	95～100	95～100	120～130	120～130	120～130
低温柔度,℃	−20～−25	−20～−25	−20～−25	−10～−15	−10～−15	−10～−15
拉伸强度,N/5cm						
纵向 ≥	400	600		400	600	
横向 ≥	300	600		300	600	
延伸率,%			8			
纵向 ≥	2	40		2	40	2
横向 ≥	2	40		2	40	3
不透水性	0.2MPa,2～24h,不透水					

低软化的沥青浸渍，然后在两面用高软化点沥青涂盖而成。工厂生产的产品均成卷供应，俗称卷材。为了防止粘连，在油毡表面撒上一层粉状或片状撒布材料，又简称粉毡或片毡。新型的冷自粘油毡则是用防粘纸覆盖在冷自粘层上，使用时将防粘纸撕下即可与基层粘结。

中国大量生产的纸胎油毡是以原纸重量(g/m²)分为200号、350号和500号3种。对油毡的性能要求包括不透水性、吸水率、拉伸强度、热稳定性等。对其它纤维胎基的改性油毡增加延伸率和耐低温性要求[9]。

玻璃纤维可以在油毡厂生产，也可以以原料形式进厂，通过涂覆机用沥青浸渍，撒上隔离剂制成产品。聚酯纤维油毡的生产也基本相似。玻璃纤维和聚酯纤维可以单用也可以同时并用。

2.4. 标 准

中国沥青油毡的国家标准，只涉及纸胎油毡，见表4。近年来市场出现的改性沥青油毡(玻纤及聚酯胎)，目前尚无统一国家标准，表5给出企业标准。

2.5. 配套材料

沥青油毡要形成可靠耐久的防水体系，确保屋顶防水的整体性和密封性，还需要几类配套材料，包括沥青、冷底子油，根据施工方法的不同，也可用稀释沥青或乳化沥青。采用冷自粘油毡则只需要冷底子油[12]。

2.5.1. 沥 青

屋面防水用沥青，一种是焦油沥青，即炼焦的副产品，另一种是石油沥青，即炼油的残渣，经吹制加工后，

即为吹制沥青或氧化沥青。在施工中这种吹制沥青受热熔化后具有较好的流动性，施工后又具有良好的粘结性。沥青油毡防水两个主要材料就是沥青油毡和沥青，所以沥青对防水层以致整个屋面性能都起着重要作用，由于沥青成分相当复杂，很难弄清楚各种成分的化学结构，所以对沥青基本性能研究大都集中在沥青的技术性能和使用性能方面。

(1) 性能　沥青的主要性能有如下几种。

a. 沥青的粘度　特别是 60～70℃下的粘度与沥青的使用性能有关。施工时要求沥青具有很好的流动性便于施工，而施工后又要求沥青具有高度的稳定性。Cullon 认为沥青的粘度与其粘结性和内聚力有关，从而决定防水层的性能，他建议采用粘度分级法修改沥青标准[13]。

b. 粘结性　熔化的热沥青对多种材料具有较强的粘结性。

c. 不透水性　沥青成膜后具有良好的不透水性。

d. 耐热性　沥青膜直接曝露在大气环境下，由于温度、氧气和光等多种因素影响下，而老化变质，是与使用耐久性有关的重要性能。在沥青防水层上撒布材料则会减缓沥青老化的速度。

e. 温度敏感性　沥青的粘度随温度变化而升降。沥青改性的目的之一就是改善沥青随温度变硬或变软的性能，即改善沥青对温度的敏感性。

(2) 标准　表 6 和表 7 分别给出中国石油沥青和焦油沥青标准（另见沥青）。

表 6　中国石油沥青性能[12,14]

项　目	建筑石油沥青 GB 494—65						普通石油沥青 SYB 1662—62		
牌　号	30 甲		30 乙		10		75	65	55
性　能	最小	最大	最小	最大	最小	最大	最小	最小	最小
软化点，℃	70		60		90		60	80	100
针入度(25℃，100g)，mm	2.1	4.0	2.1	4.0	0.5	2.0	7.5	6.5	5.5
闪点(开口法)，℃	230		230		230		230	230	230
25℃伸长，%	3		3		1		2	1.5	1
溶解(三氯甲烷中)，%	99		99		99		98	98	98
蒸发减量(160℃，5h)，%		1		1		1			
蒸发后针入度比，%	60		60		60				
水分		痕迹		痕迹		痕迹			

注：蒸发后针入度比系蒸发后试样针入度与蒸发前试样针入度之比再乘 100。

表 7　中国焦油沥青性能[12,14]

项　目	低温煤沥青				中温煤沥青				高温煤沥青	
牌　号	Ⅰ类		Ⅱ类		电极用		一般用			
性　能	最小	最大	最小	最大	最小	最大	最小	最大	最小	最大
软化点(环球法)，℃	30	45	45	75	75	90	75	90	95	120
不溶物，%										
(甲苯中)					12	25		25		
(喹啉中)								10		
灰分，%						0.3		0.5		
水分，%						5.0		5.0		5.0
挥发分，%					60	70	55	75		

目前美国沥青标准是以软化点分为 4 级，但普遍认为在现行的标准中加入粘度要求是有用的，此课题目前由 ASTM D 8 委员会下属的一个分会进行研究。

2.5.2.　改性沥青

沥青的改性是近 10 多年来的重要课题，其目的是改善沥青的技术性能和使用性能，重点是用改性沥青作为油毡的涂覆材料以制造性能较好的油毡。

改性的方法一般是加入高分子化合物，包括橡胶改性、树脂改性和热塑性弹性体的改性，改性时既要考虑性能要求又要考虑经济性。目前已有多种改性沥青油毡产品。

2.6.　防水设计方针及施工

根据建筑物的重要性，对防水要求不同，防水造价差别很大，施工难度和速度也不一样。根据中国屋面工程技术规范，把建筑物划分为 4 类，表 8 给出屋面防水等级和设防要求[15]。

热熔施工法一直是氧化沥青油毡的主导施工法，同样也适用于改性沥青油毡的施工。日、美等国氧化沥青屋面防水规定是三毡四油。改性油毡有双层和单层两种方法，具体和改性油毡的厚度以及各国的要求有关。

2.7.　沥青屋面性能[1]

屋面的使用性能不仅取决于环境条件而且也取决于防水体系的保护层。每个部件在使用中都应是耐久的，对整个屋面使用性能都应发挥作用。

防水体系试验主要包括 3 方面，即各个部件的耐久性、系统设计的测定和屋面部件的组合。

2.7.1.　耐候性

沥青膜由于氧化而逐渐变硬，特别是焦油沥青由于增塑剂的挥发而变硬。温度变化会使屋面膨胀与收缩。影响耐候性的因素还包括湿气、冰和冰雹等。风对屋顶盖板及屋面沥青膜的使用性能也有影响。

表8 屋面防水等级和设防要求

项目	屋面防水等级			
	Ⅰ	Ⅱ	Ⅲ	Ⅳ
防水层的耐用年限	20年	15年	10年	5年
建筑物类别	特别重要的大型民用建筑，如纪念馆、档案馆以及特殊的工业建筑等	重要的民用建筑，如博物馆、图书馆、医院、宾馆、影剧院以及重要的工业建筑仓库等	一般民用建筑，如住宅办公楼、学校以及一般工业建筑仓库等	非永久性建筑，如简易宿舍、车间等
设防要求	三道设防	二道设防	一道设防	简易设防
可选用的防水材料	合成高分子防水片材、高聚物改性沥青防水卷材、合成高分子防水涂料、金属板材等	高聚物改性沥青防水卷材、合成高分子防水片材、合成高分子防水涂料、细石防水混凝土、压型钢板等	三毡四油沥青基防水卷材、高聚物改性沥青防水卷材、合成高分子防水片材、油毡瓦、粘土瓦等	二毡三油沥青青基防水卷材、高聚物改性沥青防水涂料、沥青基防水涂料、波形瓦等

据报道，对15个等级的沥青进行加速天候老化试验研究发现，其耐久性相差6倍。使用性能和沥青的组成及性能有关，最好是采用沥青烯含量低的沥青。严家俊[16]也得出沥青中含有较多的饱和烃，在自然因素作用下，老化速度相对缓慢，具有较好的耐候性。

在涉及沥青耐久性的理论与实践的综述性文章中指出，需要考虑6个耐久性因素，美国标准局开发一种有机材料加速老化试验仪和试验方法，但是室外暴露试验仍是标准方法。

不透明砂粒对沥青具有优异的保护作用，防止辐射能的破坏。细分散的矿质稳定剂能改善屋面沥青的耐候性，加入60%的矿质添加剂能明显提高耐久性，但沥青的性能最重要。D. A. Davis报告中给出4种稳定剂和2种沥青的试验结果，包括耐老化试验和室外暴露试验结果[1]。

有许多试验方法可用来测定沥青的耐候性，有关耐候性试验仪及试验方法可参考ASTM D529-82[17]。

2.7.2. 温度的影响

温度会影响氧化速率，而温度变化则把产生的机械应力传给屋面。每天温度的变化引起疲劳而导致拉伸断裂。重复性应变，特别是大的重复性应变，会使屋面油毡性能下降到断裂点。在屋面板与屋面之间采取部分粘结工艺，可以降低应变，从而大大改善使用性能。

建议在21℃和－18℃对屋面膜进行强度和弯曲疲劳试验，并以此作为使用性能的关键指标。对屋面膜进行循环条件试验，结果表明，在接缝处这些膜承受不住1mm的位移。对任何新的屋面材料都需要进行试验室试验和现场考察。

2.7.3. 水的影响

水以气体、液体或冰雹等形式损害屋面的使用性能。在隔离层中水蒸气的积累并液化，或是水穿过屋面产生渗漏，使水在隔离层中迁移而降低隔热效率，从而导致屋面材料的劣化变质。测定水分含量的方法有直接切割法、电阻水分测定仪法、红外扫描技术或用水分测定仪等。

某些屋面中的缝隙会使雨水渗漏，美国国家屋面承包商协会发表了有关建筑物结点和结点细部处理标准，包括通风管、管路和膨胀接头。工厂共同体（factory mutual system）规定周边缝隙的详细说明，主要包括复合屋面可能会遇到风揭力的问题，风暴可能大规模损害屋面边缘从而造成渗漏雨水，损坏内部装修。

屋面纸胎油毡对湿气变化所引起的膨胀、收缩、移动非常敏感。如果沥青浸渍程度低，特别是浸渍不均匀，则会出现弯曲变形。由于湿热效应，复合屋面可能发生无规则移动，引起膜片起皱、龟裂而使膜片损坏。

复合屋面水的吸收平衡随环境变化而变化。设计上的失误会使秋冬季水的积累量超过夏季的积累量。石棉和玻璃的水分平衡含量低，所以水的弱化效应明显降低。

对纸胎油毡来说，湿度变化所引起的移动大于温度变化所引起的移动。温度和湿度对石棉油毡的影响均属中等，对玻璃纤维油毡来说，湿度变化引起的尺寸变化小，而温度影响属中等。这些变化基本是不定向的变化。

冰雹造成的损坏常常发生在冲击能最小部位。屋面结冰情况随屋面坡度、屋面组成及日照量而定。

2.7.4. 耐燃性试验

易燃性试验美国海上保险试验室（Underwriter's Laboratories）是根据火焰沿屋面的传播速度和穿透屋面或结构的深度来测定的。根据火焰扩散试验来测量表面燃烧特性。把装有复合屋面结构的试验台按特定的坡度固定，曝露在标准煤气火焰下试验，耐燃性为A类是指能承受严格的火焰曝露试验，对屋面板具有高度的防火

性；B类具有中等的保护；C类是轻度保护，海上保险试验室发表了耐燃性系统分类和一览表；还可采用风洞试验对金属屋面组件进行检测，暴露在煤气火焰下的组件必须能保护上面的屋面膜。

另一种是工厂共同体采用量热计火焰燃烧室来评价屋面板的易燃性，即屋面暴露在煤气火焰下，测定热量释放速率与火焰传播速率的关系。还可估计屋面隔热材料暴露在辐射热条件下的损坏情况。

2.7.5. 抗风试验

海上保险试验室采用两种抗风试验，一种适用于屋面板，另一种适用于复合屋面组件。ASTM D 3161 标准试验法[18]用于测量沥青屋面板的抗风性，把试验板按规定的坡度放在风速为97km/h的条件下，直到破坏为止。

工厂共同体解释如何保护建筑物以避免风力的破坏，他们给出各种结构和屋面的压力系数。试验室的浮升压力试验用于检验屋面组件，现场的浮升试验用于检验I类钢屋面结构。为满足I类抗风要求，两种试验都必须能承受2.9kPa的浮升压力[18]。

2.8. 经济概况

中国沥青油毡生产厂在50年代初期仅有几家，80年代已发展到几百家，全国石油沥青油毡产量1977年为2076万卷，1989年达4010万卷，1990年达4206万卷，1991年达4303万卷，产量逐年增长。80年代前只能生产纸胎沥青油毡，80年代后由于建设的高速发展和建筑水平的提高，促进防水材料的发展和防水工业的技术进步，先后从原联邦德国、奥地利、意大利和西班牙等国家引进了一批具有国际先进水平的油毡生产线设备和技术，其特点是功能多、效率高、工艺先进、自动化程度高等。表9给出改性沥青油毡生产厂家及主要品种[19]。

美国有31家公司118个屋面油毡制造厂。从1954～1978年间工厂开工数相对稳定在100～116家。1978年沥青油毡的价格是1969年的3倍，主要是原材料特别是沥青价格上涨造成油毡成本上涨，砂粒和隔离剂等的成本只占原材料成本的16%，对油毡成本影响不大。今后发展趋势是玻璃纤维油毡将部分取代纸胎油毡。美国沥青油毡工业供需已基本平衡，维修工程用沥青油毡约占油毡市场的50%左右。虽然屋面是建筑中的一个重要组成部分，但屋面成本只占建筑成本的1%。

日本沥青油毡年用量以4%的速率增长，但在屋面施工面积所占比例却有所下降，主要是因高分子防水片材发展较快。表10给出几个国家防水材料的使用比例。

2.9. 健康与安全

石油沥青在加热熔融时会有直链烃和环烷烃成分挥发出来，焦油沥青则有芳香烃挥发出来，有害于操作人员的健康。预防措施是尽可能在低温下操作，以减少挥发物。操作时还需注意防火，避免烫伤。配制冷底子油时需用有机溶剂，注意防火。

表9　改性沥青油毡产品情况

序号	厂家	设计能力 10^4m^2	主要品种	
			沥青类型	胎基类型
1	天津市油毡厂	1000	沥青、SBS、APP	玻纤、聚酯、玻璃布
2	武汉市油毡厂	1000	沥青、SBS、APP	玻纤、聚酯、玻璃布
3	盘锦市新型防水材料厂	500×4	催化氧化、APP	聚酯、PE膜
4	光光防水材料厂	500	APP	聚酯、玻纤
5	北京奥克兰建筑防水材料公司	1800	沥青、SBS、APP、SBR	玻纤、聚酯、麻布、玻璃布、铝箔胎等
6	宝鸡油毡厂	500	APP	聚酯、玻纤、PE膜
7	保定石油化工厂	500	沥青、SBS、APP	聚酯、玻纤、玻璃布等
8	盘锦通达防水材料有限公司	800	APP	聚酯、玻纤、PE膜等
9	长春市油毡厂	800	APP	聚酯、玻纤、PE膜等

表10　各种防水材料应用比例，%[20]

种类	美国1989年		联邦德国	法国1990年	意大利
	新屋面	重铺屋面			
沥青油毡	44	51		87	
氧化沥青油毡	30	32		3	
SBS改性油毡	6	9		80	
APP改性油毡	8	10		4	95
高聚物片材	44	40		4	
EPDM	36	32			
PVC	5	5	>40		
CSM	3	3			
涂膜防水材料	2	5		8	
金属屋面	7	4			
其它	3			1	
合计	100	100		100	

注：EPDM　三元乙丙橡胶；PVC　聚氯乙烯；CSM—氯磺化聚乙烯橡胶。

3. 防水片材

以合成橡胶或合成树脂为主要原材料制成的薄片状防水材料，简称防水片材。1936年美国首先研制氯丁橡胶片材用于屋面防水。1938年德国研制聚异丁烯防水片材，并用于地下建筑物的防水。美国40年代以丁基橡胶

为主要原材料制成硫化型丁基防水片材，用于渠道防水防渗和屋面防水，经过15年室外实际应用考验，表面状况仍然良好，物理性能仍然保持在75%以上[21]。

由于合成高分子工业的发展，50年代初用于防水的大量新型材料逐步实现了商品化，在防水施工中经过反复摸索与改进，使片材防水和涂膜防水作为新的整体膜防水材料而推广使用。60年代防水片材在美国和欧洲的用量逐步增长，主要用在建筑领域和水土保持工程。日本于1957年引进聚异丁烯防水片材，60年代引进丁基橡胶防水片材用于建筑防水，后来发展三元乙丙橡胶防水片材和丁基乙丙橡胶并用防水片材。早期安装的丁基橡胶防水片材实际使用寿命在20年左右。近20年来，高聚物防水片材以其优良的性能而呈增长的趋势，特别是橡胶类防水片材的应用还会进一步增长。其中以三元乙丙防水片材和聚氯乙烯片材用量最大。

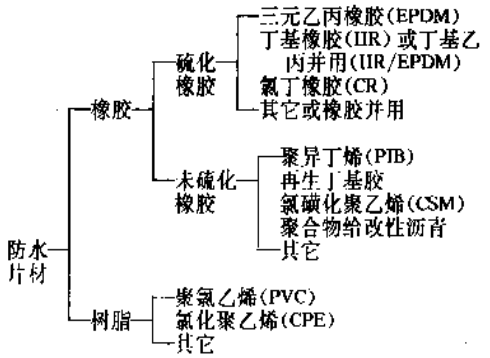
由于接缝的完好性对三元乙丙片材的防水功能十分关键，日本一些专业防水施工公司均把密封带作为标准施工法的配套材料。1990年四分之一的美国屋面承包商在施工中使用密封带，而1991年使用密封带者却增加了一倍。中国有30多个采用密封带接缝的工程经7年的实际考验，无一渗漏，防水效果100%，包括屋面、地下基础、震动厂房屋面、积水性楼层等特殊防水工程。

中国在近10年来研制开发高、中、低3个档次多品种的防水片材，用于屋面和其它工程的防水防渗，年产量约$5\times10^6m^2$，占防水施工面积的1%或多一点[4]。主要产品有三元乙丙橡胶、三元乙丙丁基并用、三元乙丙丁苯并用、氯化聚乙烯、氯化聚乙烯橡塑共混、聚氯乙烯、氯磺化聚乙烯、氯丁橡胶以及再生橡胶等防水片材。

3.1. 分 类

按材料组成将防水片材分类列于表11。

表11 防水片材按材料组成分类



3.2. 性 能

高分子防水片材一般具有如下使用性能：

(1) 在高温和低温环境下，具有保持其性能的能力，即使用温度范围宽，如丁基、三元乙丙，使用温度范围在−45～130℃；

(2) 能适应热和机械运动引起的变形；

(3) 耐老化性能优良；

(4) 施工简单，方便。

作为防水片材本身的性能，由于个生产厂家所用原材料不同，即使采用同一类型原材料，由于配方成分不同，制造工艺的差别，也会给防水片材的性能带来较大的差别，每一种产品都有其控制指标，如拉伸强度、扯断伸长率、拉伸模量、耐撕裂、耐老化、耐臭氧老化、低温柔性和不透水性等性能，通常列入技术标准中，应当看作是防水片材的重要的或关键性技术指标，并以此判断防水片材的内在质量水平[19]。

中国一般把高分子防水片材分为高档、中档或低档。美国则按主要聚合物占总聚合物的重量百分数划分为3级，一级指主要聚合物占95%以上，二级为50～95%，三级为低于50%。例如三元乙丙片材，100%EPDM为一级，70%EPDM为二级，30%EPDM为三级。70%IIR和30%EPDM并用，可称三级三元乙丙橡胶片材，但其性能符合高档防水片材标准。也可明确叫丁基乙丙防水片材。同样丁苯乙丙防水片材的基本成分为丁苯橡胶50%，三元乙丙橡胶30%，其它橡胶20%，按上述分级也可叫三级二元乙丙橡胶片材。但性能符合中档防水片材指标。由于材料类型及等级的不同，相应的物理性能标准也随之改变，不论是硫化型的还是非硫化型的片材的物理性能指标都有不同的规定。如果产品配方合理，下一级的配方可以达到上一级的质量标准，反之配方不合理，上一级的材料配方其性能指标只能符合下一级的质量标准，因此防水片材的水平应以全面综合性能作为判断标准。

市场上出售的名义上是三元乙丙防水片材，多数是三元乙丙橡胶与丁基橡胶并用，配方合理，其综合性能更好，物理性能指标全部符合高档标准。

3.3. 生 产

3.3.1. 硫化型

(1) 生产工艺 包括材料配合、混炼、压延或挤出成型、硫化、检验和包装。

a. 配合 按照生产配方，准确称量各种原材料，可采用台秤手工称量或机械化自动称量设备，最新发展的是计算机自动控制的自动称量系统。

b. 混炼 在密炼机或开炼机上将各种原材料混炼成均匀的混炼胶，要获得分散良好的混炼胶，需根据配方制定正确的混炼工艺，包括加料顺序、混炼温度和混炼时间。配方不同混炼工艺会有所不同。

c. 成型 要求未硫化半成品具有厚薄均匀、宽度一致、无气泡、无孔洞、无皱折的半成品。常用设备为四

辊压延机、三辊压延机或挤出机。也可采用挤出压片一次成型及硫化的联动设备。

d. 硫化　未硫化半成品与水包布打卷放入硫化罐中进行硫化。也可用鼓式硫化机进行连续硫化。硫化温度和硫化时间需根据配方来制定。

(2) 配方　生产配方一般包括橡胶、补强剂、填充剂、加工助剂、硫化体系和防护体系。如果橡胶的耐老化性能好，可不加防护体系。列举三元乙丙防水片材配方[22]（单位为重量份）：三元乙丙橡胶150，氧化锌5，硬脂酸1，快压出炉黑50，陶土100，石蜡油35，促进剂M 1.5，促进剂TMTD 0.7，二硫代二吗啡啉1.0，硫黄0.5。

一般通过试验室配方试验选定生产配方。配方要满足产品性能符合质量标准，胶料要有良好的加工性，材料成本最低等三方面要求。借助于计算机进行配方优化可以准确快速优选出最佳配方，使产品性能符合标准而材料成本最低[23]。

不同的产品需要制定不同的生产配方和生产工艺，使之符合不同的质量标准，丁基防水片材是以丁基橡胶为主要原料加入其它配合剂而制成的。丁基乙丙橡胶并用为主可制成丁基乙丙防水片材。其它的防水片材包括氯丁橡胶防水片材[24]，丁苯乙丙防水片材等[25]。

片材可以是各种颜色的，世界各国大部分产品为黑色，这是因为黑色片材更耐自然老化。通用的是非增强型片材，也可以是带布的增强硫化型橡胶防水片材。

3.3.2. 非硫化型

通常是以丁基橡胶或三元乙丙橡胶作为主要材料，加入其它配合剂（不加硫化剂）制成的非硫化型橡胶防水片材。

根据所用主要原材料的不同，物理性能变化范围比较宽，拉伸强度和撕裂强度等物性比硫化型片材低，但具有一定的可塑性和粘结性，和基层粘结后具有较好的随动性，一般用在非曝露部位，也可作为硫化型橡胶防水片材施工用的辅助材料。

生产工艺和配方与硫化型橡胶防水片材基本相似，配方中一般不用硫化剂，为了提高粘结性，可以加增粘剂，成型后不需硫化，用防粘纸隔离以卷材形式出售。施工时撕下防粘纸即可进行铺贴。

非硫化型橡胶防水片材可以是非增强型的，也可是带布基增强的防水片材。

3.3.3. 聚氯乙烯

聚氯乙烯防水片材是发展较早的一个品种。1957年日本开始用于屋面防水，也可用其它树脂，如聚乙烯、氯化聚乙烯等均可制成防水片材。其中以聚氯乙烯防水片材应用较多。

树脂类防水片材生产工艺与硫化型橡胶防水片材相似，区别在于树脂混炼温度高，另外压延或挤出后经冷却卷取即成产品，不需硫化。

聚氯乙烯树脂防水片材可以是非增强型的，也可是用布基增强的防水片材。

3.3.4. 自粘性复合防水膜片

在塑料薄膜或防水片材的一面压上一层粘结层，用防粘纸隔开的成卷产品。其特点是具有片基的防水性能，又具有自粘性和自密封特点。这类产品施工方便，在基面上涂上一层底涂，干燥后，把防粘纸取下即可进行粘贴[26]。

片基或胎体可以是聚乙烯、聚丙烯、聚酯等薄膜，也可以是氯丁橡胶、丁基橡胶或三元乙丙橡胶防水片材作为片基[27]。为了降低粘结层的材料成本，可部分掺入沥青。以聚乙烯为基膜，沥青基作为粘结层的自粘性防水膜片是美国grace公司于20年前开发的产品，到目前用量已超2×10^7万m^2。1989年北京橡胶工业研究设计院研制的自粘性丁基复合防水膜片，是以丁基乙丙防水片材为片基，以丁基橡胶作粘结层，具有优良的自粘性和自密封性，耐低温达－48℃，成功地用在南极中山站的接缝密封防水及防渗。表12给出3种自粘性防水片材的主要性能[6,28,29]。

表12　复合防水膜片的构成与主要性能

项　目	美国Grace公　司	日本小野田化学工业公司	中国北京橡胶工业研究设计院①
型　号	Bituthene	来吉玛特	WP-MT-01
膜片厚度，mm	1.6～2.0	2	1.6～2.0
宽度，m	1	1	0.5～1
长度，m	20	10	10～20
片基类型	聚乙烯		硫化型丁基乙丙橡胶防水片材
粘结层类型	沥青基	丁基橡胶	丁基橡胶
物理性能指标			
拉伸强度，MPa	≥25		≥7.5 [9.0]
伸长率，%	≥300	[550]	≥450 [550]
撕裂强度，kN/m		[39]	≥25 [29]
粘结强度（剥离）kN/m	≥1.0		≥1.0 [1.06]②
耐低温性，℃	－26		－40 [－48]

① 中国国家标准中只有不带粘结层的防水片材标准。

② 参考密封带质量要求而暂定指标，方括号内数值为实测结果。

表 13 非增强型三元乙丙橡胶防水片材性能

性能	中国国家标准报批稿	日本国家标准 JIS A 6008—86		中国标准
	硫化型	硫化型	非硫化型	试验法
厚度,mm	0.8,1.0,1.2,1.5,2.0	1.0,1.2,1.5,2.0	1.0,2.0,2.5	
宽度,m	0.85,1.0,1.2	1.0,1.2	1.0	
长度,m	10,20	10以上	10以上	
拉伸强度,MPa	≥7.35	7.35～14.7	0.49～2.45	GB 528—82
300%拉伸模量,MPa	≥2.94	≥2.94	≥0.24	GB 528—82
伸长率,%	≥450	≥450	≥450	GB 528—82
撕裂强度,kN/m	≥24.5	≥24.5	≥2.49	
耐臭氧(75pphm①,40℃,拉伸40%)	168h 不龟裂	168h 不龟裂	168h 不龟裂	GB 7762—87
老化(80℃,168h)				GB 3512—83
拉伸强度变化率,%	−20～+50	−20～+50	−10～+100	
拉伸模量变化率,%	−20～+50	−20～+50	−10～+100	
伸长率变化率,%	−30～0	−30～0	−30～0	
撕裂强度变化率,%	−50～+50	−50～+50	−20～+100	

① pphm=10^{-8}。

3.4. 标准与检测

表13～表16分别给出非增强型，布基增强型以及树脂类非增强型防水片材的性能标准及试验方法，包括中国和日本标准。日本1969年制定片材标准JIS A 6008标准，中间经过（1973、1981、1986年）3次修订。JIS A 6009标准则是1970年制定，1983年修订，目前均按新标准执行。

表 14 布基增强型橡胶防水片材性能

性能	日本国家标准 JIS A 6009 83		日本标准
	硫化型	非硫化型	试验法 JIS
厚度，mm，≥	1.2	1.2	
宽度，m	1.0，1.2	1.0，1.2	
长度，m≥	10	10	
拉伸强度，N≥	39.23	29.42	k6301
伸长率，%≥	450	450	k6301
撕裂强度，kN/m≥	24.5	2.49	k6301
耐臭氧（75pphm①，40℃			
拉伸40%）	168h 无龟裂	168h 无龟裂	
老化（80℃，168h）			
拉伸强度变化率，%	−20～+50	−20～+50	
伸长率变化率，%	−30～0	−30～0	
撕裂强度变化率，%	−20～+50	−20～+50	

① pphm=10^{-8}。

表 15 非硫化型氯化聚乙烯防水片材性能

性能	中国国家标准(报批稿)					
	非增强型			增强型		
	优等	一等	合格	优等	一等	合格
厚度,mm	1.0,1.2,1.5,2.0			1.0,1.2,1.5,2.0		
宽度,m	0.9,1.0,1.2,1.5			0.9,1.0,1.2,1.5		
面积,m²	10,15,20			10,15,20		
拉伸强度,MPa≥	12.0	8.0	5.0	12.0	8.0	5.0
伸长率,%≥	300	200	100	10		
热处理尺寸变化，%	2.5/1.5	3.0	3.0	1.0		
低温弯折性,℃	−20 无龟裂					
抗渗透性	0.2MPa,24h 不透水					
抗刺穿性	落差 300mm,密封					
剪切粘合性,N/mm≥	2.0					
热老化处理						
外观	无气泡、疤痕、裂纹、粘着和孔洞					
拉伸强度变化率,%	±20	+50～−20		±20	+50～−20	
伸长率变化率,%	±20	+50～−30		±20	+50～−20	
低温弯折性,℃	−20	−20	−15	−20	−20	−15
人工候化处理						
拉伸强度变化率,%	±20	+50～−20		±20	+50～−20	
伸长率变化率,%	±20	+50～−30		±20	+50～−30	
低温弯折性,℃	−20	−20	−15	−20	−20	−15
水溶液处理						
拉伸强度变化率,%	±20	±20	±30	±20	±20	±30
伸长率变化率,%	±20	±20	±30	±20	±20	±30
低温弯折性,℃	−20	−20	−15	−20	−20	−15

3.5. 辅助材料

单层屋面防水体系不仅要求使用性能优良的防水片材，而且要求片材与片材、片材与基层之间要有足够的粘结与固定。长期实践表明，片材接缝被认为是单层屋面防水体系中的薄弱环节。要形成可靠耐久的防水体系

表 16　非硫化型聚氯乙烯防水片材性能

性　能	中国国家标准					中国标准
	S 型			P 型		试验法
	优等	一等	合格	一等	合格	
厚度,mm	1.8,2.0,2.5			1.2,1.5,2.0		
宽度,m	1.0,1.2,1.5			1.0,1.2,1.5		
面积,m^2	10,15,20			10,15,20		
拉伸强度,MPa≥	15.0	10.0	7.0	5.0	2.0	
伸长率,%≥	250	200	150	200	120	
热处理尺寸变化,%	2.0	2.0	3.0	5.0	7.0	
低温弯折性,℃	−20 无龟裂					
抗渗透性	0.2MPa,24h 不透水					
抗穿空性	落差 300mm,不透水					
剪切粘合性,N/mm≥	2.0					
热老化处理,外观	无气泡、不粘着、无孔洞					
拉伸强度变化率,%	±20	±20	±25	±25	+50～−30	
伸长率变化率,%	±20	±20	±25	±25	+50～−30	
低温弯折性,℃	−20	−20	−15	−20	−10	
人工候化处理						
拉伸强度变化率,%	±20	±20	±25	±25	+50～−30	
伸长率变化率,%	±20	±20	±25	±25	+50～−30	
低温弯折性,℃	−20	−20	−15	−20	−10	
水溶液处理						
拉伸强度变化率,%	±20	±20	±25	±20	±25	
伸长率变化率,%	±20	±20	±25	±20	±25	
低温弯折性,℃	−20	−20	−15	−20	−10	

需要几种辅助材料，确保单层屋面防水的密封性和整体性。单层屋面防水体系所用辅助材料包括基面处理剂（或底涂）、胶粘剂、密封带、密封材料、表面涂料和铝型材。在施工中根据实际工程需要和经济状况，6 类辅助材料可全部用，也可部分采用，即只使用其中的几种[21,30,31]。

3.5.1.　基面处理剂

基面处理剂的作用是隔绝由基层渗上来的水气，相当于沥青施工中的冷底子油，但材料成分完全不同。基面处理剂多数是固体含量为 15～30%的有机溶液，列举配方实例（重量份）：丁基橡胶 15～25，低分子聚乙烯 0.4～2.5，增塑剂 4～20，沥青 0.7～2.5，碳酸钙 2～7，汽油 55～75。

3.5.2.　胶粘剂

用于片材与基层的粘结固定，以及片材之间的搭接粘合。常用的是氯丁胶粘剂，主要成分为氯丁橡胶，并加入填料、树脂、颜料、防老剂、硫化剂等混合而成的溶剂型粘合剂。氯丁胶粘合剂具有较好的初粘力，施工方便，价格适中，但不适合长期水浸泡。

3.5.3.　密封带和胶粘片

密封带的功用是片材与片材、片材与基层之间的粘结密封。密封带通常为宽 30mm，厚 1.2mm，长 20m，中间用防粘纸隔离的盘卷，也可根据使用要求制成各种宽度的片状、密封带具有很好的粘结性和密封性，并具有一定的随动性。用丁基橡胶制造的密封带具有优异的气密性和防水性，特别是耐长期水泡。

橡胶防水片材常用的是非硫化型密封带，其主要成分为丁基橡胶，加入补强剂、填料、加工油、增粘剂及其它配合剂混炼成均匀的胶料，加工成带状用防粘纸卷取包装而成[21,31,32]。

自硫化型丁基密封带可在水下施工，并能保证粘结密封性，胶布与胶布的粘结强度初期为 1.1 MPa/2.5 cm 经常温水浸泡 240 天，粘结强度达到 3.4MPa/2.5cm。

3.5.4.　密封材料

用于片材与片材、片材与基层之间的防水密封，密封材料用作第一道防水，密封带用作第二道防水密封[31]，这样大大提高接缝密封的可靠性，经多年实际工程考验证明双道防水密封效果可靠，而且不需维修。可以采用室温自硫化型弹性密封料。日本常用的是丁基密封材料，有双组分型和单组分两种。基本成分为丁基橡胶，补强剂，填充剂，增粘树脂，加工油及其它配合剂制成[32]。双组分在使用前按比例混合均匀使用。单组分丁基密封料在室温密闭包存下，保证期为 1 年，实际可储存 2 年以上仍可使用。该产品与硫化型橡胶防水片材具有较好的粘结性，硫化之后具有橡胶的高弹性，并耐长期水泡。也可用双组分硫化物及单组分卤化丁基密封料密封。

3.5.5.　表面涂料

以耐老化性能较好的氯磺化聚乙烯为主要材料，加入各种配合剂，颜料及有机溶剂可制成各种颜色的保护性涂料，常用于片材着色，如银白涂料具有降低片材的吸热作用，延长片材的老化，使室内室温趋向恒定。对表面涂料的要求是：和片材具有良好的粘结性，涂膜本身耐老化，具有良好的色盖力[33]。常用的是氯磺化聚乙烯涂料，也可采用其它材料，如 EPDM。施工方法可用涂刷法或喷涂法。涂刷用涂料的固体含量约 40%，喷涂用的固体含量约为 25%。配方实例（重量份）：氯磺化聚乙烯 100，二氧化钛 40，陶土 8～58，马来酸铅 40，颜料 0～0.3，增粘剂 3，溶剂 360。

3.5.6. 机械固定材料

日本多以铝型材作为片材周边机械固定之用，以防大风掀起片材，在多台风地区使用比较普遍。固定型材用的螺栓头需用密封材料密封，防止从螺栓周围渗水[31]。

为降低材料成本或由于工程要求，也可采用铁条，钢压板等作为机械固定之用。固定方法可采用预埋膨胀螺栓或射钉枪射钉。水下工程可采用水下环氧灌注法来固定螺栓[34]。

3.6. 施工与应用

按照屋顶是否上人行走，可将片材施工工艺分为不上人，即非步行用、轻步行用和上人，即步行用多种类型，施工方法基本相似。现以橡胶片材屋面施工为例给以说明，详细情况见文献[31]。

3.6.1. 施工方法[31,35,36]

(1) 基面处理 基面必需干燥，含水率应在10%以内，基面需清扫无浮灰，其上不得有钢筋等尖锐物以免刺破片材。

(2) 涂刷基面处理剂 让处理剂渗入基层内，直到基面处理剂完全干燥再进行下道工序。干燥时间随气候条件而定。

(3) 片材的粘结 在片材的一面均匀涂刷胶粘剂，放置10～30min待不粘手时卷成卷备用。在基面涂刷一遍胶粘剂，待不粘手时将涂过胶粘剂的片材铺贴在基层上，赶走空气并用手压辊压实。

(4) 片材之间的粘结密封 密封带用作内部粘结密封，一半压在基层上，另一半压在片材上，撕下防粘纸用压辊压实，片材与片材搭接接缝处用密封材料进行密封处理。

(5) 其它 根据需要周边加机械固定或涂刷表面涂料，或在片材上抹保护砂浆及混凝土表面层。

3.6.2. 应用范围

高分子防水片材除了不适用于外墙防水外，原则上适用于建筑物各部位的防水防渗，如屋面、地下基础及外侧、室内卫生间以及水槽等，表17中给出3类防水材料适用范围比较[30]。

表17 防水层种类及适用部位

防水材料	屋面	外墙	地下平面	地下立面	室内	水槽
沥青油毡防水层	适用	不适用	适用	不适用	适用	不适用
高分子片材防水层	适用	不适用	适用	适用	适用	适用
涂膜防水	适用	适用	适用	适用	适用	不适用

3.7. 经济概况

近年来高分子防水片材的技术发展很快，在屋面、地下及水利工程中均有广泛应用，和沥青防水卷材一起构成防水材料的主体，其用量仅次于沥青防水卷材。估计高分子防水片材，特别是橡胶类防水片材还会进一步增长。

美国、欧洲和日本是防水片材产量高及应用比例大的国家和地区。表18给出日本防水片材的年产量[5]，其中以橡胶型防水片材产量最高、用量最大，以三元乙丙橡胶、丁基橡胶或丁基乙丙并用防水片材为主，其次是聚氯乙烯防水片材。

表18 日本1982～1987年高分子防水片材的年产量，10^4m^2

年份	聚氯乙烯片材		其它高分子防水片材		合计产量
	产量	比例,%	产量	比例,%	
1982	278	13.72	1748	86.28	2026
1983	290	13.90	1796	86.10	2086
1984	296	13.99	1820	86.01	2116
1985	367	15.63	1981	84.37	2348
1986	380	16.04	1989	83.96	2369
1987	421	17.41	1997	82.59	2418

日本片材防水施工面积仅低于沥青防水，应用比例逐年增大，表19给出3类防水材料应用比例变化趋势。

表19 沥青防水，片材防水及涂膜防水施工面积，10^4m^2

年份	沥青防水		高分子片材防水		涂膜防水	
	面积	比例,%	面积	比例,%	面积	比例,%
1978	3500	63.87	1500	27.27	480	8.76
1985	4820	60.01	2700	33.66	500	6.23

中国高分子防水片材年产量约$5\times10^6m^2$，主要品种有三元乙丙片材，丁基乙丙片材，氯化聚乙烯橡塑共混片材，氯化聚乙烯片材，丁苯乙丙片材，氯磺化聚乙烯片材，聚氯乙烯片材和其它橡胶，再生胶片材，其中三元乙丙片材年产量近$1\times10^6m^2$，聚氯乙烯，氯化聚乙烯片材年产量约$1\times10^6m^2$。表20给出几种典型防水材料特点[30]。

欧洲、美国、日本等高分子防水片材应用比例大，原因在于工资高，而片材防水工期短，每平方米造价稍高于沥青防水。日本每平方米材料费包括一层片材、一层

表 20　几种典型防水材料特点

项　目	砂浆	沥青油毡	硫化橡胶片材	聚氯乙烯片材	聚氨酯涂膜
施工时温度					
夏季	良	优	良	良	优
冬季 5℃	可	良	良	可	良
施工后使用温度					
夏季 60℃	优	良	优	优	优
冬季 0℃以下	良	良	优	良	优
耐基面龟裂	不可	可	优	良	良
尺寸稳定性	可	良	良	可	良
施工性	优	良	良	良	优
工期	中	长	短	短	中
耐候性	优	良	优	可	可
不透水性	不可	良	优	良	良
耐久性(估算寿命)		良	优	良	可
价格	低	中	高	高	高

泡沫隔热层、0.3kg 基面处理剂、0.5kg 胶粘剂、0.3kg 表面涂料和少量密封用密封带及密封料等材料费用合计约 1800 日元，而施工管理费也在 1700～1900 日元之间，每平方米的承包价在 3500～3700 日元之间，和沥青防水每平方米承包价 3500 日元接近（1983 年价格）。

中国丁基乙丙防水片材及同等辅助材料合计每平方米材料费约 45～50 元人民币，材料性能相近，加上施工费及管理费，每平方米防水片材的造价在日本承包价的 40%以内，但仍比中国沥青油毡防水造价高。

中国温带地区的屋面防水，各种材料都可使用，选用何种防水材料根据建筑物的重要程度而定。在使用上有特殊要求，需根据材料性能和特点进行选择，如低温 −30～−50℃寒带地区，只能选择硫化橡胶等耐低温材料，特别是震动工业厂房，则硫化橡胶防水片材是最佳选择，一般的硫化橡胶片材的长期使用温度范围在 −45～+130℃之间。

3.8.　健康与安全

防水片材所用辅助材料，如基面处理剂，胶粘剂及表面涂料中含大量易燃有机溶剂，施工中保持通风，注意防火。有机溶剂蒸气吸入过多有害于身体健康，在不通风环境下施工需采取通风措施。

4.　涂膜防水材料

用板或刷将液态涂料涂布在基层上，常温固化形成一定厚度的橡胶状弹性膜，起防水层作用，这种施工方法叫涂膜防水，所用材料称涂膜防水材料，简称防水涂料。

涂膜防水材料从古代就一直使用，为方便施工，那时用的防水大都是液态、膏状或常温下为固态加热后成为液态的材料。近百年来，由于沥青油毡的出现，涂膜防水材料有些被人淡忘了。事实上沥青油毡防水无法解决所有的防水问题，特别是基层复杂，管道多的基面用涂膜防水施工就非常方便[37]。建筑防水涂料主要用于维修工程、异形屋面防水及小面积防水，在防水工程中所占比例较小，预计今后也不会有很大发展。起防水作用的涂料主要包括聚氨酯、氯丁橡胶、丙烯酸橡胶和橡胶改性沥青等。

日本 1955 年首次使用聚醋酸乙烯酯乳液用于防水，由于混凝土中的碱与防水层中的可溶性物质反应而发生渗漏[30]。1964 年从美国引进氯丁橡胶涂膜防水材料。1966 年开始使用聚氨酯防水涂料，直到 1976 年制定屋面防水用涂膜材料国家标准（JIS A 6021）。日本涂膜防水年施工面积约 $5\times10^6m^2$ 占总防水施工面积的 6%左右，其中以双组分聚氨酯用量较大[7]。

美国在 50 年代开发溶液型氯丁橡胶涂膜防水材料，随后又开发出耐老化性能更好的氯磺化聚乙烯涂膜防水材料，于 1957 年正式用于工程，经 20 来年的实践，1975 年美国 ASTM 正式制定标准（ASTM D 3468），1980 年第一次修订，1985 年第二次修订成目前的标准 ASTM D 3468－1985。

近 10 多年来，中国研制并开发出一系列涂膜防水材料包括溶剂型、乳液型和双组分化学反应型，其中多数为乳液型改性沥青防水涂料，这类商品采用橡胶改性或树脂改性，品种复杂目前尚未制定统一标准。目前商品生产的防水涂料品种包括硅橡胶、聚氨酯、丙烯酸酯弹性体、橡胶改性沥青等。

4.1.　分　类

涂膜防水材料品种很多，通常根据材料形态和化学组成分类如图 1 所示[5]。

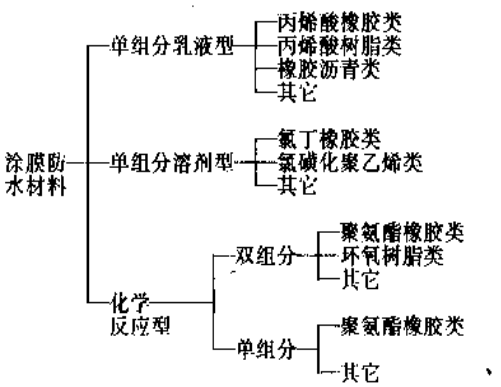


图 1　涂膜防水材料分类

4.2. 品种与性能

4.2.1. 乳液型

常见的有丙烯酸橡胶乳液、丙烯酸树脂乳液和橡胶改性沥青乳液。中国市场上常见橡胶改性沥青乳液有氯丁胶乳沥青、再生胶沥青、SBS弹性沥青防水胶等。需要注意的是丙烯酸树脂乳液防水涂料不要和装饰性涂料相混，两者在材料配合上和使用性能上都有所不同。乳液型涂膜防水材料的固体含量一般在45～60%之间，在基层上涂布后，经自然干燥形成连续的防水膜。初干时间一般为几小时，实干时间在一天左右，具体数值和所用材料、配合及环境条件有关。干燥后防水膜的物理机械性能，如拉伸强度、伸长率和撕裂强度等性能随所用材料的不同而相差很大。以沥青为主的橡胶改性沥青乳液防水膜本身强度及撕裂性很低，作防水使用大都需要加无纺布等增强层。对这类材料成膜后的最低性能要求至少包括粘结性，低温柔性，抗裂性，耐老化性，不透水性和耐热性。中国地大，对性能要求应根据气候条件而分为不同等级。

4.2.2. 溶剂型

常见品种包括氯丁橡胶、氯磺化聚乙烯橡胶和沥青等有机溶剂型防水涂料，由于所用材料不同，性能特别是物理机械性能、耐老化性能相差很大，这类涂料是靠溶剂挥发和基体吸收，在短时间内形成一连续胶膜，对氯丁橡胶来说，在室温下需要一个月的自然硫化时间成为质量均匀富于弹性的防水膜。氯丁橡胶乳液分为两级，一级是强力高，不含纤维的产品；二级是强力低含玻璃纤维的（通常是固体含量的15%）的产品[38]。在日本氯丁橡胶溶液用量很少。

单组分溶剂型涂膜防水材料的基本成分为橡胶，填充剂，稳定剂，防老剂和硫化剂等。用搅拌机搅拌成均匀的溶液，固体含量一般在60%以上。

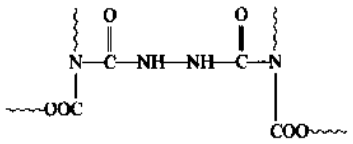
4.2.3. 化学反应型

产品包括双组分反应型和单组分反应型聚氨酯。双组分反应型聚氨酯又分为常见的焦油聚氨酯，彩色聚氨酯及炭黑聚氨酯。在涂膜防水材料中，日本用量最多的是双组分聚氨酯。

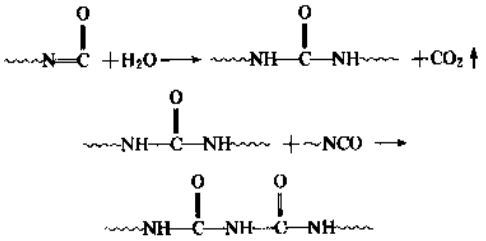
双组分反应型是通过聚异氰酸酯与多元醇反应而固化：

$$OCN\sim NCO+HO\sim OH \longrightarrow OCN\sim NHCOO\sim OH$$

$$\sim NHCOO\sim + OCN\sim NCO \longrightarrow$$



单组分反应型是通过聚异氰酸酯与空气中水分反应而固化：



双组分聚氨酯材料粘度低，流动性及粘结性良好，在室温下即可固化成整体膜。固化速度随温度而改变，在聚醚型聚氨酯中加入适量缓凝剂（磷酸或苯磺酰氯）可降低固化速度，如要加快固化速度，则加入适量的催化剂，如二月桂酸二丁基锡[39]。

双组分聚氨酯的甲组分通常是聚氨酯预聚体，乙组分包括固化剂、改性剂和填充剂等。

使用前将甲乙两组分按一定比例混合均匀，在3h或4h内用完。配比改变对涂膜物理性能有影响，见表21。

表21 主剂固化剂比例对涂膜物性的影响

（以规定值为100的相对值）

项目	主剂过剩		规定值	固化剂过剩	
	20%	5%		5%	20%
焦油聚氨酯					
拉伸强度	85	96	100	98	82
伸长率	80	95	100	104	110
硬度	降低	←		→	增加
炭黑聚氨酯					
拉伸强度	87	97	100	96	80
伸长率	83	97	100	105	115
硬度	降低	←		→	增加

表22 稀释剂添加量对涂膜物性的影响

（以规定值为100的相对值）

二甲苯添加量，%	0	5	10	15
焦油聚氨酯				
拉伸强度	100	103	101	97
伸长率	100	106	103	105
炭黑聚氨酯				
拉伸强度	100	114	111	107
伸长率	100	102	102	97
彩色聚氨酯				
拉伸强度	100	97	94	96
伸长率	100	100	95	95

低温施工时需加入少量稀释剂（二甲苯）也会对涂膜物性能有影响[5]，见表 22。

表 23　中国聚氨酯防水涂料性能

性　能	等品	合格品
拉伸强度(无处理),MPa	≥2.45	≥1.65
加热处理后保持率,%	80～150	≥80
紫外线处理后保持率,%	80～150	≥80
碱处理后保持率,%	60～150	≥60
酸处理后保持率,%	80～150	≥80
伸长率(无处理),%	≥450	≥350
加热处理后,%	≥300	≥200
紫外线处理后,%	≥300	≥200
碱处理后,%	≥300	≥200
酸处理后,%	≥300	≥200
加热伸缩率		
伸长,%	≤1	≤1
收缩,%	≤4	≤6
拉伸老化		
加热老化	试件无裂缝及变形	
紫外线老化	试件无裂缝及变形	
低温柔性(无处理),℃	−35 无龟裂	−30 无龟裂
加热处理后,℃	−30 无龟裂	−25 无龟裂
紫外线处理后,℃	−30 无龟裂	−25 无龟裂
碱处理后,℃	−30 无龟裂	−25 无龟裂
酸处理后,℃	−30 无龟裂	−25 无龟裂
不透水性(0.3MPa,30min)	不渗漏	不渗漏
固体含量,%	≥94	≥94
适用时间,min	≥20	≥20
涂膜表干时间,h	≤4	≤4
涂膜实干时间,h	≤12	≤12

表 24　中国涂膜防水材料性能(企业标准)

性　能	硅橡胶	彩色聚氨酯橡胶	橡胶沥青乳液
拉伸强度,MPa	≥1.0	≥1.5	≥
伸长率,%	≥420	≥300	≥
撕裂强度,kN/m	≥4	≥20	≥
粘结强度,MPa	≥0.4	≥1.0	≥0.2
低温柔性,℃	-30		−30～−10
抗基层开裂性,mm	2.5		0.2～2.0
耐老化性,h			300～400
不透水性	0.3MPa		30min 不透水
冻融循环性能(−30～+90℃),次			≥30

4.3.　标准与检测

聚氨酯防水涂料国标已通过审定并批准。其它涂膜防水材料目前尚未有统一的国家标准。表 23 给出中国聚氨酯防水涂料标准（国标报批稿）[40]。表 24 给出部分防水涂料的企业标准[39,41]，各厂家的标准不同。

4.4.　应　用

涂膜防水施工方便，特别适合基面不规则，管道多而复杂，其它防水材料不便施工的场合，如浴室、卫生间等非曝露防水，不带增强的涂膜因其抗运动性能不理想，很少用于屋面。为了改进涂膜的抗运动能力和防水膜的均匀性，常常使用玻璃纤维，无纺布或合成纤维网格布作为增强材料。

涂料防水施工大多采用多次涂刷，以保证施工质量，成膜厚度视所用材料品种而定，一般在 1.5mm 以上。

4.5.　经济概况

根据日本建筑学会发表的资料看，从 1978～1985 年间，日本涂膜防水施工面积每年稳定在 $5\times10^6m^2$，约占总施工面积的 6～7%。涂膜防水中用量最多的双组分反应型聚氨酯涂料，实际使用寿命可达 10 年以上。

中国涂膜防水施工面积约占总施工面积的 8.8%，其中用量较多的是中低档的聚合物改性沥青乳液，实际使用寿命需经实际考验后才能作出正确判断。

4.6.　健康与安全

溶剂型涂膜防水材料含有大量有机溶剂，施工中需注意防火和通风，吸入量过多有害身体健康，有头痛，恶心等现象。

双组分聚氨酯涂膜防水材料中含有二异氰酸酯，它本身是有毒物质，在不通风处高浓度环境下操作有致命危险。因此施工时必需具备通风或换气条件，硫化后的聚氨酯是无毒的，但当温度超过分解温度时，会产生有毒物质。

5.　密封材料

一般是指填充在各种接缝和裂缝，如建筑构件接缝、窗框周围、玻璃镶嵌、裂缝间隙，具有水密、气密性能，并具有一定强度能连接构件的一大类材料。按照材料是否有一定形状，又可分为不定形和定形密封材料。密封材料和胶粘剂在应用上有些交叉，但其功能各有不同，胶粘剂用于粘结两个物件，而密封材料则用于嵌缝密封。

早期腻子一词通常是指用沥青和石棉制成的，用于非承力接缝（接缝不产生运动）的密封。密封材料则是现代常用词，包括由合成橡胶、合成树脂制成的密封材料以及沥青和油膏等密封材料。

建筑领域中的重大变化表现在超高层建筑和多地震国家也获得迅速发展，其中密封材料的发展对现代建筑，特别是对装配式施工法的发展起着重要作用。装配建筑中各个部件的组装不可避免地要出现接缝，一种是发生位移的工作缝，另一种是不发生位移的非工作缝，用于工作缝的密封材料，要满足严格的性能要求。

沥青用作密封材料已有几百年，油基腻子或油灰用于玻璃密封也有很长时间。从20世纪30年代开始，随着高分子合成材料的发展，密封材料在质和量两个方面也随着发展。30年代用异丁烯作单组分密封料，40年代出现聚氨酯和聚二甲基硅氧烷，50年代开发出双组分室温硫化聚硅氧烷类密封料。60年代则出现单组分室温湿气硫化型硅橡胶密封料，随着使用多样化，无定型弹性密封料已形成一个体系，用不同材料按不同配方制成的密封材料，具有不同的性能，以满足不同的标准和适用范围。这类无定型密封材料的特点是在固化前具有良好操作性，固化后长期保持接缝的气密性和防水性。

随着装配式建筑的发展和对节能要求的提高，密封材料获得了空前发展，在隔热、防水、隔声防尘等方面都有应用。

世界密封材料发展的总趋势是向高功能弹性密封材料发展，低档油性嵌缝膏的使用比例不断下降。弹性密封材料主要包括硅橡胶、聚氨酯、聚硫、丙烯酸和丁基橡胶，前两种发展最快，并不断排挤聚硫密封材料。

中国建筑密封材料开发较晚，80年代以前主要是低档的油膏、沥青、塑料油膏、聚氯乙烯胶泥等，近10年来逐步开发出改性沥青、双组分聚氨酯、双组分聚硫、乳液型丙烯酸酯、单组分硅橡胶、丁基橡胶、氯磺化聚乙烯等多种产品。但从品种、性能尚不能满足使用要求，今后需向高性能、多品种形成高、中、低档系列产品发展，以满足不同的使用要求[42]。

除无定型密封材料外，还有一类是有一定形状的密封垫，这类定型密封垫是在工厂中按设计要求制造成有一定规格，形状及性能的垫带等产品。常用的基本材料为合成树脂和各种橡胶，以满足不同使用要求。

为确保接缝的水密性，密封材料性能需满足下列要求[43]。

(1) 必须使构件与构件形成防水的连续体。即必须具有粘结性，抗下垂性，水密性和气密性。

(2) 耐活动性。填充的密封材料在接缝发生移动时，不发生断裂、剥落、以确保防水功能，即接缝发生活动时，应能随其变形。

(3) 经反复变形后，其性能及形状可完全恢复到原来状态。

(4) 能长期与接缝面粘结。

(5) 耐候性。在自然条件作用下仍能长期保持防水功能。

(6) 耐热性。高温使用时，不应产生不允许的软化，不能因自重产生下垂。

(7) 耐寒性。低温使用时不产生硬化及脆化。

(8) 具有良好的操作性，方便施工。

5.1. 分 类

如表25所示。

5.2. 非定型密封材料

以水密、气密为目的，填充在建筑结构配件接缝内，具有粘结性的无一定形状的材料。包括溶剂型、乳液型及化学反应型。

5.2.1. 非弹性密封材料

主要包括油灰，油性嵌缝膏和沥青等。

(1) 油灰 长期以来一直用油灰密封玻璃，全部为固体成分，比其它密封材料硬，加入橡胶可克服其刚硬性，配方实例：桐化植物油170，聚异丁烯100，羧酸钴0.2，碳酸钙483，长石棉纤维23，短石棉纤维27，二氧化硅17。

(2) 油性嵌缝材料 分为成膜型和不成膜型两类，成膜型密封材料的主要材料包括干性油，醇酸树脂，碳酸钙等填充剂，无机颜料和干燥剂。油性密封材料不硬化，但与空气中氧反应形成皮膜，检测方法见日本标准JIS A 5757。

(3) 沥青嵌缝膏 沥青用作热熔密封材料已有几百年（见沥青）。加入橡胶可改善其柔软性，加入环氧树脂可降低沥青的冷流性。沥青主要用于建筑上的接缝密封及道路密封。

中国商品生产的沥青油膏是以沥青为基料，鱼油为主要改性材料，掺入适量的松焦油，纤维状材料和矿质填料制成。

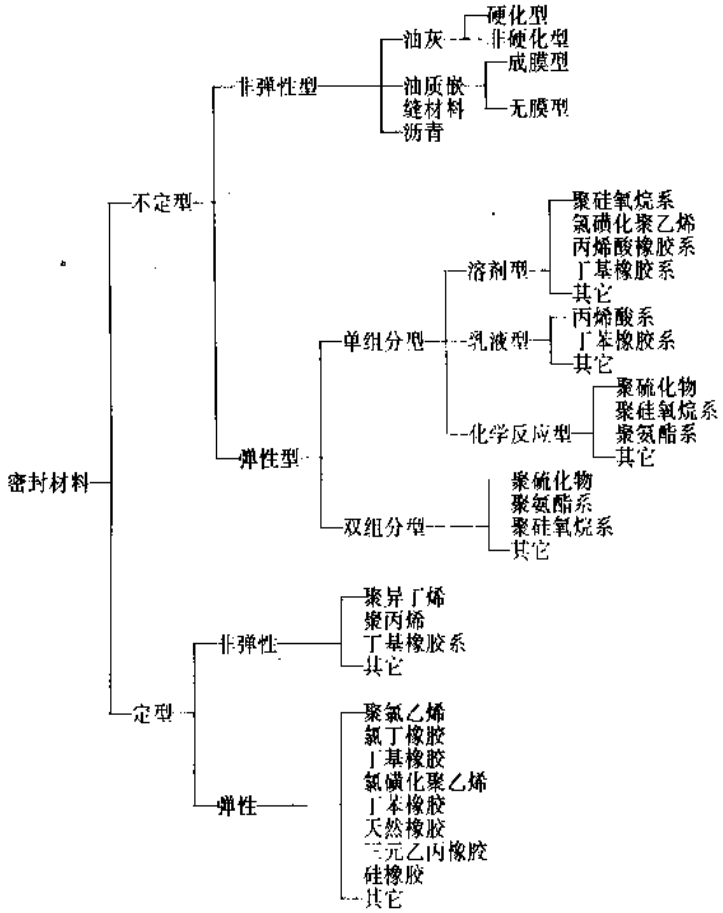
聚氯乙烯胶泥是中国的一个老产品，以煤焦油为基料，加入定量的聚氯乙烯树脂，邻苯二甲酸二丁酯，稳定剂及填料，经塑化而制成的热熔型（热施工）的密封材料，材料的拉伸强度>0.05MPa (0.5kgf/cm^2)，粘结强度>0.1MPa (1.0kgf/cm^2)，伸长率$>100\%$，耐热性80℃以上。聚氯乙烯胶泥实际上应看作是热塑性或热熔性密封材料，主要用于混凝土构筑物之间的接缝密封[44]。

5.2.2. 弹性密封材料

以硅橡胶、改性硅橡胶、聚硫化物、聚氨酯、丙烯酸酯、丁基橡胶等为主要材料，加入其它配合剂，经充分搅拌混合成均匀的膏状不定型材料，固化后呈橡胶状弹性体。也叫弹性密封材料或统称密封材料。通常用于建筑构件位移较大的接缝密封。

(1) 双组分化学反应型 以两种组分分开包装，使

表 25　密封材料分类



用时将 A，B 料混合，填塞在接缝处，并在原位两种组分起化学反应而形成弹性体。

a. 品种与成分　市场上常见的有 5 大类，表 26 中给出这 5 类双组分弹性密封料的基本成分。

表 26　双组分弹性密封材料的基本成分

材料	组成	硅氧烷系	改性聚硅氧烷系	聚硫系	丙烯酸聚氨酯系	聚氨酯系
A 料	主要成分	聚有机硅氧烷	改性聚硅氧烷	多硫化物	聚氨酯预聚体	聚氨酯预聚体
	增塑剂	无	酯类	酯类	无	无
	填充剂	碳酸钙等	碳酸钙等	碳酸钙等	无	无
	着色剂	无机颜料	无机颜料	无机颜料	无	无
	其它	防滴剂	防滴剂	防滴剂	无	无
B 料	固化剂	胺氧基硅烷	锡化合物	锡化合物	丙烯酸低聚物	多元醇
	增塑剂				酯类	酯类
	填充剂				碳酸钙等	碳酸钙等
	着色剂				无机颜料	无机颜料
	其它	a调节剂	调节剂	调节剂	金属盐	金属盐

用时将 A，B 料混合，填塞在接缝处，并在原位两种组分起化学反应而形成弹性体。

配方举例如下（重量份）：

(a) 聚硫化物 A 料。聚硫化物 100，二氧化钛 100，炭黑 5，甲基乙基酮 15，增塑剂 15。

(b) B 料。液体环氧树脂 90，固体环氧树脂 60，尿甲醛树脂 20。

b. 性能　5 种双组分密封料固化反应机理如下。

(a) 硅橡胶。聚合物为带 OH 端基（ ═SiOH ），与胺氧基硅烷固化剂缩合而固化，反应机理为：

$$\equiv SiOH + R_2NO\text{-}Si\equiv \longrightarrow \equiv SiOSi\equiv + R_2NOH\uparrow$$

式中 R 为 CH_3，C_2H_5 等。

(b) 改性硅橡胶。基本结构为 $-(RO)_nSi(OR)_2$，借助于锡催化剂与空气中湿气反应而固化

$$Si(OR)_2 \xrightarrow[Sn]{H_2O} \equiv SiOSi\equiv + 2ROH$$

(c) 聚硫化物。聚合物基本结构为 $-(RSS)_n$，式中 R 为 $C_2H_4OCH_2OC_2H_4-$，通过硫醇端基活泼氢与过氧化物的氧进行缩合而固化

$$HSRSH + PbO_2 \longrightarrow -(-RSS-)_n + PbO + H_2O\uparrow$$

$$HSRSH+PbO\longrightarrow -RSPbSR-+H_2O\uparrow$$
$$-RSPbSR-+PbO_2\longrightarrow -(-RSS-)-+PbO$$
$$-SH+[O]+HS-\longrightarrow -SS-+H_2O\uparrow$$

(d) 丙烯酸聚氨酯。聚合物基本结构为 $-(RNHCO)_n-$，式中 R 为 $CH_2CHCOOR'-CH_2(CH_3)CHO-$。

通过 NCO 基与丙烯酸低聚物反应而固化

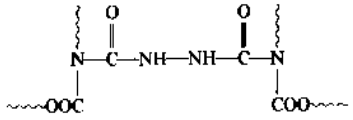
$$-NCO+HO-A-\longrightarrow NHCOOA-$$

式中 A 为丙烯酸酯

(e) 聚氨酯。通过聚异氰酸酯与多原醇反应而固化

$$OCN\sim NCO+HO\sim OH\longrightarrow OCH\sim NHCOO\sim OH$$

$$2\sim NHCOO\sim+OCN\sim NCO\longrightarrow$$



c. 标准与检测　1991 年通过双组分聚硫密封材料国家标准，表 27、表 28 分别给出聚硫及聚氨酯的国家标准和国际（日本）同类商品的性能指标[5,45,46]，测试方法按 1993 年国家标准[47]，适用于非定型弹性及弹塑性密封材料的检测。

表 27　双组分反应型聚硫密封材料性能

项　目	聚硫建筑密封材料国家标准					国际同类产品
	低模量			高模量		
	优等	一级	合格	一级	合格	
密度，g/cm³	规定值±0.1					1.4～1.7
适用期，h	2～6					2～10
表干时间，h	≤24					10～24
渗出指数	≤4					
下垂度，mm	≤3					
流平性	光滑平整					
低温柔性，℃	-40	-30	-30	-30	-30	
拉伸粘结性						
拉伸强度，MPa	≥0.2	0.2	0.2	1.2	0.8	0.3～1.2
伸长率，%	≥400	300	200	100	100	300～1000
恢复率，%	≥80	80	80	90	90	
拉伸压缩循环性						
等级	9030	8020	7010	8020	7010	9030,8020
破坏面积，%	≤25			≤25		
加热失重，%	≤6	10	10	10	10	3～7

(2) 单组分化学反应型　包括聚硅氧烷系、改性聚硅氧烷系、聚硫化物系和聚氨酯系 4 类。

这类密封材料在固化前为膏状，在室温潮湿空气中与水反应形成类似于橡胶柔软性和弹性的固体材料。

表 28　双组分反应型聚氨酯密封材料性能

项　目	聚氨酯密封材料			国际同类产品
	国家标准			
	优等	一级	合格	
密度，g/cm³	规定值±0.1			1.2～1.5
适用期，h	≥3			1～10
表干时间，h	≤24	48	48	3～24
渗出指数	≤2			
下垂度，mm	≤3			
流平性	5℃自流平			
低温柔性，℃	-40	-30	-30	
拉伸粘结性				
拉伸强度，MPa	≥0.2	0.2	0.2	0.5～1.5
伸长率，%	≥400	200	200	500～1000
定伸粘结性，%	≥200	160	160	
恢复率，%	≥95	90	85	
剥离粘结性				
剥离强度，N/mm	≥0.9	0.7	0.5	
粘结破坏面积，%	≤25	25	40	
拉伸压缩循环性				
等级	9030	8020	7020	9030,8020,7020
破坏面积	≤25			
加热失重，%	≤6	10	10	1～3

a. 品种与成分　表 29 给出商品化的各种单组分室温湿气固化型密封料的基本成分。

b. 性能　单组分湿气固化型密封料反应机理如下。

(a) 聚硅氧烷系。单组分型按所用催化剂不同其反应机理可分为：

高模量酯酸型

$$\equiv SiOH+CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}OSi\xrightarrow{H_2O}\equiv SiOSi\equiv+CH_3COOH\uparrow$$

高模量非酯酸型及低模量型

$$\equiv SiOH+X\,Si\xrightarrow{H_2O}\equiv SiOSi\equiv+X\,H\uparrow$$

式中 X 为烷氧基（RO—），酰胺基（RCONH—）等。

(b) 改性聚硅氧烷系。

$$\equiv Si(OR')_2\xrightarrow[Sn]{H_2O}\equiv SiOSi\equiv+R'OH\uparrow$$

(c) 聚硫化物系。金属过氧化物遇水产生初生态氧，再使硫化物交联。

$$MO_2\xrightarrow{H_2O}[O]$$
$$-SH+[O]\longrightarrow S\ \ S+H_2O$$

(d) 聚氨酯系。通过聚异氰酸酯与空气中水分反应

表 29　单组分湿气固化型密封料

项　目	聚硅氧烷系			改性聚硅氧烷系		聚硫化物	聚氨酯系	
	高模量	低模量	低模量	高模量	低模量		高模量	低模量
	醋酸型	非醋酸型						
基本聚合物	聚有机硅氧烷	聚有机硅氧烷	聚有机硅氧烷	改性硅酮聚合物	改性硅酮聚合物	聚硫化物	聚氨酯预聚体	聚氨酯预聚体
增塑剂	聚二甲基硅氧烷	聚二甲基硅氧烷	聚二甲基硅氧烷	酯类	酯类	酯类	酯类	酯类
填充剂	白炭黑等	白炭黑等	白炭黑等	碳酸钙等	碳酸钙等	碳酸钙等	碳酸钙等	碳酸钙等
着色剂	无机颜料	无机颜料	无机颜料	无机颜料	无机颜料	无机颜料	无机颜料	无机颜料
催化剂	乙酰氧基硅烷	酮肟硅烷，烷氧基硅基硅烷	胺氧基硅烷，酰氧基硅烷	锡化合物	锡化合物	金属过氧化物	锡化合物	锡化合物
其它				防滴剂	防滴剂	防滴剂	防滴剂	防滴剂

表 30　单组分湿气固化型密封材料性能

项　目	硅酮系			改性硅酮系		聚硫系	聚氨酯系	
	高模量		低模量	高模量	低模量		高模量	低模量
	醋酸型	非醋酸型						
固化前								
密度，g/cm³	1.0～1.1	1.0～1.4	1.2～1.5	1.3～1.5	1.3～1.5	1.5～1.6	1.1～1.5	1.1～1.4
挤出性，s	4～8	4～8	4～15	3～8	3～6	4～16	5～10	5～10
使用时间，h								
触干时间，h	0.2～1	0.2～1	0.5～5	0.5～5	0.5～8	4～16	8～40	8～40
固化后								
拉伸模量，MPa	.25～0.7	.25～0.7	.05～.25	.25～0.6	.1～.25	0.1～0.3	.25～.35	0.1～.25
拉伸强度，MPa	0.6～1.5	.6～1.5	0.3～0.7	0.5～1.8	.3～0.7	0.3～0.8	0.5～1.5	0.5～1.5
伸长率，%	100～350	100～350	400～1200	200～400	300～600	300～600	500～900	500～900
硬度（邵氏A）	15～40	15～40	10～20	20～40	10～20	10～25	15～30	10～20
加热减量，%	2～5	4～8	2～5	1～3	2～4	4～6	4～10	4～10
耐久性分类	9030G	9030G	10030	9030	9030	9030	9030	9030
			9030	8020	8020	8020	8020	8020
							7020	7020
使用温度，℃	−40～150						−20～+70	20～+70

进行固化。

$$-NCO \longrightarrow -NHC(=O)-NH- + CO_2\uparrow$$

c. 标准与检测　表30给出日本单组分湿气固化型密封料商品的性能指标[51]，检测方法按JIS A 5758。中国聚硅氧烷系密封料已有多种产品以适应各种使用要求，其中包括建筑用单组分室温硫化硅橡胶，目前正在制定产品的统一国家标准。

(3) 单组分乳液型　以水为溶剂或分散介质，通过水蒸气蒸发而固化的密封材料，称为乳液型密封材料。常见的商品有丙烯酸乳液，丁苯橡胶乳液。这类密封料是靠水分挥发而硬化。

a. 品种与成分　表31给出单组分乳液型密封材料的基本成分。

表 31　单组分乳液型密封材料的基本成分

组　成	丙烯酸系	丁苯橡胶系
主要成分	丙烯酸酯	丁苯橡胶
增塑剂	邻苯二甲酸酯	邻苯二甲酸酯
填充剂	碳酸钙等	碳酸钙等
着色剂	无机颜料	无基颜料
其它	乳化剂、水	乳化剂、水

b. 配方　单组分丙烯酸乳液配方举例如下（重量份）：

丙烯酸树脂乳液（固体含量50%）41.9，湿润剂1.7，

增塑剂 9.5，乙二醇 32，陶土 42.7，二氧化钛 1.7，石油溶剂 0.3。

也可用丙烯酸树脂制成有机溶剂型密封料。采用丙烯酸，填料及引发剂等可制成双组分型密封料，A、B组分混合后在室温下即可聚合。常见的产品是单组分丙烯酸乳液密封材料。

c. 标准与检测　1991通过了单组分乳液型密封材料中国国家标准。表32给出性能指标，检测方法见中国国家标准[5,47,48]。

表32　单组分乳液型密封材料性能

项　目	丙烯酸系中国国家标准			日本丙烯酸系产品
	优等	一级	合格	
密度，g/cm³	规定值±0.1			1.4～1.6
挤出性，ml/min	≥100			
表干时间，h	≤24			24
渗出指数	≤3			
下垂度，mm	≤3			
初期耐水性	未见混浊液			
低温贮存性	未见凝固离析现象			
收缩率，%	≤30			
低温柔性，℃	-40	-30	-20	
拉伸粘结性				
拉伸强度，MPa	0.02～0.15			0.02～0.15
伸长率，%	≥400	250	150	300～700
恢复率，%	≥75	70	65	
拉伸压缩循环性				
等级	7020	7010	7005	7020，7010
破坏面积，%	≤25			

(4) 单组分溶剂型　是指通过非水溶剂挥发而固化的密封材料。常见的商品有丁基密封材料。

a. 品种与成分　表33给出溶剂型密封材料的基本成分。

表33　单组分溶剂型密封料的基本成分

组　成	丁基橡胶系
主要成分	丁基橡胶
增塑剂	加工油
填充剂	碳酸钙等
着色剂	无机颜料
溶　剂	有机溶剂
其　它	增粘剂

b. 配方　单组分有机溶剂型丁基橡胶密封材料的配方实例如下（重量份）：

丁基橡胶 175，白炭黑 364，陶土 23，增粘剂 34，季戊四醇 8，纤维 91，二氧化钛 45，石油溶剂 270。

为了改进丁基密封材料的使用性能，有许多新的改进配方，如室温自硫化型丁基密封材料（无溶剂型或溶剂含量很少）或不硬化的丁基密封材料。

c. 标准与检测　溶剂型丁基密封材料产品一般性能见表34[5]。

表34　单组分溶剂型密封材料性能

项　目	指　标
密度，g/cm³	1.0～1.4
挤出性，s	3～12
表干时间，h	0.2～0.5
拉伸粘结性	
拉伸强度，MPa	0.06～0.12
伸长率，%	50～120
硬度	7～15
加热减量，%	15～20
拉伸压缩循环性	
等级	7005
破坏面积，%	≤25

5.2.3.　应用与施工

密封材料用于两个部件之间有渗漏可能的密封或接口，例如建筑物的屋面结构、外墙接缝，窗框和门框的周围缝隙、玻璃安装，卫生间、卫生器具，管道周围等的接缝或接口密封，图2～图4给出常见接缝部位的密封。

选择何种密封材料应根据使用部位对使用性能要求、耐久性要求、重要性及经济性等因素，参照密封材料性能标准加以选择。

施工工序一般包括：

(1) 检查基层是否干燥，一般要求含水率在10%以下；

(2) 清除基层上的杂质及浮灰；

(3) 装背衬材料；

(4) 贴掩蔽带，避免粘污其它非密封部位而影响下一工序施工；

(5) 底涂选用何种材料应根据所用密封材料而定；

(6) 填塞密封材料；

(7) 刮平修整；

(8) 除下掩蔽带；

(9) 清整接缝周围；

(10) 养护固化；

(11) 总检验。

双组分密封材料在使用前混合均匀，混合时避免气泡混入。热熔性沥青需加热熔化后使用。使用聚氨酯密封料时，基面必需干燥，否则水分与二异氰酸酯反应形成泡沫而影响施工质量。

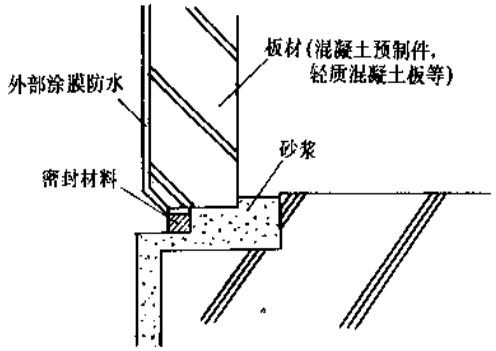


图 2　基础部分的密封

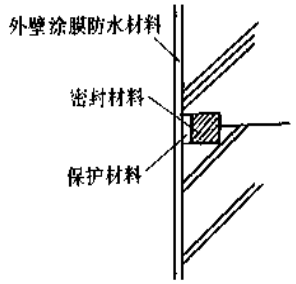


图 3　接缝部位密封

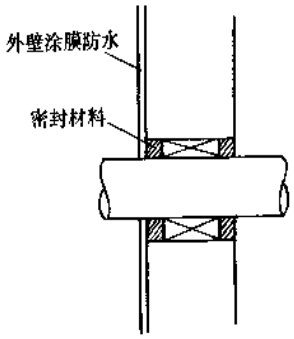


图 4　管道周围密封

密封材料嵌入深度和周边材料及接缝宽度有关，ASTM STP 606 推荐密封料嵌入深度见表 35。

表 35　密封料嵌入深度

接缝宽度 mm	密封料嵌入深度,mm	
	混凝土,石料,砖石	木材,金属,玻璃,塑料
最少 6.4	6.4	6.4
6.4～12.7	与宽度同	6.4
12.7～25.4	12.7	1/2 的宽度
25.4 以上	1/2 的宽度	1/2 的宽度

5.2.4.　经济概况

美国密封料消耗量 1977 年约 2Mt，其中热熔密封材料在 250kt 以上，聚氨酯密封材料在 75kt 以上。从 70 年代后期每年以 6%速率增长，表 36 给出美国各类密封料销售情况。

表 36　美国密封料使用及销售额，百万美元

品　种	1982 年使用体积 %	1990 年销售额	%	1995 年预计销售额	%	销售额年增长 %
有机硅	7～9	275	26.7	404	31.8	9.4
丁基橡胶		191	18.5	211	16.6	2.1
溶剂型	16～20					
密封带	16～20					
丙烯酸系		148	14.3	180	14.2	4.3
溶剂型	7～9					
乳液型	16～20					
聚氨酯	7～9	124	12.0	167	13.1	6.9
聚硫橡胶	3～5	88	8.5	76	6.0	−2.7
油性树脂	8～12	35	3.4	35	2.7	0
沥青		33	3.2	38	3.0	3.0
其它	5～7	135	13.1	159	12.5	3.6
合　计		1029	100	1270	100	4.7

美国密封料生产厂在 350 家以上，其中 15 家的销售额占总销售额的 60%。通用电器公司（General Electric Co.）和道-康宁公司（Dow Corning Co.）在销售上居领先地位。由于强调节约能源，住宅建筑采用聚硫橡胶密封材料，约占双层中空隔热玻璃密封的 90%，但目前被热熔丁基胶密封材料部分取代。

中国密封材料用量约占建筑防水材料的 2%，1986 年产量比 1980 年增长 3.5 倍，共有 40 多个品种，主要以沥青基油膏，聚氯乙烯胶泥，塑料油膏和其它油膏为主。近几年，中高档弹性密封材料已商品化的有单组分丙烯酸酯，氯磺化聚乙烯，聚硅氧烷系密封材料，双组分聚硫密封材料，单组分丁基密封材料，双组分聚氨酯密封材料等，用量不大，目前形成统一国家标准的有双组分聚硫、双组分聚氨酯、单组分乳液型丙烯酸酯密封材料，其它标准正在制定中。

5.2.5.　健康与安全

为了保证生产和使用密封材料工人的健康和安全，需根据每种材料的特点采取预防措施。

聚硫密封材料，在封闭环境下使用，需防止溶剂挥发对人体的危害。在生产配方中如果使用石棉填料，就要采取预防措施，防止石棉对身体的危害。饮用水或食

物不能与固化的聚硫橡胶长期接触。聚硫橡胶密封材料受热时产生硫化氢，因此不能在高温下使用。

硅橡胶密封材料多数是无毒的，但是乙酰氧基硅烷在固化时产生醋酸，因此必需采取措施消除醋酸的有害影响。

丁基胶热熔密封材料是无毒的，但是室温固化溶剂型密封材料含有易挥发和可燃的溶剂，因此在封闭环境下使用，需采取通风措施。

双组分聚氨酯体系中含有二异氰酸酯是有毒的，必需在通风换气条件下使用，固化后聚氨酯是无毒的。但加热到分解温度以上，则会分解产生有毒物质。

丙烯酸乳液密封料是无毒的，但双组分体系的单体和溶剂是有毒的和易燃的，应采取相应措施，排除工作区的有害蒸气。

氯磺化聚乙烯密封料中可能含有芳香族增塑剂，挥发性溶剂，石棉填料和含铅的硫化剂，使用时需避免接触，溶剂蒸气必需从工作区排除掉。食品不能和固化后的密封材料接触。

热熔沥青不允许与皮肤接触，沥青玛碲酯中的溶剂必需从工作区排除掉，沥青和溶剂都是可燃的，需注意防火。

许多油基嵌缝膏在热熔后是可燃的，需采取措施预防着火，也不能与皮肤接触。

5.3. 定型密封材料

预先成型的密封垫，密封条，以及具有一定形状的密封材料的总称。也叫预成型密封材料。定型密封材料可分为两大类：一是非弹性或弹塑性条状密封材料，二是弹性密封垫。

5.3.1. 非弹性、弹塑性条带状密封材料

将油性系，聚丁烯系，丁基橡胶系等密封材料加工制成条状或带状的密封材料。也称作带状密封材料或密封胶粘带，简称密封带。

(1) 品种与成分 这类产品很粘，需用防粘纸或防粘塑料同密封带一同卷成盘状作为商品出售。使用时将防粘纸撕下进行粘结密封。密封带通常不带增强材料，但也可以作成中间夹有增强层的密封带或胶粘片。按所用基本材料可将胶粘带分为以下几种。

a. 非弹性密封胶粘带 通常以聚丁烯为主，加入各种填料和配合剂混合均匀，然后制成条状或带状。

b. 弹塑性密封胶粘带 通常以丁基橡胶作为基本成分，加入各种配合剂可制成软硬不同的密封带，适应不同使用要求。基本成分为丁基橡胶，或三元乙丙橡胶。

c. 聚丙烯密封胶粘带 以低分子聚丙烯、聚丁烯、丁基橡胶和其它配合剂混合并制成带状或条状。

d. 为了降低成本可以掺入再生丁基橡胶或沥青制成塑性密封胶粘带。

(2) 性能与检测 根据建筑工程对密封胶粘带的要求，至少要检测7个性能，美国ASTM分别给出测试方法(见表37)，但没有国家标准或行业标准。作为橡胶防水片材密封用的丁基胶密封带，也可采用测定剥离粘结强度和剪切粘结强度。世界各生产厂家有各自的性能指标，尚未形成统一的国家标准。

表37 定型密封材料的试验方法[49~56]

性 能	ASTM试验法(重新批准)
拉伸粘结强度	C 907 79 (1984)
压缩复原性	C 972 -82
柔软度	C 782—86
冲击后的粘结强度损失，%	C 766—84
低温柔软性，粘结损失，%	C 765 - 73 (1984)
油的迁移与增塑剂的渗出性	C 772—74 (1986)
防粘纸的防粘性	C 879—78 (1984)
老化后重量损失，%	C 771

(3) 应用 常用于关键部位的增强处理和粘结密封。和其它防水材料配合使用，保证关键部位的防水密封性和耐久性。优点是使用方便，性能可靠。

5.3.2. 弹性密封垫

又称密封条、密封带。是由合成树脂或橡胶制成的，具有异形断面的条状、带状的弹性密封材料。用于建筑构件的密封及镶嵌玻璃等。

(1) 品种与性能要求 有如下几种。

a. 泡沫弹性预成型密封垫 通常是含有气泡的硫化型弹性材料。形状可为连续长条，带槽的或其它各种断面形状的弹性垫片。其密封原理是借助于作用在密封垫上的压缩应力而保持密封性。对材料基本性能要求是耐阳光，耐天候，耐氧化，在负荷下压缩永久变形低。所用材料可为天然胶，合成橡胶，类橡胶材料或这些材料并用，加入配合剂混炼，成型和硫化。产品性能应符合特定标准[57]。

b. 密实弹性压缩密封垫 是密实的硫化型橡胶制品，可有各种形状或断面的连续长条，在建筑结构中是压缩密封体系中的一种部件，受到应力产生变形，去掉应力又能迅速恢复到原来的形状或厚度。对材料性能要求是耐氧化，耐阳光，耐天候，耐臭氧，耐撕裂压缩久变形要低。产品性能应符合标准要求[58]。

c. 销紧密封条 为提高H型和Y型压缩密封条的密封效果，在侧部插入销紧条(或契型条)。对材料性能要求包括拉伸强度、伸长率、撕裂强度、硬度、压缩永久变形、耐臭氧、耐老化以及唇部压力，以保持密封条

的气密性和耐久性。有关材料的性能及断面尺寸误差在标准中均有明确规定[59]。

d. 空心密封垫　具有中空断面的密封垫。

(2) 标准与检测　表38～表40中给出材料物理性能指标及检测方法。

表38　弹性泡沫预成形密封垫性能[57]

性　能	指标	ASTM 试验方法
压缩变形(压缩25%),kPa	91～168	D 1056
热老化后压缩变形(100℃,70h),kPa	0～+7	D 865,D 1056
压缩永久变形(70℃,22h),%	≤30	D 395
尺寸稳定性(100℃,70h),%	≤4	11.4
耐臭氧(40℃,100h,40%拉伸)		
1型　100MPa	无龟裂	D 1149
2型　300MPa	无龟裂	D 1149
低温脆性,℃	−40	C 509 附录
水吸收,%(重量)	≤5	11.7
火焰传播,mm		
选择1	≤100	11.8
选择2	无要求	11.8
污染性	无迁移	D 925

表39　弹性压缩密封垫性能[58]

项　目	指　标						ASTM 试验法
硬度(邵氏A),±5	40	50	60	70	80	90	D 2240
压缩永久变形							
(100℃,22h),%	≤35	30	30	30	35	40	D 395
耐臭氧(100MPa,							
40℃,20%)	100h 无龟裂						D 1149
拉伸强度,MPa	≥10.3	10.3	11.0	12.4	12.4	12.4	D 412
伸长率,%	≥400	300	250	200	175	125	D 412
热老化(100℃,70h)							
硬度增加,邵氏A	≤10	10	10	10	10	10	D 573
拉伸强度变化,%	≤15	15	15	15	15	15	
伸长率变化,%	≤40	40	40	40	40	40	
撕裂强度,kN/m	≥26.3	26.3	26.3	17.5	17.5	13.5	D 624
脆性温度,℃	−40	−40	−40	−40	−40	−40	D 746
污染性	无迁移性污染						D925
火焰传播,mm							
1型(最大)	≤100						9.9
2型	无要求						

(3) 应用　工程中选用何种规格密封条，止水带，只能从生产厂家的产品样本中查找。如有特殊规格要求，由供需双方商定。标准中只给出材料性能指标及规格尺寸公差标准。密封条生产厂需根据物理性能要求选用不同的橡胶，制定生产配方来满足物性的要求。常用的基本材料为天然橡胶，各种合成橡胶和PVC等高分子材料。

表40　销紧弹性密封条性能[59]

性　能	指　标	ASTM 试验法
硬度(邵氏A)	75+−5	D 2240
拉伸强度,MPa	≥14	D 412
伸长率,%	≥175	D 412
撕裂强度,kN/m	≥21.4	D 624
压缩永久变形(100℃,22h),%	≤35	D 395
脆性温度,℃	−40	D 746
耐臭氧(1ppm,100℃,拉伸20%)	100h 无龟裂	D 1149
热老化后(100℃,70h)		D 573
硬度变化	+10～−0	
拉伸强度损失,%	≤15	
伸长率损失,%	≤40	
火焰传播	无传播	C 542 8.8
唇部压力		
挤出断面,kN/m	≥0.7	C 542 8.9
拐角,kN/m	≥0.7	

压缩弹性密封条的选择应根据接缝宽度及运动尺寸来定。表41中给出密封条尺寸的选择参考。

表41　压缩弹性密封条的选择

接缝宽度范围 mm	接缝运动 mm	密封条尺寸,mm		
		断面宽	断面高	断面深
22～38	16	44	51	60
29～54	25	64	70	89
34～64	30	76	87	108
34～76	42	89	89	108

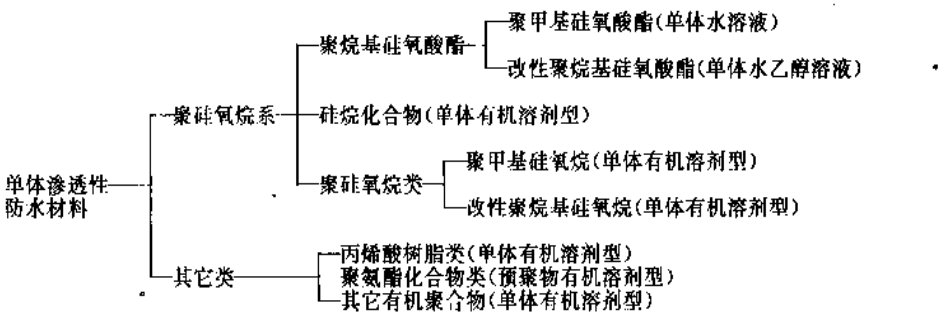
6.　渗透性防水材料

50年代以来就已经知道，在水泥沙浆和混凝土中混入各种聚合物可使许多物理化学性能得到相当大的改进，例如抗张强度和压缩强度可提高2～4倍，并耐反复冰冻融化、耐水浸泡、耐无机酸、硫酸根离子或水等[60]。这类防水材料的防水原理是水泥沙浆或混凝土固化时收缩，基体中包括很多气孔，而这类防水材料具有很好的渗透性，当渗入到混凝土内部如果自身能够固化或是与混凝土内其它成分发生化学反应而填满孔隙，形成防水体。目前国外形成商品化的有两类，即无机的浸透性涂膜防水材料和有机单体渗透性防水材料，简称渗透性防水材料。

6.1.　无机物渗透性涂膜防水材料

这类防水材料有的以粉末状商品出售，使用前加入

表 42 有机单体渗透性防水材料分类



40%水搅拌成浆液后使用。有的是制成水基溶液，可以直接使用。特点是具有良好的渗透性，能渗入到混凝土内部与水泥中的钙发生化学反应生成不溶性的碳酸钙而填充孔隙[6]。使用时混凝土必需湿润而且是可渗透性的。可以用涂布方法施工，也可采用加压喷涂。在混凝土中的渗透深度和混凝土的表面状况及密实程度有关。一般应用于地下防水而不用于屋面防水。1986年日本成立无机渗透性涂布防水材料协会。

6.2. 有机单体渗透性防水材料

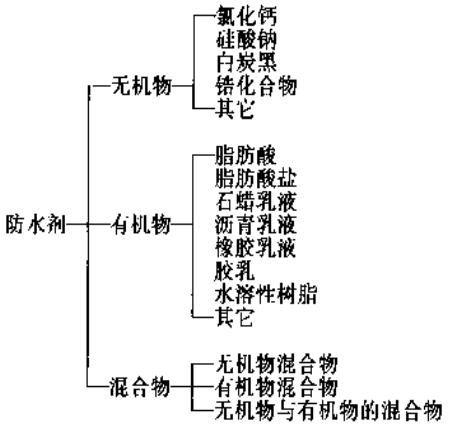
把渗透性较好的聚合物单体溶液涂布或喷涂在混凝土基体上，由于毛细作用，单体会渗入到基体内，通过引发聚合，水泥和聚合物就会形成连续的缠结网络，即成为聚合物浸渍混凝土 (PIC)[60]，如丙烯酸酯单体能和基体发生反应而引发聚合，则使用起来就比较方便。日本商品化生产的浸透性防水材料（见硅化合物 2. 有机硅化合物）有多种，表42中给出分类表。这类材料特点是溶液粘度很低，对混凝土有很好的湿润性和渗透深度，涂布时不成膜，允许蒸汽透过，不影响混凝土的“呼吸”[61]。其用量约 0.3 kg/m²。

渗透性防水材料属于特殊防水材料，在日本虽有工程实例，但相对来说只是极少数，沥青防水、片材防水及涂膜防水材占防水施工面积的99%，其它防水包括渗透性防水只占1%左右。

7. 砂浆防水材料

将无机防水剂加入到水泥沙浆中可以改善混凝土的密实性，抗渗性和抗裂性。60年代曾用多种聚合物乳液进行这方面研究，结果表明由于砂浆混合物中混入聚合物乳液，从而明显提高砂浆的压缩强度和拉伸强度，这是由于聚合物同水泥“凝胶”发生特殊的相互作用或结合，Aignesberger 等人利用电子显微镜证明，密胺树脂和乙烯树脂形成的网络同水泥凝胶形成网络发生相互贯穿，因而使物理化学性能得到相当大的改进[60]。目前工程中可以使用防水剂包括无机材料和有机材料，不同的防水剂具有不同的效果，按化学组成可将防水剂分为三大类[5]，见表43。

表 43 水泥防水剂的分类



7.1. 无机防水剂

(1) 氯化钙能加速水泥的凝固，但对钢材有腐蚀性。

(2) 硅酸钠，又叫水玻璃，可使混凝土密实，并具有耐酸性。

7.2. 有机防水剂

树脂乳液、树脂水溶液、胶乳等加入到混凝土中可提高混凝土的密实性、抗渗性、抗裂性，表面上形成一层胶膜，具有一定的防水性。表44给出加入聚合物后砂浆的强度变化。

表 44 聚合物乳液改进水泥砂浆的强度

(未加聚合物作为100)

聚 合 物	压缩强度	拉伸强度
1. 未加聚合物	100	100
2. 偏氯乙烯 氯丁烯共聚物	178	388
3. 聚丙烯酸酯	74	226
4. 苯乙烯-丁二烯共聚物	114	304
5. 聚氯乙烯	97	162

乳胶防水剂的用量，一般为水泥重量的 10～20%。

8. 其 它

8.1. 石棉水泥波纹瓦和钢丝网水泥波纹瓦

石棉水泥波纹瓦具有较好的强度和耐久性，同时又有防火和绝缘性，可用于工业厂房、仓库屋面防水，石棉瓦采用搭接，安放在钢条上，跨度从 1.37～3m。

中国已有系列产品，分大、中、小 7 个规格，长1.8～2.8m，宽 0.72～0.994m。

石棉水泥波纹瓦的缺点是脆性，施工中有时发生折断造成施工人员摔伤，因此施工中必需使用爬行板。

石棉水泥波纹瓦在世界范围内已经生产了近 80 年，优点是价格低，耐久性、耐老化性好，但有些国家由于健康原因而禁止生产和使用石棉制品，如美国、澳大利亚、挪威、丹麦、瑞士和原联邦德国。

中国生产的钢丝网水泥波纹瓦的规格为 0.9×2.0m 和 0.9×1.7m。

8.2. 其它瓦

中国一直在生产和使用的粘土平瓦 240×280×20mm，水泥平瓦 235×385×15mm 和 175×175×15mm。具体性能指标见有关产品说明或建筑材料手册。

8.3. 混凝土块

混凝土块不需要防水层，因此节约成本和保养。在安装中需预防混凝土块的破碎。

8.4. 金属屋面

通常是由波纹板和镀锌钢板组成金属屋面，可用于工业建筑和农场建筑屋面，也可采用其它金属和镀层薄板。

8.5. 涂复织物屋面

涂复织物屋面可以是充气结构也可以是强力型结构。本世纪 40 年代充气结构首先用作雷达系统外罩，后来发展到各种军事用途和疗养地的建筑。用乙烯基类树脂或聚四氟乙烯树脂涂复的玻璃纤维布一直在使用。用树脂玻璃纤维布代替钢筋混凝土构成的圆顶型运动场屋面可以节约很多费用。

8.6. 塑料片材

塑料片材一直用在屋面支撑系统，由于聚碳酸酯片材具有优异的强度性能，在苛刻环境下使用非常成功。

参考文献

[1] "Kirk-Othmer", 3rd ed., vol. 20, p. 320, p. 322, pp. 330～332, 1982.

[2] 徐昭东、孔宪明，《第二届国际屋面及屋面材料学术会议文选集》，4～5 页，中国建筑防水材料协会，1988 年。

[3] 小池迪夫，同[2]，58～63 页。

[4] 徐勤舫，同[2]，1～3 页。

[5] 青山幹"第 4 回　日中建築センター交流会議日本側資料"，pp. 21～22，1988.

[6] 《国外橡胶制品工艺技术发展资料选编·橡胶防水建筑材料》，79～93 页，北京市橡胶制品设计研究院情报室，1986 年。

[7] 沈朝富等，《新型防水材料及施工》，7～8 页，中国建筑工业出版社，北京，1988 年。

[8] Bonafont, R. I., 同[2]，120 页。

[9] 陕西省建筑设计院，《建筑材料手册》，764 页，中国建筑工业出版社，北京，1983 年。

[10] 《新型沥青防水卷材系列产品说明书》，北京奥克兰建筑防水材料有限公司，1990 年。

[11] Dupuis, R. M., Lee, J., 同[2]，129～135 页。

[12] 叶琳昌等，《城乡建筑屋面防水设计与施工》，16～21 页，四川科学技术出版社，重庆，1989 年。

[13] Cullen, W. C., 同[2]，37～41 页。

[14] 同济大学、上海工业建筑设计院，《建筑设计资料手册》，274～276 页，1976 年。

[15] 王天，《建筑防水材料的发展与展望》，35～41 页，中国建筑防水材料工业协会、中国建筑防水材料公司，1992 年。

[16] 严家俶，同[2]，42～47 页。

[17] ASTM D 529-82.

[18] ASTM D 3161-81.

[19] 田凤兰，同[15]，25～34 页。

[20] 牛光全、赵军，中国建筑防水材料，1，4～6(1992)。

[21] Nagano, H., "Butyl Sheeting", Exxon Chemical Japan Ltd. Elastomers Department, Tsurumi, Yokohama, Japan.

[22] 《橡胶防水建筑材料·国外橡胶制品工艺技术发展资料选编》，北京市橡胶制品设计研究院情报室，94～118 页，1986 年。

[23] 叶永富、李世荣，《一九八九年度橡胶加工技术及信息交流讨论会论文汇编》，195～199 页，《橡胶译丛》编辑部，1990 年。

[24] 毛倩萍，同[23]，92～119 页。

[25] 李世荣、刘玉华、叶永富，《丁苯乙丙防水片材鉴定会资料》，化学工业部北京橡胶工业研究设计院、山东烟台橡胶厂，1989 年。

[26] 李世荣、叶永富，《自粘性丁基乙丙复合防水片材说明书》(1980～1990 首都规划勘察设计十年成就展览会)，化学工业部北京橡胶工业研究设计院，1990 年。

[27] GB 2105614(1983), (Grace, W. R. Co.).

[28] 《Bituthene"必坚定"屋顶地下结构防水系统产品说明书》，Grece(新加坡)私人有限公司，新加坡。

[29] 范嘻奋、王异，《新型防水及装饰材料手册》，下册，66 页，黑龙江科学技术出版社，哈尔滨，1987 年。

[30] 今全勝吉,同[5],pp. 1～9.
[31] "ゴーシックスベルシート防水工法",カネボウ化成株式会社.
[32] Nagano, H., "Exxon Chemical Campany Elastomers in Sheeting Application", Exxon Chemical Elastomers Department, Yokohama, Japan, 1981.
[33] "Butyl Sheeting", pp. 1～51, Exxon Chemical Japan Ltd..
[34] 橡胶坝技术开发协作组,《水下锚固橡胶布密封法处理坝面裂缝和渗漏的试验报告》,8～17页,水力水电科学研究院水力所,技术交流资料,1987年。
[35] 刘南明,《丁基橡胶防水卷材在(全国政协司局长住宅楼)屋面工程试点总结报告》,84-548(工程号),1986年。
[36] 胡朝华,同[15],42～58页。
[37] Schicron, M., Gagnor, R., 同[2],27～31页。
[38] ASTM D 3468-1985.
[39] 《聚氨酯防水涂料鉴定会资料》,北京市建筑工程研究所,北京橡树橡胶制品厂,1987年。
[40] GB XXXX—XX 聚氨酯防水涂料,(中国国家标准报批稿)。
[41] 《氯丁沥青涂料屋面楼地面防水建筑构造图集》,河南省建筑标准设计办公室,1990年。
[42] 甘智和,同[15],1～6页。
[43] 侯保隆、李宏编译,《密封防水技术手册》,中国建筑防水材料工业协会,1987年。
[44] 《聚氯乙烯胶泥屋面防水接缝材料暂行施工规程》,4页,7～57页,冶金工业部建筑研究院、山西太原钢铁公司基本建筑指挥部,1973年。
[45] GB XXXX－XX 聚硫建筑密封膏(中国国家标准报批稿)。
[46] GB XXXX—XX 聚氨酯建筑密封膏(中国国家标准报批稿)。
[47] GB/T 13477-92 建筑密封材料试验方法。
[48] GB XXXX—XX 丙烯酸酯建筑密封膏(中国国家标准报批稿)。
[49] ASTM C 907—79(1984).
[50] ASTM C 972—80.
[51] ASTM C 782—86.
[52] ASTM C 766—84.
[53] ASTM C 765—71(1984).
[54] ASTM C 772—74(1986).
[55] ASTM C 879—78(1984).
[56] ASTM C 711.
[57] ASTM C 509—84.
[58] ASTM C 864—84.
[59] ASTM C 542—84.
[60] J. A. Manson, L. H. Sperling 著,汤华远、李世荣、郑倩瑜译,《聚合物共混物及复合材料》,346～372页,化学工业出版社,北京,1983年。
[61] "Conservado-5 Technical Notes", Sika Hong Kong Ltd., 12/81.

jiangdanguchun yaowu
降胆固醇药物 Hypocholesterolemic
见心血管疾病药物。

jiangtang yao
降糖药 Antidiabetic Agents
见糖尿病药物。

jiangxuezhi yaowu
降血脂药物 Hypolipemic
见心血管疾病药物。

jiangyou
酱油 Soy Sauce
见调味料。

jiaolianji he guhuaji

交联剂和固化剂　Crosslinking Agents and Curing Agents

宋澄泉　山西省化工研究所

1. **概述**…… 353
1.1. 交联反应的目的与交联剂的意义…… 353
1.2. 交联对聚合物物理性能的影响…… 354
2. **交联剂分类各论**…… 354
2.1. 硫黄和硫黄给予体…… 354
2.1.1. 交联机理…… 355
2.1.2. 产品主要性质、应用性能及制取方法…… 355
2.2. 有机过氧化物…… 357
2.2.1. 有机过氧化物的分解和交联机理…… 357
2.2.2. 有机过氧化物交联剂产品主要性质、应用性能及制取方法…… 359
2.2.3. 过氧化物交联剂的选择原则…… 362
2.2.4. 过氧化物交联剂的应用…… 363
2.3. 酚醛树脂和氨基树脂…… 365
2.3.1. 酚醛树脂…… 365
2.3.2. 氨基树脂…… 367
2.4. 对醌二肟及其衍生物…… 368
2.4.1. 交联机理…… 368
2.4.2. 主要品种的性质、应用性能和制取方法…… 369
2.5. 胺类…… 369
2.5.1. 胺类的交联机理…… 369
2.5.2. 环氧树脂固化剂…… 370
2.5.3. 胺类交联剂的主要品种、应用性能及制取方法…… 372
2.6. 金属氧化物…… 373
2.6.1. 金属氧化物的硫化机理…… 373
2.6.2. 主要品种的性质、应用性能和制取方法…… 374
2.7. 含氯化合物…… 374
2.8. 异氰酸酯…… 375
2.8.1. 聚酯和聚醚…… 375
2.8.2. 改性环氧树脂涂料…… 375
2.8.3. 热固性聚酯…… 375
2.8.4. 液体橡胶…… 375
2.8.5. 主要的异氰酸酯…… 376
2.9. 羧酸和酸酐…… 376
2.9.1. 有机酸酐和羧酸固化环氧树脂的机理…… 376
2.9.2. 主要品种的应用…… 377
2.10. 环氧化合物…… 378
2.11. 醛和醇…… 379
3. **交联剂应用各论**…… 379
3.1. 橡胶…… 379
3.2. 涂料…… 380
3.3. 胶粘剂…… 380
3.4. 树脂…… 381
4. **毒性和安全**…… 381
参考文献…… 382

1. 概　述

1.1. 交联反应的目的与交联剂的意义

交联反应系指在聚合物分子的活泼位置上，两个大分子间生成一个或多个化学键的反应。所谓交联是指借助交联反应使线型大分子或有轻度支链的线型大分子形成三维立体结构的过程。进行交联的目的是在于要使聚合物在交联后发生物理性质的变化，而导致流动性的或可延展性的聚合物转变成具有宝贵使用性能的合成材料。发生的变化主要包括聚合物流动性下降，强度、硬度和弹性增加，机械性能、耐热性、耐候性、抗化学能力提高，使用寿命延长。

自1839年Goodyear使用硫黄交联天然橡胶，1915

年 Ostromis lenski 用过氧化苯甲酰交联天然橡胶以来，随着橡胶、塑料、涂料等工业的发展和新型聚合物的不断开发，交联方法的研究逐渐地深入。到现在已经开发了许许多多的交联剂品种，广泛地用在聚合物的加工工业当中。交联剂和交联技术作为聚合物加工助剂的一个必要组成部分，现在在合成材料的生产当中具有极大的工业意义。

线型大分子之间实现交联可用加热、辐射和添加交联剂的方法。在这些方法中，添加交联剂的方法是最有效、最经济和最方便的方法。所谓交联剂是指那些能和大分子主链或支链上的基团反应，在大分子间形成化学键，生成不溶、不熔体型结构的物质。橡胶工业中的硫化剂和塑料、涂料、胶粘剂生产使用的固化剂（硬化剂、熟化剂）都是人们早已熟知的交联剂。为了提高聚合物的交联效率，在交联技术中除使用交联剂外，往往还加入助交联剂。在某些交联过程中，助交联剂起着非常重要的作用。由于自 1839 年用硫黄交联天然橡胶，把橡胶交联一直称为硫化，所以“硫化剂”一词在橡胶加工中一直沿用到现在。而塑料、涂料等行业把交联称之为“固化”、“硬化”或“熟化”，所以交联剂被称作“固化剂”、“硬化剂”或“熟化剂”。这仅是不同行业按照自己的习惯，对“交联剂”一词有不同的称谓而已。

交联剂和交联技术促使橡胶、塑料、涂料、胶粘剂和纤维制品获得了优良的性质，而且又促成了橡胶、塑料、涂料、胶粘剂和纤维工业今天的面貌。目前大量应用的硫黄和非硫黄交联体系对于聚合物的应用和改性，对于拓宽合成材料的应用领域正发挥着越来越大的作用。随着氟橡胶、硅橡胶、聚氨酯橡胶、乙丙橡胶、三元乙丙橡胶、羧基橡胶、聚硫橡胶以及聚乙烯、氯化聚乙烯、乙烯-醋酸乙烯酯共聚物等饱和及低不饱和度聚合物的用途近年来的不断扩大，交联剂的品种、质量、应用性能、使用技术和制造方法以及安全因素受到越来越多的关注。因而世界各国在交联剂生产和开发方面正开展着广泛和深入的工作。

交联剂品种很多，应用面广，交联机理更为繁杂。这里只能讨论用于橡胶、塑料、涂料、胶粘剂工业当中的主要交联剂门类和品种。

1.2. 交联对聚合物物理性能的影响

交联对聚合物物理性质的影响主要取决于交联密度和交联链的平均长度。也取决于交联前聚合物的结晶度、分子量以及三维结构的规则性。交联使大分子链间的粘性流动降低，使非结晶性的聚合物弹性增加。但随着交联密度的继续增大，它的硬度、玻璃化温度趋向增高，伸长率和溶剂溶胀性趋向减小，最后会得到一种不溶和不熔融的材料。对结晶聚合物来说，交联使分子链的取向困难，结晶度下降。在交联初期，随着交联的进行，结晶聚合物会逐渐变软，更富有弹性，熔点也会逐渐下降。超过某点以后，交联密度继续增加，物性变化的趋势就会和非结晶聚合物的情形完全一样。

聚合物的力学性能与交联链的长度和数目有关。决定交联链长度的主要因素是交联剂的本质和交联反应的特性。例如反丁烯二酸聚酯和苯乙烯的接枝共聚交联，交联产物的强度和韧度要比从甲基丙烯酸甲酯和反丁烯二酸聚酯得到的共聚物大的多。这是因为甲基丙烯酸甲酯的自聚能力强、交联点少、交联链的长度较长。而苯乙烯的共聚能力较强，交联点多、交联密度大、交联链的长度较小。假如使用丙烯基化合物作共聚单体，由于反应当中 α-氢的转移作用，交联链的长度更短，共聚物的硬度会更大[1]。关于天然橡胶交联密度和软化点、屈服点、热膨胀性、热容、折光指数的关系有不少报道[2]。

线型大分子聚合物在交联以后，其体积随之减小。这是因为三维网状结构增加了内压力和分子的堆集，致使分子的占有体积和自由体积减小。这种交联引起的变化也反映在聚合物玻璃化温度的升高方面。

有关交联密度和拉伸强度的关系，研究指出，随着交联密度的增加，直到大约每 300 个异戊二烯分子享有一个交联键时，天然橡胶的拉伸强度增加，交联密度继续增加，拉伸强度下降。这种情况反映了结晶橡胶的拉伸强度是结晶度的函数[2]。

交联对粘性流动的约束只能在聚合物塑性变形行为区中表现出来。在玻璃化温度以下，交联的影响很小，因为聚合物呈现弹性体行为。在较低的交联密度下，由于网状结构不足，塑性变形依然存在，聚合物发生形变后仍可以复原。但理想的弹性行为是用较高的交联密度达到的。

橡胶交联时物理性能的变化大体有如下的趋势，随着硫化的进行，物理性能如定伸应力、硬度、弹性、抗溶胀能力都有相当大的改善。定伸应力随交联密度成正比增加。伸长率和永久变形下降。拉伸强度及抗撕裂强度随交联密度增加到一个最大值，而后下降。气体渗透性、耐热性、低温柔曲性、电阻率随交联程度的增加改变较小。热稳定性主要取决于交联键键能的大小。因而必须根据聚合物制品的性能要求等诸种因素，来选用最合适的硫化剂和最适合的交联条件，当然也要考虑经济因素[3]。

2. 交联剂分类各论

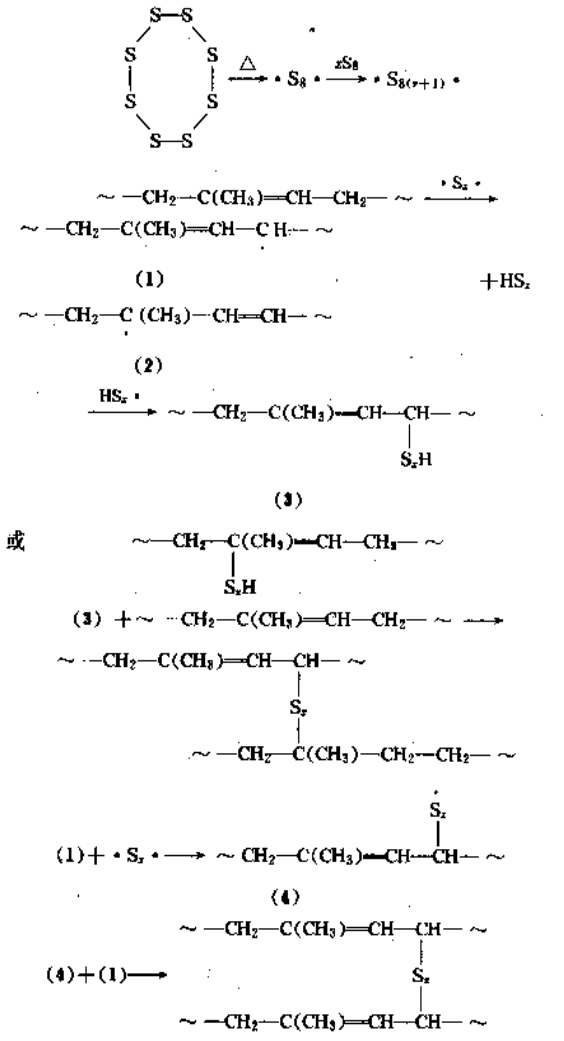
2.1. 硫黄和硫黄给予体

硫黄是天然橡胶、二烯类合成橡胶最重要的硫化剂。由于其成本低、综合性能好，在橡胶工业中至今仍占主要地位。能够避免喷硫的不溶性硫黄大量应用于钢丝帘线轮胎等特别重要的橡胶制品当中。在硫化温度下才能

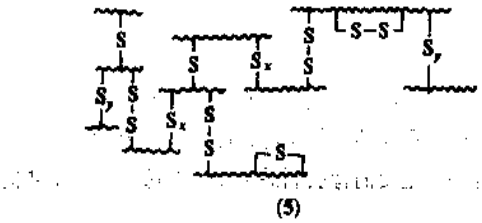
释放出活性硫的硫黄给予体更适用于高耐热性、高弹性、低压缩永久变形的橡胶制品。

2.1.1. 交联机理

在 159℃时，硫黄的八节环打开，变成双自由基，双自由基再与其它硫黄分子反应，生成长链的硫黄自由基。聚合物的交联按自由基机理进行，反应式表示如下[4]：



实际上硫黄交联橡胶的反应是很复杂的。除了上述反应以外，还有很多其它自由基的反应。硫黄分子和橡胶分子的结合可用 (5) 表达。另外也有橡胶分子硫黄交联的离子型机理。



(5)

2.1.2. 产品主要性质、应用性能及制取方法

2.1.2.1. 硫黄粉　作为橡胶硫化剂使用的硫黄粉为斜方晶硫，黄色粉末。纯度大于 99%，熔点 114～118℃，相对密度 1.96～2.07，粒度在 200 目以下。粒度不能过细，过细的粉末在贮存中反而容易氧化成酸，延迟硫化。

在软质天然橡胶、丁苯、丁腈、顺丁橡胶的制品中，硫黄的用量为 1～4 份。在硬质橡胶中，配合量可达 30～40 份。

硫黄是以硫铁矿为原料，经过熔融、结晶、粉碎、筛析而得。或用煤粉（或煤气）还原，得到的硫黄再经熔融、除酸、去渣、结晶和粉碎而制得。也可以从石油炼制含硫废气（H_2S）中制取。

2.1.2.2. 不溶性硫黄　不溶性硫黄系不溶于二硫化碳的无定型（γ-型结晶）硫黄。一般商品中，不溶性组分占 65～85%，其它部分仍为可溶性硫黄。不溶性硫黄的应用性能和普通硫黄粉基本相同。但在橡胶中不溶解，因此在橡胶中也没有喷霜的倾向。其用量与普通硫黄相同。

不溶性硫黄主要用于特别重要的轮胎等制品。需要注意的是不溶性硫黄贮存时不稳定，容易变成可溶性硫黄，并且温度越高变化越快。在 110℃以上，不溶性硫黄在 10～20min 内，就会全部变成可溶性硫黄。

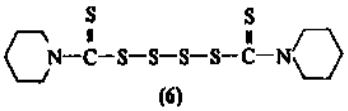
一般将硫黄粉加热到沸腾，迅速冷却结晶，可制得不溶性硫黄。常用的方法是将过热的硫黄蒸气经惰性气体稀释，迅速喷入加有稳定剂的冷水内，急剧冷却到 90℃以下制得。也可以将硫黄溶解在液氨中，喷雾干燥后得到。

2.1.2.3. 胶体硫黄　硫黄粉和水（分散剂）在球磨机或胶体磨中一起研磨，得到的硫黄糊状物就是胶体硫黄。胶体硫黄中硫黄的平均粒径为 1～3μm。胶体硫黄主要用于胶乳制品。在胶乳制品中，胶体硫黄分散均匀，沉降速度慢。也可用多硫化钠为原料，加酸分解制得沉淀硫黄，然后加入分散剂，变成胶体状态，洗除水溶性盐，再经脱水而得。

2.1.2.4. 硫黄给予体　硫黄给予体在硫化温度下释放出活性硫使橡胶硫化。因此比硫黄操作安全，无焦烧之虞。由于硫黄给予体形成了以双硫键（也有单硫键）为主的交联键，和硫黄硫化形成的多硫键相比，硫化胶的耐热性更加优异。硫黄给予体的其它优点还包括没有后硫化的倾向，极大地减少了未硫化胶及硫化胶上的喷硫，而且放出活性硫的同时，生成硫化促进剂和活化剂。尽管该类价格比硫黄要高，但因上述的特点而在特殊橡胶制品中仍被应用。主要品种是四硫化双五亚甲基秋兰姆、二硫化二吗啉、一氯化硫及多硫化物。通常硫黄给予体和硫黄并用，代替部分硫黄。两份硫黄给予

体所达到的硫化度与一份硫黄相当。

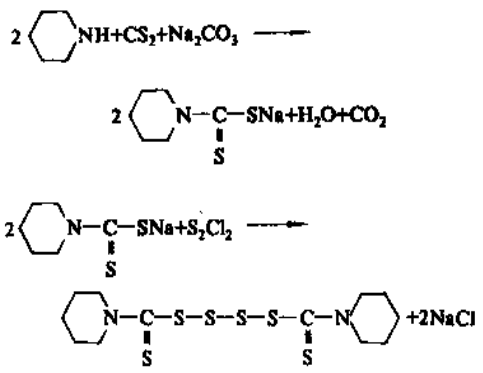
(1) 四硫化双五亚甲基秋兰姆　结构式如(6)所示，分子式$C_{12}H_{20}N_2S_8$，分子量384.7。白色或灰黄色粉末，熔点高于110℃，相对密度1.41～1.50，贮存稳定。本品无毒，无污染性。



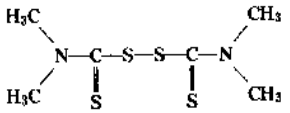
(6)

本品用作天然橡胶和通用合成橡胶的硫化剂。硫化胶的耐热和耐老化性能优良，加工安全性较好。作硫化剂时分解温度较低，分解生成超促进剂二硫代氨基甲酸盐。在干橡胶中易分散，也易分散在水中。作硫化剂使用时，用量为1～3份，在丁基橡胶中的用量为2～5份。本品又是天然橡胶、丁苯橡胶、丁基橡胶、氯磺化聚乙烯橡胶的主促进剂，作促进剂时的用量为0.5～2份。

六氢吡啶和二硫化碳在碳酸钠存在下反应生成五亚甲基二硫代氨基甲酸钠。后者与一氯化硫反应得到四硫化双五亚甲基秋兰姆。反应式表示如下：



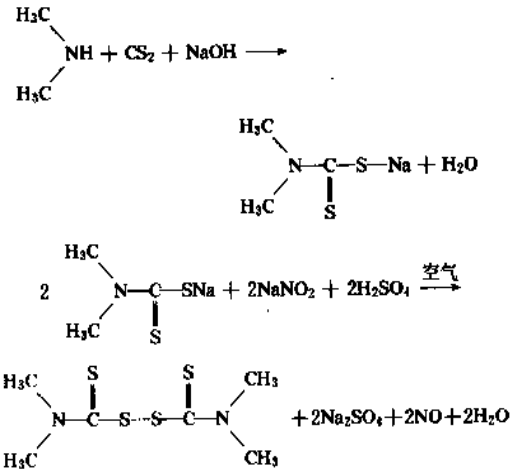
(2) 二硫化四甲基秋兰姆　结构式如(7)所示，分子式$C_6H_{12}N_2S_4$，分子量240.44。白色结晶粉末，熔点155～156℃，相对密度1.29，贮存稳定，有效硫含量为13.3%。



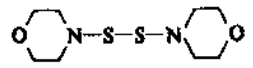
(7)

本品在100℃以上缓慢分解出游离硫，亦被视为硫黄给予体。用作天然橡胶、合成橡胶、胶乳的硫化剂。本品又可与金属氧化物并用于氯磺化聚乙烯。作硫化剂的配合量为2～4份。和氧化锌、硬脂酸并用能够提高硫化效率。本品操作安全性好，无焦烧危险。硫化胶具有良好的耐热及耐老化性能，主要用在要求耐热的天然及合成橡胶如密封件、胶管、胶片、电线、电缆、轮胎等工业制品。

以二甲胺、二硫化碳、氢氧化钠为原料，在30～40℃下反应生成二甲基二硫代氨基甲酸钠，然后在10℃以下进行氧化而得。



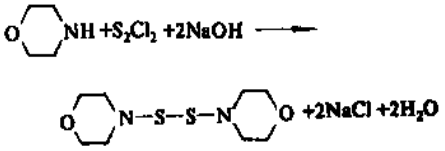
(3) 4，4-二硫化二吗啉　结构式如(8)所示，分子式$C_8H_{16}N_2O_2S_2$，分子量236.37。本品为白色或淡黄色粉末，熔点124～125℃，相对密度1.32～1.38，贮存稳定，有效含硫量为27%。



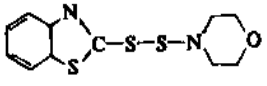
(8)

本品为天然橡胶、合成橡胶、丁基橡胶、三元乙丙橡胶的硫化剂和促进剂。作硫化剂时用量为3～4份。应用高耐磨炉黑时亦无焦烧之虞。常作硫黄给予体用于有效及半有效硫化体系。用噻唑、秋兰姆等促进剂来提高硫化速度。硫化胶耐热及耐老化性能优良。压缩永久变形优于四甲基秋兰姆二硫化物。本品不变色、不污染、不喷霜。

吗啉溶于甲苯和苯的混合溶剂中，在10℃以下滴进一氯化硫和氢氧化钠，反应生成二硫化二吗啉。



(4) 2-(4-吗啉基二硫代)苯并噻唑　结构式如(9)所示，分子式$C_{11}H_{12}N_2OS_3$，分子量284.35。淡黄色



(9)

粉末，相对密度1.151，熔点123～135℃，贮存稳定，无污染性。

本品是天然橡胶及合成橡胶的硫化剂，亦可视为硫黄给予体，用量2.5～5份。硫化温度120～160℃，有更高的加工安全性，硫化胶有很好的耐热老化性能。分解产物是2-硫醇基苯并噻唑和吗啉，和次磺酰胺有相同效果。宜加入少量秋兰姆或二硫代氨基甲酸盐促进硫化反应。本品在胶料中容易分散，也是天然橡胶和合成橡胶的迟效性促进剂。

本品用2-硫醇基苯并噻唑、吗啉及一氯化硫为原料反应制取，或者用一硫化二吗啉与二硫化二苯并噻唑反应的方法，也可用促进剂NOBS（*N*-氧联二亚乙基-2-苯并噻唑次磺酰胺）和吗啉、硫黄反应制取的方法。

(5) 一氯化硫　分子式S_2Cl_2，黄色油状液体，沸点138℃，相对密度1.68～1.73，有恶臭及有毒性。

主要用作天然橡胶硫化剂，可以在室温下硫化，故有冷硫化剂之称。但实际上的硫化过程还是在较高的温度下进行的。只用于薄型橡胶制品等特殊情况。可将被硫化的制品放置在一氯化硫蒸气或一氯化硫的有机溶剂溶液中以进行硫化过程[7]。

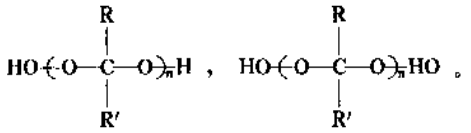
2.2. 有机过氧化物

有机过氧化物用作交联剂最早始于1915年，当时Stromis lenski曾用过氧化苯甲酰交联天然橡胶。50年代后，由于硫黄不能硫化的硅橡胶和乙丙橡胶的出现，过氧化物作交联剂的应用开始增加。从60年代起，随着饱和及低不饱和度聚合物的不断开发，在合成材料工业中过氧化物的应用有了很快的发展。过氧化物是硅橡胶、氟橡胶、二元乙丙橡胶、乙烯-醋酸乙烯共聚物等饱和橡胶唯一的或主要的交联剂。由于过氧化物交联不污染、无腐蚀而且生成的硫化胶是C—C键交联，耐热老化及耐压缩变形性能特别好，因而在天然橡胶、丁苯橡胶、丁腈橡胶、顺丁橡胶等不饱和橡胶中，也越来越多地被应用。与橡胶工业中采用过氧化物作交联剂的交联技术平行发展的是过氧化物交联塑料，由于过氧化物能大大提高热塑性塑料高温下的尺寸稳定性、化学抵抗力以及其它性能，因而成为塑料改性的新技术手段。例如，交联聚乙烯、交联EVA，交联氯化聚乙烯都已经用到电线电缆绝缘材料、包装材料、耐热性的薄膜、管材、带材及各种成型制品的生产当中。

此外，由饱和聚合物和不饱和聚合物组成的共混材料的开发和市场也是过氧化物交联更加重要的原因之一。共混聚合物保留了两类聚合物各自的优秀性质，例如丁苯橡胶和三元乙丙橡胶的共混材料保持了丁苯橡胶的物理机械性能，也保留了三元乙丙橡胶优良的抗臭氧老化的能力。只有使用过氧化物作交联剂后，才使这类共混材料的硫化成为可能。

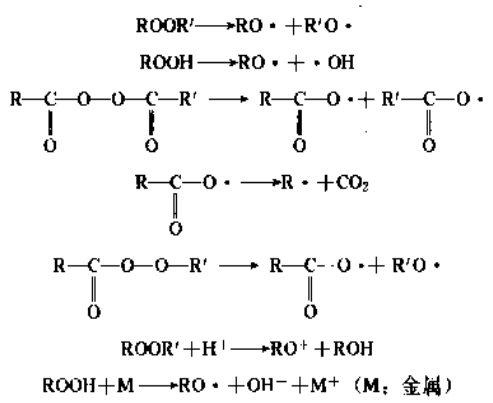
2.2.1. 有机过氧化物的分解和交联机理

2.2.1.1. 有机过氧化物分解[5]　有机过氧化物可视为过氧化氢两端的氢原子被有机基团（R，R′）置换的衍生物。有机过氧化物品种很多，可按化学结构分成五类：①氢过氧化物（ROOH）；②二烷基过氧化物（ROOR或ROOR′）；③二酰基过氧化物 $R-C(=O)-O-O-C(=O)-R'$；④过氧酯 $R-C(=O)-O-O-R'$；⑤酮过氧化物

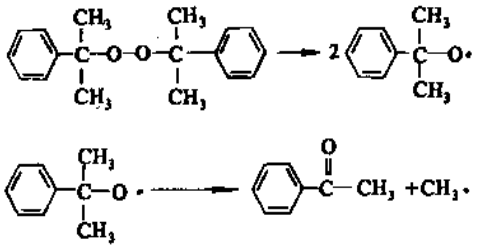


。

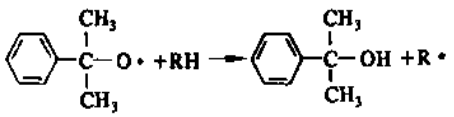
有机过氧化物的过氧键离解能很小，因而很不稳定，在热或光的作用下极易分解，与还原性物质也极易反应，这些反应都产生自由基，在酸或碱的作用下，过氧化物也会分解成离子，反应通式可表示为：

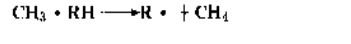


例如过氧化二异丙苯的分解可用下式表示：

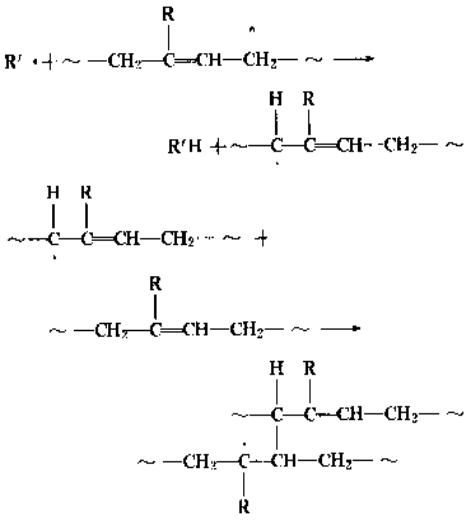


过氧化物分解生成的伯自由基与烃反应，从烃分子上抽出氢原子，并形成有机烃自由基。

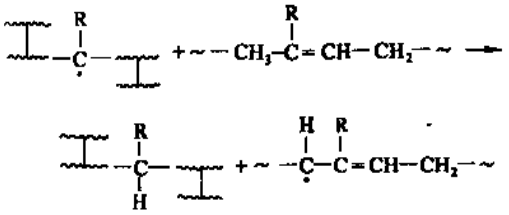




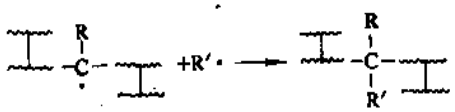
2.2.1.2. 与不饱和聚合物的反应——不饱和烃聚合物的交联[2] 过氧化物交联天然橡胶的原理适用于所有不饱和烃类聚合物。过氧化物分解产生的伯自由基优先从双键 α 位置上的碳原子上抽出一个氢原子，形成聚合物自由基。后者攻击第二个大分子链，生成一个交联键和一个新的聚合物自由基。重复这个过程，使聚合物分子的交联继续进行。自由基反应历程可表示如下：



自由基也会转移到另一个线型大分子上。

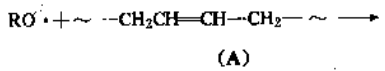


由于体系的不流动性，多数情况下是聚合物自由基与一个伯自由基反应，产生链终止。聚合物自由基互相结合也导致链的终止。

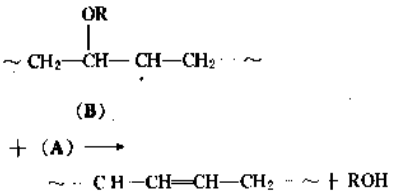


Loan 提出了一种过氧化二异丙苯交联合成橡胶的机理。在这些合成橡胶中有规则的不饱和键的主链。在反应历程中，伯自由基在双键上加成，生成的聚合物自由基参加整个交联。反应可表示如下：

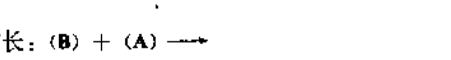
链引发：ROOR ⟶ 2RO·



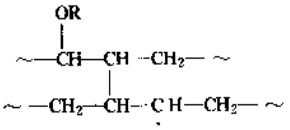
(A)



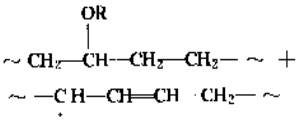
(B)



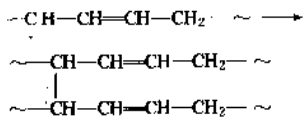
链增长：(B) + (A) ⟶



链转移：(B) + (A) ⟶



链终止：

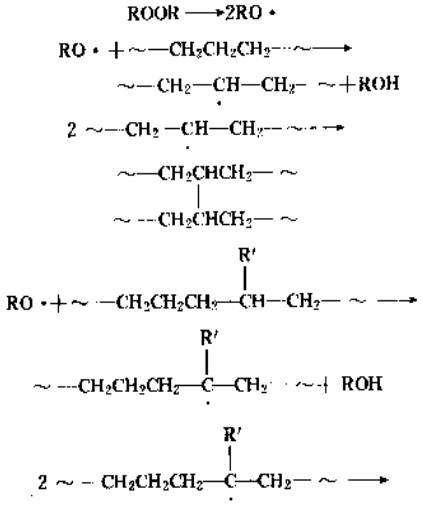


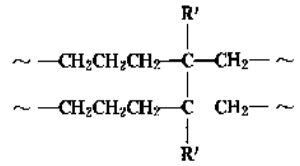
交联反应的速度是过氧化物浓度的一次函数。在二烯类橡胶中，异丙苯基自由基按下列从易到难的顺序从烃链上抽出氢原子。

丁苯>顺丁>丁腈>氯丁

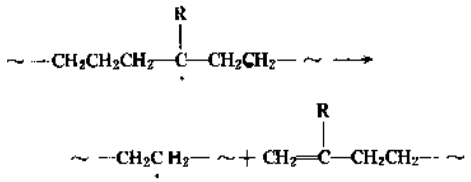
因而交联效率以丁苯橡胶最大，顺丁橡胶次之，氯丁橡胶最小。不饱和聚合物烃上的氢原子比饱和的聚烯烃上的氢原子，有大的多的反应性能。

2.2.1.3. 过氧化物与饱和聚合物的交联反应 聚乙烯交联的机理表明了线型聚合烃交联生成网状结构的过程。伯自由基从聚乙烯主链上抽出氢原子，生成聚合物自由基，后者结合导致线型大分子的交联。自由基可从大分子链的任何位置上抽出氢原子，但叔氢原子优先(聚乙烯有偶然出现的支化)。自由基夺氢反应依叔碳、仲碳、伯碳原子的次序能力减弱。聚乙烯交联反应式表示如下：





与交联竞争的断链反应是叔碳自由基断裂。



因此聚乙烯的交联效率高，交联是主要反应。对聚丙烯而言，生成的叔碳自由基发生β位置上的断裂反应，这个反应与交联竞争，导致聚丙烯的交联比较困难。常使用助交联剂如二苯甲酰基对醌二肟、邻苯二甲酸二烯丙基酯、季戊四醇三烯丙基酯来促进支链聚烯烃的交联。

2.2.2. 有机过氧化物交联剂产品主要性质、应用性能及制取方法

2.2.2.1. 二烷基过氧化物（$R_1—O—O—R_2$）

（1）二叔丁基过氧化物[6]　结构式如（10）所示，

$$(CH_3)_3C—O—O—C(CH_3)_3$$

（10）

分子式 $C_8H_{18}O_2$，分子量 146.22。无色至微黄色透明液体，熔点 −40℃，沸点 110℃（101.3kPa），活性氧含量 10.95%，分解温度 186℃（半衰期 1min），124℃（10h），闪点 9℃，燃点 182℃。无明显毒性，常温稳定。对撞击不敏感。

本品为硅橡胶交联剂。在各类过氧化物中临界温度较高，半衰期比较长，硫化温度较高，焦烧性能优良，所得硫化胶气味较小。可用于电线电缆护套。为避免制品产生气孔，须采用加压硫化。

在硫酸存在下，叔丁醇与双氧水反应生成叔丁基过氧化氢，再与叔丁醇反应得到本产品。

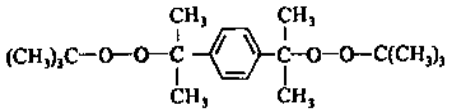
$$(CH_3)_3COH+H_2O_2 \xrightarrow{38℃} (CH_3)_3COOH+H_2O$$

$$(CH_3)_3COOH+(CH_3)_3COH \longrightarrow (CH_3)_3C—O—O—C(CH_3)_3+H_2O$$

或者

$$2(CH_3)_3CCl+H_2O_2 \longrightarrow (CH_3)_3C—O—O—C(CH_3)_3+2HCl$$

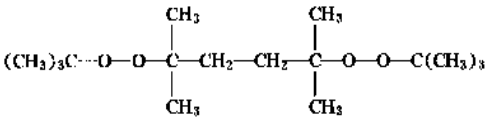
（2）1，3-双（叔丁基过氧异丙基）苯　结构式如（11）所示，分子式 $C_{20}H_{34}O_4$，分子量 338。本品分解温度 175℃（半衰期 1min），113℃（10h），活性氧含量 9.47%，白色或褐色固体，熔点 50℃，臭味小。



（11）

用作硅橡胶硫化剂。耐焦烧性能优于二芳酰基过氧化物，挥发性能优于二叔丁基过氧化物。适于厚壁或大型制品硫化应用，可省去后硫化。

（3）2，5 二甲基-2，5-双（叔丁基过氧基）己烷　结构式如（12）所示，分子式 $C_{16}H_{34}O_4$，分子量 290。

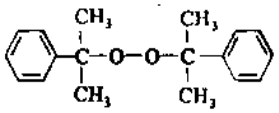


（12）

淡黄色油状液体，熔点 8℃，分解温度 140℃（47min），150℃（17min），活性氧含量 11.03%，分解温度 179℃（1min），118℃（10h）。

本品为硅橡胶、聚氨酯橡胶、乙丙橡胶及其它橡胶的硫化剂，为聚乙烯、不饱和聚酯的交联剂。制品有很高的拉伸强度和硬度，伸长率和压缩变形较小，没有二叔丁基过氧化物的易气化及 DCP（过氧化二异丙苯）的臭味等缺点。

（4）过氧化二异丙苯　结构式如（13）所示，分子式 $C_{18}H_{22}O_2$，分子量 270.67。无色透明菱形结晶，熔点 42℃，活性氧含量 5.92%（纯度 100%），分解温度 171℃（1min），117℃（10h），不污染也不喷霜。

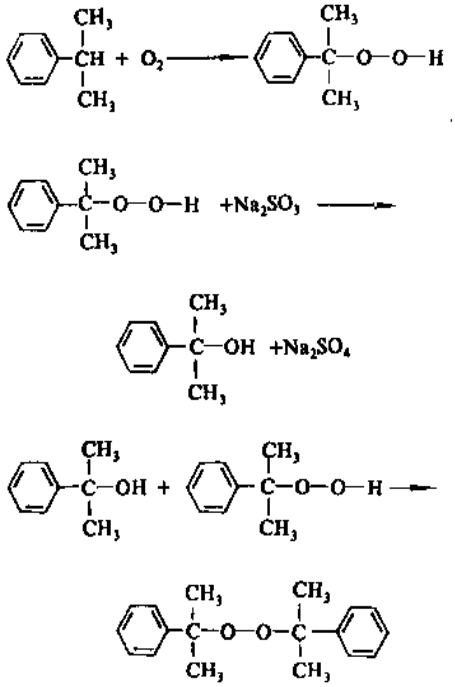


（13）

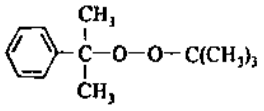
本品为天然橡胶及合成橡胶，聚乙烯的交联剂。本品气味较大。对酸敏感，使用时要调整 pH 值。也适合炉黑胶料。在丁腈橡胶中用量为 1.25～1.75 份，赋于硫化胶良好的耐老化及耐寒性能。在聚氨酯橡胶中用量 3.5～5份。用于硅橡胶时需后硫化。用于乙丙、乙烯-醋酸乙烯橡胶时须加入三烯丙基氰尿酸酯作助交联剂。特别适合白色、高透明度、压缩变形低、耐热性能好的大型制品、注射成型制品与金属粘合的制品。

异丙苯氧化得到的过氧化氢异丙苯与亚硫酸钠在 62～65℃下还原，生成 2-苯基异丙醇。再以高氯酸为催化剂，在真空及 42～45℃下，过氧化氢异丙苯和 2-苯基

异丙醇缩合，用10%的氢氧化钠溶液洗涤，真空蒸馏、结晶和干燥后得到产品。



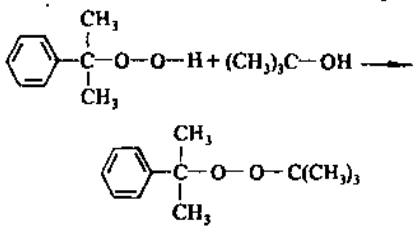
(5) 叔丁基过氧化异丙苯 结构式如(14)所示，分子式$C_{13}H_{20}O_2$，分子量208。本品为烷基芳烷基过氧化物，淡黄色液体，活性氧含量7.68%，分解温度176℃(1min)，120℃(10h)，熔点15℃。



(14)

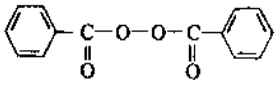
本品硫化特性介于二烷基和二芳烷基过氧化物之间，常用于电线电缆绝缘保护层。

本产品可从过氧化氢异丙苯和叔丁醇反应制得。



2.2.2.2. 二芳酰基过氧化物

(1) 过氧化二苯甲酰 结构式如(15)所示，分子式$C_{14}H_{10}O_4$，分子量242.22。白色粉末，熔点103～106℃，干品极不稳定，摩擦、撞击可引起爆炸。贮存时应加入25～30%的水。分解温度130℃(1min)，74℃(10h)。

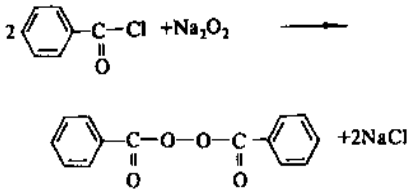


(15)

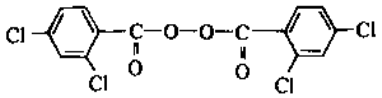
本品用作硅橡胶硫化剂。由于分解产物能使硅橡胶耐热性能降低，在浅色制品配合中有焦烧问题以及炭黑对本品硫化作用有干扰，因此这类过氧化物已不太用作硅橡胶硫化剂。

制备是用双氧水与氢氧化钠水溶液(30%)在0℃时反应，生成过氧化钠，后者与苯甲酰氯作用而得。

$$H_2O_2+2NaOH \longrightarrow Na_2O_2+2H_2O$$



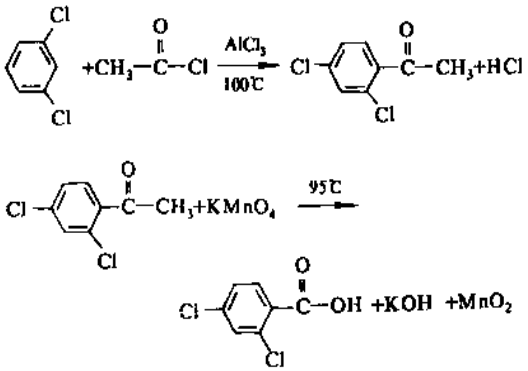
(2) 双-(2,4-二氯过氧化苯甲酰) 结构式如(16)所示，分子式$C_{14}H_6Cl_4O_4$，分子量380。白色至浅黄色结晶粉末。商品一般是用硅油稀释到50%的硅油糊状物。室温稳定性尚好。分解温度121℃(1min)，53℃(10h)。干燥后有强烈爆炸性，贮存时宜加入一定量的水。

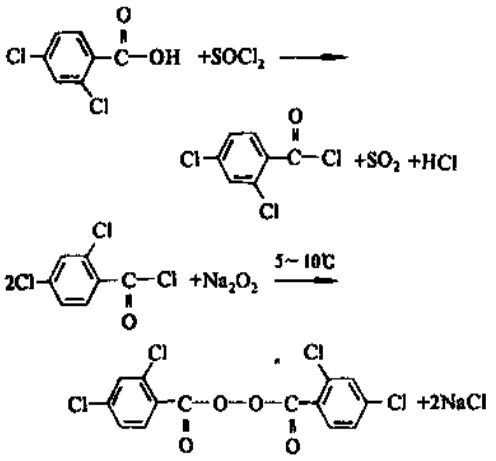


(16)

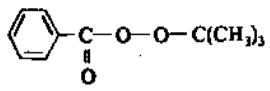
本品对酸敏感性小，可用作硅橡胶硫化剂。不能用于炭黑胶料。适于无模硫化及热空气硫化。

本品以间二氯苯、乙酰氯为起始原料，然后与高锰酸钾、氯化亚砜依次反应而得。



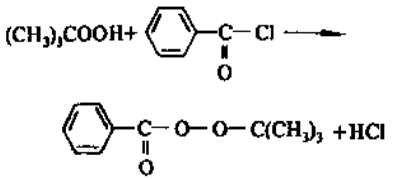


2.2.2.3. 过氧酯　烷基芳酰基过氧化物分解温度比二酰基过氧化物高，但比二烷基过氧化物低，作树脂交联剂有焦烧问题。可用作硅橡胶硫化剂。典型的烷基芳酰基过氧化物为过苯甲酸叔丁酯，结构式如（17）所示，分子式 $C_{11}H_{14}O_3$，分子量 194。

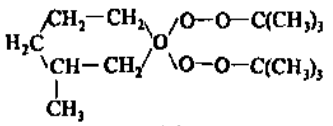


(17)

本品是淡黄色液体，分解温度 170℃ (1min)，104℃ (10h)，熔点 9℃，本品与二芳酰基过氧化物有类似的缺点，只用在一些特殊用途的硅橡胶透明制品、海绵以及在低交联温度下的三元乙丙共聚物、乙烯-醋酸乙烯酯共聚物的交联。用叔丁基过氧化氢或酸酐与酰氯反应可制得本产品。



2.2.2.4. 过氧化缩酮　这类化合物中有代表性的物质为 1，1-二（叔丁基过氧基）-3，3，5-三甲基环己烷，结构式如（18）所示，分子式 $C_{17}H_{34}O_4$，分子量 302。纯品为无色液体，闪点 57℃，燃点 154℃，分解温度 148℃ (1min)，90℃ (10h)，活性氧含量 10.58%。



(18)

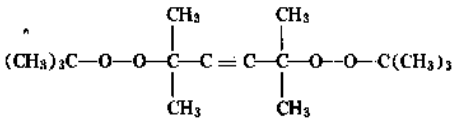
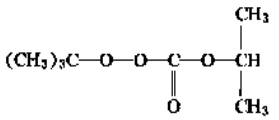
本产品用于硅橡胶、二烯类橡胶、聚氨酯及乙烯-醋酸乙烯酯共聚物树脂的交联。比其它过氧化物交联温度低，臭味小。

重要的过氧化物交联剂列于表 1[7]。

表 1　过氧化物交联剂及其应用特性

名　称	结　构　式	应　用　特　性
1，1-二（叔丁基过氧基）-3，3，5-三甲基环己烷	(18)	用于乙丙橡胶、硅橡胶、聚氨酯、二烯类橡胶、EVA 树脂的交联，交联温度低于其它过氧化物，臭味小
二叔丁基过氧化物	(10)	适于厚制品硫化，拉伸强度、伸长率、压缩永久变形等性能好，为 FDA 所批准
叔丁基异丙苯基过氧化物	(14)	用于乙丙橡胶、硅橡胶、聚氨酯橡胶、二烯类橡胶、聚乙烯的交联，有挥发性及臭味
过氧化二异丙苯	(13)	对乙丙、聚氨酯、二烯橡胶、硅橡胶、聚乙烯可有牢固交联，硫化胶有优异的透明性、耐热性耐压缩永久变形性，交联效率高，挥发性低，但有臭味，为 FDA 批准

续表

名　称	结　构　式	应　用　特　性
2,5-二甲基-2,5-双(叔丁基过氧基)己烷	(12)	用于乙丙、聚氨酯、二烯橡胶、硅橡胶、聚乙烯的交联，交联效率不如过氧化二异丙苯，但改善了气化性、减小了臭味
2,5-二甲基-2,5-双(叔丁基过氧基)-3-己炔		用于乙丙、聚氨酯、二烯类橡胶、硅橡胶、聚乙烯的交联，交联效率不如过氧化二异丙苯，但改善了气化性及臭味
1,3-双(叔丁基过氧异丙基)苯	(11)	用于乙丙、聚氨酯、二烯橡胶、硅橡胶、聚乙烯的交联，交联温度高时，用量比过氧化二异丙苯少1/3，可得到相同的交联效果，焦烧安全性好，臭味较小
叔丁基过氧碳酸异丙酯		用于乙丙橡胶、二烯橡胶、硅橡胶、聚氨酯橡胶和EVA树脂的交联

2.2.3. 过氧化物交联剂的选择原则[8]

过氧化物作交联剂必须满足以下基本条件：①过氧化物在贮存、运输、使用期间必须有很好的安全性；②与聚合物须有充分地相容性；③过氧化物的分解必须适应聚合物的加工条件；④分解产物不应加速聚合物老化；⑤混炼时过氧化物不分解，交联速度快且无早期硫化现象；⑥无毒及低挥发。

对给定的聚合物和最终制品，选择工业上应用的过氧化物交联剂必须按照聚合物的类型、最终制品性能、加工条件（温度、停留时间）等方面的因素来选择。例如，过氧化物的交联速度取决于温度，交联密度取决于过氧化物交联剂的用量，过氧化物用量又取决于过氧化物和交联聚合物的结构以及其它助剂的存在和数量。

2.2.3.1. 影响过氧化物交联的因素

(1) 聚合物的交联效率　聚合物自由基有交联和断链两种可能性，因此聚合物自由基的稳定性和聚合物的交联效率之间存在一定关系。

Loan曾经研究过氧化二异丙苯对不同聚合物的交联效率，在与聚乙烯比较后发现，聚合物自由基越稳定，交联越易进行。因此在确定过氧化物用量时，必须要考虑聚合物的交联效率。不同聚合物的交联效率见表2和表3。

表2　不同聚合物的交联效率

聚　合　物	交联效率
丁苯橡胶	12.5
顺丁橡胶	10.5
天然橡胶	1.0
丁腈橡胶	1.0
氯丁橡胶	0.5
聚乙烯	1.0
丁基橡胶	0

表3　乙丙橡胶的交联效率

乙烯含量,%（摩尔）	交联效率
75	0.7
67	0.65
65	0.40
58	0.34
10	0.1

(2) 有机过氧化物的交联效率　不同过氧化物分解得到的伯自由基有不同的夺氢能力，因而不同化学结构的过氧化物有不同的交联效率。过氧化物的交联效率和聚合物的交联效率都是决定过氧化物用量的因素，各种

过氧化物在与低密度聚乙烯交联时的交联效率见表4。

表4　在低密度聚乙烯中有机过氧化物的相对交联效率（185℃）

过氧化物名称	相对交联效率
过氧化二异丙苯	1.00
1,1-双(叔丁基过氧剂)-3,3,5-三甲基环己烷	0.32
2,5-二甲基-2,5-双(叔丁基过氧基)己烷	1.00
2,5-二甲基-2,5-双(叔丁基过氧基)-3-己炔	1.12

(3) 有机过氧化物的用量　对100g交联效率为1的聚合物，有机过氧化物的用量一般是0.01mol的有效过氧基。例如，100g交联效率为1的聚乙烯用过氧化二异丙苯交联，过氧化二异丙苯的交联效率是1。过氧化二异丙苯的合适用量为0.01mol，即2.7g。交联密度主要取决于交联剂用量，延长交联时间的作用很小。

(4) 交联温度和交联时间　在给定的温度下，某过氧化物因分解，其浓度达到原始浓度一半时所需要的时间称为半衰期（$t_{1/2}$），它是过氧化物分解速度的一种度量。交联温度和交联时间的确定取决于过氧化物的分解速度，即取决于半衰期时间。通常交联时间是所用有机过氧化物半衰期的5～10倍。如在150℃分解，半衰期为1min的过氧化物，在该温度下的交联时间应为5～10min。提高交联速度应该提高交联温度而非增加过氧化物的用量，因为过氧化物的残存量也会增多，从而影响制品的物理性能。

(5) 其它助剂对过氧化物交联剂用量的影响　某些添加剂如果先和伯自由基发生反应，伯自由基的数量将会减少，交联必然受到阻碍。填充剂影响pH值。有机过氧化物在酸性环境下解离，产生离子而失去活性，所以用槽法炭黑、煅烧陶土、某些白炭黑（二氧化硅）填充的制品不可使用过氧化物交联，调节pH值后可使用氧化镁、三乙胺等，另外填充剂的吸附性也会导致不充分地交联。大多数抗氧剂减小过氧化物的交联效率，其中2-硫醇基苯并咪唑（MB）和2，2，4-三甲基-1，2-二氢喹啉聚合物影响较小。增塑剂和芳香油类对过氧化物交联有一定的不良影响，为此常加大过氧化物的用量来补偿这类损失。其它助剂对过氧化物交联效率的影响也可用助交联剂来补救。

2.2.3.2.　助交联剂　助交联剂是在研究过氧化物交联乙烯-丙烯共聚物的过程中发展起来的，主要品种是一些多官能团的反应性的单体、苯醌二肟、硫黄等物质。它们能抑制聚合物主链的断裂，提高交联效率以及提高撕裂强度、压缩永久变形、粘着性、耐热性等物理机械性能，也具有调整pH值和增加塑化的效能。助交联剂可迅速地与聚合物自由基反应，插入到聚合物的分子间形成交联键，从而提高交联密度。除了主链容易分解的聚丙烯、聚氯乙烯外，助交联剂也能提高聚乙烯、氯化聚乙烯、聚乙烯-醋酸乙烯酯的交联效率。应用最多的助交联剂品种是三（甲基丙烯酸）三羟甲基丙酯、三烯丙基氰尿酸酯、双甲基丙烯酸乙二醇酯、对苯二甲酸双烯丙酯、三烯丙基异氰尿酸酯、间亚苯基双马来酰亚胺等。氰尿酸三烯丙酯和异氰尿酸三烯丙基酯在聚氯乙烯、氯化聚乙烯及酸性配合中能调节pH值。双马来酰亚胺类、硫黄、肟类对耐热性配合有效。

橡胶塑料的助交联剂的主要品种见表5。

2.2.3.3.　有机过氧化物的安全性　有机过氧化物易受热分解，在机械能作用下会燃烧或爆炸。多数过氧化物交联剂是稳定的，危险的品种被吸附在无机物质中或溶解到惰性溶剂之内。过氧化物必须存放暗处，远离热源，不能与还原性物质如铁、钴、镁接触，严禁火种和撞击，不能与皮肤接触或溅入眼内。

2.2.4.　过氧化物交联剂的应用

2.2.4.1.　聚乙烯[17]　聚乙烯有优异的电性能和机械性能，但热变形温度、蠕变性及应力龟裂较差。交联后尺寸、化学稳定性、热变形温度、抗应力龟裂、透明性和收缩性都得到显著提高。

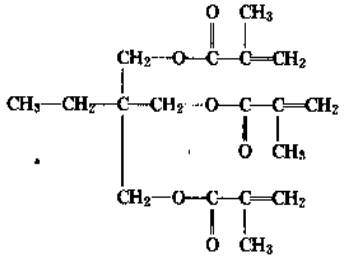
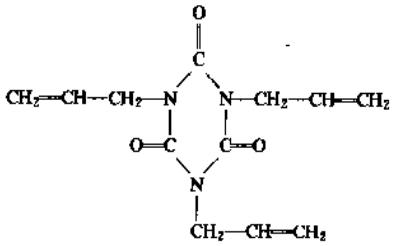
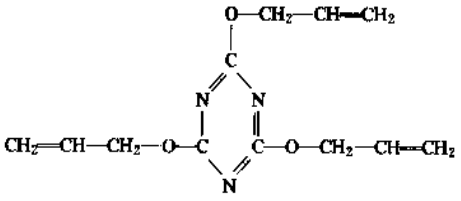
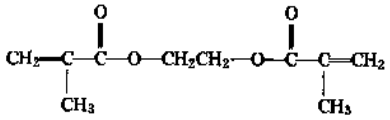
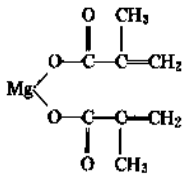
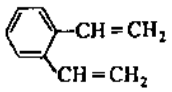
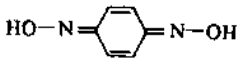
交联聚乙烯最大的市场为电线电缆绝缘材料、泡沫、容器等制品。作为交联剂应优先选择在加工温度下足够稳定、不受其它化学品影响的过氧化物品种。低密度聚乙烯的交联可使用过氧化二异丙苯、α，α'-二（叔丁基过氧基）二异丙苯、叔丁基过氧化异丙苯、2，5-二甲基-2，5-双（叔丁基过氧基）己烷、2，5-二甲基-2，5-双叔丁基过氧基）-3-己炔，后者有更好的热稳定性。

高密度聚乙烯（HDPE）交联是应用2，5-二甲基-2，5-双（叔丁基过氧基）-3-己炔，其它可用的过氧化物还包括双（叔丁基过氧甲基）均四甲苯。用过氧化二异丙苯交联聚乙烯时可加锌钡白。

2.2.4.2.　乙烯-醋酸乙烯酯共聚物（EVA）　EVA是一种柔软性和耐候性好，又耐屈挠的热塑性聚合物。交联的EVA是一种具有良好耐热性的弹性体。EVA与其它聚合物共混后交联，可以得到具有良好弹性的泡沫或鞋底材料。可使用的过氧化物交联剂有：α,α'-二（叔丁基过氧基）二异丙苯、2,5-二甲基-2,5-双（叔丁基过氧基）己烷、过氧化二异丙苯、1,1-双（叔丁基过氧基）-3,3,5-三甲基环己烷。

2.2.4.3.　聚氯乙烯和氯化聚乙烯　由于聚氯乙烯熔融和过氧化物分解的温度相近，聚氯乙烯分解而着色，过氧化物交联聚氯乙烯的方法真正工业化的很少，只有糊树脂使用这种方法。可用过氧化二异丙苯和异氰尿酸三烯丙基酯作助交联剂。将聚氯乙烯和EVA（氯化聚乙

表5 橡胶、塑料助交联剂的主要品种

名　称	结　构　式	外　观	熔点	沸点 ℃/mmHg	分子量	官能团数
三甲基丙烯酸三羟甲基丙酯		透明液体		185.5 (5)	338	3
异氰尿酸三烯丙酯		微黄色液体	25～27	144 (3)	249	3
氰尿酸三烯丙基酯		无色液体或白色结晶	26.5～27.5	137～140 (0.4～0.5)	249	3
双甲基丙烯酸乙二酯		透明液体	260	97 (4)	198	2
甲基丙烯酸镁		白色粉末		195 (760)		2
二乙烯基苯		无色到淡黄色液体			130	2
对苯醌二肟		暗褐色粉末	215℃以上分解		138	2

注：1mmHg=101.3kPa。

烯或乙丙共聚物）接枝共聚，然后进行交联，或者将聚氯乙烯与氯化聚乙烯（或EVA）共混，用过氧化二异丙苯共交联可得到有需要性能的材料。

氯化聚乙烯有良好的耐候性、耐油性、耐化学能力以及良好的阻燃性，交联进一步改善了耐压缩变形、耐油及耐热，与乙丙橡胶共交联可得到耐臭氧能力更好的材料。可使用过氧化二异丙苯、2，5-二甲基-2，5-双（叔丁基过氧基）己烷作交联剂，以异氰尿酸三烯丙基酯、偏苯三酸三烯丙酯作助交联剂。

2.2.4.4.　不饱和聚酯　过氧化物在热固性树脂生产中的交联作用是一种固化作用。不饱和聚酯分子的主链上有不饱和键，借助含乙烯基的化合物（主要是苯乙烯）与主链上的双键共聚交联，苯乙烯起交联剂的作用，过氧化物起引发剂的作用。不饱和树脂的固化分常温、中温、高温三类，因此也需选择适合三种温度范围的过氧化物。常温固化选用过氧化甲乙酮、异丙苯基过氧化氢、过氧化苯甲酰和固化促进剂环烷酸钴、二甲基苯胺；中温（50～100℃）固化选用过氧化甲乙酮、异丙苯基过氧化氢、1，1-双（叔丁基过氧基）-3，3，5-三甲基环己烷和固化促进剂；高温（100～120℃）固化需用过氧苯甲酸叔丁酯、过氧化二异丙苯、过氧化缩酮、过氧酯、二叔丁基过氧化物。由于过氧化物分解活化能较高，固化较困难，加入固化促进剂构成氧化还原体系，从而降低过氧化物的分解活化能。一般促进剂包括有机金属（环烷酸钴、萘酸钴）类、叔胺（二甲基苯胺）类及硫醇类。

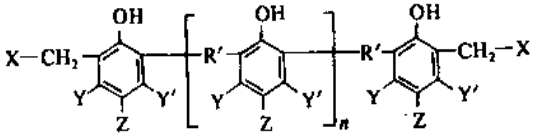
2.2.4.5.　硅橡胶　大部分硅橡胶都不能用硫黄硫化，一般情况下硅橡胶是用过氧化物交联的。二芳酰基过氧化物最近已几乎不再单独使用，二烷基过氧化物如二叔丁基过氧化物、2，5-二甲基-2，5-双（叔丁基过氧基）己烷可改进胶料的焦烧性能，但要较高的硫化温度（140～180℃），低挥发性的2，5-二甲基-2，5-双（叔丁基过氧某）-3-己炔用在大型及厚制品当中，也可使用过氧化二异丙苯、叔丁基异丙基苯过氧化物。金属氧化物（ZnO）、氰尿酸三烯丙基酯与过氧化物并用可提高硅橡胶的交联效率。

2.3.　酚醛树脂和氨基树脂

2.3.1.　酚醛树脂[6]

1942年报道了某些油溶性的酚醛树脂上的羟甲基具有交联能力，能硫化天然橡胶、丁苯橡胶、丁腈橡胶。酚醛树脂硫化剂现在几乎专为丁基橡胶所用，硫化胶具有耐热性好、压缩永久变形小的特点。为了进一步增加树脂硫化剂的交联活性，在配方中加入促进剂氯化亚锡（$SnCl_2 \cdot 2H_2O$）、氯化铁（$FeCl_3 \cdot 6H_2O$）、氯化锌或氯丁橡胶等含卤的弹性体。酚醛树脂类硫化剂除了用在丁基橡胶中以外，又可用于三元乙丙橡胶、丁苯橡胶、羧基丁腈橡胶、环氧树脂涂料和胶粘剂当中。

酚醛树脂交联剂是一类苯酚衍生物与甲醛的缩合物，具有如下通式：



式中　$n=0$，1，2；

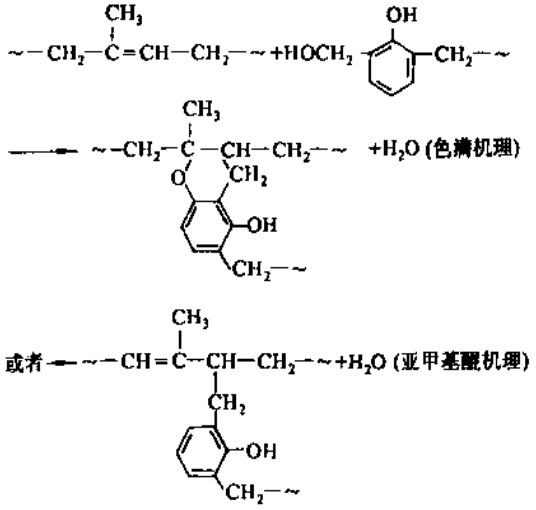
X——OH，卤素；

Y、Y′——H，烃基；

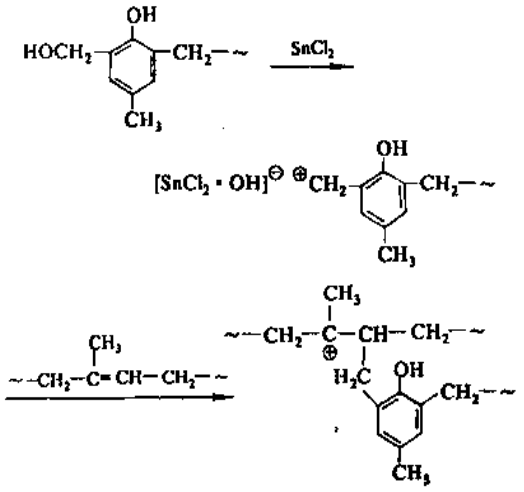
Z——烃基，卤素；

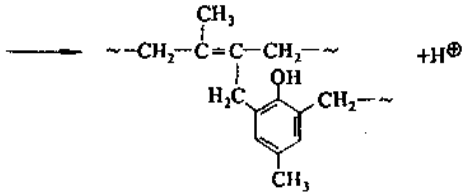
R′——亚甲基，$-CH_2OCH_2-$。

2.3.1.1.　交联机理　有羟甲基的酚醛树脂与双键在不用催化剂时按色满机理或亚甲基醌机理进行反应。

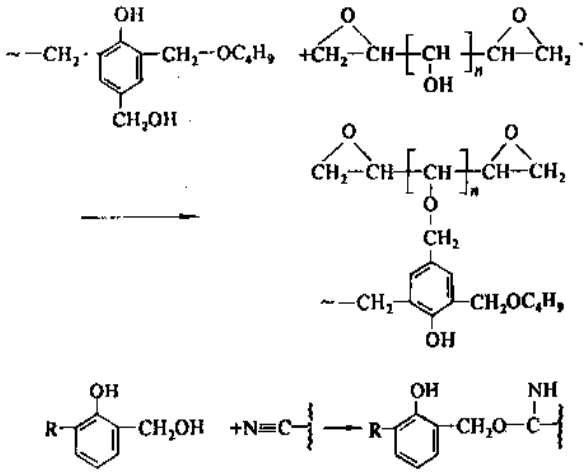


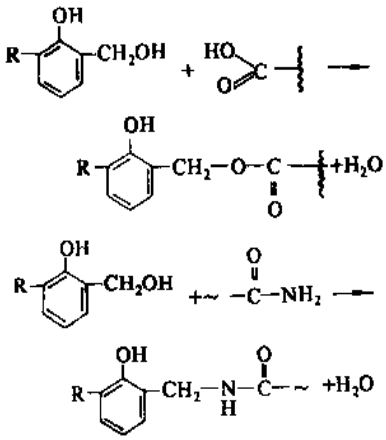
在强酸催化剂（$SnCl_2$）存在下，有碳阳离子机理。其反应机理的一个例子如下式所示[7]。





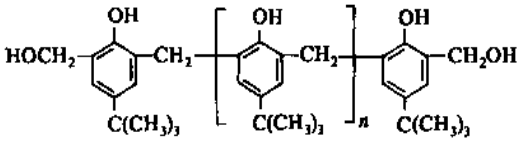
酚醛树脂又能和聚合物的氯基、羧基、羟基、环氧基反应，交联丁腈、羧基丁腈橡胶、环氧树脂涂料、尼龙和纤维素。例如用75份双酚A型环氧树脂、25份酚醛树脂、0.75份三乙醇胺生产酚醛树脂固化型环氧粉末涂料，这些交联过程可用以下反应式表示。





2.3.1.2. 产品主要性质、应用性能和制取方法

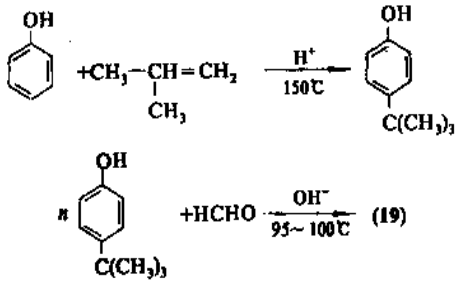
(1) 对叔丁基苯酚甲醛树脂　结构式如(19)所示，分子量550～570。浅黄色透明松香状固体，软化点不小于80℃，羟甲基含量7～10%。



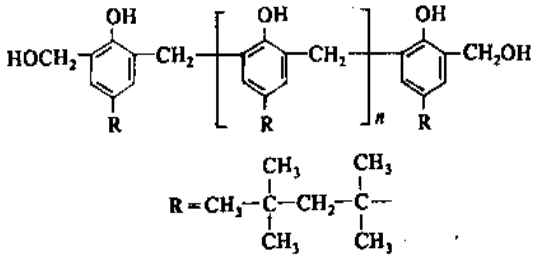
(19)

本品是天然、丁基、丁苯及丁腈橡胶的硫化剂，主要用于丁基橡胶。硫化胶耐热好，压缩变形较小。在使用金属氯化物($SnCl_2$、$FeCl_3$)做活性剂时，不应使用氧化锌，因为不但不能改进耐热性，反而增大永久变形。若用氯磺化聚乙烯、溴化丁基橡胶作活化剂时，加氧化锌可增加耐热性，减少压缩变形。本品用量5～10份，活化剂2～3份。

苯酚和异丁烯在酸性离子交换树脂存在下烷基化，生成的叔丁基苯酚与甲醛在碱性条件下缩合。



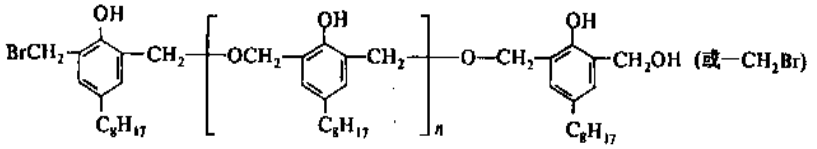
(2) 对-叔辛基苯酚甲醛树脂　结构式如(20)所示，分子量900～1200。本品为黄棕至浅棕黑色松香状固体，软化点75～90℃。为丁基橡胶硫化剂，亦可用于天然、丁苯、丁腈橡胶。性能与对叔丁基苯酚甲醛树脂相似。但硫化速度较快，硫化胶耐热性及压缩变形更好。



(20)

本品是从苯酚和二异丁烯烷基化得到的对叔辛基苯酚开始，然后在碱性催化剂催化下与甲醛缩合而得。

(3) 溴甲基羟甲基对叔辛基苯酚甲醛树脂　结构式如(21)所示，分子量1000左右。黄棕色块状固体，熔点50～70℃，含溴量45%。



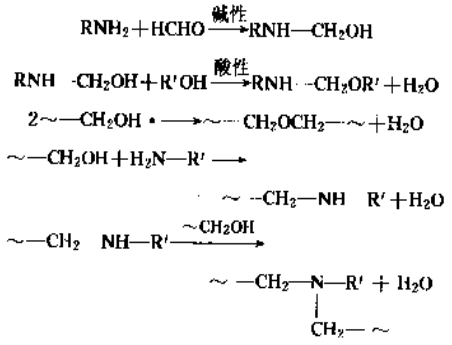
(21)

本品是丁基橡胶硫化剂，易分散，硫化速度快。在166～177℃，10～60min 能充分硫化，不需活化剂就可。抗焦烧性能好，硫化胶耐热氧及臭氧老化。物理机械性能优于其它树脂品种。可配用一般炭黑，但不能使用碱性强的填充剂配合。用量 12～15 份。本品有良好粘着性，故可用于压敏粘合剂，一般用于丁基橡胶胶囊、运输带等制品。本品用于氯化丁基胶，使用量 5 份，抗臭氧性能提高。

2.3.2.　氨基树脂

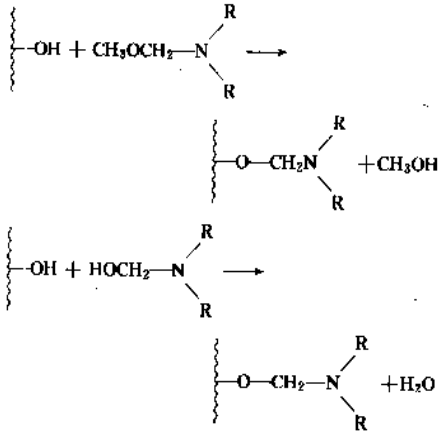
氨基树脂是醇酸树脂、环氧树脂、热固性丙烯酸树脂的交联剂，用于改性醇酸树脂涂料、氨基醇酸树脂涂料、环氧树脂涂料、热固性丙烯酸树脂涂料。例如丁醇醚化的脲醛树脂占醇酸树脂涂料基料重量的 20～40%。氨基树脂与其它相容性的预聚物在加热下交联可以得到强韧的三维结构的漆膜，这种漆膜具有良好的耐候性、保色性、耐水性和耐化学药品性并有极好的光泽和硬度，在汽车、农机、木材、家电制品上可以广泛使用这类涂料。

氨基树脂主要是三聚氰胺树脂、脲醛树脂及苯鸟粪胺树脂。这些树脂是用三聚氰胺、尿素、苯鸟粪胺分别与甲醛进行加成和缩合得到的。为了使氨基树脂溶解于聚合物和溶剂当中，并增加柔软性，氨基树脂一般都用脂肪醇醚化，在醚化的同时，羟甲基之间以及羟甲基与氨基之间进行亚甲基化反应，缩合导致树脂化，氨基树脂的生成可用下列反应式表示。

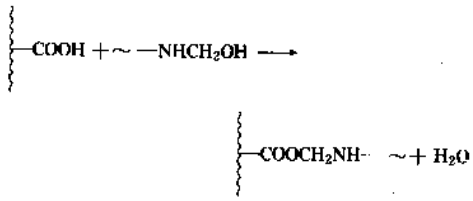


改性醇中碳原子数越少，生成树脂的固化性越高，相容性及溶剂溶解性越低，但水溶性增加。

2.3.2.1.　交联机理　氨基树脂的固化反应非常复杂。主要反应有氨基树脂官能团之间的亚甲基化和亚甲基醚化反应；氨基树脂的羟甲基与醇酸树脂、丙烯酸树脂的羟基的反应；氨基树脂的丁氧基脱去丁醇，用醚交换和醇酸树脂的羟基反应。氨基树脂的羟甲基与羟基的成酯反应交联醇酸树脂、聚乙烯醇。



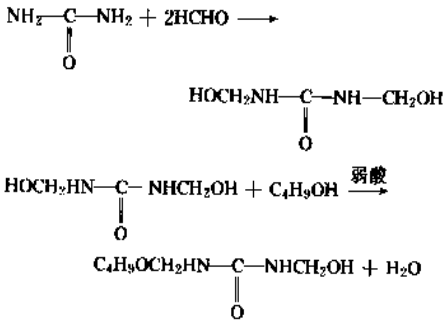
羟甲基可与羧基反应，交联含羧基的聚合物。

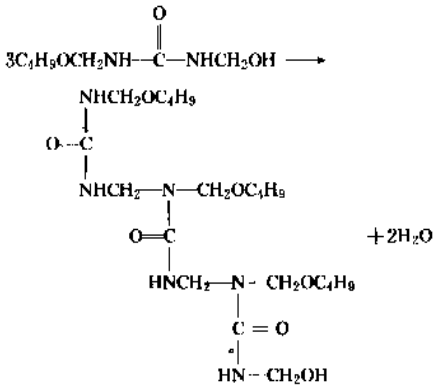


2.3.2.2.　主要性质、应用性能及制备方法

(1) 丁醇醚化脲醛树脂　本品为醇酸树脂涂料的交联剂。其用量为基料重量的 20～40%，交联温度 110～140℃，交联时间 20～30min。使用酸催化剂可常温固化。价格便宜。多用在底漆、木材涂装用的氨基醇酸树脂涂料中。其耐候和耐水性，光泽和保色性能不如三聚氰胺树脂。

本品是在尿素、甲醛和丁醇的摩尔比为 1∶2∶1 的条件下缩合而得。





(2) 丁醇醚化三聚氰胺树脂 本产品主要用于氨基醇酸树脂涂料及热固性丙烯酸树脂涂料。相容性好，可在较低温度下固化，得到三维结构的强韧漆膜。涂料色浅，耐候性良好，可作汽车面漆及家用电器等产品的涂装。

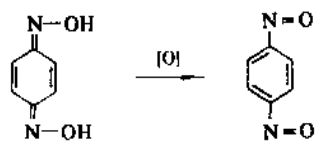
本品是用三聚氰胺和甲醛(摩尔比为1∶4～6)缩合反应后再和丁醇进行醚化制得的。

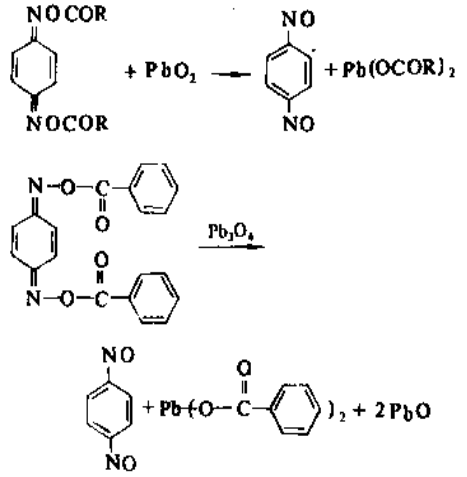
2.4. 对醌二肟及其衍生物

对苯醌及其衍生物的交联作用为 H. Fisher 首先发现，由于从这类物质得到的硫化胶易变质和污染，实际在工业上没有得到应用。与之不同的是对醌二肟和它的衍生物的交联作用在合成材料工业中却得到实际的应用，对醌二肟类交联剂可以交联二烯类橡胶、三元乙丙橡胶、聚硫橡胶，但应用最多的是丁基橡胶。它赋于硫化胶相当好的耐热性能。为了提高胶料高温弹性减少压缩永久变形，增大交联密度和避免硫化返原，在配合时要加入氧化剂如氧化铅、过氧化铅，促进剂2-硫基苯并噻唑等。在高和低不饱和度的丁基橡胶中，硫化速度随着橡胶不饱和度的增加而加快。本类主要的品种是对醌二肟、二苯甲酰基对醌二肟、四氯苯醌、氢醌二乙氧基醚、聚对亚硝基苯。对醌二肟及其衍生物在过氧化物交联当中用作助交联剂。

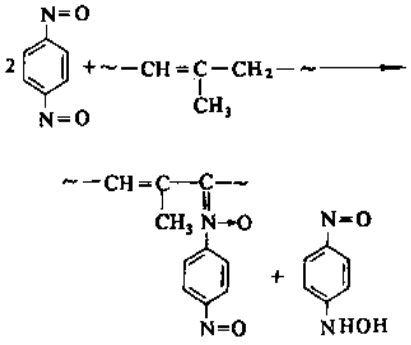
2.4.1. 交联机理[10]

对醌二肟在氧化剂存在下生成对二亚硝基苯。起交联作用的物质实际是二亚硝基苯。而对二亚硝基苯本身不稳定，不能单独作交联剂使用。氧化剂如 PbO_2、Pb_3O_4、二硫化物，给卤体使二肟和肟酯氧化，反应式如下：

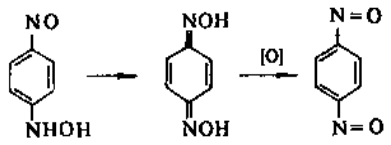




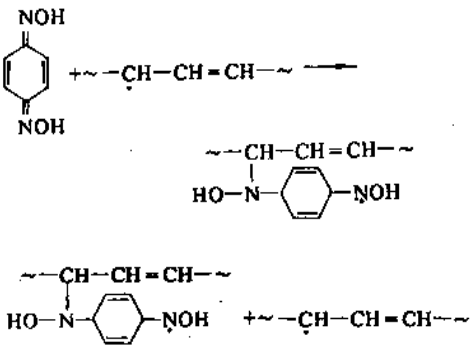
二亚硝基苯与双键 α 位的亚甲基碳原子反应生成氮碳键。

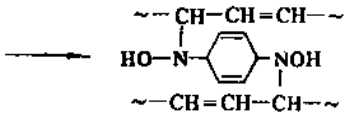


第二个亚硝基重复这个反应使大分子交联，生成的亚硝基羟基苯胺可重排生成另一个对醌二肟。



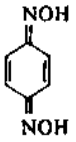
在过氧化物存在下，引发产生的聚合物自由基和对醌二肟按极性机理反应，对醌二肟起助交联剂的作用，生成一种稳定的自由基，与断链自由基的生成反应竞争。





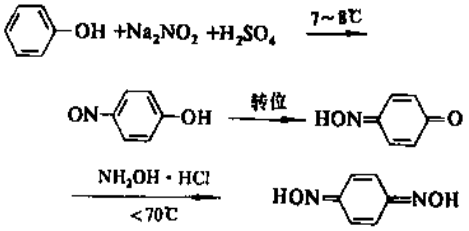
2.4.2. 主要品种的性质、应用性能和制取方法

(1) 对苯醌二肟　结构式如 (22) 所示，分子式 $C_6H_6N_2O_2$，分子量 138.2。浅黄色针状结晶，分解点 240℃，贮存稳定，为丁基、天然、丁苯、聚硫橡胶的硫化剂。特别适用于丁基橡胶。硫化速度快，定伸应力高，有污染性。氧化铅对它有活化作用。使用防焦剂、秋兰姆、促进剂 DM 等提高操作安全性。加 5 份氧化锌可得到需要的耐热性能。主要用于要求硫化速度快、定伸应力高的丁基橡胶水胎、电线电缆绝缘、垫圈等制品。一般用量 1～2 份，与氧化铅 (6～10 份) 或促进剂 DM (2～4 份) 配合。

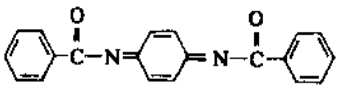


(22)

苯酚亚硝化制得对亚硝基苯酚，转位生成对醌单肟，后者与盐酸羟胺反应生成本品。



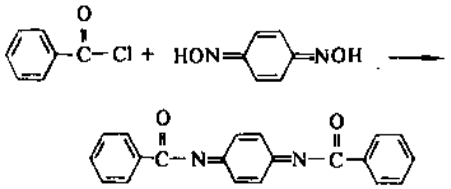
(2) 对，对'-二苯甲酰对醌二肟　结构式如 (23) 所示，分子式 $C_{20}H_{14}N_2O_4$，分子量 346.3。灰棕色粉末，相对密度 1.37，高于 200℃就分解，贮存稳定。



(23)

本品为丁基橡胶、丁苯橡胶和天然橡胶的硫化剂，性能与对醌二肟相似。但防焦烧性能较好，加金属氧化物活化剂 (Pb_3O_4) 后，硫化快，定伸应力高。用于丁基橡胶内胎、硫化胶囊、电线电缆护层。一般用量 6 份，炭黑配合时加 10 份 Pb_3O_4。

从对醌二肟和苯甲酰氯制取本产品。



2.5. 胺　类[11]

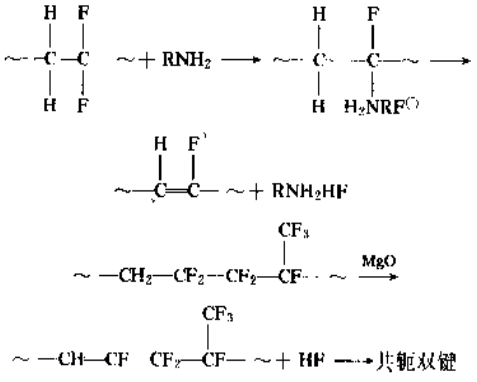
胺类化合物可以和卤素、羧基、酯基、环氧基、异氰酸酯基、羟甲基反应，从而交联氟橡胶、羧基橡胶、丙烯酸酯橡胶、环氧树脂、聚氨酯橡胶、氯醇橡胶、氯磺化聚乙烯等多种聚合物。胺类是氟橡胶、丙烯酸酯橡胶的主要硫化剂，是环氧树脂固化剂中主要的一类。

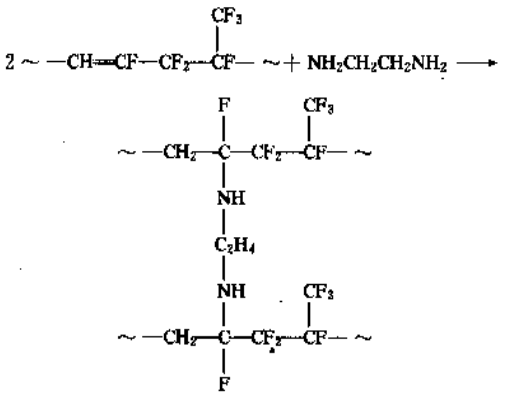
氟橡胶的胺类硫化比过氧化物硫化有更好的压缩变形性能。在二元胺硫化剂之中，HMDAC (六亚甲基二胺氨基甲酸盐) 和 EDAC (乙二胺氨基甲酸盐) 在高温下才能放出游离胺来，所以它们的防焦烧性能比一般二胺都好。EDAC 更适用于高粘度的氟橡胶硫化。在氟橡胶二胺硫化时，金属氧化物 (MgO、ZnO 等) 能提高二胺的硫化活性。

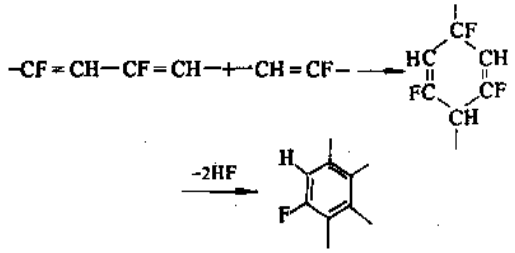
胺类作为环氧树脂固化剂，最常用的是伯胺和仲胺，单纯用仲胺的情况也较少，效果不如伯胺，叔胺多是作为促进剂加到伯胺或仲胺内。最常用的伯胺是亚烷基多胺，如二亚乙基三胺、三亚乙基四胺。分子链越短，固化越快，但毒性大，易挥发，吸湿性大，因而使它的应用受到限制。改性的脂肪族多胺，分子量大，降低了毒性，改善了剥离强度，添加量也不那么严格，因而在应用中改性的多胺越来越多的代替多胺。

2.5.1. 胺类的交联机理

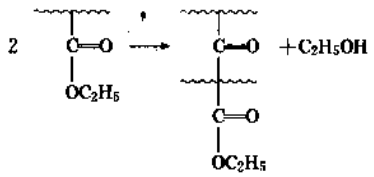
(1) 氟聚合物的二胺硫化　用二胺和氧化镁交联亚乙烯基氟化物和过氟丙烯的共聚物有三个基本步骤。在低温和碱性条件下，聚合物脱除 HF，形成双键，双官能的反应物在双键上加成或通过一个烯丙基氟的取代反应生成化学交联键，在 400℃下后硫化，生成共轭双键，共轭双键通过 Diels-Alder 反应消除 HF，并芳构化。反应式如下：



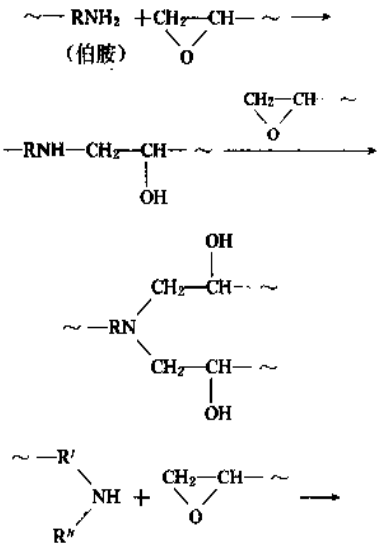




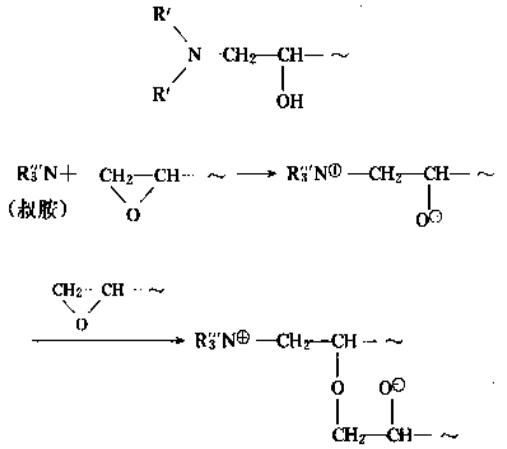
(2) 胺交联丙烯酸酯橡胶 三亚乙基四胺硫化丙烯酸酯橡胶可认为是克莱森缩合反应。



(3) 胺交联环氧树脂



(仲胺)



叔胺是最重要的路易斯碱，是环氧树脂均聚合的催化剂，能使环氧基之间开环聚合。代表性的品种如2，4，6-三(*N*，*N*-二甲基氨基甲基)苯酚和*N*，*N*-二甲基苄胺。

2.5.2. 环氧树脂固化剂

环氧树脂固化剂的作用是催化环氧树脂的均聚合，或者固化剂与环氧树脂的环氧基或仲羟基进行共价键反应。多胺类中的伯胺或仲胺上胺基的活泼氢原子与环氧基的加成反应是环氧树脂的主要交联反应。使用不同的固化剂是取决于制品的应用目的和制造方法，得到的热固性环氧树脂的基本性质取决于环氧树脂和固化剂的结构以及两者反应的程度。多胺类固化剂一般包括常温固化的脂肪族多胺、改性的芳香族多胺、脂环族多胺、聚酰胺、叔胺、氨基树脂。芳香族多胺为高温固化剂。

表6 脂肪族多胺代表性品种及性能

名 称	添加量 phr	可用时间(50g，20℃) min	热变形温度 ℃	固化条件
二亚乙基三胺	11	25～30	95～125	常温×4～6d
三亚乙基四胺	13	27～35	97～125	常温×5～7d
四亚乙基五胺	14	30～40	97～125	常温×6～8d
二乙氨基丙胺	7	120～180	78～95	70℃×4h

(1) 脂肪族多胺 脂肪族多胺如二亚乙基三胺、三亚乙基四胺是低粘度液体，在常温下可固化，固化速度快，固化物韧性大，附着力好，耐水和耐溶剂性好。低分子量和低粘度的二胺易挥发，毒性大，活化期短，吸湿性强，在高温下易喷霜。例如脂肪族二胺(H_2N-$\{CH_2CH(CH_3)-O\}_n$-$CH_2CH(CH_3)NH_2$)是从氧化丙

烯和氨反应得到的产物($n=2\sim3$)。克服这些缺点的方法是使用脂肪胺和单或双环氧化合物的加成物、脂肪胺和酮的加成物。本类主要用于低粘度、较小反应性和较好适应性的环氧树脂制品，代表性的脂肪族多胺列于表6。

改性脂肪多胺的优点是活化期长，毒性小，挥发少，混合比例偏差对性能影响小。改性的方法有多种，例如在溶剂稀释的环氧树脂中加过量脂肪多胺，反应的产物就是一种改性脂肪多胺。脂肪多胺也能和丙烯腈反应，得到丙烯腈改性的脂肪多胺。

(2) 芳香族多胺　常温下芳香多胺是固体，是胺类中反应活性最小的一类，需高温下固化，固化时间长。固化树脂有卓越的化学抵抗力，耐有机酸，并有更高的玻璃化温度。改性的芳香多胺是液体，具有芳香多胺的特性。代表性的芳香多胺是双(4-氨基苯基)甲烷、双(4-氨基苯基)砜、间苯二胺、间二甲苯二胺、间胺基苯胺、联苯二胺。用芳香二胺（如二氨基二苯基甲烷）与环氧化合物反应，生成物中加入固化促进剂（如甲酚）和增塑剂，可得到改性芳香二胺。典型的芳香二胺和固化性质见表7。

(3) 脂环族多胺　本类有良好的抗化学药品和抗汽油能力，固化物涂膜硬，如环己烯-1，2-二胺、4-(2-氨基丙烷-2-基)-1-甲基环己烷-1-胺，它们与环氧树脂反应得到较高玻璃化温度（大于150℃）的热固性塑料。本类的缺点是弯曲性能及附着力小。代表品种有六氢吡啶、3，3′-二甲基-4，4′-二氨基二环己烷基甲烷。改性脂环族多胺如3，9-二(3-氨基丙基)-2，4，8，10-四氧化螺环-(5，5)-十一烷。但多数是用丙烯腈、缩水甘油醚对脂环族多胺进行改性。在环氧树脂中，几种胺类固化剂的一般用量及使用条件（胶粘剂）列于表8，改性的多胺固化剂的一般用量及应用条件（胶粘剂）列于表9。

表7　芳香二胺的固化性能

名　称	添加量 phr	可使用时间 h	固化条件	热变形温度 ℃	特　点
间苯二胺	14	50℃　2.5	80℃×2h+150℃×2h	150	耐热，抗化学能力好，电性能好，毒性大
对，对′二氨基二苯基甲烷	27～30	50℃　3	80℃×2h+150℃×2h	140～150	耐热，抗化学能力好，电性能好，毒性大
二氨基二苯基砜	35～40	103℃　1.5	130℃×2h+200℃×2h	175～190	电性能好，反应速度慢

表8　胺类固化剂的应用条件及一般用量

名　称	状　态	用　量 g/100g 树脂	固化条件
二亚乙基三胺	无色液体	8～11	室温×24h，100℃×2h
三亚乙基四胺	无色液体	10～12	室温×48h 或 100℃×2h
四亚乙基五胺	棕色液体	11～15	室温×48h 或 100℃×2h
多亚乙基多胺	浅黄色液体	14～15	室温×48h 或 100℃×2h
二甲基胺丙胺	低粘度液体	4～7	60℃×4h 或 120℃×0.5h
N-氨基乙基哌嗪	无色液体	13～23	室温×96h 或 100℃×5h
二乙胺	无色液体	12	115℃×1.5h
己二胺	无色片状晶体	12～15	室温×48h
间苯二胺	白色晶体	14～15	80℃×2h，150℃×2h
4，4′-二氨基二苯甲烷	白色固体	27～30	80℃×2h 或 65℃×4～6h
间苯二甲胺	透明液体	16～20	室温×24h，70℃×1h，80℃×3h
4，4′-二氨基二苯砜	黄白色粉末	30～35	125℃×2h，200℃×2h
六氢吡啶	无色液体	5～7	60℃×24h，100℃×3h
二乙基胺丙胺	低粘度液体	5～8	60～70℃×4h，120℃×1h

表9　改性多胺固化剂的应用条件及一般用量

名　称	状　态	用量 g/100g 树脂	固化条件
二亚乙基三胺与丙烯腈加成物	浅黄液体	20～25	80℃×1～2h
苯酚、甲醛、己二胺缩合物	棕红色粘稠液体	25～35	室温×4～8h
硫脲四亚乙基五胺	液体	20	室温×24h
氰乙基二亚乙基三胺	无色液体	20～25	室温×24h
苯酚、甲醛、四亚乙基五胺缩合物	棕红色粘性液体	45	室温×24h
甲酚、甲醛、苯二甲胺缩合物	液体	25～35	室温×24h
间苯二胺与环氧丙烷苯基醚缩合物	黄至棕色粘稠液体	12～20	室温×24h 或 80℃×2h

（4）聚酰胺　聚酰胺固化环氧树脂比脂肪多胺类有更长的使用时间，涂膜柔韧性更好，用量范围宽，操作方便，挥发性小，耐水性和附着力更好。作为环氧树脂涂料的固化剂应用最多。聚酰胺是从二聚脂肪酸与脂肪多胺反应得到的。改性的聚酰胺兼有聚酰胺和改性化合物的特点。改性的方法是二聚酸和多胺反应，反应物再与伯胺或环氧基化合物进行反应而改性，或者用丙烯腈改性聚酰胺（亚油酸二聚酯与三亚乙基四胺的反应物等）。

2.5.3.　胺类交联剂的主要品种、应用性能及制取方法

（1）三亚乙基四胺　结构式如（24）所示，分子式 $C_6H_{18}N_4$，分子量 146.2。淡黄色粘稠液体，熔点 12℃，沸点 277.5℃，相对密度 0.9810，有毒性。

$$H_2NC_2H_4NHC_2H_4NHC_2H_4NH_2$$

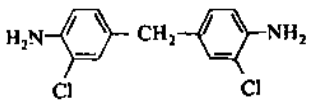
(24)

本品为氟橡胶硫化剂、环氧树脂的固化剂。作为硫化剂，一般用量为 6 份左右，可用于工业氟橡胶制品。作为固化剂，活性高，粘度低，适用于室温固化和快速固化，一般用量 10～13 份。

工业制取方法是以二氯乙烷和氨水为原料，反应得到混合胺的盐酸盐，以 NaOH 中和，再经浓缩分离、减压分馏后得到三亚乙基四胺和四亚乙基五胺的混合物。

$$3ClC_2H_4Cl+10NH_3 \longrightarrow$$
$$H_2N(C_2H_4NH)_2C_2H_4NH_2+6NH_4Cl \longrightarrow$$
$$H_2N(C_2H_4NH)_2C_2H_4NH_2\cdot 6HCl+6NH_3 \xrightarrow{NaOH}$$
$$H_2N(C_2H_4NH)_2C_2H_4NH_2+6NaCl+6H_2O$$

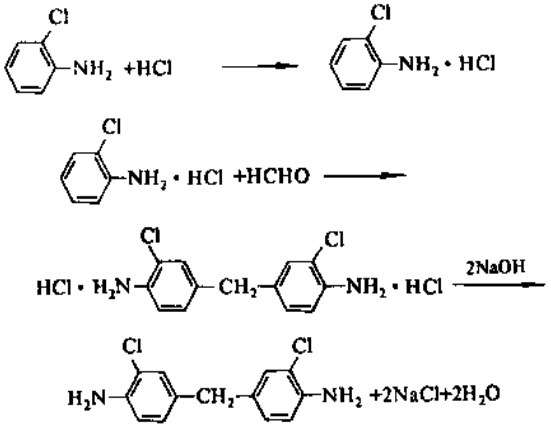
（2）3,3′-二氯-4,4′-二氨基二苯甲烷(MOCA)　结构式如（25）所示，分子式 $C_{13}H_{12}N_2Cl_2$，分子量 266.2。白色至淡黄色针状结晶，熔点 101～104℃。相对密度 1.44。



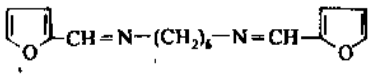
(25)

本品为浇铸型聚氨酯橡胶硫化剂和环氧树脂固化剂。

工业制备是以邻氯苯胺和甲醛为基本原料。



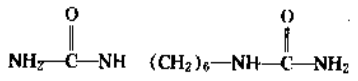
（3）*N*，*N*′-双呋喃亚甲基-1，6-己二胺　结构式如（26）所示，分子式 $C_{16}H_{20}N_2O_2$，分子量 256.3。白色粉末状，熔点 44～46℃，相对密度 1.23。



(26)

本品为 Viton 型氟橡胶硫化剂。硫化快，安全性高，硫化胶物性优良。在炭黑胶料中用量 2～3 份。本品是己二胺与糠醛常温缩合制得的。

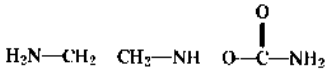
（4）六亚甲基二胺氨基甲酸盐　结构式如（27）所示，分子式 $C_7H_{16}N_2O_2$，分子量 160。白色粉末状，熔点 152～155℃，有毒性。



(27)

用作氟橡胶快速硫化剂。在炭黑胶料中用量1～5份。在矿物填充胶料中用量1.5～2份。胶料有良好的抗压缩变形及耐老化性能。也用于丙烯酸橡胶、氯醚橡胶的硫化。

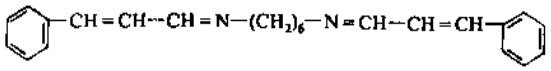
(5) 乙二胺氨基甲酸盐　结构式如(28)所示，分子式$C_3H_8N_2O_2$，分子量104。白色粉末，熔点145～155℃，相对密度1.37。



(28)

本品为氟橡胶硫化剂。操作安全性能比六亚甲基二胺氨基甲酸盐好，特别是对高粘度的氟橡胶。但硫化胶有气孔。在炭黑胶料中用量0.85～1.25份，在矿物填充胶料中用量为1.25～1.85份。

(6) *N*，*N'*-二亚肉桂基-1，6-己二胺　结构式如(29)所示，分子式$C_{24}H_{28}N_2$，分子量344。褐色粉末状，有毒性，熔点82～88℃。



(29)

本品为氟橡胶硫化剂。硫化胶性能优良，并可避免产生气孔。焦烧性能优于六亚甲基二胺氨基甲酸盐。一般用量2～4份。

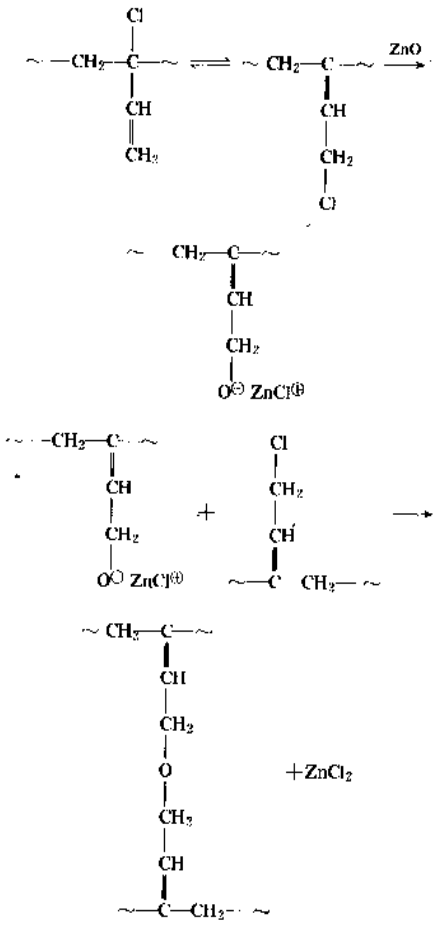
2.6.　金属氧化物

金属氧化物在氯丁橡胶、氯磺化聚乙烯、氯化聚乙烯、氯醚橡胶、羧基橡胶和聚硫橡胶的交联中具有很重要的意义，特别是氯丁橡胶、氯磺化聚乙烯和氯醚橡胶。常用的金属氧化物是氧化锌(ZnO)、氧化镁(MgO)和氧化铅。多数情况是几种金属氧化物相互配合或与其它硫化剂、促进剂配合使用。

氯丁橡胶硫化使用的金属氧化物主要是高分散性的氧化锌和轻质氧化镁。氧化锌的硫化速度快，焦烧性能不好。硫化胶的物性也不好。氧化镁的硫化速度慢，但焦烧性能好。因此在氯丁橡胶配方中都是同时应用氧化锌和氧化镁。随着氧化锌比例的增加，贮存性和抗老化性能下降。增加氧化镁用量，贮存性改善。氧化镁的粒度大小对G型氯丁橡胶硫化速度影响很大。微细粒子的轻质氧化镁比重质氧化镁硫化速度快。G型氯丁橡胶单独使用金属氧化物就可达到充分硫化，W型氯丁橡胶需加入硫脲类等促进剂。氧化锌的用量在G或W型中一般为5份、氧化镁用量为4份。氧化铅可改善胶料的吸水和耐酸性。氧化镁、氧化铅还用于硫化氯磺化聚乙烯。氧化镁赋于硫化胶良好物理性能，多用于低永久变形和浅色制品。氧化镁和环氧树脂并用可提高耐水性。氧化铅因着色问题只用于深色制品。

2.6.1.　金属氧化物的硫化机理

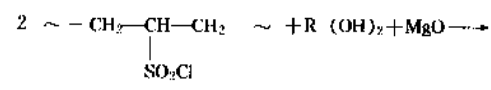
金属氧化物交联含氯的聚合物是脱卤反应[13]。用氧化锌移除氯丁橡胶的氯的交联过程如下式：

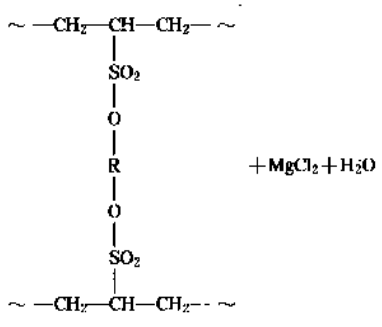


交联氯磺化聚乙烯的过程包含磺酸二价金属盐形成的盐桥。

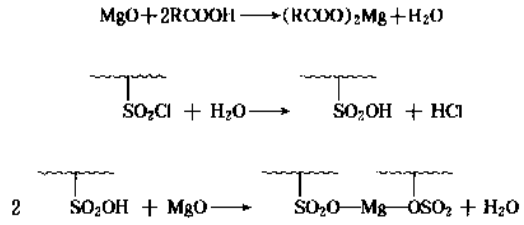
$$2RSO_2Cl + 2PbO \longrightarrow (RSO_2O)_2Pb + PbCl_2$$

第二个磺酰基重复这个反应，使交联继续。在大量用氧化镁的情况下，盐桥交联是优先的。如果用多元醇和氧化镁来交联，氧化镁的作用可从以下方程式中看出。

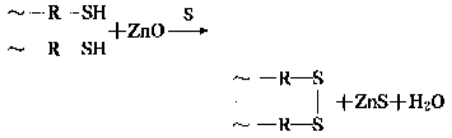




在制备氯磺化聚乙烯电缆绝缘材料和浅色制品时，金属氧化物、松香酸、自由基清净剂（防止磺酰氯分解）有很好硫化效果。

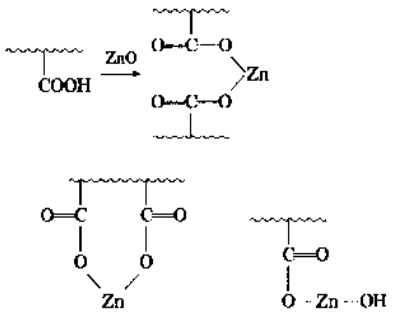


金属氧化物在硫黄存在下，可交联末端为巯基的聚硫橡胶。氧化锌的交联反应可用下式表示：



由于液体聚硫橡胶中有三官能团的分子，交联后可得到三维结构的弹性橡胶。

金属氧化物可交联含有羧基的聚合物。氧化锌交联丁二烯/丙烯腈/丙烯酸（55∶35∶10）组成的羧基橡胶有很好的效果，其反应表示式为：



2.6.2. 主要品种的性质、应用性能和制取方法

（1）氧化锌 氧化锌是氯丁橡胶、氯丁橡胶胶粘剂的硫化剂，是天然和其它合成橡胶、胶乳的硫化活化剂。在氯丁橡胶中单用时物性差，易焦烧。故须和氧化镁并用。在对醌二肟硫化丁基橡胶时，氧化锌能延迟焦烧，增加热稳定性。

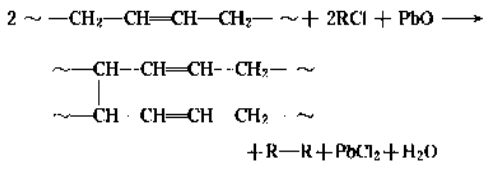
锌锭熔融后在1250～1300℃的坩埚内蒸发，用热空气氧化，生成的氧化锌经冷却、分离、捕集即得直接法氧化锌。优质锌焙烧矿碾磨为矿粉和煤粉加热焙烧，氧化锌被碳和一氧化碳还原放出锌蒸汽，锌蒸汽被空气氧化，生成的氧化锌是间接氧化锌。用85%的低级氧化锌转变成硫酸锌，再变成碳酸锌，后经压滤、漂洗、干燥、焙烧得到活性氧化锌。间接法氧化锌粒径0.1～0.27μm，直接法为0.28～0.35μm。与间接法氧化锌相比，直接法氧化锌活性差，重金属含量大。活性氧化锌粒径小，比表面积大，分散性好，活性高，可制得透明度较高的制品。0.1μm粒径的活性氧化锌又是聚烯烃、聚氯乙烯的光稳定剂。

（2）轻质氧化镁 白色疏松粉末，相对密度3.2～3.23。100目筛余物≤0.1%。本品是氯丁橡胶（G及W型）的硫化剂。能改善胶料的焦烧性能，有助于混炼胶存放。能提高氯丁橡胶的定伸应力和拉伸强度及硬度。赋于氯磺化聚乙烯良好的物理机械性能，尤其是永久变形较低。但胶料耐水性欠佳。本品又是天然橡胶、丁苯、氯橡胶的活性剂。

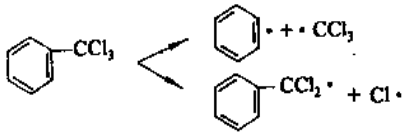
本品可从氯化镁或硫酸镁与碳酸钠在水溶液中反应得到碱式碳酸镁，然后煅烧脱水，粉碎而得。或者从白云石（碳酸镁）煅烧得到的氢氧化镁开始，再用二氧化碳转化成碳酸氢镁，后者受热分解成碱式碳酸镁，再经煅烧制得氧化镁。

2.7. 含氯化合物

多氯化物能与有双键或氨基的聚合物反应。在活性剂及氯接受体的存在下，多氯化物具有交联二烯橡胶的能力。交联反应按下式进行[147]：

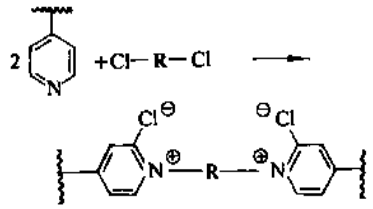


三氯三聚氰胺、六氯环戊二烯、三氯甲基磺酰氯、八氯环戊二烯、二氯甲苯都是这类多氯化物。硫化胶是C-C交联键，因而有较好的耐热性。例如三份多氯化物，五份氧化铅，1.5份三乙醇胺硫化丁苯橡胶，耐热老化和压缩变形比硫黄硫化更好，与过氧化物硫化相当。三氯甲苯的交联是包含自由基反应过程的，三氯甲苯分解生成自由基，从不饱和聚合物分子链上抽出氢原子，按自由基结合的机理进行交联。

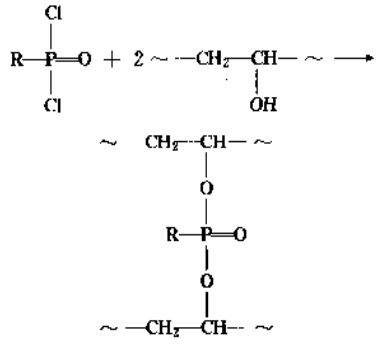


这些硫化剂的硫化速度很慢，有焦烧和设备腐蚀方面的问题，没有能在工业上得到应用。

多氯化物（如二氯化苯、三氯化苯、氯乙酸辛酯）和乙烯基吡啶橡胶分子上的氮原子生成季碱，硫化乙烯基吡啶橡胶。



二氯化物与羟基化合物反应。例如用烷基基磷酸二氯化物交联聚乙烯醇。

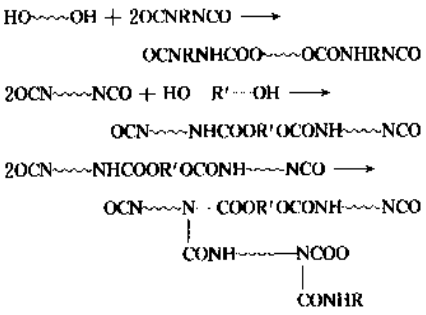


2.8.　异氰酸酯

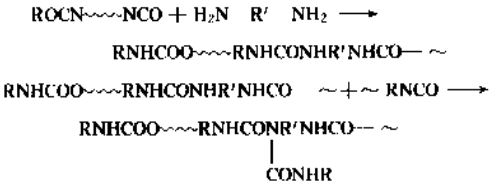
异氰酸酯有很高的反应性，能和多种含活泼氢原子的物质反应，从而使含羟基、氨基、羧基、巯基的聚合物发生交联。

2.8.1.　聚酯和聚醚

线型聚酯和聚醚通过交联生成三维结构的聚氨酯，广泛用于橡胶、涂料和粘合剂工业当中。异氰酸酯有共振结构，易于和有活泼氢的醇和胺反应。端羟基的聚酯和聚醚与过量的二异氰酸酯反应，生成异氰酸酯封端的预聚体。在热熔状态下和二元醇或二元胺在模具中扩链。扩链剂对预聚体的用量比例，应使异氰酸根仍保持过量。这种浇铸型聚氨酯橡胶中，端基异氰酸根会和聚合物链上的氨基甲酸酯上的氢原子在 125～150℃下交联得到脲基甲酸酯。



用二胺扩链，异氰酸根端基和脲交联键反应，生成缩二脲交联键。



当异氰酸酯与过量的聚酯或聚醚反应时得到端羟基的聚氨酯混炼胶。在过氧化物、硫黄或二异氰酸酯存在下交联形成网状结构的聚氨酯材料。

2.8.2.　改性环氧树脂涂料

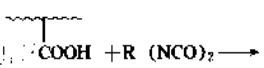
环氧树脂用三羟烷基胺或聚乙二醇改性，生成羟基含量更多的环氧树脂，然后用异氰酸酯交联，能得到高交联度、耐酸碱的聚合物。异氰酸酯的交联速度比胺类固化剂快，更适合低温固化场合，催化剂可选用辛酸锡、叔胺。用于环氧树脂的异氰酸酯交联剂大多是多官能团的芳香族异氰酸酯，或多官能团的脂肪族异氰酸酯。

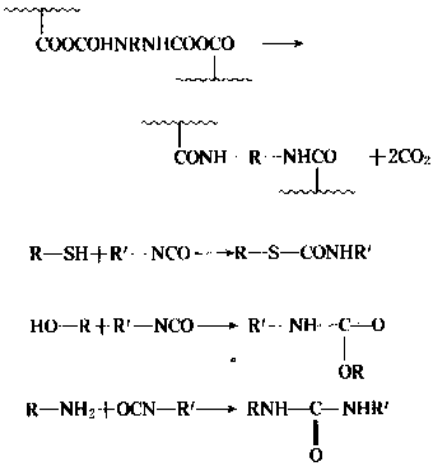
2.8.3.　热固性聚脂

对苯二甲酸、间苯二甲酸等和乙二醇的聚酯（分子量 1000～5000）常用封闭型异氰酸酯来交联，如六亚甲基二异氰酸酯、氢化苯二亚甲基二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯。在常温下—NCO 被封闭剂（ε-己内酰胺等）封闭。在高温下释放出—NCO，与聚酯分子上的端羟基反应，使聚酯分子交联固化。这类异氰酸酯交联剂用于热固性聚酯粉末涂料可得到物性和光泽好的涂膜。

2.8.4.　液体橡胶

液体橡胶的端基有羧基、巯基、胺基、卤素、羟基，主链为 1，4-聚丁二烯等聚合物。都可用异氰酸酯交联。





2.8.5. 主要的异氰酸酯

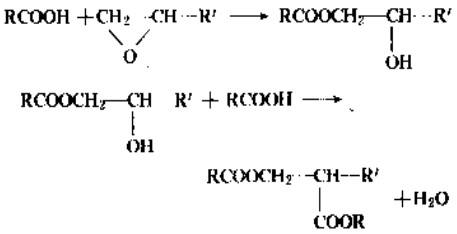
见有机异氰酸酯。

2.9. 羧酸和酸酐

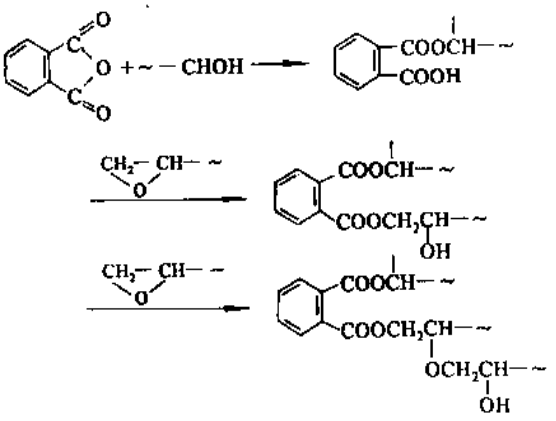
有机酸酐和羧酸主要用作环氧树脂固化剂。环氧树脂必须使用固化剂及催化剂才能在常温及高温下进行交联反应。有机酸酐及羧酸是特别有价值的固化剂之一。由于脂肪胺、脂环胺都有引起急性皮炎的可能，对使用有机酸酐固化剂的兴趣日益增加。代表性的酸酐和羧酸固化剂有邻苯二甲酸酐、马来酸酐、均苯四酸二酐、六氢化邻苯二甲酸酐、乙二酸、十二烷基琥珀酸酐、偏苯三酸酐等。酸酐类的特点是适用于所有类型的环氧树脂，比脂肪胺类有更好的热变形温度和耐化学药品能力，使体系有更长的适用期和低的放热效应，耐热性和电性能较好，耐介质及湿热性较差。然而酸酐固化剂活性较低必须高温下才能固化，常使用叔胺（0.1～3%）或酸作活化剂。在一些含羟基少的环氧树脂中，加少量酸有更好的效果。

2.9.1. 有机酸酐和羧酸固化环氧树脂的机理

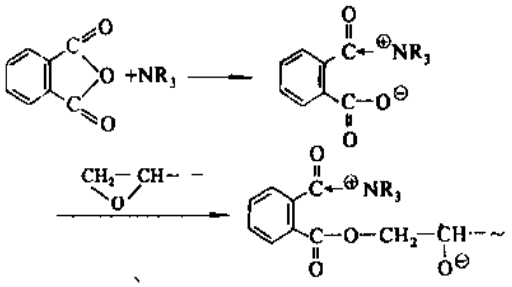
羧酸可使环氧基开环变成羟基，然后羟基与有机酸的羧基发生酯化反应。



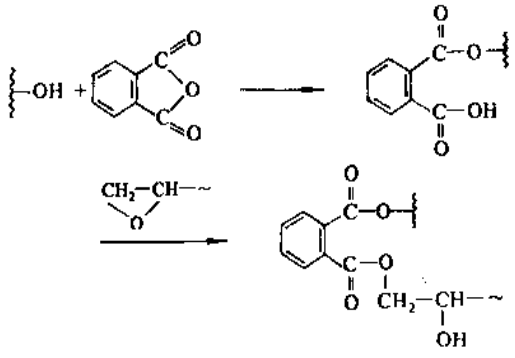
但是游离酸很少用作环氧树脂的固化剂。因为酸与环氧树脂的反应太快，而且又难相容。通常用酸酐来固化。酸酐不能直接同环氧基反应。在微量水分、醇、胺等含羟基的物质存在下，酸酐变成酸，羧基使环氧基转变成羟基，再同环氧基反应，发生交联。以苯二甲酸酐为例，交联反应可用以下方程式表示：



酸酐交联环氧树脂中的环氧基和羟基产生醚键。在低分子量的双酚A型环氧树脂中，没有羟基存在，一般加少量叔胺作催化剂，叔胺与酸酐反应生成羧基阴离子，再和环氧基反应，进行交联反应[15]。



在高聚合度双酚A/环氧丙烷得到的环氧树脂中，游离羟基的浓度很小，这种情况对酸酐交联的影响很大。认为酸酐可攻击环氧树脂链上悬挂的羟基进行交联。开始生成的单酯和一个端基环氧基反应生成另一个反应性的羟基，酸酐的官能度增加或者环氧树脂的聚合度增加，交联密度也会增加，得到热变形温度更高的交联产物。

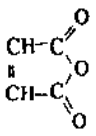
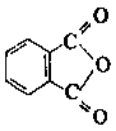
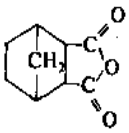
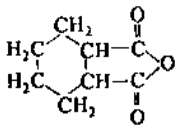
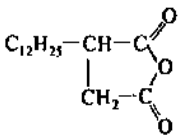
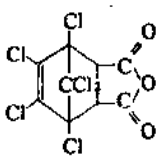


2.9.2. 主要品种的应用

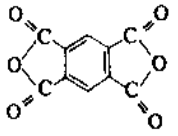
作为环氧树脂固化剂的酸酐的品种很多，各有不同的特点。在常用的邻苯二甲酸酐同系物中，六氢邻苯二甲酸酐和环氧树脂容易混合及分散，熔点50～60℃，四氢邻苯二甲酸酐融点高使用不便，一般常用两者的混合物。均苯四酸二酐有最好的耐热性，但熔点为286℃，使用不方便。而均苯四酸二酐和顺丁烯二酸酐（或邻苯二甲酸酐）的混合物使用较方便，得到的树脂热变形温度为200℃。六氯内亚甲基四氢邻苯二甲酸酐可使得到的树脂有很好的难燃性和耐热性。

液体酸酐和液体环氧树脂更易混合。改性的液体酸酐在加热下与树脂交联。液体酸酐的品种有十二烷基丁二酸酐、甲基内亚甲基四氢苯二甲酸酐、二甲基丁基四氢苯二甲酸酐、甲基四氢苯二甲酸酐等。酸酐的用量随树脂和涂料而不同，一般为理论量的85%，卤化酸酐为60%。重要的酸酐品种及性质见表10[1-16]。

表10　环氧树脂用酸酐固化剂

名　称	结构式	熔点,℃	参考用量份	固化条件	特　点
顺丁烯二酸酐		53	30～40	160～200℃×2～4h	固化快，性脆
邻苯二甲酸酐		128	30～45	130℃×2h， +150℃4h	韧性好
内亚甲基四氢邻苯二甲酸酐		160	60～80	80℃×3h +120℃×3h +200℃×3h	耐热好(200℃以上)，使用方便，适用期长
六氢邻苯二甲酸酐		36	80	80℃×1h +200℃×1h (或150℃×4h)	耐热、老、电性能良好
十二烷基顺丁烯二酸酐		液体	130～180	100℃×8h或 150℃×4h	电绝缘性好
六氯内亚甲基四氢邻苯二甲酸酐(氯菌酸酐)		239	100～110	100℃×1h +160℃×4h	耐燃性好

续表

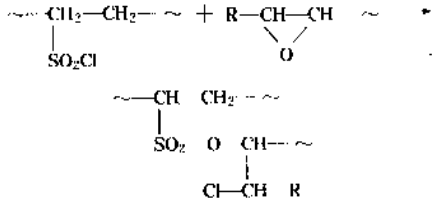
名　称	结　构　式	熔点，℃	参考用量份	固　化　条　件	特　点
均苯二甲酸四酐		268	50～60	180℃×15min	耐热
液体邻苯二甲酸四酐		50～70		100℃×2h 或 150℃×4h	易混溶，韧性好
顺丁烯二酸酐与环戊二烯加成物		<40	60～80	80℃×20h +100℃×5h	

2.10. 环氧化合物

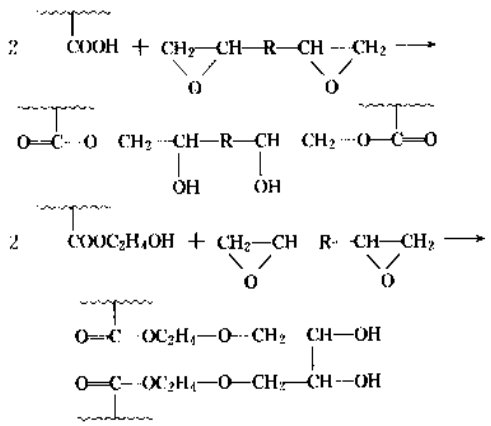
环氧化合物能和有活泼氢的物质反应。环氧树脂分子上有两个以上的环氧基，因而能交联含有氯磺基、羧基、羟基、巯基、氨基和双键的聚合物。作为交联剂，环氧树脂已用于氯磺化聚乙烯、丙烯酸酯橡胶。

环氧树脂作交联剂在氯磺化聚乙烯交联时可全部或部分代替金属氧化物，且毒性比金属氧化物小，同时也提高了氯磺化聚乙烯胶料的耐热性、耐水性，降低了永久变形和相对密度。使用环氧树脂交联还可以降低混炼温度，缩短混炼时间。带来的不利是胶料的流动性大，生胶容易变形。在交联体系中加入促进剂二硫化二苯并噻唑（MBTS）、二硫化四甲基秋兰姆（TMTD）后所达到的交联效果与金属氧化物相同。

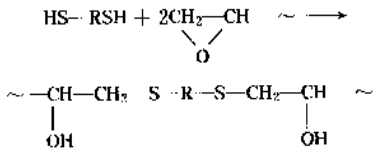
环氧树脂交联氯磺化聚乙烯的反应式如下：



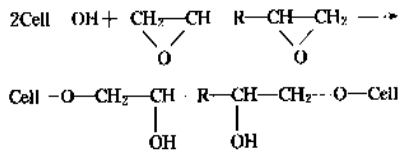
在二胺存在时，环氧树脂还可交联丙烯酸酯橡胶。例如丙烯酸乙酯/丙烯酸/乙烯基甲苯（20∶8∶72）的共聚物用环氧树脂交联，可获得良好耐热性及耐油性的硫化胶，交联反应式表示如下：



在聚硫橡胶胶粘剂生产中也用环氧树脂交联聚硫橡胶。大约2份环氧树脂和1份聚硫橡胶交联后可制得柔软的浇铸、深层或层压材料。交联反应式表示如下：

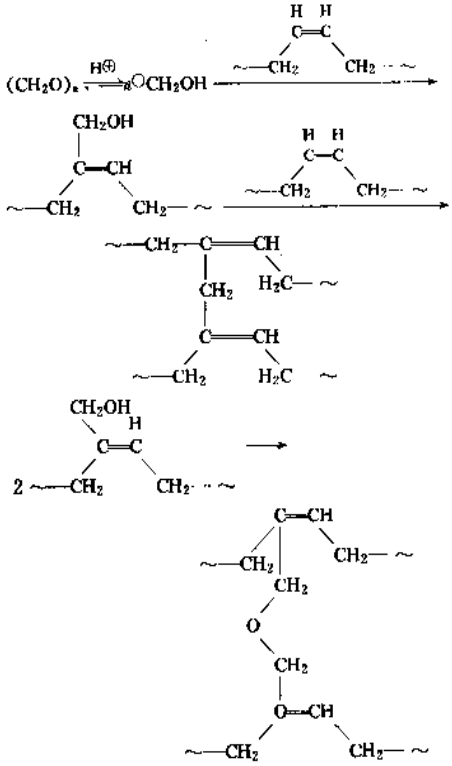


环氧化合物和羟基的反应用来交联纤维素，这已被用于纺织物的处理技术当中。



2.11. 醛和醇

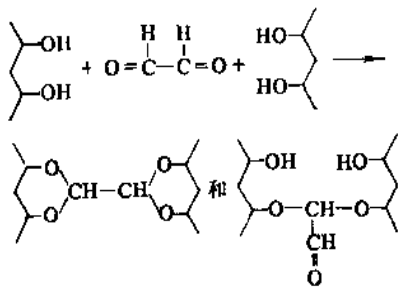
甲醛和二元醛在路易斯酸的存在下可交联带有双键或羟基的聚合物。聚甲醛可交联二烯类聚合物，反应式如下：



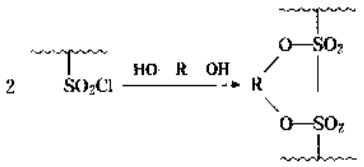
甲醛也可交联纤维素。

$$2Cell+CH_2O \longrightarrow Cell-OCH_2O-Cell$$

乙二醛与聚乙烯醇在酸存在下按下式交联。



醇或酚的羟基与氯磺基、异氰酸基、环氧基、双键都能进行反应。多元醇、双酚可作氯磺化聚乙烯、异氰酸基为端基的予聚体、橡胶的交联剂。例如二元醇交联氯磺化聚乙烯的反应按下式进行。1，4-丁二醇、丙二醇、乙二醇多用于和异氰酸酯反应制备聚氨酯泡沫、弹性体、涂料和胶粘剂（二乙二醇、2，3-丁二醇、1，6-己二醇等）。



3. 交联剂应用各论

3.1. 橡　胶

橡胶硫化剂混合到生胶中使橡胶分子间产生交联键，从而使塑性的橡胶变成弹性体。硫黄、硫黄给予体主要用于主链或侧链上有双键的天然和二烯类合成橡胶。过氧化物、金属氧化物、对醌二肟、树脂硫化剂多用于饱和橡胶。单用硫黄，硫化需要很长时间，所获得的硫化胶物理性能不好。硫黄、活化剂（氧化锌、硬脂酸）、促进剂的并用体系能加快硫化速度和大大改善硫化胶的物理机械性能。在硬质橡胶制品中，硫黄的用量可达25～40份。在软质制品中用量为0.5～5份。不能使用硫黄硫化的其它橡胶可分别使用过氧化物、金属氧化物、多元胺类、对醌二肟、羟甲基酚醛树脂、氯化物、多异氰酸酯、有机金属化合物等硫化剂来硫化。

天然、丁苯、顺丁、异戊橡胶除可用硫黄及过氧化物外，又可用对醌二肟硫化。特点是硫化胶物性好但速度慢。为此可并用硫黄或加少量促进剂MBTS，氧化铅来提高硫化速度。对醌二肟硫化的丁基橡胶有良好的耐热性。并用硫黄可提高定伸应力、延长焦烧时间。并用促进剂MBTS或氧化铅能提高硫化速度。羟甲基酚醛树脂硫化丁基橡胶，如果加入氯丁橡胶、氯磺化聚乙烯或$SnCl_2$（$FeCl_3$）等有更好的效果。氯丁橡胶硫化应用金属氧化物（ZnO、MgO、PbO等）。W型氯丁胶要加入硫脲类促进剂。丁腈橡胶同硫黄促进体系、二硫化四甲基秋兰姆、过氧化物（如DCP）、或烷基苯酚甲醛树脂硫化。丙烯酸酯橡胶通常用多元胺加氢氧化钡的硫化体系，如用三亚乙基四胺，或过氧化二苯甲酰、过氧化二异丙苯等过氧化物硫化，也可用环氧树脂。羧基橡胶常用金属氧化物或多胺来硫化。并用环氧树脂、三聚氰胺树脂、酚醛树脂可增加活性。在制造透明或硬质制品时有实用的价值。乙丙橡胶的硫化可用二烷基或二芳基、烷芳基过氧化物，硫化温度165℃左右。对醌二肟可以提高乙丙橡胶的交联密度。三元乙丙橡胶则选用对醌二肟、金属氧化物（如PbO）和少量硫黄为硫化剂。烷基酚醛树脂也能作它的硫化剂。氯磺化聚乙烯是用氧化镁、氧化锌或环氧树脂硫化，选用树脂酸、多元胺作促进剂。硅橡胶要用挥发性小的二烷基过氧化物或二芳烷基过氧化物（如过氧化二异丙苯）来硫化。乙烯-醋酸乙烯酯橡胶

(EVA) 也使用过氧化物硫化，但常并用氰尿酸三烯丙基酯。而氟橡胶的硫化常使用多元胺（如 *N*，*N'*-二亚肉桂基-1，6-己二胺等）并用氧化镁、氧化锌，硫化胶有良好的压缩变形及耐热性能。过氧化二异丙苯等过氧化物交联的焦烧性能不如多元胺好，但耐酸性良好。各种橡胶使用的不同类别硫化剂见表 11。

表 11 不同类别橡胶可用的硫化剂类别[5]

橡胶种类	硫黄体系	过氧化物	金属氧化物	对醌二肟类	羟甲基树脂	氯化物	偶氮化合物	多异氰酸酯	有机金属化合物	多元胺
二烯橡胶	0	0		0		0		0		
氯丁橡胶	(0)		0							
丁基橡胶				0	0					
乙丙橡胶	0	0		0	0					
EVA		0								
硅橡胶	(0)	0					(0)	0		
聚氨酯	0	0							0	0
氯磺化聚乙烯			0		(0)					
氟橡胶		0								0
氯醚橡胶			0							
丙烯酸酯橡胶		0								0
羧基橡胶			0		0					
乙烯基吡啶橡胶						0				
氯化聚乙烯	0	0								
聚硫橡胶			0	0						

注：(0) 可作硫化剂，但未工业化。

3.2. 涂 料

涂料用固化剂应有下述性能：不损害基料树脂的特性；与基料树脂的相容性好；单组分涂料在贮放中，固化剂不起反应，双组分涂料在混合后不会急剧增稠，活化寿命要长；交联时的副产物要尽量少。

环氧树脂涂料多使用多胺、聚酰胺酸酐、多异氰酸酯作固化剂。基料和固化体系分开包装就形成双组分的环氧涂料。在双组分环氧涂料配合中若选用常温固化体系，那么在涂布时两个组分加在一起，不要加热就能固化。烘烤型环氧树脂涂料使用氨基树脂作固化剂，是一种加热固化型的单组分涂料。加热固化型的环氧粉末涂料可用环氧树脂或含环氧基的丙烯酸树脂与多元酸酐固化剂制成单组分的粉末涂料。

油改性的醇酸树脂，不干性油改性的醇酸树脂或含羟基的丙烯酸树脂为基料的涂料应用多异氰酸酯、封闭型的多异氰酸酯作固化剂。醇酸树脂也多用氨基树脂作固化剂进行交联，如氨基醇酸树脂漆、氨基丙烯酸树脂漆等涂料。脲醛树脂和三聚氰胺树脂是主要用氨基树脂作固化剂。双组分酸固化氨基醇酸树脂涂料交联需要加热。

以不饱和聚酯、丙烯酸聚酯为基料的涂料应用单或多不饱和双键的单体作交联剂，氧化还原体系作助交联剂，在常温下固化。常温固化型的双组分聚氨酯涂料中加入了胺类或金属化合物类交联剂加速固化。封闭型的多异氰酸酯常用于烘烤型的聚氨酯涂料和聚氨酯粉末涂料。

对于环氧树脂为基料的粉末涂料，其固化剂在常温下应呈粉末状、粒状或片状。在熔融混合时不起反应，尽可能在较低的温度下和较短的时间内烘烤就能完成交联。最常用的固化剂是双氰胺（咪唑或胍的衍生物用作促进剂）、2，6-二甲苯基双胍、间苯二胺、二氨基二苯基甲烷、己二酸二酰肼、间苯二甲酸二酰肼、偏苯三酸酐等各类物质。用于热固性聚酯树脂粉末涂料的固化剂常是改性的三聚氰胺树脂、封闭型的多异氰酸酯（六亚甲基二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯等）、酸酐等。带羧基的不饱和聚酯为基料的粉末涂料又可用双酚 A 型的环氧树脂作固化剂。

3.3. 胶粘剂

固化剂或硫化剂是胶粘剂中的主要配合剂。它们直接与基体进行化学交联，使原来热塑性的线型物质变成坚韧的体型或网状的固体材料。固化剂用于环氧树脂、酚醛树脂、脲醛树脂、丙烯酸树脂为基料的胶粘剂中。硫化剂用于天然、氯丁、丁腈、丁基、聚硫橡胶为基体的胶粘剂中。促进剂减少基体聚合物与交联剂的反应时间、降低固化温度以及调节交联速度。

应用最最多的是以脲醛树脂为基料的胶粘剂，其次是聚醋酸乙烯酯类。橡胶胶粘剂也是广泛和大量应用的胶粘剂类型。脲醛树脂热固型胶粘剂的固化剂是一些能产生酸的物质，如强酸的铵盐、氯化铵、甲酸等，在室温或加热下就能固化。三聚氰胺树脂胶粘剂的固化剂是酸类和强酸铵盐。甲阶酚醛树脂胶粘剂加热就可固化，如要在较低温度下固化，也是应用强酸类物质做固化剂。线型酚醛树脂可用六亚甲基四胺固化，用在增强塑料、聚酯装饰板、光学玻璃粘合的不饱和聚酯胶粘剂中，其交联用过氧化物和环烷酸钴来完成。从环氧树脂胶粘剂来看，它能粘合多种材料，常温也能固化。缺点是胶粘剂冲击强度小、热变形温度低，使用脂肪胺可在室温固化，但加热会减少固化时间，固化更完全，强度也更好。脂肪胺类毒性大，不适合结构胶粘剂的应用。芳胺类活性小，须加热才能固化，有机酸酐类固化剂有更高的热变形温度和韧性以及更小的毒性。环氧树脂胶粘剂的固化剂是多胺、聚酰胺、多元有机酸酐、多硫化物、双氰胺、三氟化硼的络合物。

在橡胶胶粘剂领域内，天然橡胶基料使用硫黄促进体系硫化。丁苯橡胶、丁腈橡胶都用硫黄促进体系硫化。

促进剂常用噻唑类或秋兰姆类，以及氧化锌、硬脂酸活化剂等。氯丁橡胶胶粘剂使用氧化锌、氧化镁等金属氧化物硫化，也可用叔丁基等烷基酚醛树脂来硫化。以丁基橡胶和氯化丁基橡胶为基料的胶粘剂的硫化使用对醌二肟类硫化剂和硫黄促进体系硫化，或者可用烷基酚醛树脂、氯化亚锡、氯化铁体系来硫化。聚氨酯橡胶胶粘剂，例如双组分予聚体胶粘剂，一个组分是端异氰酸基的予聚体，另一个组分是多元醇或多胺固化剂。予聚体中异氰酸基含量高时使用低分子量的二元醇或端羟基的聚酯、聚醚，异氰酸根含量低时使用多官能度的胺或醇类作固化剂。

3.4. 树　脂

交联对提高树脂性能有着重要的意义。近年来有机过氧化物作交联剂在塑料生产中的应用越来越多。特别是交联聚乙烯、EVA、氯化聚乙烯（见2.2.4. 过氧化物交联剂的应用）。

影响有机过氧化物交联的重要因素是交联剂的用量、交联温度和时间。过氧化物交联剂和其它交联剂一样，在混炼时应尽可能避免受热。有焦烧危险时应使用有终止自由基反应能力的化合物或使用焦烧安全性高的过氧化物。过氧化物交联聚乙烯，一般不需加助交联剂。在交联聚丙烯或聚氯乙烯时，必须使用多官能团（双键）的单体——助交联剂来提高交联密度。现在交联聚乙烯、EVA等塑料被广泛地用来制造电线电缆的绝缘材料、薄膜、泡沫材料、成型制品等。

4. 毒性和安全

对于交联剂的安全性的评价有许多方法。但最终还是要经过人体试验，才能判断出对人体是否有害，然而这又不容易做到。一般是使用各种动物进行安全性试验。表12给出某些交联剂的急性毒性数据。表13列出一些过氧化物交联剂的急性毒性的数据。在表14中给出某些胺类固化剂的急性毒性。

表12　交联剂的毒性[7]

交联剂	急性毒性				其它毒性
	试验动物	给药方法	LD_{50}, mg/kg		
氧化锌	大鼠	吸入	LDL_0	400mg/m³	允许浓度 5mg/m³
氧化锌	土拨鼠	吸入	LCL_0	2500mg/(m³·3h)	
氧化钙					允许浓度 5mg/m³
氧化镁	人	吸入	TCL_0	400mg/m³	允许浓度 5mg/m³
偶氮二异丁腈	小鼠	口服		700	
	小鼠	腹腔	LDL_0	25	
苯甲酸	人	皮肤	TDL_0	6	对皮肤有轻微影响
苯甲酸	小鼠	口服		2770	
对醌二肟	大鼠	口服		464	
	小鼠	口服		840	
4,4'-二硫代二吗啉	小鼠	腹腔	LDL_0	50	
	小鼠	口服		3400	
	大鼠	口服		6700	
N,N'-二甲基十二烷胺	大鼠	口服		1380	
四亚乙基五胺	大鼠	口服		3960	
	兔	皮肤		660	
三乙醇胺	土拨鼠	口服		8000	
4,4'-亚甲基二苯胺	大鼠	口服		347	皮肤对其有吸收性
	大鼠	皮下	TDL_0	1410	怀疑致癌
	大鼠	皮下		200	
	大鼠	口服	TDL_0	80	
三亚乙基四胺	大鼠	口服		4340	
六次甲基四胺	小鼠	腹腔	LDL_0	512	
	大鼠	静脉		9200	
四氯对苯醌	大鼠	口服		4000	
	大鼠	腹腔	LDL_0	500	
	小鼠	腹腔	LDL_0	4	

表13 过氧化物交联剂的毒性[7]

过氧化物交联剂	急性毒性				其它毒性
	试验动物	给药方法	LD_{50}, mg/kg		
异丙苯基过氧化氢	大鼠	皮下		400	对皮肤粘膜有强烈刺激
异丙苯基过氧化氢	小鼠	腹腔	LDL_0	90	
过氧化二异丙苯	小鼠	口服	4100,	15000	
过氧化苯甲酰	人	吸入	TCL_0	12mg/m	呼吸出现困难
	小鼠	吸入	LCL_0	700ppm	允许浓度 5mg/m³
	小鼠	腹腔	LDL_0	250	
一氯过氧化苯甲酰	小鼠	腹腔		500	
2,4-二氯过氧化苯甲酰	小鼠	腹腔		225	
二叔丁基过氧化物	小鼠	腹腔		>6000	允许浓度 0.1mg/115ppm
	小鼠	吸入	TDL_0	585	对皮肤、粘膜有刺激
叔丁基过氧化氢	大鼠	口服		1500	对皮肤、粘膜有中等刺激
过辛酸叔丁酯	大鼠	口服		>10000	
过苯甲酸叔丁酯	小鼠	口服	LDL_0	5000	
	小鼠	吸入	TDL_0	3000/56周	
	大鼠	口服	LDL_0	4160	
α,α'-双(2-叔丁基过氧异丙基)苯	大鼠	口服		>2300	
2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧基)己烷	大鼠	腹腔		2400	
甲乙酮过氧化物	大鼠	口服		480	允许浓度 1.5mg/m³, 0.2ppm, 对皮肤、粘膜有强烈刺激
过氧化月桂酰	小鼠	皮下	TDL_0	330/82周	

表14 胺类固化剂的毒性[16]

固化剂	LD_{50}, mg/kg
二氨基二苯基甲烷	126～252
间苯二胺	130～300
乙二胺	620
己二胺	789
咪唑	1000
2-甲基-咪唑	1000
2-乙基-4-甲基咪唑	1180
间苯二甲胺	1750
二亚乙基三胺	2300
MA-水下固化剂	2900
β-羟乙基乙二胺	3612～4452
四亚乙基五胺	3900
三亚乙基四胺	4340
810-水下固化剂	>5000
T31	6730～8974

关于有机过氧化物，大部分的物质的毒性情况并不十分清楚。一般来说，过氧化物的用量很少，毒性较低。过氧化甲乙酮、异丙苯基过氧化氢、环己酮过氧化物对皮肤引起刺激和炎症。和这些过氧化物相比，过氧化苯甲酰刺激性较小。因而皮肤上接触这类物质时，一定要洗干净。另外二叔丁基过氧化物、异丙苯基过氧化氢、环己酮过氧化物、甲乙酮过氧化物、叔丁基过氧化氢对眼有强的刺激，一定不要将这些物质及其蒸汽弄入眼内。操作时必须配带密闭型保护眼镜，一旦溅入眼内，使用维生素C-苏打的5%的水溶液洗除。

参考文献

[1] 天津大学化工系高分子教研室编，《高分子化学》，336页，化学工业出版社，北京，1979年。

[2] Mark, H. F., "Encyclopedia of Polymer Science and Technology, Plastics, Resins, Rubbers, Fibers", vol. 4, p. 331, Interscience, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1966.

[3] Hofmann, W., "Vulcanization and Vulcanizing Agent", pp. 73～79, Maclaren and Sons Ltd., London, 1967.

[4] 山西省化工研究所编，《塑料橡胶加工助剂》，第1版，316～329页，化学工业出版社，北京，1983年。

[5] Gächter, R., Müller, H., "Plastics Additives Handbook", p. 639, Hanser Publishers, New York, 1984.

[6] 合成材料助剂手册编写组，《合成材料助剂手册》，第1版，501页，石油化学工业出版社，北京，1977年。

[7] 山下晋三、金子东助编，纪奎江等译，《交联剂手册》，108页，200页，312页，化学工业出版社，北京，1990年。

[8] 松垣寅雄编，"Technical Report No 34, 新しいプラスチック・ゴム添加剤の開発", p. 86, p. 185.

p. 227, p. 272, 株式会社シスク, 東京, 1983.

[9] Tawney, P. O., Little, J. R., *Ind. Eng. Chem.*, (51), 937(1959); *Rubber Chem. Technol.*, (32), 1522(1959).

[10] Ong, K. L., Dawson, D., *Rubber J.*, (12), 149(1971).

[11] "Ullmanns", 5th ed., vol. A9, p. 554, 1987.

[12] Radian Corporation Mclean, "Chemical Additives for the Plastics Industry, properties, Applications, Toxicologies", pp. 60～65, Noyes Data Corporation, New Jersey, 1987.

[13] Stevenson, A. S., "Vulcanization of Elastomers", p. 271, G. Alliger, New York.

[14] Morrell, S. H., Moseley, R. J., *Rubber J.*, **146**(3), 64 (1964).

[15] 垣内弘編, "エポキシ樹脂の制造と応用", 高分子刊行会.

[16] 李子东著,《实用粘接手册》,84 页,上海科学技术文献出版社,上海,1987 年;曹椎诚等著,《胶接技术手册》,82 页,上海科学技术出版社,上海,1989 年。

[17] 後藤邦夫編, "プラスチツケ添加剤データ集", p. 289, 株式会社化学工業社, 東京, 1968.

[18] 塩ビ食品衛生協議会編, "プラスチック添加剤の衛生性", 第3集, p. 79, 株式会社幸書房, 東京, 1974.

jiao
胶 Glue

王师俊　上海明胶厂

1. **概述** …… 385
2. **性能与指标** …… 386
3. **骨胶制备** …… 386
3.1. 原料 …… 386
3.2. 制备方法 …… 386
3.2.1. 骨料处理 …… 386
3.2.2. 轧骨 …… 387
3.2.3. 筛骨 …… 387
3.2.4. 提油 …… 387
3.2.5. 擦骨 …… 387
3.2.6. 熏骨 …… 387
3.2.7. 洗骨 …… 387
3.2.8. 蒸胶 …… 387
3.2.9. 过滤蒸发 …… 388
3.2.10. 成形烘干 …… 388
3.3. 副产品 …… 388
4. **皮胶制备** …… 388
5. **用途** …… 389
参考文献 …… 389

1. 概 述

胶是指动物胶中的皮胶及骨胶，即用动物的皮或骨经处理、熬煮、抽提而得的粘性的蛋白质。某些鱼类的非食用部分也可用以制胶，但为量极微，用途较窄，很少形成工业化生产。在中国，皮胶、骨胶与明胶合称三胶。

皮胶、骨胶顾名思义是分别以皮、骨为原料制成的胶，但又兼有着品级较低的含义。与明胶相比，皮胶、骨胶的生产工艺较简单，对原料条件的要求较低，产品收率高于明胶，其成本则远比明胶为低。在皮胶、骨胶之间，一般来说是皮胶的粘度高于骨胶。明胶原意是指透明纯净之胶，是动物胶中的精加工产品，可以皮为原料，也可以骨为原料。皮、骨明胶工艺有别，而性能基本一致，故统称明胶。此外，有的明胶厂家还往往将提胶工序中最后萃取得到的胶冠以“皮胶”品名出售，因为它的性能已降低到皮胶档次，实际上其中很可能有从兽骨中提取而得的。

古人早已用胶作粘着剂，但只有文化发展较早的国家才有文字或图形记录可查。中国古代已用皮及骨制胶，对胶的应用也有仔细的研究。埃及在公元前4000年的壁画中有表示皮胶生产及应用的图画。在古罗马的处方书中也提到用皮或骨提取粘性液体[1]。

中国工业化生产皮胶，是在1921年由吴蕴初用古代黄明胶的生产方法在上海办炽昌新牛皮胶厂开始的，从1935年技术改进后开始生产明胶。骨胶是在1922年由丛德滋与德国白肖夫合作，引进德国技术设备在青岛开始生产的[2]。

现在因皮胶价值太低（仅明胶平均价的1/6），已没有工厂用皮料直接生产皮胶，而是在生产皮明胶或骨明胶时将剩下的余料制成皮胶，所以有一部分皮胶又是以兽骨为原料的。骨胶生产在中国也有渐趋缩减之势。明胶厂应采用较好的工艺及设备，以只出明胶而不出皮胶。

中国近年皮胶及骨胶的产量见表1。

表1　中国近年皮胶及骨胶产量，t

年　份	皮胶产量	骨胶产量
1981		32000
1982		28600
1987	3030	25113
1990		19336

欧美国家工业化生产明胶、皮胶及骨胶比中国约早

一个世纪，其中骨胶曾有过发展，直到几年前才完全转让到工业发展中国家去生产，皮胶则在几十年前就不再生产。

2. 性能与指标

骨胶与皮胶是胶原的水解物，为从二肽到多肽大小不同的多肽物，是无定形的蛋白质水解片段，平均分子量在20000～90000，有的分子甚至高达200000不等。胶的分子是多分散性的。骨胶或皮胶遇冷水能吸水膨胀，随着温度的升高，胶的膨胀度逐渐增大，当温度达到胶冻的熔点时，胶便由膨胀状态分散在水中，形成溶液。胶冻浓度、pH值与盐类都对胶的吸水膨胀有影响，胶冻浓度愈大，则吸水膨胀度愈小。胶在等电点时膨胀最小。胶的溶液在冷却后又恢复为胶冻，这种在水中生成可逆性胶冻的现象是胶的显著特性。胶冻冷却到0℃以下时，水分结冰析出，皮胶析出的冰分散在胶冻中间，犹如冰豆腐，骨胶则在表面结冰，很容易使胶冻浓缩。

皮胶与骨胶的主要物理指标相近，见表2。

表2 皮胶与骨胶的主要物理指标

项　目	皮　胶[3]	骨　胶[4]
粘度(浓度为绝对干胶12.5%，温度为60℃)，mP	34～60	34～56
恩氏粘度计粘度(浓度为绝对干胶15%)	3.0～4.0（在40℃时测定）	2.2～4.0（在30℃时测定）
水分，%	≤16.0（以12～14%适于长期保存）	≤16.0（以12～14%适于长期保存）
灰分，%	≤3.0	≤2.5
含氯量，%		≤0.6
不溶物，%	≤0.5	
pH值(1%溶液)		5.5～7
性状	黄色到棕色细粒或薄片	半透明微带光泽的细粉粒状或薄片

注：1P=0.1Pa·s。

胶在干燥时可长期贮存不变，在受潮或溶液中易受微生物侵袭或酶解而降解或腐化。固体胶常含有6～14%水分，含水量多少受环境温度影响。

胶的化学性质决定于分子结构，同明胶相似。明胶是18种氨基酸以肽键连接的长链，一个分子可能有上千个氨基酸。皮胶或骨胶是较短的链状分子，但仍有18种氨基酸，在主链两旁的各种活性基团未变，所以化学性能未变。例如由于氨基酸具有氨基与羧基，故两种胶都有酸碱两性作用，在水溶液中分子都呈曲折盘缠状态，有阻滞结晶长大，微粒固体沉降，防止微小气泡并合等作用，其金值比其它物质都小；其侧链上芳香性基团产生表面活性作用，胶与脂酰化剂反应后生成表面活性剂，可用于化妆品；又能与醛类、铬酸盐、钨酸、丹宁等结成不溶性固体。正是这些性能使胶在各种工业中形成极多的用途，有的是不能替代的[5]。

3. 骨胶制备

3.1. 原　料

大牲畜如牛、猪、羊、螺、马及驴等在屠宰后的骨料都可作骨胶的原料。中国人均畜产品为世界平均数的37.7%[6]，因为中国人口为世界第一位，故骨料资源仍较丰富。生产骨明胶，将硬骨料选出作明胶原料，余料在剔出蹄、角及金属杂物后，去除深色的枯朽骨，才能作骨胶的原料。一个较大的骨胶厂每年需兽骨10^4t多。

干燥骨料的表面是接近白色的，带有光泽而坚韧，其多孔骨可能带血而呈棕红色，其主要成分见表3。

表3 多孔骨及硬骨的主要成分[7]

成　分	多孔骨	硬　骨
有机物，%	26.8	23.7
灰分，%	58.8	63.3
水分，%	9.5	9.5
P_2O_5，%	23.1	26.3
CO_2，%	3.1	3.5
表观密度，g/cm³	1.5	1.9

3.2. 制备方法

骨胶制备须经过的工艺流程见图1[8]。

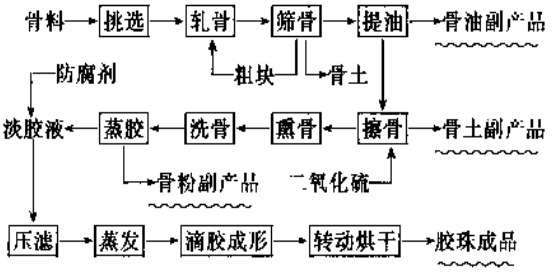


图1 骨胶制备工艺流程

3.2.1. 骨料处理

新鲜骨料带有油脂及肉筋，须先行除去。骨料可装入一多孔铁桶中，桶底由可以开合的两扇门组成。将桶吊入另一只较大的铁桶中加盖，通入常压蒸汽数小时，使

油脂流下，从桶底收回油脂；同时将肉筋蒸熟，然后用人工刮下作副产饲料，这样处理后的骨料清洁易干，在贮存中可免虫蝇孳生而保护环境卫生。也有将骨料在集中前先经预处理。

在欧洲除用本国骨料外，都从非洲、南美、印度及巴基斯坦进口骨料。当地利用气候较热的条件，将骨料在露天堆放，经日晒雨淋及虫蛀，不到1个月即成一堆白骨，可以装袋出口。在60年代以后，改由欧洲的公司投资安装水力脱脂机，将鲜骨制成骨粒，但这是明胶原料。

3.2.2. 轧　骨

经拣料及预处理除去表面油脂的骨料，须及时轧碎到可从转筛的3cm圆孔漏下，使骨料容易搬运及堆放。

轧骨机以离心锤式为佳，其构造简单而耐用，生产能力较大且操作安全。在一条转速为960r/min的主轴四周装有3～6排可摆动的钢锤，在卧式圆筒形的外壳上部有加料口，其下半部为半圆形的出料筛，用截面为三角形的钢条排列而成，三角形的一个平面向里，相邻的两个钢条之间的间隙为3.5cm，使骨料在初次轧碎后容易漏出，而少出细粉。

3.2.3. 筛　骨

骨料在粗轧后须通过一只转筛，将0.5cm以下的小粒及细粉作骨土出售，作为酸性土壤的磷肥；将0.5～3cm的骨粒投入下一步生产；大于3cm的投入另一台较小的同式样的轧骨机，其料筛的间隙为2.5cm，轧后又返回到前面的转筛。这样分两次轧碎，可使0.5cm以下的骨土减少。

进厂骨料称为毛骨，其表观密度为0.2～0.25 g/cm³；在轧、筛后称为筛骨，其表观密度为0.6g/cm³。在轧碎、筛分过程中损耗为10%左右，1t骨胶用筛骨7.7t，或毛骨8.5t。

3.2.4. 提　油

骨料内部所含油脂可用工业苯萃取。一般以5只提油罐为一组，按逆向萃取原理提取。每罐装骨料3t，将纯苯加入已萃取过4次的罐中，将骨料浸没，先向盘管中通入蒸汽使苯加热到45℃，浸泡1h，用泵循环1h，然后用蒸汽或泵将含油的苯压到相邻的已萃取过3次的罐中，以同样操作，将苯送入到已萃取过2次的罐中。新入罐的骨料用已提油4次的苯萃取。上述已萃取过4次油脂的骨料再用纯苯萃取1次，可使油脂含量降低到0.2～0.5%以下。将逆流萃取后的苯压到蒸发锅以后，用直接蒸汽将骨料加热，使剩余的苯气化，冷凝回收，重复利用。脱苯后的骨料可以出锅。萃取后的苯在蒸发罐中将苯气化，冷凝回收，留下的油脂可放出作为副产品。

3.2.5. 擦　骨

骨粒在提油后称为脱脂骨，原料被油脂粘在骨料表面的尘土已松开。将骨粒用传送带送入一只连续多孔的转鼓中转动，骨粒相互磨擦使尘土落下。转鼓转速为30～35r/min，骨粒通过时间为8min。擦骨后骨料显得光亮洁净。

3.2.6. 熏　骨

将擦净的骨粒装入立式酸池中，用饱和亚硫酸溶液在15℃左右浸泡36～48h。亚硫酸能与骨粒中的碳酸钙及部分磷酸钙作用，产生二氧化碳气体及可溶性磷酸氢钙，使骨粒变得比较疏松，既有利于出胶，又起漂白及杀菌作用，可提高骨胶质量。

3.2.7. 洗　骨

在熏骨后须将骨料中的废酸液洗净，为此将骨料通过一只卧式转鼓，从转鼓中央轴管中喷出清水，使骨料在翻动中洗净。转鼓分为4节，其首尾两节鼓身上钻有4mm漏水孔，而中间两节则不钻孔。转鼓的转速为8 r/min，骨料通过水洗时间为2h。

3.2.8. 蒸　胶

将洗净的骨料装入以6只锅为一组的蒸胶锅中。蒸胶锅为立式圆桶形，每只锅中装料0.5t，采用逆向萃取原理，用蒸汽及热水逐次将骨胶从骨粒中抽出。

新入锅的骨料先用压力为0.1MPa的蒸汽加压1h，使骨粒中胶朊水解为骨胶。骨粒较小，出胶较快，但颗粒太小不易透汽，故在轧骨时选1～3cm的粒子为料。在蒸骨后将已萃取过骨胶5次的淡胶液在98～100℃温度下从邻锅压入，将骨料浸泡3～5min，称为串锅。在这一锅中已为第6次萃取，可得淡胶浓度为9%左右，可抽出作进一步加工。这样顺序将一组中6只蒸胶锅依次萃取，最后一锅第6次萃取是用清洁沸水萃取的，使骨料中胶质基本抽净，剩下的骨粉可以耙出作饲料或肥料，并装入新骨料作为第一锅投入生产。整个蒸胶过程须6h，平均每6t已脱脂洗净骨料可出胶1t。

从每次串锅时测定骨胶浓度，可发现逐次浓度并不是顺序上升，而是中间两次增浓较多，开始及末了两次出胶较少。所以从60年代起，改进操作，提高头两锅及末两锅的蒸胶压力，同时缩短蒸压时间，可得较多骨胶和较高的质量。因蒸胶压力为两头高中间低，故称为马鞍形蒸胶工艺[9,10]。

中国在50年代生产的骨胶恩氏粘度为2.8～3°E，在采用马鞍形蒸胶工艺后可将粘度提高到恩氏6～8°E。

美国芝加哥的Darling & Company有一种快速蒸胶工艺，先将骨粒轧碎到3mm以下，自动装入一只转球中，

将蒸胶压力提高到1.0MPa，1h可加料及出胶8次，比现在蒸胶速度提高48倍，又能节约大量水、电、汽及人工，其骨胶粘度也为6～8°E。这是一种新工艺，可利用目前废弃的小于0.5cm的骨粒作原料，使生产成本大大降低[11]。这是骨胶生产改进的一个方向。

3.2.9. 过滤蒸发

在得到淡胶溶液后可连续化加工到成品。淡胶先通过1～2次压滤，用4cm厚短棉绒为过滤介质，以除去油脂、钙皂及其它悬浮杂质而提高骨胶的透明度。接着用列管加热的双效真空蒸发器使淡胶浓度提高到40～50%，再按浓胶液中含干胶重量计算，加入0.07～0.1%次亚硫酸钠或10倍量的硫酸锌作防腐剂。

3.2.10. 成形烘干

因为市场欢迎珠形骨胶，故将浓胶通过一条滴胶管，将胶液一滴一滴地滴在一只表面冷却到－5℃的光滑滚筒上部，滚筒的内部用盐水冷却，浓胶遇冷立即冻成半球形的小粒，在滚桶旋转约一周后被铲刀铲下而落入下面一只转动烘干机的进口。烘干机分5～6段控温，从28℃开始逐段升温，到最后一段为45～55℃。烘干机在转动时其内部十字形抄板将胶珠不断翻动，以免结团。最后将水分烘到14%左右为宜。

如使浓胶从一只扁嘴流下，并用压缩空气吹射，也可使浓胶冷却并成正球形胶冻。这一设备造价较低，生产能力较高，珠形大小可以调节，干后为扁球形，是一种先进的生产方法[12]。

3.3. 副产品

骨胶生产中所得副产品价值较高，兹列于表4。

表4 骨胶的副产品

产生工序	副产品名称	%(占原料重量)	用　途
选骨	蹄角	1～1.2	加压后磨粉出口，水解后加入灭火液中
筛骨	碎骨渣(<5mm)	6～8	可作骨胶快速蒸胶原料，粉状的可作肥料
提油	骨油	3～12	制皂、制硬脂酸等原料
蒸胶	骨粉	50～60	饲料，或作酸性土壤的磷肥

4. 皮胶制备[13]

制备皮胶的常用原料是大型哺乳动物的皮，如牛、马、猪、羊、驴等家畜的皮。这些哺乳动物的皮也是制造明胶的原料，明胶厂仅是将皮熬胶在温和条件下先得到质量好的明胶，以后熬得的胶由于质量下降成为皮胶。明胶厂如采用先进的工艺，可不出皮胶而仅产明胶。由于使用的原料来源与规格不一，工厂在将皮加工前必须将皮分类整理，这有利于加工操作，并可使产品质量稳定。

生产皮胶的方法主要有两种，一种是碱法，另一种是酸法。世界上主要采用碱法生产明胶与皮胶，其工艺流程见图2。

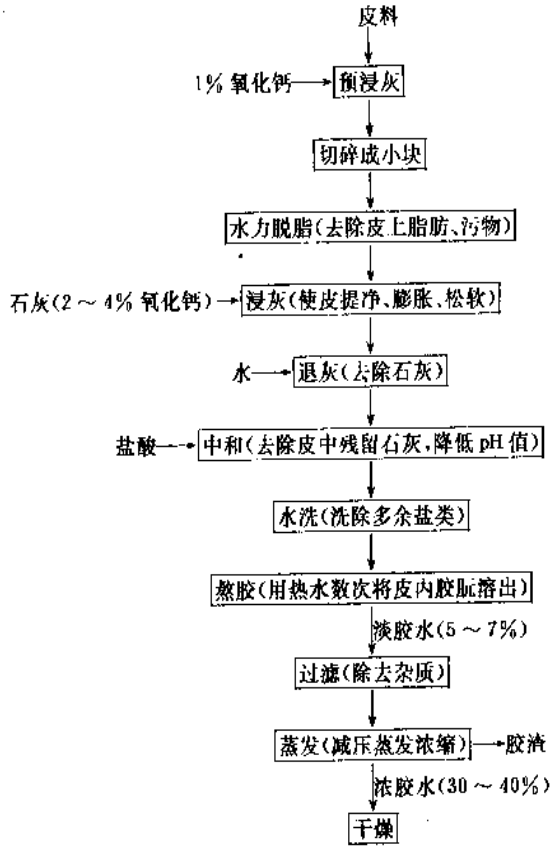


图2 碱法生产皮胶工艺流程

原料皮采用石灰液浸渍处理的过程称为浸灰，是加工中的主要工序之一。浸灰使皮的胶原纤维吸水膨胀、疏松、张开，使在熬胶时水很快进入胶原分子间，从而加快水解作用。浸灰时皮中的蛋白质、有机物如多糖类、粘液质、色素溶于石灰水而被除去，使胶原提净，以便得到高质量的胶。浸灰温度可在15～20℃，pH值在12～12.5。浸灰时间约15d以上。为了加快浸灰过程，可加入少量促进剂如氢氧化钠、硫化钠等，以缩短浸灰时间。

浸灰后要经过水洗退灰、中和、水洗，然后熬胶。熬胶是使不溶于水的胶原在加热下逐渐水解而成为溶于水的明胶与皮胶。熬胶工序可分为5～7道，每道放入新鲜热水，成为含有5～7%胶的淡胶水，熬胶的起始温度可在50～70℃，以后每道熬胶工序温度较前提高5～10℃，

最终温度可在100℃。一般前面4道的淡胶水作为明胶的原料，后面几道的淡胶水作为皮胶的原料，故皮胶的色泽与质量要比明胶差。

皮胶在熬胶时已接近水的沸点温度，在制备中没有骨胶要求严，淡胶仅用真空蒸发器的吸力吸滤一次，在蒸发器中浓缩到含胶30～40%时，在浓胶中加入0.1%石碳酸或1%硫酸锌作为防腐剂，然后用有槽冻胶冷冻成短丐条形胶冻，再在带搅拌的平床烘干机中烘干。

皮胶的融点较低，在天气潮热时容易在烘干机中结团或融化，使干燥困难，这是有些厂未到夏天就被迫停工的原因。

低粘度皮胶在夏季不用空调也可顺利烘干[14]。将浓胶流经一条多嘴滴胶管，使胶液一滴一滴地滴在铺有一层细胶粉的传送带上，每滴胶的表面都粘满细胶粉，细胶粉吸收浓胶中的水分，使浓胶的含水量下降到25～30%，这样浓胶就可在40～45℃风温的烘干机中迅速干燥而不再融化。这是一种特殊的烘干法。

皮料在提胶之后，约留下7%胶渣，可作3种用途。第一是在胶中加少量植物或动物性的蛋白酶，使胶渣水解成为水解明胶，经过滤及喷雾烘干，可得价格较高的产品（见明胶）；第二是作猪的精饲料，在饲料中可添加10～15%胶渣，猪吃后迅速长膘；第三是在发酵及稀释后作为氮肥施于农田中，因除氮以外尚含微量元素，肥效较高。

5. 用　途[15]

(1) 利用其粘性　胶合木器是胶最古老的用途，现已被化学品冷胶代替。但中国北方特产的糜（用鲜猪皮去油后蒸熟磨成胶浆制成）因胶力特强，尚在应用。

胶与玻璃有很强的亲和力，在平板玻璃表面涂一层胶后烘干，胶在干燥收缩时能将玻璃拉去一层，成为叶状花纹的特种花玻璃[5]，其价值较高。

在胶液中加微量甲醛可使胶合物耐水，用于胶合碎木使之成为大块，可制瓶塞或软木垫料[16]，也可用于草帽和呢帽的上浆、定型及防水。

骨胶和皮胶的大量用途是在工业中生产胶带纸、砂纸、砂布、砂带及砂轮，也用于火柴、铅笔、玩具及图书装订等方面。在纺织工业中可用于丝绸、棉布及地毯的助染及印花[17,18]。还可用于防止合成纤维的纺织中产生静电，用于纸币中加强坚韧程度。

(2) 利用胶的最低金值　在钻探探矿深井时，如在冷却水中加少许胶液，有助于钻头磨出细的岩石粉并顺利地从井下带上来，而提高钻井速度，故深井钻探已成为胶的大用户。

在金属电镀或用电解法提纯有色金属时，胶的作用也很显著，如电镀银、铜、铅、锌等金属或用电解法萃取纯银时，微量的胶就可使镀层表面光亮致密，或使金属结晶良好[19]。中国每年消耗在金属电解中的胶有几百吨[20]。

相反，在金属表面用盐酸或烧碱除垢时，胶是有效的缓蚀剂。例如在钢铁容器中用酸除垢，铝板表面用碱清洗，或黄铜用硫酸除垢等。

胶能使石膏延长结硬时间[21,22]，也可影响其结晶大小，并能调节低温下水泥与石膏的粘度。在泡沫水泥中加入少量胶，可保持细微的气泡，以提高产量及隔音隔热的质量。

(3) 利用胶的化学性能　骨胶液与重铬酸铵混合后经曝光可使胶鞣化而不溶于水，如在金属表面可形成一层保护膜，可对未保护部分进行腐蚀而制标牌或徽章，也可制成印花用的丝网。上述溶液刷在木器表面可代替底漆，使木质表面坚硬。

胶与钨酸化合可生成深色坚硬固体，在80℃时软化，可作为热塑性玩具或其它用品；胶能与造币厂废水中的丹宁絮凝，使污水便于处理[23]。

胶在高温下变为疏松的焦化体，可加入灭火剂中作为有效成分[24,25]。

参考文献

[1] 王师俊，明胶科学与技术，(7)，91 (1987)。
[2] 孙方亭，明胶科学与技术，(6)，215 (1986)。
[3] QB 581—81.
[4] QB 582－81.
[5] 王师俊，明胶科学与技术，(1)，56～61 (1981)。
[6] 席守诚，百科知识，(1)，7 (1983)。
[7] A. G. 沃德、A. 考茨编，李文澜等译，《明胶的科学与工艺学》，321页，轻工业出版社，北京，1982年。
[8] 苏州化工厂，《骨胶明胶的生产》，上海出版社，上海，1973年。
[9] 孙仁明，明胶科学与技术，(4)，22 (1984)。
[10] 朱文烈，明胶科学与技术，(3)，11 (1983)。
[11] 秘书组，明胶科学与技术，(3)，110 (1983)。
[12] CN 88104639.6，王师俊。
[13] 《皮胶明胶的生产》，上海出版社，上海，1976年。
[14] "Kirk-Othmer", 3rd ed., vol. 11, p. 916, 1983.
[15] Lower, E. S., *Seifen Öle Fette Wachse*, **109**, 403～404, 509～511, 551～552 (1983).
[16] US 2549849.
[17] DE 2260049.
[18] DE 1134654.
[19] FR 1585661.
[20] 张文海、陈俊民，明胶科学与技术，3，1 (1983)。
[21] SU 150399.
[22] *ASTM Bulletin*, **192**, 43～47 (1953).
[23] US 2729334.
[24] BE 622522.
[25] GB 815829.

jiaodai
胶 带 Belts 见橡胶制品。

jiaoguan
胶 管 Hoses 见橡胶制品。

jiaoheban
胶合板 Plywood 见木基层压材料。

jiaonianji

胶粘剂　Adhesives

方谔声　上海市合成树脂研究所（1.，2.，3.，4.1.～4.7.，5.1.）
王　澍　上海市橡胶制品研究所（4.8.，4.9.，5.2.，7.4.）
张在新　上海市合成树脂研究所（6.，7.1.～7.3.，7.5.～7.9.，8.，9.）

1.　概述…… 392
2.　胶接理论…… 392
2.1.　机械理论…… 392
2.2.　静电理论（双电层理论）…… 393
2.3.　吸附理论…… 393
2.4.　扩散理论…… 393
2.5.　其它理论…… 393
3.　胶粘剂分类…… 393
3.1.　以物理形态分类…… 393
3.2.　以化学组成分类…… 393
3.2.1.　无机胶…… 393
3.2.2.　有机胶…… 393
3.3.　以用途分类…… 394
3.4.　以固化方式分类…… 394
4.　胶粘剂各论…… 394
4.1.　天然胶粘剂…… 394
4.1.1.　淀粉胶粘剂…… 394
4.1.2.　糊精…… 395
4.1.3.　蛋白胶粘剂…… 395
4.1.4.　虫胶…… 395
4.1.5.　天然橡胶胶粘剂…… 395
4.1.6.　纤维素类胶粘剂…… 395
4.2.　溶液型胶粘剂…… 396
4.3.　乳液胶粘剂…… 396
4.3.1.　聚醋酸乙烯乳液…… 396
4.3.2.　醋酸乙烯共聚乳液…… 396
4.3.3.　聚丙烯酸酯乳液…… 396
4.3.4.　其它乳液…… 397
4.3.5.　橡胶胶乳…… 397
4.4.　热熔胶粘剂…… 397
4.4.1.　乙烯-醋酸乙烯共聚树脂热熔胶…… 397
4.4.2.　聚酰胺热熔胶…… 397
4.4.3.　聚酯热熔胶…… 397
4.4.4.　热塑性弹性体热熔胶…… 397
4.4.5.　聚氨酯热熔胶…… 398
4.4.6.　反应性热熔胶…… 398
4.5.　工程结构胶粘剂…… 398
4.5.1.　改性丙烯酸胶…… 398
4.5.2.　α-氰基丙烯酸乙酯（502胶）…… 398
4.5.3.　厌氧胶…… 398
4.5.4.　环氧胶粘剂…… 398
4.5.5.　酚醛树脂胶…… 399
4.5.6.　聚氨酯胶…… 399
4.5.7.　有机硅胶粘剂…… 399
4.6.　耐热胶粘剂…… 399
4.6.1.　聚酰亚胺胶粘剂…… 400
4.6.2.　聚苯并咪唑胶粘剂…… 400
4.6.3.　聚苯基喹喔啉（PPQ）胶粘剂…… 400
4.6.4.　其它类型耐热胶粘剂…… 400
4.7.　无机胶粘剂…… 400
4.7.1.　可溶性硅酸盐胶…… 400
4.7.2.　磷酸盐胶…… 401
4.7.3.　氧化铜磷酸胶…… 401
4.7.4.　其它无机胶…… 401
4.8.　压敏胶粘剂…… 401
4.9.　射线固化型胶粘剂…… 401
5.　粘接技术…… 401
5.1.　材料粘接…… 402
5.1.1.　塑料的粘接…… 402
5.1.2.　木材的粘接…… 402
5.1.3.　橡胶的粘接…… 402
5.1.4.　金属的粘接…… 403
5.1.5.　纸的粘接…… 403
5.1.6.　玻璃的粘接…… 403
5.2.　粘接方法…… 403
5.2.1.　涂胶方法与设备…… 403
5.2.2.　固化方法…… 404
5.2.3.　压敏胶带加工…… 404

6. **胶粘剂性能试验** …… 405
6.1. 胶粘剂物理机械性能、耐久性及无损检测 …… 405
6.2. 胶粘剂标准 …… 406
7. **胶粘剂的应用** …… 406
7.1. 包装工业 …… 406
7.2. 土木建筑业 …… 406
7.3. 木材工业 …… 407
7.4. 制鞋工业 …… 407
7.5. 纺织工业 …… 407
7.6. 汽车工业 …… 408
7.7. 航空和宇航工业 …… 408
7.8. 电子电气工业 …… 409
7.9. 医疗卫生业 …… 409
8. **安全与防护** …… 410
9. **经济概况** …… 410
参考文献 …… 411

1. 概 述

胶粘剂又称粘合剂，简称为胶。它是能将两种材料通过界面的粘附和内聚强度连接在一起的物质，而对被粘物的结构不会有显著的变化，并赋予胶接面以足够的强度，克服了焊接或铆接时的应力集中，具有良好的耐震动、耐疲劳、应力分布均匀和密封等的综合特性。在许多场合，胶接能有效地替代焊、铆、螺栓及机械的连接；适宜于异型、复杂的构件胶接，也能用于薄型材料、微小型元件的胶接；在宇航、交通运输、机械、仪表、电气、电子、纺织、制鞋、建筑、木材加工、医疗卫生及日常生活中获得了广泛的应用。

胶粘剂有很长的发展历史[1,2]，早在数千年前，人类用天然物质如粘土、松脂、沥青、动物胶及淀粉等作为胶粘剂。远古时代就有黄帝煮胶的传说。一些古代书籍如魏伯阳的《周易参同契》、葛洪的《抱朴子内外篇》、贾思勰的《齐民要术》等著作中，都有关于胶粘剂的制造和使用方面的详细记载。在3000年前的周朝，已使用动物胶作为木船的嵌缝密封胶。2000年前的秦朝以糯米浆与石灰制成的灰浆用作长城基石的胶粘剂，万里长城迄今成为中华民族古老文明的象征。古埃及人用白土与骨胶混合，再加入颜料，用于棺木的密封及涂饰。公元前200年，我国用糯米浆糊制成棺木密封胶。古代的武器制造上，中国和日本都使用骨胶粘接铠甲、刀鞘以及弓箭。古罗马人和中国人都早知道用树脂粘液来捕捉虫和鸟。

天然胶粘剂沿用了几千年，直至1909年美国发明酚醛树脂，继之发现它可作为制作胶合板的胶粘剂，使产品质量有了明显提高，成为第一个合成的热固性胶粘剂。20年代出现了天然橡胶加工的压敏胶。30年代开发了聚硫橡胶及氯丁橡胶，促使橡胶型胶粘剂的发展。40年代由于军工的需要，首次出现了酚醛-丁腈、酚醛-缩醛类结构胶粘剂。50年代前后研制成功环氧树脂、氰基丙烯酸酯瞬干胶及厌氧胶。60年代试制成功热熔胶，耐高温的聚酰亚胺及聚苯并咪唑胶粘剂等。70年代起，合成胶粘剂出现了更新换代的产品，如第二代丙烯酸酯胶粘剂、第二代环氧胶粘剂等，使胶粘剂进入完善化期，这些产品使用方便，性能优良，在各行各业中日益发挥出越来越重要的作用。

用单一原料制的胶粘剂，其性能往往是不理想的，因此胶粘剂通常由几种原料配制而成。胶粘剂的主要组分如下。

(1) 粘料 它是胶粘剂中的基本组分，赋予胶粘剂一定的机械强度、耐热性、耐介质性等。如合成树脂、合成橡胶、天然高分子物及无机盐类等均可做为粘料。

(2) 固化剂 能参与固化反应，直接影响胶粘剂的性能及工艺性能。固化剂的选用除取决于粘料的性质外，还应考虑需要的工艺条件。

(3) 增韧剂 增加胶层的韧性，改善胶粘剂的脆性，从而提高胶接的剥离强度。常用的增韧剂有合成橡胶、热塑性树脂等。

(4) 稀释剂 用于降低胶粘剂的粘度，使胶液具有浸透力，便于施工。它有不含活性基团，稀释中不参与反应的非活性稀释剂和含有参与反应的活性基团的活性稀释剂两类。

(5) 填料 加入填料可降低胶粘剂的热膨胀系数和收缩率，提高耐热性，增加稠度和硬度，降低成本等作用。常用的填料是金属氧化物、金属等粉末以及纤维材料等。

此外，根据不同使用要求，在胶粘剂中还可加入增塑剂、偶联剂、防老剂、防霉剂及着色剂等。

2. 胶接理论[3,4]

胶粘剂能使两种材料相互粘附、连接，自古以来人们早已知晓，但对胶接的道理却未曾过问。直至20世纪40年代起，不少学者开始了探索，通过不同的实验来研究胶接的理论。目前已提出了几种论点和假说，可是还未能全面地、完整地阐明其道理。当前提出的胶接理论主要有以下4种。

2.1. 机械理论

这是最早解释胶接的理论，认为任何看来光滑的固

体材料的表面都不可能是绝对平滑和无缺陷的，也就是说从微观来看，材料表面是粗糙、凹凸不平而且常是多孔的。胶粘剂渗入材料表面的凹陷及微孔中，经固化而使其锚固，产生牢固的胶接。胶粘剂也用于非多孔性材料的胶接，材料表面经打磨后，使表面清洁，具有高活性、提高表面积，形成粗糙面，起到机械连接，从而提高了胶接强度。但是胶接强度只取决于胶粘剂与被粘材料的内聚强度，一种胶粘剂可胶接各种材料显然是不符合实际的。

2.2. 静电理论（双电层理论）

根据静电理论，在胶粘剂与被粘材料的界面形成双电层，从而产生了静电力，使两者相互胶接。将胶膜从被粘物上剥离时，如同电容器的两个极板一样，会形成电位差；该电位差随极片间隙的增大而升高，到达一定程度便开始放电。因而在发生放电之前，就使胶接具有较大强度。按照静电理论，非极性材料不能产生双电层，导电胶同样不能产生双电层，不能形成胶接力；然而，事实上却有很好的胶接强度，因而静电理论还不完善，难以解释整个胶接现象。

2.3. 吸附理论[5]

吸附理论对胶接的解释是较为适用的，该理论认为胶粘剂与被粘材料是通过界面润湿而紧密地接触，产生分子间的吸引力，也就是范德华力即次价力所引起，从而获得了胶接强度。根据吸附理论只有胶粘剂和被粘材料都是极性时才能有牢固的胶接；但对非极性材料如天然橡胶能有牢固的胶接强度就无法解释。

2.4. 扩散理论[6,7]

这一理论认为胶接是通过高聚物与高聚物两个表面的高聚物链段相互扩散而形成。它要求高聚物（胶粘剂和高分子材料）能互溶和高聚物链段具有足够的流动性，这样使胶粘剂的分子和被粘材料的分子能互相扩散渗透，形成混溶区，产生牢固的胶接强度。当胶粘剂与被粘材料属同一种高聚物，相互扩散时称为“自粘”。然而，所用材料的溶解度参数不一样，或一种高聚物是高交联的、结晶的或低于它的玻璃化温度时，扩散理论就难以解释；又如高聚物用于胶接金属或玻璃时，扩散理论应用也受到限制。

2.5. 其它理论

化学键理论认为胶粘剂与被粘材料之间的界面发生了化学作用，形成化学键，从而产生胶接强度。弱界面层理论认为胶层与被粘材料表面形成弱界面层[8]，易使胶接层破坏，如金属材料表层的氧化物、聚乙烯中的低分子物等均是弱界面层，因此必须用表面处理法来清除，以期提高胶接强度。

上述理论，在一个方面能说明形成胶接的现象，但都不十分完善，有一定的局限性。实际上，胶粘剂的组分较为复杂，与不同被粘材料形成的胶接强度也不一致，故用单一理论是无法解释的，应是上述理论的综合。要圆满地解释胶接的理论尚有待学者们进一步去探索。

3. 胶粘剂分类[9]

胶粘剂品种众多，组分不一，至今还无公认的统一分类方法。一般按胶粘剂的特性来分类，常见的有以下几种分类。

3.1. 以物理形态分类

（1）胶液 它使用方便，可用机械涂胶、刷涂或喷涂。其中又可分为：①水溶液胶（如聚乙烯醇、脲醛树脂等）；②溶剂胶（氯丁橡胶、硝酸纤维素等）；③乳液胶或胶乳（聚醋酸乙烯酯、聚丙烯酸酯，天然胶乳、氯丁胶乳等）；④无溶剂胶（环氧树脂胶、氰基丙烯酸酯胶等）。

（2）胶糊 有时也称胶泥，具有较高粘度，可用于垂直面及嵌缝隙用（有环氧胶糊、橡胶类腻子等）。

（3）固体胶 它可用溶剂（或水）溶化或通过加热熔化粘接。它又可细分为：①胶粉或胶粒（如淀粉、聚乙烯醇、乙烯-醋酸乙烯酯共聚物等）；②胶片或胶块（如虫胶、鱼胶、松香等）；③胶棒（有热熔胶棒、环氧胶棒等）；④胶膜，除纯胶膜外，也有用网纱、玻璃布或纸作支撑的膜（有酚醛-丁腈、环氧-丁腈等胶膜）。

3.2. 以化学组成分类

这种分类可把胶粘剂分成无机胶及有机胶两大类，后者又可分为天然系及合成系（热固性及热塑性树脂类，橡胶类和复合型）。

3.2.1. 无机胶

它有硅酸盐、磷酸盐、硫酸盐（石膏）、硼酸盐（熔接玻璃）、陶瓷（氧化锆、氧化铝）及低熔点金属（锡-铅）等。

3.2.2. 有机胶

（1）天然系 有淀粉、蛋白质（大豆蛋白、酪素、骨胶、鱼胶、虫胶等）、天然树脂类（松香、树胶、木质素等）、天然橡胶类（胶乳）及沥青等。

（2）合成系

① 热固性树脂类 它可在加温或室温下固化。有单组分胶，不需计量、配合，可直接涂胶，再进行加温固化粘接，胶的贮存期有局限性。还有双（多）组分胶，需正确计量、配合，搅拌均匀后涂胶，在室温或加温下固

化粘接。此种胶的适用期较短，但各组分胶料分装，故其贮存期较长。胶种有脲醛树脂、蜜胺树脂、酚醛树脂、间苯二酚甲醛树脂、环氧树脂、不饱和聚酯、氰基丙烯酸酯、丙烯酸双酯、丙烯酸酯、聚酰亚胺、聚苯并咪唑等。

② 热塑性树脂类 这类胶大都是单组分胶，它通过溶剂或水的挥发，或加热熔融、冷却中进行粘接，粘接中不起交联作用，故加热后可使之再软化；因此胶接件的受热温度一般在66℃以下。胶的耐蠕变性差，但剥离强度好。胶种有纤维素、聚乙烯醇、聚醋酸乙烯酯、聚乙烯醇缩醛、聚氯乙烯、聚乙烯、聚酰胺、聚丙烯酸酯、聚氨酯等。

③ 合成橡胶类 具有较好的韧性及伸长率。形态有溶液胶、胶乳及分散液，有单或多组分无溶剂液体或糊状胶。胶料的配方随应用而有较大范围的可变性，它们适用于要求特别柔软的及高剥离强度的粘接；但粘接强度相当低，一般用合成树脂加以改性。使用温度范围在66～200℃。胶种有丁基橡胶、聚异丁烯橡胶、氯丁橡胶、丁苯橡胶、丁腈橡胶、聚氨酯橡胶、聚硫橡胶及硅橡胶等。

④ 复合型胶 它是在热固性树脂中配合热塑性树脂或橡胶，形成综合性能优良的复合胶。胶料具有较好的粘接强度，又有一定的韧性及耐冲击性，常以溶液或无溶剂胶供应，也有以纯胶膜或增强膜商品供应。由于性能优良，在广泛温度范围内有较强的粘接力，故常用于苛刻要求的场合下粘接。胶种有环氧-酚醛胶、环氧-丁腈胶、环氧-聚氨酯胶、环氧-聚酰胺胶、酚醛-丁腈胶、酚醛-氯丁胶及酚醛-聚乙烯醇缩醛胶等。

3.3. 以用途分类

按应用、基材、特种粘接及环境要求等可进行如下的分类。

(1) 按应用领域分类 有宇航、汽车、船舶、电气、电子、仪表、建筑、木工、胶合板、纺织、制鞋、医用、等各种胶粘剂。

(2) 按基材粘接分类 有木材、玻璃、陶瓷、皮革、橡胶、塑料金属等用胶粘剂。

(3) 特种粘接分类 有导电、导磁、导热、点焊、光敏、应变、发泡、光学、水中等用胶粘剂。

(4) 按环境要求分类 有耐高温、耐低温、耐水、耐油、耐酸、耐碱、耐溶剂、耐辐照用胶粘剂。

(5) 按强度特性分类 有结构胶（能长期承受较大负荷，有良好的耐热性），非结构胶（有一定粘接强度，用于非主要受力部件）及次结构胶（强度介于上述两者之间，能承受一定程度的负荷）。

3.4. 以固化方式分类

(1) 室温固化胶 从几秒至1周，多数是在0.5～24h固化。包括：①溶剂挥发型（如硝酸纤维素、酚醛-氯丁胶等）；②潮气固化型（氰基丙烯酸酯、聚氨酯胶、室温硫化硅橡胶等）；③厌氧型（在隔绝空气下固化，有丙烯酸单酯或双酯、聚氨酯双酯等）；④水乳基蒸发型（聚乙烯醇、聚醋酸乙烯酯乳液等）；⑤含固化剂型（环氧树脂胶、脲醛胶、第二代丙烯酸酯胶等）。

(2) 加热固化胶 大都需在121～177℃加热固化（酚醛树脂胶、环氧树脂胶等），聚酰亚胺胶、聚苯并咪唑胶等则需在200℃以上固化。有些室温固化的热固性树脂胶也可通过加温来缩短固化周期并提高胶接强度。

(3) 辐照固化胶 有紫外光固化胶、电子束固化胶以及光固化胶。常用的胶粘剂为不饱和聚酯类、丙烯酸酯类，改性聚氨酯及改性环氧等。

(4) 其它固化型 再湿型胶，用水或溶剂润湿后具有粘附性，干燥后有一定粘接力，如阿拉伯树胶，糊精等。压敏固化型胶，在粘接时具有压敏性，粘接后逐渐固化。还有热熔型，通过将胶加热熔化粘接，冷却中变硬而粘牢；压敏型，胶液俗称不干胶，一般不固化，只要粘贴后稍施指压即可粘住，其制品有不干标签纸、压敏胶粘带等。

4. 胶粘剂各论

4.1. 天然胶粘剂

天然胶粘剂的使用已有数千年的历史。品种有植物胶、动物胶和矿物胶。资源丰富、价格低廉、大都是水溶性、无毒，因而在胶粘剂中显示了重要的作用。目前虽被合成胶粘剂取代了一部分，但其用量仍然是相当大。主要用于纸制品及木材胶接方面。

4.1.1. 淀粉胶粘剂[19~23]

淀粉胶粘剂的制法有加热法和碱糊法两种，后者制得的胶液既稠又粘，粘接力强，工业上大都用此法。

(1) 加热法 将10～15份淀粉加至85～90份水中，在搅拌下加热至90℃，保持15～30min即成。

(2) 碱糊法 将10～20份淀粉加至80～90份水中，在常温下搅拌，徐徐地加入10%氢氧化钠5～10份即成。碱的用量多，胶液的流动性大。实用时还需加入各种添加剂来改善胶液的性能。如按淀粉量计加入0.1～0.3%硼砂作络合剂可提高耐水性及增粘作用。加入5～10%尿素或3～8%硼酸作稀释剂，加入0.5～1%脂肪酸钠作表面活性剂可提高对被粘物表面的浸润性。甘油、乙二醇、山梨糖醇或氯化钙可作为增塑剂，控制胶层脆性且可调节干燥速度。用0.1～0.5%乙醇或微量有机硅消泡剂可消除胶液的泡沫。常用的防霉剂或防腐剂有0.5～5%甲醛、苯酚，1～5%硼酸，或硫酸铜和硫酸锌。

为了提高淀粉在温水中的易溶性，通常将淀粉用次

氯酸钠或双氧水等氧化成氧化淀粉，再加氢氧化钠和硼砂及水调配成胶粘剂，以便于贮存及运输。

主要用途为胶接纸品、瓦楞纸板、书籍装订、织物上浆等。

4.1.2. 糊　精[11,12]

它是淀粉的不完全水解产物，在不同条件下水解可制成白色的和黄色的糊精粉末。黄色的比白色的易溶于水且稳定性好。使用时将糊精与水等量配合，加热至50～80℃呈透明液体时即可。为了改善其性能常配合硼砂作增稠剂来提高初粘力，加亚硫酸钠消除臭味，陶土或碳酸钙可控制渗透性及变定，也可加入10%脲醛树脂以改善耐水性。

用途与淀粉胶相似，作纸及纸板用胶，纸张与织物的上浆剂，办公用胶水等（另见淀粉和淀粉制品）。

4.1.3. 蛋白胶粘剂[11,12,24,25]

蛋白胶粘剂有植物和动物蛋白胶粘剂两种（另见蛋白质）。

(1) 植物蛋白胶粘剂　由大豆榨油后的含有40%以上蛋白质的副产豆粉或从制豆腐、粉丝等豆制品下脚中提取的豆蛋白为原料，将豆粉或豆蛋白和水搅拌均匀，加入消石灰、氢氧化钠、硅酸钠搅拌匀化即成。必要时可加入氟化钠、硫酸铜等作防腐剂。为了提高耐水性可添加适量的甲醛、六亚甲基四胺等。

主要用途是胶合板用胶。由于耐水性差及原料供应等因素，耗用量已不多。

(2) 动物蛋白胶粘剂　主要有皮骨胶、酪朊胶及血胶等，其特点是胶液凝固迅速，不足之处是耐水性差、易生霉菌而变质失效。

① 皮骨胶　为粒状或片状，先用冷水浸泡，待膨润后放入60℃水浴中加热并搅拌溶解。皮胶浓度以30%、骨胶浓度以40～50%为宜。

主要用途为木材、木器、书籍、纸制品的胶接，砂纸、砂布及砂轮的胶料。

② 鱼胶[26]可为冻胶状或浓度为45%的液体，粘度在20℃时为400～700mPa·s。冻胶状鱼胶加水煮沸后成胶液。掺加乙醇、丙酮或二甲基甲酰胺溶剂可增加胶液对被粘物的渗透性，还可用甘油或乙二醇作增塑剂；胶膜在甲醛蒸气中露置可改善耐水性。干燥后的胶层用冷水再湿即有极好的初粘力。胶接木材的剪切强度为22MPa。对玻璃、陶瓷、金属、木材、纸及皮革有良好胶接性。用它改性动物胶、糊精、聚醋酸乙烯胶可提高湿粘性。

③ 干酪素胶粘剂　它是黄白色、透明、无臭无味的粉末或粒子。从鲜牛奶进行脱脂制取，在30～40℃间加入盐酸（乳酸、醋酸或硫酸），控制pH=4.6进行酸化凝固、沉淀、清洗、离心脱水干燥而成。胶粘剂的配制有四种方法，即单用碱法、消石灰法、酰胺法及甲醛（热糊）法。使用前将干酪素与水混和，用于木工胶接时干酪朊与水之比为1∶2，涂胶量293～488g/m²，变定时间20～40min。

用于木材、纸制品、玻璃瓶标签的胶接。

④ 血朊胶粘剂[27]　来源于动物的血液，其中含有12～18%蛋白质。血液经去除纤维朊后，加入防腐剂，用喷雾干燥制得红褐色的血粉，蛋白质含量大于75%，含水率小于11%，含脂量小于0.4%，在水中溶解度为85%以上。胶粘剂的配制是在搅拌下将血粉在水中泡1～2h，然后依次加入石灰乳、烧碱液及水玻璃等，搅拌均匀即成。

血朊胶的耐水性及胶接强度在蛋白质胶中为最优。适宜于冷压或热压法制胶合板、纤维板及刨花板，缺点是易污染板面，胶液有异臭，易受菌类腐蚀。

4.1.4. 虫　胶

虫胶又称紫胶，经精制后呈黄色或棕色的虫胶片，溶解于乙醇碱溶液中使用。由于胶料呈脆性，故常配合杂酚油、松节油等改性。虫胶耐水、油及脂，胶接强度适中，有良好的电绝缘性。用于胶接金属、陶瓷、云母及多孔材料；也用作金属及云母的底胶，热熔胶的一个组分。

4.1.5. 天然橡胶胶粘剂[28～30]

由天然橡胶经素炼后溶解于苯、甲苯、汽油等溶剂中，制成溶剂胶。它的初粘力大，用于车内胎的修补；也可添加硫化剂、防老剂及改性树脂来提高粘附力，用于天然橡胶和织物等胶接。经改性的天然橡胶如氯化天然橡胶、氢氯化天然橡胶及甲基丙烯酸甲酯接枝天然橡胶配制成的胶粘剂对金属、皮革、织物及橡胶均有良好的胶接强度。

4.1.6. 纤维素类胶粘剂[31]

用作胶粘剂的纤维素均为经酯化或醚化的衍生物。应用最多的是甲基纤维素和羧甲基纤维素。甲基、乙基、乙基羟乙基、羟丙基甲基、羟乙基和羧甲基的纤维素都能溶解于水中；硝酸、醋酸和丙酸的纤维素则溶解于有机溶剂中（见纤维素衍生物）。

(1) 甲基纤维素　其性能随羟基的醚化度而不同，醚化度1.6～2，对冷水有可溶性，可作胶粘剂，用于皮革、墙纸胶接，用作酚醛树脂的粘度调节剂、聚醋酸乙烯的粘度稳定剂等。

(2) 乙基纤维素　醚化度0.7～1.3具有水溶性，可用于纸品、织物及金属箔等胶接。

(3) 羟乙基纤维素　醚化度1.4～1.5为水溶性，

用作卷烟纸胶，卫生纸的粘料，织物上浆剂，聚醋酸乙烯乳液的增粘剂及保护胶体。

(4) 乙基羟乙基纤维素 溶于低浓度冷水中，不溶于热水。主要用于墙纸胶接。

(5) 羧甲基纤维素（简称CMC，俗名化学浆糊） 醚化度0.4～0.8为水溶性，0.6～0.8时能完全溶于水中而呈粘稠的水溶液。用于木材、纸品胶接，织物、纸张上浆剂、铸芯的粘结剂，还可作食品、药品的增稠剂。

(6) 硝酸纤维素 外观呈微黄色，含氮量11～12%。将它溶解于酯类、酮类的主溶剂和醇类助溶剂中，掺加樟脑作增韧剂配制成胶液。用于胶接皮革、布、木材、金属、玻璃、贝壳、赛璐珞塑料等。

(7) 醋酸纤维素 溶于氯代烃、酯类或酮类溶剂中配成的胶液，用于胶接阻燃薄膜等。

4.2. 溶液型胶粘剂

溶液型胶粘剂有水溶液胶和有机溶剂溶液胶两大类。

水溶液胶有天然的动植物胶，已在4.1.中作了阐述。合成树脂系有：(1) 聚乙烯醇水溶液胶，它可作淀粉胶的增粘剂，也可配合聚醋酸乙烯乳液（俗称白乳胶）提高初粘力；(2) 聚乙烯基甲醚掺入糊精或动物胶中，配成再湿胶可提高对金属和聚乙烯的粘接力；(3) 聚乙烯基吡咯烷酮溶于水配制成水溶液胶，可粘玻璃、塑料及金属等。

溶液胶有硝酸纤维素、乙基纤维素、醋酸丁酸纤维素，环化橡胶、聚异丁烯橡胶、氯丁橡胶、丁腈橡胶、丁苯橡胶，聚氨酯、聚酰胺、聚氯乙烯、聚醋酸乙烯及其共聚物，聚丙烯酸酯、酚醛和脲醛树脂等。其中以氯丁橡胶溶液胶用量最大。溶液胶配制的浓度一般在20±5%。

溶液胶的另一类是有机塑溶胶。如聚氯乙烯树脂分散于不易挥发的增塑剂及溶剂中，粘接时待溶剂挥发后形成胶膜，再经过加热至177℃，使树脂溶解于增塑剂中，冷却至室温时生成坚韧的胶层，在汽车制造中用作卷边的粘接密封胶[32]。

溶液胶还有一类是将少量热塑性树脂或塑料薄膜溶解于有机溶剂中配制成胶浆，它专用于粘接同类塑料。(另见5.1.1.)

溶液胶有较高的起始粘接力和耐水性，但溶剂大都是有毒、易燃、易爆，使用时必须有良好的通风设施。

4.3. 乳液胶粘剂[33,34]

乳液胶粘剂是水基胶粘剂之一，它是一种高聚物在水介质中的稳定的分散液，呈乳白色，固含量在40～60%。它具有不燃、无毒、单组分、适用期长等特点，不足之处是耐水性不好，低温下易结冻。当今乳液胶粘剂的产量已成为胶粘剂中最主要的一类。有醋酸乙烯、丙烯酸酯的均聚物和共聚物；天然橡胶胶乳，丁苯、氯丁、丁腈的胶乳。

为了提高胶接性能，研制了新的聚合方法来制取乳液胶。如合成核壳结构的乳液胶粘剂可改善初粘力、剥离力、耐水性、耐溶剂性，可胶粘难粘的聚乙烯及聚丙烯[35,36]。采用种子聚合可制得粘附性良好的压敏胶和稳定性好的乳液[37,38]。

4.3.1. 聚醋酸乙烯乳液[39,40]

聚醋酸乙烯乳液俗称白乳胶，是乳液中产量最大的品种。乳液中加有邻苯二甲酸二丁酯增塑剂，具有良好的初粘力，胶层无色透明，广泛用于木材、纸制品、皮革、织物、软包装材料，冷冻食品包装、书籍装订，金属箔复贴等。

4.3.2. 醋酸乙烯共聚乳液

这是指由醋酸乙烯与其它单体共聚的乳液。可共聚的单体有非交联性单体如乙烯、氯乙烯、马来酸酯及丙烯酸酯等；交联性单体如（甲基）丙烯酸，甲基丙烯酸缩水甘油醚及*N*-羟甲基丙烯酰胺等。共聚乳液可使胶膜变柔软或较硬，提高耐水、耐热及耐药品性并对塑料有好的粘附力。

(1) 乙烯-醋酸乙烯共聚乳液 作为胶粘剂用的共聚乳液中乙烯含量以12～20%为宜。它具有内增塑，耐水、耐碱性良好，胶膜柔韧，胶接性好的优点，用于聚氯乙烯(PVC)薄膜、食品包装袋的复合，泡沫塑料与胶合板或织物的胶接，书籍的无线装订，纸制品的胶接等。

(2) 醋酸乙烯-丙烯酸酯共聚乳液 丙烯酸酯在共聚物中的含量在20%以下。它提高了低表面能材料的胶接力，用于涂塑纸、泡沫塑料，PVC薄膜等胶接[41]。

其它如醋酸乙烯与丙烯酸共聚乳液可用于金属的胶接，与*N*-羟甲基丙烯酰胺共聚乳液用于塑料贴面板与胶合板的粘接等。

4.3.3. 聚丙烯酸酯乳液

它有甲酯、乙酯、丁酯及异辛酯等几种乳液，但常通过共聚来改善性能。如丙烯酸酯与甲基丙烯酸酯、苯乙烯、丙烯腈、氯乙烯等共聚以调节硬度；与少量（5%以下）的丙烯酸，甲基丙烯酸共聚，使乳液稳定化，并给予反应性及在碱性时具有增粘效果；与氨烷基甲基丙烯酸酯共聚则在酸性时给以增粘；与丙烯酰胺、羟甲基丙烯酰胺等共聚，使乳液不仅具有交联性，而且可外加交联剂进行交联反应，从而提高胶层性能。

聚丙烯酸酯乳液有较好的耐候性及耐碱性。用于无纺布、静电植绒、塑料地砖、皮革、木材、墙纸等制作和粘贴，也可制作压敏胶带及配制建筑用嵌缝胶泥。

4.3.4. 其它乳液

环氧树脂乳液有较强的胶接力，用于制作水泥制品及胶接陶瓷砖等[42]。聚氨酯乳液胶具有良好的剥离力、耐水、不污染环境[43]。乳液中加入3～5%聚环氧化物作交联剂，在室温可固化，胶层坚韧且耐水。用于塑料薄膜、皮革、织物、木材、泡沫塑料板的复贴，也可用作压敏胶。聚氯乙烯乳液胶中须含有增塑剂或与丙烯酸酯、乙烯酯共聚物才有实用性。乳液在pH值7.5～9.5间具有稳定性。胶层有阻燃性，强度及硬度高，耐水、耐药品性、耐磨性、耐食品污染性均优良。用于PVC人造革的制造，聚氯乙烯板与布的胶接等。

4.3.5. 橡胶胶乳[44]

(1) 丁苯橡胶(SBR)胶乳　丁苯胶乳中苯乙烯含量在20～30%。其产量是合成橡胶中最多的品种。作为胶粘剂使用时需配合石油树脂、萜烯酚醛树脂、松香树脂的乳液，碳酸钙等填料以及润湿剂、增塑剂、增粘剂、消泡剂和防腐剂。胶乳有良好的耐热老化性及耐水性，价格低廉。用于地砖、地毯背衬、轮胎帘子线的粘接，也用于混凝土及压敏胶方面。

(2) 氯丁橡胶(CR)胶乳　氯丁胶乳有良好的胶接性和压敏性，耐水、耐久性。配合酚醛树脂及金属氧化物粉末以及其它添加剂，胶接强度不逊色于溶剂型胶，用于木工、家具、制鞋、织物及车辆内装饰胶接，也可制作压敏胶带用。

(3) 丁腈橡胶(NBR)胶乳　丁腈胶乳按腈的含量分有35～40%、25～35%及20～25%高、中、低三种腈含量品种，高腈含量的胶膜坚韧、耐油、耐溶剂性极佳，相反则胶膜柔软性差。它与酚醛树脂、间苯二酚甲醛树脂、氨基树脂、聚醋酸乙烯、聚氯乙烯、聚丙烯酸酯、氯化橡胶及松香等有良好相容性。它们的掺混胶乳用于地毯、无纺布、织物加工及纤维与橡胶胶接，也用于乙烯基塑料、金属等胶接。

(4) 其它胶乳　甲基丙烯酸甲酯-丁二烯(MBR)胶乳以含甲基丙烯酸甲酯30～40%显示最好性能，主要用于纸品加工及无纺布胶接。此外尚有天然橡胶胶乳、丁基橡胶胶乳和异丁烯-异戊二烯橡胶胶乳等可用作粘料及改性其它胶乳。有关橡胶胶乳可参见橡胶，2. 合成橡胶。

4.4. 热熔胶粘剂[45～47]

热熔胶粘剂是固体胶粘剂，在受热熔融、涂胶、胶合、冷却后即凝固而起胶接作用。它不含溶剂，固化速度快(以分秒计)，可重复使用，但胶接的润湿性受气温影响，且耐热性差。已用于书籍装订、无纺布热熔衬、包装、木材板芯拼接、封边、制鞋[48]、道路标线、电子电器等。

热熔胶主要由热塑性聚合物配以各种助剂组成。如增粘剂(松香及其衍生物)以降低熔融粘度，改善润湿性和初粘力；增塑剂(邻苯二甲酸酯等)以提高柔韧性；蜡(石蜡)可降低熔融粘度，改善流动性；填料(碳酸钙、硫酸钡、金属氧化物等)减少收缩率、增加内聚强度及提高耐热性；其它还可加入抗氧剂以防止胶料在高温下氧化变质。

4.4.1. 乙烯-醋酸乙烯共聚树脂热熔胶[49,50]

热熔胶用的乙烯-醋酸乙烯共聚树脂(简称EVA)醋酸乙烯含量18～40%、熔融指数在1.2～400。它是热熔胶中的最大品种，约占90%。EVA与增粘剂、蜡等有良好的相容性，通过不同配比可配成多种用途、不同性能的热熔胶，它具有良好的柔韧性、粘附性、热熔流动性及耐寒性，用于板材封边，单板拼接，书籍装订，纸板包装，聚烯烃塑料，制鞋及金属等胶接。

EVA的皂化物能和酸酐、酰氯、异氰酸酯等反应，能显著地改善其胶接强度。用于衬布上，有较好的耐洗性能，也用于丝织业尼龙棱圈的胶接。

4.4.2. 聚酰胺热熔胶[51～53]

聚酰胺热熔胶通常由二元酸与二元胺缩聚制得，由于熔点高，故通过共聚来降低熔点及结晶度。如由己内酰胺，己二酰己二胺和十二内酰胺合成的聚酰胺6/66/12的熔点由200℃降低至140℃以下。聚酰胺6/66/612/12的熔点95℃，聚酰胺6/66/11/12熔点90℃。聚酯和聚酰胺共熔可制成织物用聚酯酰胺热熔胶。

聚酰胺热熔胶有较好的耐药品性和热稳定性，对金属和非金属材料都有很强的胶接力。用于服装粘合衬，皮鞋绷楦，电器，木材，包装，汽车及装配方面。

4.4.3. 聚酯热熔胶[54,55]

热熔胶用聚酯树脂是由苯二甲酸或其酯、癸二酸或己二酸与二甘醇、丁二醇等进行多元共聚而制得。它具有优良的耐热、耐寒、耐药品、耐候性，热稳定性和电性能也优良，有高的胶接力，特别对软性聚氯乙烯、聚酯更显示出其优点。用于服装的外衣及衬衫的粘合衬，汽车内装饰，电气中电线捆扎，偏向线圈固定，家具的贴边，制鞋及铝塑包装等。

4.4.4. 热塑性弹性体热熔胶[56～59]

热塑性弹性体热熔胶以丁苯嵌段聚合物，氢化丁苯聚合物或苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯嵌段共聚物为基料，配合增粘剂、软化剂、稳定剂及填料制成热熔压敏胶，不含溶剂及水，不需干燥，大大提高了涂胶速度，可调节生产厚胶层制品。用于制作各种包装胶带、标签及卫生

巾等。

4.4.5. 聚氨酯热熔胶

聚氨酯热熔胶通常是由端羟基聚酯、二异氰酸酯及链增长剂如低分子二元醇反应制得嵌段共聚物。该胶含有强极性基团，故胶接力强、弹性好、耐化学药品。用于皮革、木材、塑料、织物及金属的胶接；也用于制鞋及织物涂层加工等方面。

4.4.6. 反应性热熔胶[60~66]

热熔胶具有快速粘接性的特点，但耐热性受到所用的热塑性聚合物的限制。现在热熔胶中引入异氰酸酯基团的化合物，使热熔胶既能保持原有的粘接特性，又能使粘接后继续进行交联反应，从而使耐热性有了较大提高。交联是通过空气中的潮气或用固化剂来完成。它适用于自动化生产线上，如汽车（内装材料）、建筑、木制家具及制鞋工业等。

除了上列的几种热熔胶外，尚有聚乙烯、乙烯-丙烯酸乙酯共聚物、乙烯-丙烯酸共聚物为基料的热熔胶；再湿型、发泡型、密封型的热熔胶也在织物、纸品、皮革、金属、制鞋、建筑及塑料等方面获得了应用。

4.5. 工程结构胶粘剂[67~77]

在60年代开发了能承受较大负荷的环氧-丁腈、酚醛-丁腈等多种结构胶，已应用于高技术领域中。随后开发的结构胶新品种如厌氧胶、改性丙烯酸胶等，使应用领域日益扩大，从而由原来狭义称谓的结构胶改称为工程（结构）胶。

4.5.1. 改性丙烯酸胶[78~80]

(1) 第二代丙烯酸酯胶粘剂（SGA） 它是由（甲基）丙烯酸酯、弹性体（氯磺化聚乙烯或丁腈橡胶）和固化催化剂组成主剂。固化催化剂由过氧化物（异丙苯过氧化氢或特丁基过氧化氢）、促进剂（丁醛与苯胺或丁胺的缩合物和阻聚剂（酚类、醌类、胺类、肟类或铜盐）构成。主剂和固化剂（也称底剂，为碱性物或碱性物与金属皂）组合成双组分胶。胶接时将主剂和底剂分别涂于被粘材料上，叠合，2~3min内迅速初步固化，1h达最高胶接强度。具有不需计量配料，适用期不受限制，固化迅速的特点；且胶接强度、冲击强度、耐热性有了提高；耐水及耐药品性则显著提高。可作金属、金属与塑料等结构的胶接。

胶液有刺激臭味，现采用高沸点丙烯酸酯单体等可制得低臭味的胶液[81~83]。

(2) 第三代丙烯酸酯胶粘剂（TGA） 它是由低粘度丙烯酸酯单体或丙烯酸酯低聚物、催化剂、弹性体组成，经紫外光照射几秒钟即固化。也可添加增感剂促进固化速度。用于玻璃、透明塑料与金属、陶瓷等胶接。

4.5.2. α-氰基丙烯酸乙酯[84~88]（502胶）

它是以氰基丙烯酸乙酯单体为主体，含有3~10%的增稠剂，3~4%增塑剂，0.05%左右的对苯二酚及0.001~0.01%二氧化硫。胶液遇空气中微量潮气能迅速发生阴离子聚合而固化，故又俗称瞬干胶或快干胶。

胶液的特点是单组分、无溶剂、粘度低（60mPa·s/25℃）、不需加热加压胶接，室温下仅几秒至几分钟固化，胶接强度高；但不宜于大面积和多孔材料的胶接。

应用于碳钢的粘接强度为25MPa，铝为15MPa，还可粘接塑料、橡胶、玻璃、陶瓷等；适用于流水线生产，可用于精密仪器、微电机、玩具等粘接、装配、固定和修补。

氰基丙烯酸酯通过添加羧酸、酰氯等酸性化合物或双马来酰亚胺可使耐热温度由80℃提高至120℃；配合聚乙二醇衍生物，磷酸化合物及硅化合物等可改善冲击强度；其它对耐水及耐湿性的改进，采用合成新氰基丙烯酸酯或添加二酮等来解决[89~92]。

4.5.3. 厌氧胶[93~100]

厌氧胶是一种液态胶液，它在隔绝空气（氧）后会很快固化。可分为非结构型和结构型两类，前者是以多缩乙二醇双甲基丙烯酸酯单体为主剂，用于金属件的紧固密封等方面；后者是以环氧树脂或聚氨酯双甲基丙烯酸双酯为主剂，用于金属结构件的粘接或装配。厌氧胶是多组分配合的胶液，其中除主剂外还有引发剂（有机过氧化物）用量为总单体量的2~5%，促进剂（叔胺）0.3~5%，稳定剂（苯酰）0.01%，以及粘度调节剂、染料和触变剂等。

胶层耐水、油、醇、酸、碱和盐等介质。用于密封时，胶的粘接强度要求不高，但抗扭矩力较高。平均松出扭矩(N·cm)：高强度1500~3000，中强度200~700。

胶液粘度范围(Pa·s)：高粘度4~7，中粘度1~4，低粘度1以下。

应用于螺栓、螺钉、螺帽的紧固防松，管道连接法兰面的密封防漏、轴承的固定、转子及滑轮的装配、铸件砂孔的浸渗等。

厌氧胶中加入光敏剂，既可厌氧固化，又可使露于外部的胶液进行紫外光固化，被称为第三代厌氧胶而引人注目。在厌氧胶中加入少量氰基丙烯酸酯后具有快速固化的特点，适用于金属部件、螺栓、轴承等粘接和密封[101]。

4.5.4. 环氧胶粘剂[102~110]

环氧胶粘剂的基本组分是环氧树脂和固化剂。由于环氧树脂中含有极性的脂肪羟基和醚键，对金属材料具

有高的粘接性；树脂形态可自低粘度至高熔点固体，随不同应用而变化，工艺性好，耐介质性优良。可与其它树脂和橡胶掺混，获得性能优越的胶接强度。可选用不同胺类进行室温或加温固化。因而采用不同的组合，使环氧胶能适应不同材料和不同场合的应用，从高技术至民用都得到广泛的使用。根据不同应用要求可添加增韧剂、增塑剂、稀释剂、促进剂、填充剂、偶联剂及抗氧剂等。作为胶粘剂用的环氧树脂以双酚 A 型为最多，其中以 E-51 环氧树脂液体用量为最大。

环氧胶粘剂具有高内聚力，对金属、陶瓷及玻璃均有极好的胶粘性。若用室温固化环氧胶，铝合金粘接件的剪切强度为 15MPa；采用加温固化时，剪切强度可达 25MPa。胶中配合二氧化硅、铝粉等填料，可使固化后的胶料收缩率在 1%以下。

双组分环氧胶粘剂由树脂和固化剂组成，它可室温固化或加温固化。单组分系树脂和潜性固化剂混合一起，需在加热下才能固化[111]。前者使用时需计量配合，调合后的胶有一定时限的适用期，后者直接使用，工艺简便，但必须在较高温度下固化。

环氧胶粘剂作为结构胶粘剂时，常用树脂或橡胶作改性剂来制成。

(1) 用固体的或液体的丁腈橡胶，液体端羧基丁腈橡胶改性环氧树脂，经固化后有较好的综合性能和耐湿热老化性，与金属粘接的剪切强度为 26MPa 以上，T 型剥离强度 80N/cm 比未改性高 15 倍。

(2) 用聚酰胺改性后，具有优异的剪切、剥离和耐疲劳强度，但耐湿性较差。室温剪切强度 42MPa。采用硅烷偶联剂、聚酰胺-11 等处理或反应可改善耐湿性。

(3) 酚醛树脂改性，可耐高温至 200℃，耐热老化性良好，其弱点是冲击强度和剥离强度低。

(4) 聚氨酯改性，具有优越的挠曲性、耐低温性。室温剪切强度为 36MPa，82℃测定为 29MPa。其它有用双马来酰亚胺改性等[112,113]。这些结构胶已用于宇航工业、无孔蜂窝、烧蚀材料、铝合金及其它金属的胶接。

4.5.5. 酚醛树脂胶[114~117]

它是由苯酚与甲醛按不同摩尔比，选用酸性或碱性催化剂合成的不同类型的树脂。当甲醛过量，在碱催化剂下合成的是热固性酚醛树脂；甲醛摩尔比小于 1，用酸催化剂则合成的是热塑性酚醛树脂。酚醛树脂有良好的耐药品性、耐热、耐老化性；缺点是脆性、收缩率大。应用于木材、层压板、砂轮、制动闸瓦、灯头胶接。

酚醛树脂改性后作为结构胶的有：(1) 酚醛-丁腈胶具有高强度、短期耐温达 350℃，耐化学药品。使用温度 −55～260℃，粘铝合金的剪切强度随配方不同在 22～37MPa，剥离强度 60～120N/cm，用于飞机制造中铝合金的胶接，汽车刹车片的胶接等。(2) 酚醛-缩醛胶中所用缩醛有聚乙烯醇缩甲醛、缩乙醛、缩甲乙醛及缩丁醛，韧性好、强度高、耐油及芳烃，并且耐候性特佳。酚醛与缩醛之比可在 1∶10～2∶1 之间改变。剪切强度一般在 20～32MPa，T 型剥离强度 30～70N/cm。应用于金属、陶瓷、玻璃、塑料等胶接。

4.5.6. 聚氨酯胶[118~123]

聚氨酯含有—NCO、—NHCOO 等强极性基团，对各种材料有良好的亲和力，因而对皮革、织物、木材、橡胶、塑料、陶瓷、金属等都有良好的胶接力。最大特点是具有高剥离强度和冲击强度，疲劳应力为 14MPa 时经 100 万次疲劳试验，聚氨酯试样未断裂，此外，耐低温性特别优良，在 −190℃仍显示高的胶接强度，已应用于汽车工业轿车挡风玻璃的胶接密封，制鞋工业的人造革鞋面，丁苯嵌段橡胶大底等胶接，食品软包装袋中的复合，超低温容器胶接及密封、磁带、塑料及织物等方面。

聚氨酯胶大都是双组分，需计量配合使用。单组分聚氨酯胶湿固化速度慢，且胶接强度不能作结构件用，现在开发的热固化单组分聚氨酯胶在 80℃加热 10min 即成。又在胶中加入强磁粉，通过电磁感应加热 1min 可基本胶牢。

4.5.7. 有机硅胶粘剂[124]

它具有优异的电性能，耐水、耐老化及耐化学药品性好，可在 −60～250℃范围内使用。硅橡胶有较好的韧性，能室温硫化，但耐热性及胶接强度均较低，一般作为密封胶用。硅树脂耐温高，需加热加压固化，但胶接强度低。应用于陶瓷、玻璃及金属等胶接，也用作压敏胶的防粘材料（隔离纸，防粘纸）。

脱醋酸型的缩合有机硅结构胶用于玻璃窗的玻璃密封胶，经耐久性试验推算可用 15 年。导电有机硅胶已开发，可压敏粘接固化的有机硅胶已在实用中，此外，用于改性环氧及聚氨酯的有机硅也在开发中[125,126]。

4.6. 耐热胶粘剂[127~132]

耐热胶粘剂是随航空、航天、电气电子及机械工业的需求而开发的。耐热胶的定义及标准划分尚未统一。一般认为属于下列条件均可称为耐热胶：(1) 在 121～176℃下能使用 1～5 年或 204～232℃下使用 20000～40000h；(2) 在 260～371℃下使用 200～1000h；(3) 在 371～427℃下使用 24～200h；(4) 在 538～816℃下使用 2～10min。

耐热胶可分为有机高聚物和无机化合物两类。后者见 4.7. 无机胶粘剂一节。无机类耐温性比有机类高，但胶层性脆；有机类以芳杂环聚合物为主，具有优良的抗热氧降解、耐辐照、耐化学药品等综合性能，已实用化。

4.6.1. 聚酰亚胺胶粘剂[132,133]

它是由芳族二酐与芳族二胺在溶剂(二甲基乙酰胺、*N*-甲基吡咯烷酮或二甘醇二甲醚)中反应制得的聚酰胺酸预聚物溶液，或将它制成纯胶膜或有玻璃布内衬的胶膜，也可配入铝粉填料使用。胶接时，将溶液涂于被粘材料上，先在100～150℃去除溶剂，叠合，再升温至150～300℃或更高温度进行闭环固化。用胶膜时已无溶剂，直接夹入被粘材料之间，在施压260～650kPa下，在90min内逐渐升温至250℃，并保持90min，若要求有较高的机械强度，则可在300℃进行后固化。由于在闭环过程中产生小分子的水，易使胶层产生气泡，故必须施加胶接压力及后固化。为了克服这种缺点，开发了热塑性聚酰亚胺LARC-TPI，它于200℃闭环形成胶膜，胶接条件为1.5MPa，325℃加热5min即可。LARC-IA系线型热塑性聚酰亚胺，可作≤200℃结构胶。LARC-CPI是半结晶性的聚酰亚胺，T_g为222℃，晶体熔融温度350℃，有较好的耐热和热氧化稳定性。胶接钛金属，在400℃、压力约6.9MPa下，胶接15min后剪切强度为43MPa；经316℃热处理100h后于232℃测剪切强度25.3MPa。其它改性方面有聚砜酰亚胺胶、有机硅聚酰亚胺胶。

双马来酰亚胺胶粘剂胶接方便实用，固化中不释出小分子，但耐热≤200℃，由于交联密度大，胶层性脆。常用端氨基或羧基丁腈胶增韧，可是耐热性更降低，为此同三嗪共聚物掺合来提高耐热性和韧性。

聚酰亚胺胶有良好的水解稳定性，耐盐雾及优秀的耐有机溶剂性和耐燃油性，也耐强酸，但遇弱碱会被渐渐侵蚀，臭氧能导致变质。可长期曝露于－196～260℃，250℃可耐200h，377℃可承受10min。耐辐照性也极佳，可用作结构胶，胶接不锈钢、钛、铝等金属，制作电绝缘用玻璃布增强复合材料，也可胶接陶瓷。适用于航空工业及高低温领域的应用。

4.6.2. 聚苯并咪唑胶粘剂

一般使用二聚或三聚体，溶解于二甲基乙酰胺中，加入抗氧剂后浸渍玻璃布，夹入被粘金属间，在加热加压下缩聚形成胶接。缩聚中释放出苯酚和水，胶层易产生孔洞，缩聚固化中必须施加压力。

该种胶粘剂的特点是在高温时有极优异的胶接强度，不足之处是耐热老化较差，在280℃高温空气中不能长期使用，但在538℃经10min拉伸强度仍有8MPa。德国Hoechst Celanese公司1988年开发的Celazole U-60系列的无填料聚苯并咪唑，使用温度－200～425℃，瞬时耐760℃(另见聚酰亚胺和芳杂环聚合物)。

4.6.3. 聚苯基喹喔啉(PPQ)胶粘剂

这是一种线型高分子量、可溶的耐高温胶，溶剂挥发后形成热塑性的胶膜，T_g≈290℃，分解温度大于500℃，胶接件在接近T_g时仍有高的剪切强度。交联型PPQ(简称CPPQ)用来点焊钛金属。为了克服PPQ在高温时的热塑性，合成了端乙炔基PPQ(简称ATQ)，加热下起加成反应，提高了溶解性和热稳定性，胶液具有结构胶特性。改性的品种有坚韧化的ATQ，PPQ单醚及可自聚的PPQ等显示了高的对氧稳定性，适于微电子、宇航用胶。

以上聚苯并咪唑胶粘剂和聚苯基喹喔啉胶粘剂可参见聚酰亚胺和芳杂环化合物。

其它芳杂环胶粘剂如聚喹喔啉、聚苯并噁唑、聚苯并噻二唑等也是耐热胶的品种。芳杂环胶粘剂虽有较高的耐热性，但加工工艺苛刻，需高温、高压(0.5～1.4MPa)、防止胶层中产生气孔，同时售价也较高。现除聚酰亚胺胶已有应用外，其它品种在工业上还很少采用。

4.6.4. 其它类型耐热胶粘剂

(1) 环氧胶类　由脂环族的双环戊二烯合成的环氧树脂以顺丁烯二酸酐固化，耐温可达250℃，剪切强度16MPa。以多官能环氧树脂(如氨基四官能环氧树脂、对氨基苯酚三官能环氧树脂)及酚醛-环氧树脂等固化后均可耐200℃左右的温度。

(2) 有机硅胶粘剂　以有机硅氧烷为骨架，其有机基团有甲基、苯基和甲苯基，苯基含量高耐热性可提高；若在其主链中引入各种金属元素(如钛、铝、锡)或硼等耐热性更可提高。这类胶粘剂的胶接强度不高，但耐热性、耐介质和耐候性都优良，使用温度范围在－60～400℃，短时可达450～550℃。用于玻璃、陶瓷、电气电子等方面的胶接密封。

4.7. 无机胶粘剂[134～136]

无机胶具有阻火性、耐久性、耐高温及价格不贵的特点。一般有机类胶的耐热性不超过150℃，而无机胶则耐温800℃以上，乃至3000℃。

无机胶按其固化方式分类如下。(1) 热熔型：含低熔点合金(焊锡等)、玻璃、玻璃陶瓷、硫黄等，以加热熔融胶接。(2) 气干型：含可溶性硅酸盐、粘土等，胶接中水分或溶剂挥发而固化。(3) 水固型：含石膏、硅酸盐水泥、矿渣水泥、铝酸盐水泥等，和水发生反应而固化。(4) 反应型：含硅酸盐、磷酸盐、碱性盐等，和化学物质发生反应而固化。

无机胶大都以硅酸钠、氧化铅、磷酸盐、氧化镁与氯化镁混合物等为粘料，现就其中主要的几种简述如下。

4.7.1. 可溶性硅酸盐胶

它是以碱金属硅酸盐为粘料，加入金属氧化物及填料等组成。硅酸钠俗称水玻璃是一种无色、略有粘性的

粘稠水溶液，它是这类中最主要的一种。金属氧化物常用的有氧化硅、氧化镁、氧化锌等。胶接后耐温可高达1100℃。主要用于纸、纸箱、瓦楞板、金属、陶瓷、玻璃、石料、铸造等。

硅酸盐可与氟硅酸盐或氧化硅反应生成耐酸水泥，具有近似于钢的低收缩和热胀系数。糊状硅铝酸盐胶具有耐有机溶剂、油、水及各种强酸的性质，但耐碱性较差。胶接中碳钢轴套压剪强度60MPa，最高使用温度1300℃，线膨胀系数11×10 $^{-6}$/℃。用于金属、陶瓷、玻璃、石料等胶接。

4.7.2. 磷酸盐胶

它是由磷酸与硅酸钠、金属氧化物及氢氧化物反应而成。磷酸锌是非常主要的产品，广泛用为永久性齿科胶泥，它也可用有机硅改性制成齿用填充料，压缩强度高达200MPa。

4.7.3. 氧化铜磷酸胶

它是由甲组分为黑色略带银灰光泽的氧化铜和乙组分为磷酸与氧化铝配制成的酸式磷酸铝溶液组成。它具有较好的耐水及耐油性，但不耐酸碱。胶接中碳钢轴套压剪强度90MPa以上，耐高低温，800℃仍有一定胶接强度，－180℃时强度不变。胶层的导热系数接近于陶瓷，线膨胀系数小于1×10^{-6}/℃，体积电阻率$10^{10\sim11}\Omega\cdot cm$。应用于车刀、铰刀、铣刀的胶接，钻模定位，汽缸、发动机的修复等。

4.7.4. 其它无机胶

重金属碱性盐如镁水泥作为耐火材料、陶瓷和玻璃的胶接，最终强度可达48MPa；氧化镁与氯化镁混合物具有较好的耐热和耐化学性，以双组分供应，使用时混合。密陀僧胶泥是一氧化铅与少量甘油配制而成，能耐弱酸及硝酸，但和硫酸起反应。应用于管阀、槽斗、玻璃、石料、导气管的修补，也可用于灌封电子设备的陶瓷密封。

4.8. 压敏胶粘剂[137]

压敏胶粘剂是胶粘剂中的一个特殊品种，通常这类胶粘剂不单独使用，而将它制成压敏胶带或压敏胶制品使用。

许多聚合物都可制成压敏胶粘剂，重要的有以天然或合成橡胶为基料的压敏胶粘剂，以丙烯酸酯为基料的压敏胶粘剂，以及以SIS（苯乙烯/异戊二烯/苯乙烯）或SBS（苯乙烯/丁二烯/苯乙烯）嵌段型热塑性合成橡胶为基料的热熔压敏胶粘剂。

橡胶型压敏胶粘剂除天然或合成橡胶外，尚须添加增粘树脂、补强剂、防老剂、抗氧剂、硫化剂等，经素炼后在有机溶剂中溶解配制而成。

丙烯酸酯型压敏胶粘剂是将丙烯酸酯类单体加入溶剂或水中，经引发剂引发聚合，而制成溶液型或乳液型压敏胶粘剂。

热熔压敏胶粘剂是将热塑性合成橡胶添加增粘树脂、石蜡、填料、抗氧剂等在一定温度下熔融配制而成。

上述的压敏胶粘剂根据不同的用途和需要分别涂在织物类如棉布、合成纤维布、玻璃布和无纺布上，或塑料薄膜类如聚氯乙烯、聚乙烯、聚丙烯、聚酯等薄膜，纸类如牛皮纸、绉纹纸、铜版纸、玻璃纸、涂塑纸等之上。涂布压敏胶粘剂之前，可先在基材上进行底涂或背涂处理。涂布乳液型或溶液型压敏胶粘剂可用滚涂、凹版涂、刮刀涂等形式，涂布后经烘道干燥，收卷即成为压敏胶制品。热熔型压敏胶涂布时需将胶料在胶槽中加热至熔融状态，然后再直接涂在基材表面，经冷却后收卷即为压敏胶制品。

压敏胶粘剂可分成包装用和办公用压敏胶带，医用压敏胶带和制品，电绝缘用压敏胶带，涂装遮蔽用压敏胶带，胶粘标签，双面压敏胶带，泡沫胶带，金属箔胶带，道路标志，耐热胶带，尿布，卫生巾等。

4.9. 射线固化型胶粘剂[138～140]

射线固化型胶粘剂是指由低分子量的聚合物或单体制成的胶粘剂在200～400nm波长的紫外光或100kev～5Mev能量的电子束辐照下，吸收了辐射能而引起进一步聚合或交联的一种胶粘剂。丙烯酸酯类胶粘剂是其主要品种，经过改性后的丙烯酸酯树脂，添加光敏剂后，在紫外光下进行固化，用于玻璃，光学玻璃等的粘接。丙烯酸酯类共聚树脂可用低能电子束固化制造压敏胶带，它具有耗能低，效率高，污染小等优点。

5. 粘接技术

要获得良好的粘接效果，首先要求被粘件的接头在不影响制品的结构性能下，尽量增大粘接面积，再选用适宜的胶粘剂，按合适的工艺条件进行粘接。

工艺条件包括：(1) 粘接前先对被粘件的表面进行处理，去除油污、锈蚀，以提高对胶粘剂的润湿性，这是非常重要的步骤。常用的有以溶剂除油污，砂磨或喷砂表面处理及表面化学处理法。(2) 胶粘剂的配制，单组分胶可直接应用，双组分或多组分胶需按规定称量，混合均匀后使用。胶料混匀后应在规定适用期内用完。(3) 涂胶，液态或糊状胶粘剂可用刮、刷、滚胶等方式进行，稀液可喷涂。一般胶层厚度控制在0.05～1.5mm为宜。涂胶遍数1～3次，按说明书规定操作，每涂一次胶液应待溶剂基本挥发后再涂第二次胶液。(4) 叠合，将涂过胶的粘接面对准叠合，压紧。(5) 固化，将粘合后的制件，在规定压力、温度和时间内进行固化。最后在常温下将粘接件取出即成。一般加温固化和增长时间

比常温固化的强度高。

5.1. 材料粘接

5.1.1. 塑料的粘接[141,142]

塑料的粘接方式随热塑性和热固性，结晶性及极性大小而不一。但塑料的极性大、结晶性小的则粘接性好；反之则粘接性差，需经特殊表面化学处理后才可提高粘接性。热塑性塑料尚可用热熔法、溶剂法和胶浆法粘接。

(1) 热熔法 热塑性塑料在加热下会熔融，因而热熔法适用于同种热塑性塑料的粘接。热塑性塑料的熔融温度见表1。

表1 热塑性塑料的熔融温度

塑料种类	熔融温度,℃	塑料种类	熔融温度,℃
PVC(玻纤15%)	75～105	聚甲醛	180
高压聚乙烯	107～115	聚碳酸酯	268
聚丙烯	168	尼龙66	265
聚苯乙烯	100～105	聚苯硫醚	285
高抗冲ABS	100～115	聚醚酮	334

广泛采用热熔法的是熔点低的PVC，聚丙烯，聚乙烯及聚苯乙烯，已实用化。热熔法可用热焊枪以热风使塑料焊条熔化粘接，也可高频熔接使包装塑料薄膜熔接，此外尚有热板法、超声波熔接等。

(2) 溶剂、胶浆法 溶剂法是将溶剂涂于塑料表面，使膨润、溶解后贴合。胶浆法则是将塑料溶于溶剂中配成5～20%的溶液，涂于同类塑料上进行粘接。胶浆用溶剂及配合比例见表2。

表2 胶浆用溶剂及配合比例

塑 料	溶剂组成
聚苯乙烯	甲苯：二氯甲烷=100：50
丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物(ABS)	丁酮：二氯乙烷=100：50
聚丙烯酸酯	二氯甲烷：乙醇=150：100
聚碳酸酯	二氯甲烷：二氯乙烷=60：40
聚氯乙烯	四氢呋喃：环己酮=90：10
聚苯醚	氯仿：四氯化碳=95：5
聚砜	氯仿

(3) 胶粘剂法 它适用于同种、异种塑料间粘接，也可用于与其它金属或非金属材料的粘接。

通用塑料的耐热性都不高，以选用常温固化的胶粘剂为宜，如室温固化环氧胶、聚氨酯胶、氰基丙烯酸酯胶、改性丙烯酸酯胶与氯丁胶等。异种材料粘接时，如果对其中一种材料粘接力差时，可先涂一层具有亲和力的底胶后再行粘接。聚乙烯、聚丙烯需先经电晕或火焰法表面处理，或用铬酸浸泡处理后，可用环氧胶、酚醛-氯丁胶、聚氨酯胶等粘接。聚四氟乙烯塑料则需经萘基钠四氢呋喃溶液处理才能用通用胶粘剂粘接[143]，一般经化学表面处理后，乳白色的材料会变成棕色。关于材料粘接时选用胶粘剂种类，可查阅文献[144]。

5.1.2. 木材的粘接[145～147]

木材是多孔性材料。木材粘接用胶粘剂有动物胶和合成胶粘剂两大类。常用的动物胶有骨胶、皮胶、鱼胶、血胶、干酪素胶等，其缺点是耐水性差。

木材与木材粘接[148～153]采用的胶粘剂有脲醛胶、酚醛胶、三聚氰胺甲醛胶、聚醋酸乙烯乳液（白乳胶）、乙烯-醋酸乙烯树脂热熔胶、聚氨酯水乳液胶、氯丁胶、皮骨胶等。

木材与织物的粘接，采用白乳胶、丙烯酸酯乳液、氯丁胶等。用作墙布的粘贴。

木材与混凝土的粘接，采用白乳胶、氯丁胶、环氧胶及再生胶等。

木材与塑料的粘接，采用EVA乳液，醋酸乙烯-丙烯酸酯树脂乳液、氯丁胶等用于塑料贴面板、塑料地砖等粘贴。

木材与金属的粘接，采用环氧胶、氯丁胶等，具有较好的粘接性能。

5.1.3. 橡胶的粘接

橡胶的粘接包括生橡胶和橡胶制品的粘接，基本上可归纳为四种粘接方法。

(1) 硫化橡胶的粘接 应先将硫化橡胶用砂布打磨或用浓硫酸浸泡，洗净后粘接。

胶粘剂以选用被粘橡胶的同类生橡胶溶液为宜，氯丁胶粘剂对多种硫化橡胶有好的粘接性。

(2) 橡胶与金属的粘接 常见的须用此种粘接方式的有钢丝轮胎、防震橡胶与金属等材料。为了提高粘接力，钢丝先用间苯二酚-甲醛-白炭黑处理，也可在被粘橡胶和金属上涂以三苯甲烷三异氰酸酯溶液，或在胶粘剂中加入2～10%三苯甲烷三异氰酸酯溶液以提高粘接力和耐热性。

(3) 橡胶与织物的粘接[154] 常用于胶布雨衣，运输胶带、轮胎制品中。所用的织物有棉、人造丝、维纶、锦纶、聚酯、玻璃纤维及芳纶帘子线等。粘接方法有：①浸渍法。该法是将织物先用间苯二酚甲醛树脂和橡胶乳液作增粘处理，再用压延机上胶或贴胶，使橡胶与织物产生牢固粘接。②胶液法。该法用于制造胶布、胶管、胶带和其它夹布橡胶制品，系将橡胶、树脂等组分与有机溶剂组成的胶液涂于织物表面，使之与橡胶粘接。③直

接粘接法。该法是将间苯二酚乙醛树脂、间苯二酚六亚甲基四胺络合物、粘合剂 A（六羟甲基蜜胺五甲醚）、RL（间苯二酚/六甲氧基甲基蜜胺）和 RS（间苯二酚/硬脂酸）等增粘组分按需要直接加入橡胶料中，在橡胶制品加工过程中使之与织物牢固粘接。可用于制运输带、尼龙胶布等。

（4）橡胶与塑料的粘接　这类材料的粘接较为困难，如鞋用的人造革、合成革、合成丁苯嵌段橡胶大底等，均需经过表面处理，或采用特殊底胶在被粘材料上涂布，干后用胶粘剂粘接。常用的胶粘剂有氯丁、甲基丙烯酸甲酯接枝氯丁、丁腈-酚醛及聚氨酯等胶粘剂。

5.1.4.　金属的粘接

金属的品种极多，但使用最多的是钢铁，其次是铝、钛及其合金。金属在空气中，其表面易形成氧化膜，并吸附着水分，金属表面又常沾污着油脂，粘接前必须加以表面处理，去除氧化膜，露出活性的表面，以有利于提高粘接强度。表面处理方法根据不同金属材料可选用喷砂、砂布打毛、脱脂、酸蚀及阳极化方法，有关化学酸蚀法可参阅文献［155］。

金属相粘接选川胶粘剂时以用结构胶，如酚醛-缩醛、酚醛-丁腈、环氧-丁腈、结构用聚氨酯、厌氧胶等为宜。

5.1.5.　纸的粘接

纸张具有多孔性，可选用水基胶粘剂粘接，通过纸的毛细孔而渗入纸的内部，产生粘接力。所用胶粘剂有天然类如淀粉、骨胶、酪朊、阿拉伯树胶等，也有合成胶粘剂如聚乙烯醇溶液、聚醋酸乙烯乳液、乙烯-醋酸乙烯共聚物乳液或其固体热熔胶、丁苯胶乳、丁腈胶乳及氯丁胶乳等。无机主要是硅酸钠（水玻璃）等。

5.1.6.　玻璃的粘接

粘接玻璃的胶粘剂要求透明度高、耐候性好，具有一定的柔韧性，热膨胀系数低。

（1）安全玻璃制造　它是以聚乙烯醇缩丁醛与增塑剂经混炼后压延制成的胶膜夹入两块玻璃之间，紧压下升温热压制得。它用作汽车和飞机的风挡玻璃。

（2）光学玻璃的制造[156,157]　它要求胶粘剂有近似玻璃的透光率（>90%）和折射率（1.53 左右），早期较多使用的是热熔性的冷杉胶，继之使用耐寒性及强度均有提高的甲醇胶（系二甲基乙烯乙炔基甲醇）以过氧化苯甲酰引发聚合几小时，至所需粘度后涂胶粘接。现在使用的是性能更完善的环氧及有机硅光学胶，聚醋酸乙烯胶也有采用。主要用于棱镜及透镜的粘接。

（3）夹层玻璃密封粘接　在两块窗玻璃之间用铝制型材作垫条，保持一定间距形成一个空气层，在玻璃四周进行密封粘接，起到隔热和保温作用。采用的胶粘剂有韧性环氧胶、有机硅弹性密封胶等，起粘接和密封作用。

（4）玻璃与金属框架的粘接　许多宾馆、大楼均有大面积的玻璃门及玻璃作外墙，它是在马蹄形合金型材中嵌入玻璃，所用胶粘剂为环氧型。

5.2.　粘接方法

5.2.1.　涂胶方法与设备[158,159]

胶粘剂的种类很多，原始形态也各不相同，为了使胶接的接头获得最佳性能，必须根据胶粘剂的形态，选用适当的涂胶方法，以形成厚度均匀的胶层。对于热熔胶可选用热熔胶枪（机），对干粉状胶粘剂可进行喷涂，对于液状、糊状或膏状胶粘剂可进行刷涂、喷涂、注胶、浸胶、漏胶、丝网印胶、刮胶、滚胶等方法。较常用的涂胶装备如图 1～图 7。压力挤压枪适用于单组分液状或膏状胶粘剂。喷涂装置有有气、无气、静电、热喷等工艺，适用于单组分液状和粉状胶粘剂。

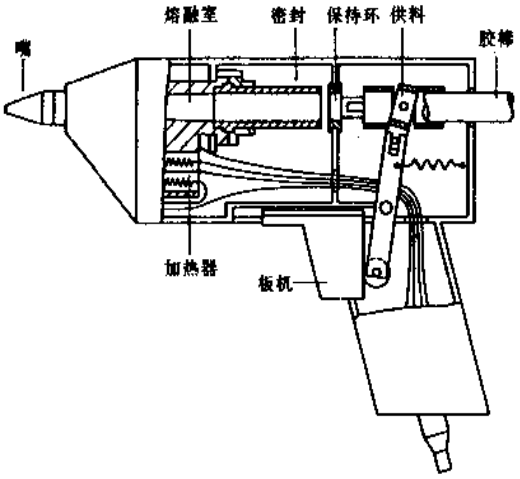


图 1　热熔胶涂胶枪

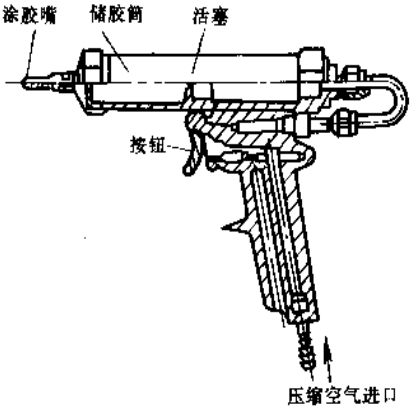


图 2　压力挤压枪

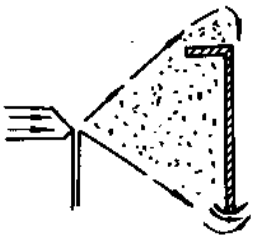


图3 喷涂装置示意图

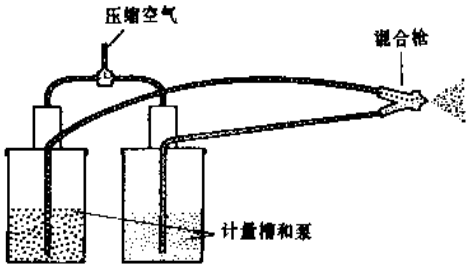


图4 双组分胶混合涂胶装置

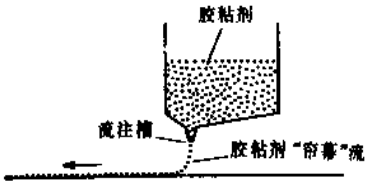


图5 "帘幕"式涂胶装置

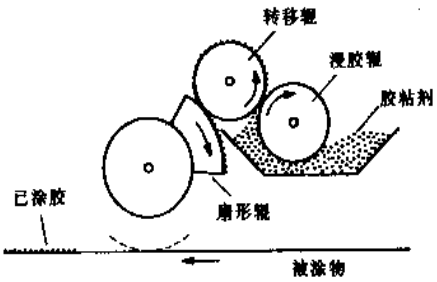


图6 扇形涂胶装置

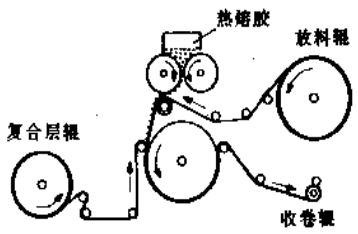


图7 热熔涂胶装置

5.2.2. 固化方法[137,160]

各种胶粘剂必须经过固化(凝结)才能得到牢固的胶接接头。固化过程分物理和化学两种方式,物理方式的固化如热熔胶由热熔枪中挤出后由热变冷而完成"固化"。化学方式的固化如单(或双)组分的胶粘剂通过加热或在室温下放置而完成其化学反应,此化学反应可以是聚合型、加成型、缩合型,也可以是硫化型的化学反应。

单组分室温化学反应型胶粘剂有 α-氰基丙烯酸酯胶、聚氨酯胶、氯丁-酚醛胶,室温固化有有机硅胶等。

双组分室温化学反应型胶粘剂有聚氨酯胶、环氧胶、反应型丙烯酸酯胶等。

单组分加热化学反应型胶粘剂有单组分环氧胶、酚醛-丁腈胶、酚醛-缩醛胶、有机硅胶等。

双组分加热化学反应型胶粘剂有改性环氧胶、酚醛-丁腈胶等。

胶粘剂的固化方法除在室温放置固化外,还可采用直接加热(如烘箱,电热,蒸汽)法,红外或远红外辐射加热法,电感应加热法,高频电介质加热,超声波固化,射线辐照固化,激光固化,紫外固化等。

5.2.3. 压敏胶带加工

压敏胶带和压敏制品由于被涂的基材品种不同,压敏胶粘剂的种类不同(如溶剂型、乳液型、热熔型等),其加工制造方法和涂布设备[167]也不同。常见涂布装置见图8。

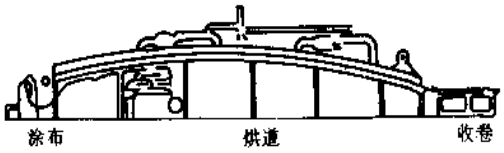


图8 压敏胶粘带的加工装置

压敏胶带需在压敏胶带的涂布装置中制造,该装置主要分成3部分。第一部分为涂布系统,将压敏胶均匀涂布在基材上。第二部分为烘道干燥部分,将基材压敏胶中的溶剂,水分除去或进行交联。第三部为收卷部分,将涂胶后的基材卷取为成品。

涂布系统是压敏胶带加工装置中的关键部位,其涂布形式主要有刃刮刀涂布器见图9,辊刮刀涂布器见图10,逗号辊刮刀涂布器见图11,逆转辊涂布器见图12,压辊-棒辊涂布器见图13,凹印辊涂布器见图14。

烘道干燥部分可用电热、煤气、蒸汽等方法直接或间接加热。若是热熔压敏胶,则该部分为冷却段。若是无溶剂辐照型压敏胶,则该部分为电子束辐照或紫外辐照段。

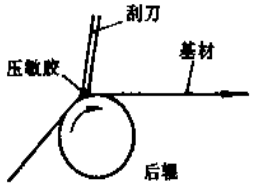


图 9　刃刮刀涂布器

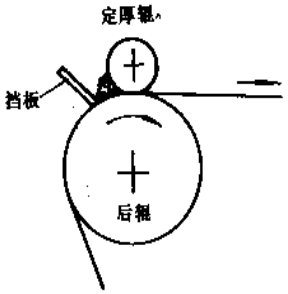


图 10　辊刮刀涂布器

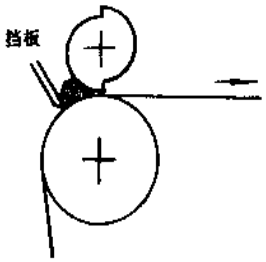


图 11　逗号辊刮刀涂布器

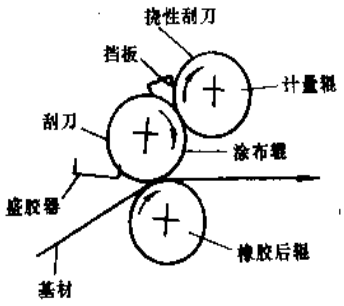


图 12　逆转辊涂布器

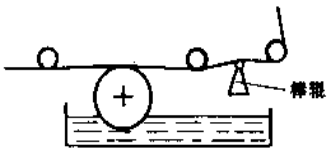


图 13　压辊-棒辊涂布器

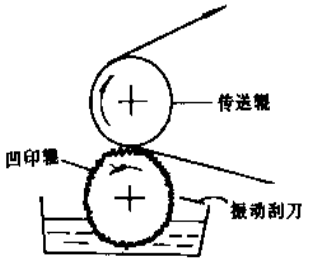


图 14　凹印辊涂布器

卷取部分系将烘道出来的压敏胶带卷成大卷或一定长度的小卷。大卷还需分裁复卷成小卷，而小卷只需按一定宽度裁切成小卷即可。

6.　胶粘剂性能试验

胶粘剂性能试验是评价胶粘剂性能、粘接工艺、表面状态、固化工艺和胶粘剂应用质量指标的方法。

6.1.　胶粘剂物理机械性能、耐久性及无损检测[162,163]

胶粘剂的测试包括胶粘剂本身的性能测试和粘接头胶层的测试两部分。胶粘剂的物理性能包括外观、密度、含固量、粘度、pH 值、使用时间、贮存期、可燃性和易燃性、毒性或生理有害性、涂布量等项目，机械性能有胶的拉伸强度、断裂伸长、杨氏模量等项目。粘接头胶层测试项目有：静态粘接强度，包括拉伸强度、拉剪强度、压剪强度、劈裂强度、剥离强度、弯曲强度、蠕变强度、持久强度、不均匀扯离强度等；动态粘接强度包括冲击强度、振动强度、疲劳强度等。

耐久性试验除力学耐久性外，一般还必须进行耐环境介质试验，包括耐热、耐寒、冷热交变、热老化、耐湿、耐湿热、耐沸水、霉变、盐雾、浸介质（介质有水、油、燃料、化学品）以及真空和辐照试验，测定胶的粘接强度。老化试验是衡量粘接头耐久性的一种手段。大气曝晒试验可测定结构胶最初几个月内和 2～3 年后的强度下降值[164]。加速老化耐候试验是在模拟自然环境的条件下，组合几种因子在加速老化机里进行的，它能在较短时间内预测粘接头的耐久性。耐候试验有日光型、碳弧灯、氙灯等类型。现在还在研究用扭摆试验环境条件对各种结构胶的影响，用拉伸机测量老化前后在负荷下胶缝的剪切形变，从而对环境中负荷接头的耐久性作出评价。此外，对压敏胶带还有用光学方法进行评价，如玻璃纸压敏胶带在日光型老化机中光照，测定颜色变化，反映对胶的影响[165]。

对于一些专门的胶粘剂，都有相应的测试方法，如热熔胶试验方法[166]，压敏胶带试验方法[167]，齿科用胶

的试验方法[168]等。

对粘接成品的质量管理，除了上述破坏性测试方法外，还应用无损检验方法（NDT）[169~171]。无损检测主要应用于产品质量控制、验收检验、及在生产现场进行定期或不定期检查，尤其在关键的粘接部位，更迫切需要用无损检测技术来测定工艺过程中形成的缺陷。无损检测方法目前主要有敲击法、声发射法（AE）、声阻法、声谐振法、涡流-声检测法、超声波检查法、X射线技术、激光全息照相干涉测量、热学检测法和切变照相法等[172]。每一种方法都有一定的运用范围和相对的优缺点，都还不够成熟，期待今后研究改进。

6.2. 胶粘剂标准

为了对胶粘剂质量规格进行管理，建立了产品质量标准和试验标准，规定了有共同性普遍性的试验项目、方法及指标。世界各国、各团体以及军用团体都制定有胶粘剂质量标准和试验标准，主要的有国际标准（ISO）[173]、美国试验材料协会标准（ASTM）[174]、中国国家标准（GB）[175]和日本工业协会标准（JIS）[176,177]。

由于胶粘剂品种牌号较多，应用范围广泛，被粘接材料种类繁杂，涉及的产品质量标准和试验标准很多，需要时可以从上述标准和其它有关标准中查到。

7. 胶粘剂的应用

7.1. 包装工业

包装工业是胶粘剂最大的销售市场，所用胶粘剂分包装材料生产和包装应用两部分。

瓦楞板生产用淀粉胶粘剂，粘度低、易涂布，贴合后加热急速糊化增粘产生高的初粘力，但耐水性差。聚醋酸乙烯乳液和热熔胶能高速生产，但因价格较贵，仅应用于增强瓦楞、两面复瓦楞等特殊用途。在制造软包装材料的复合膜时，干复合法生产是在印刷的基膜上涂布二组分聚氨酯溶剂型胶，干燥后与处理过的聚烯烃薄膜贴合，适用于含水食品或物品的包装，能灭菌处理。湿复合法是用聚醋酸乙烯乳液，醋酸乙烯-丙烯酸酯共聚乳液复合纸与纸、铝箔、玻璃纸等，可用于烟草包装。纸与维棉纱布复合用聚乙烯醇水溶液。食品包装复合薄膜用无溶剂双组分聚氨酯胶，可高速度生产，该种薄膜可用于快餐包装及调味品等的袋包装[178]，无菌包装能保存食品的原风味，迎合消费者的需求，一般用多层结构塑料复合薄膜，如LLDPE，PVDC或EVOH，LLDPE及中间层聚烯烃树脂胶五层复合膜，能包装高酸度和低酸度食品如牛奶、奶酪沙司、蔬菜汁等[179]。纸袋、纸箱、纸管、纸杯等各类纸器生产使用淀粉胶水，和聚醋酸乙烯均聚或共聚体胶粘剂。聚酯瓶的底座碗用热熔胶粘接[180]，易拉罐盖用尼龙与乙烯-丙烯酸共聚体拼混料粘接，并以热熔胶代替焊锡用于罐身搭接。贮存液体和有毒的化工原料的钢制卷边容器采用环氧胶粘剂解决卷缝渗漏问题[181]。标签用胶粘剂种类有糊精、淀粉、再湿性胶、压敏胶、热熔胶、乳液等。自粘标签用天然橡胶-树脂组合的溶剂型胶。干湿两用标签用亲水性的聚乙烯吡咯烷酮，丙烯酸酯共聚体，对蔬菜、水果、水产品等干湿都能粘着。聚乙烯瓶一般经火焰处理后才能标贴，现也开发了水基丙烯酸压敏胶在不处理的聚乙烯上粘贴[182]。所谓无形压敏胶商标是将印有文字的透明薄膜商标粘贴在包装容器上，使人能看到商品本身。压敏型或再湿型的表面保护膜贴在金属板、塑料板、装饰板、大理石、玻璃、高级家具等表面上，在运输和使用时防止擦伤，污染，而剥去后没有残胶剩留。封缄材料用再湿性胶带，它是牛皮纸基材上涂布动物皮胶水、改性淀粉或水溶性合成树脂制造，多用于瓦楞箱的封缄。卷烟生产用淀粉胶粘合卷烟缝，醋酸乙烯共聚乳液用于过滤嘴生产。书籍无线装订用聚醋酸乙烯乳液，含固量高的乳液可适应100本/min的生产速度。硬书皮外壳装订用嵌段丁苯橡胶热熔压敏胶，外壳不起皱，不翘曲。

7.2. 土木建筑业

随着土木建筑向高级和大型发展，对采用的胶粘剂和密封剂也提出更高的要求。

室内装饰方面[183]，墙纸粘贴主要用水溶性和乳液胶粘剂，溶液型胶反应用于金属板上。胶粘剂种类包括羧甲基纤维素、淀粉、聚醋酸乙烯、聚丙烯酸酯、丁苯胶乳、氯丁橡胶、聚氨酯等。粉状淀粉胶使用时用水迅速溶成胶水后裱糊墙纸。还有一种橡胶型压敏胶用于既可粘又可取下的糊墙纸[184]。贴瓷砖、马赛克和石板使用含水泥的树脂乳液如SBR胶乳和环氧树脂、聚氨酯胶粘剂。粘贴PVC塑料挂镜线和踢脚板用聚氨酯、过氯乙烯树脂、氯丁胶粘剂。浴室装修要求湿面粘接性和耐水性好，可采用环氧胶粘剂。木质地板料则使用松香或聚醋酸乙烯乳液、聚乙烯醇水溶液，也可用丁苯胶和氯丁胶。铺地毯使用的胶粘剂应与背衬匹配，主要为松香、聚乙烯基醚、聚丙烯酸酯、环氧、聚氨酯，也用天然橡胶和SBR胶乳。铺PVC地板使用聚丙烯酸酯乳液、氯丁胶乳、醋酸乙烯共聚乳液。也可用低粘度压敏胶铺设，可以刷、刀抹或辊涂，铺设后即可在地板上行走。橡皮地面主要用在公用受力场合如地下铁道站、机场、学校等，使用聚氨酯或环氧-聚酰胺胶粘剂，也有用氯丁胶乳和丙烯酸酯乳液。建材生产方面，石棉纤维板、钙塑板、膨珠吸声板等生产主要应用酚醛树脂、脲醛树脂、聚醋酸乙烯等胶水。天然大理石和花岗石在锯切、磨抛和搬运过程中发生板材裂缝、破损等情况时，能用聚酯树脂胶粘剂渗透补强或将破损板材与边角余料胶合，生产拼花石板材，这样既增加了石板材的花色品种，也解决了破损石

板材的利用。大规模混凝土工程如桥梁、大坝、高层建筑、深海工程、海上油田工程等使用环氧胶粘剂可把有预应力钢筋混凝土联接成整体，以保证力学稳定性。在混凝土桥面与桥墩连接处产生的龟裂，可用低粘度环氧胶注入修补。在旧的混凝土上施工时，涂布环氧树脂砂浆中间层，能使新旧混凝土永久性粘接。混凝土与石材粘接使用单组分室温固化改性环氧胶，以水分固化，可挠性和耐久性均佳[185]。聚合物水泥已大量应用于混凝土接缝、破损部分的修补，防水施工、地面补强等方面。桥梁加固和危房整修使用环氧胶粘贴钢板有很好的经济效果。高速公路、飞机跑道修造应用SBR胶乳改性沥青，聚硫橡胶，聚氨酯等。在土木建筑中大量使用了密封胶和腻子如中空玻璃窗用有机硅密封胶，地下隧道工程用聚氨酯密封胶，桥梁、海岸和道路上的膨胀连接处用两组分聚硫密封胶。新开发的单组分改性聚硫密封胶，是氧气固化体系可低温固化，耐寒−55℃，应用于建筑物内外接缝密封[186]。

7.3. 木材工业

粘合木板，生产胶合板、纤维板、木屑板、装饰板等都使用合成胶粘剂，用量最多的是脲醛树脂胶水，以溶液或粉末形式销售。天然的明胶、酪蛋白胶水仅限于少数部门使用，如制作小提琴等。木材和木制品粘接广泛使用聚醋酸乙烯乳液，一般含少量增塑剂调节成膜温度。生产木屑板使用不加填料的脲醛树脂胶水，木屑喷胶平均含量约10%，面层比芯层多，先分别涂面层和芯层，然后在热压机中压制，再经精修成木屑板。用三聚氰胺改性的脲醛树脂胶生产耐水的木屑板，适于建筑和高温条件下使用。装饰板、粗纸板、纤维板生产使用三聚氰胺甲醛树脂；贴面纸浸渍树脂后经干燥，压贴到板材上加热130～180℃贴牢。生产粗纸板和纤维板也用酚醛树脂加热130～180℃固化；加入酸性固化剂如对甲苯磺酸也能室温固化。使用酚醛树脂时要求木材含湿量较低（6～10%），如使用间苯二酚树脂，含湿量可高达18%，固化剂是多聚甲醛。也可在树脂中并用血粉或植物蛋白质较为有效。木材与其它材料粘接如厚0.2～0.4mm的硬聚氯乙烯或聚苯乙烯片材粘贴到木制品上作装饰用，可用醋酸乙烯-乙烯共聚乳液。发泡聚苯乙烯用聚醋酸乙烯溶液或乳液与木板胶合生产芯子和垫子，聚氨酯泡沫与木板粘合做椅子或床的材料可使用氯丁胶粘剂、聚醋酸乙烯、EVA乳液等。木质夹芯板主要用途是制造家具、建筑壁板、门板、缝纫机台板等[187]，如面板是金属板，则选用环氧胶和酚醛胶粘剂。层压板生产，如结构用、芯材用，可用间苯二酚胶水、水基聚氨酯为胶粘剂；装饰贴面板主要用三聚氰胺树脂胶合。一般用途时，芯材用脲醛树脂或水基聚氨酯，贴面用脲醛树脂胶合。层压板生产主要应用间苯二酚树脂和脲醛树脂，也有采用改性醋酸乙烯固化型乳液的[188]。湿木材粘合应用环氧树脂、间苯二酚树脂、聚氨酯等。在木材粘接工艺方面，高频和微波加热技术能在短时间内完成粘接工序。拼接木胶合板面板用胶带是水溶性聚丙烯酸类、改性淀粉，对草板浸渗性良好[189]。贴合木纹装饰纸、塑料装饰薄膜等贴合用胶主要是聚醋酸乙烯乳液，或添加少量脲醛树脂增加初期粘性和补强作用。木材封边要求胶粘剂固化快，粘接力强，采用热熔EVA树脂，适应木片和聚氯乙烯封边。隅角用大块木料的粘接使用醋酸乙烯乳液、EVA热熔胶等。家具用竹胶板有两类[190]，一是竹篾胶合成型，另一种是竹旋片多层胶合成型，都使用脲醛树脂胶水。

7.4. 制鞋工业[191,192]

胶粘剂在制鞋工业的应用，改革了传统的制鞋方法。当今鞋用合成材料繁多，鞋底材料有热塑性橡胶、天然橡胶、合成和天然皮革、聚氨酯弹性体等。鞋面材料有合成和天然皮革、织物。内部和中间部件用材料有无纺布或皮革制的支跟包头，橡胶或高聚物、皮革制的鞋跟、掌面、垫心材料等。

鞋底与鞋面是鞋的主要部位，对材料进行机械打毛或涂表面处理剂，然后选用氯丁胶粘剂、聚氨酯胶粘剂、热熔胶粘剂进行粘接。鞋面与托底绷楦时的胶粘剂可选用天然乳胶、聚乙烯醇缩醛胶、天然橡胶的溶液粘接。鞋面内衬可选用天然乳胶、聚乙烯醇水溶液、热熔压敏胶粘接。鞋的托底与垫片可选用氯丁胶粘剂，聚乙烯醇缩醛胶粘接。支跟包头材料的粘接可选用热熔胶，水基胶粘剂。根据不同粘接工艺要求，涂胶后可放置于室温固化或在烘道中加热固化。

7.5. 纺织工业

粘合衬布是机织物、针织物或非织造布上均匀涂布热熔胶粘剂制成，涂胶方法有撒粉、粉点、浆点、双浆点、薄膜、熔融胶点涂等，热熔胶有聚乙烯、乙烯-醋酸乙烯共聚体、聚酯、聚酰胺等[193]。非织造物生产主要有粘合法、针刺法和缝编法。胶粘剂以丙烯酸酯共聚乳液占多数，SBR、EVA、NBR，醋酸乙烯乳液等也使用。上胶方法除浸渍法和发泡法，其它还有喷涂法、辊涂法、热熔法等。静电植绒产品（如人造麂皮、仿平绒、仿灯芯绒、仿天鹅绒等）、地毯、提包、鞋用织物、沙发布、墙壁装饰材料，及仪器包装材料等，基材有纸板、织物、塑料、金属、橡皮、玻璃等，使用的胶粘剂有溶剂型（氯丁橡胶、丁腈橡胶、聚氨酯、SBR、聚醋酸乙烯、聚丙烯酸酯、环氧树脂等），主要用于金属、橡胶和塑料制品的植绒；还有乳液型（丙烯酸酯类和聚醋酸乙烯，EVA），用喷枪或辊均匀涂敷在基材上。丙烯酸乳液有反应型和自交联型两种。丙烯酸酯-苯乙烯共聚乳液添加少量氯化聚

丙烯制备的胶粘剂适用于聚丙烯纤维的静电植绒[194]。织物的涂料印花粘合剂主要用丙烯酸酯类和丙烯腈的共聚物，并由高温焙固型向低温焙固型发展。在棉布或混纺布上电脑刺绣图案使用低熔点尼龙热熔胶膜，胶膜厚度根据图案大小和布的厚度选择，图案直接烫印在衣物上。热压加工采用电熨斗、蒸汽熨斗、热压机、压衬机、超声波、高频加热等方法。对聚氯乙烯、聚乙烯、尼龙等不耐温的化纤布使用自粘性胶膜，它是尼龙热熔胶膜上涂有热熔压敏胶，覆上隔离纸的制品[195]。地毯衬背应用较多的是SBR胶乳。包括羧基丁苯胶乳，要求性能较高的，使用丙烯酸乳液，要求阻燃的，使用聚氯乙烯和偏氯乙烯树脂做背衬，用合成橡胶、丙烯酸酯乳液、乙烯-醋酸乙烯-氯乙烯共聚乳液等胶粘剂衬背[196]。黄麻背衬的丙纶簇绒地毯使用EVA乳液胶粘剂[197]。布-布、布-泡沫塑料、布-塑料薄膜、布-橡皮等织物复合料广泛应用于外衣、服饰品、车内装饰等，复合加工使用丙烯酸酯乳液、聚氨酯溶液、热熔胶粉等。

7.6. 汽车工业[198,199]

汽车生产技术的不断变革，促使了粘接和密封技术在汽车生产以及修理方面的普遍应用[200]。如刹车片与刹车蹄粘接，用酚醛-丁腈，酚醛-缩醛，酚醛-缩醛-有机硅等热固性结构胶；发动机罩内外挡板和行李箱盖板采用聚氯乙烯塑料溶胶、氯丁胶粘接；电动机皮带与离合器用酚醛-丁腈等热固性胶进行结构粘接；风挡玻璃和后窗玻璃用聚氨酯和聚硫胶，也可用湿固化聚氨酯密封胶[201]；外层窗玻璃密封用丁基橡胶、硅橡胶弹性密封胶。聚氯乙烯顶蓬接缝采用聚酯或聚酰胺热熔胶，顶蓬衬里粘接用单组分环氧胶，内顶棚后来开发了双组分喷射混合型丙烯酸酯水基快固胶，使初粘力提高[202]。车顶横栏用单组分环氧胶粘接，顶蓬至车兹后部位塑料挡板用聚氯乙烯塑料溶胶粘接密封。车门防风、防雨条粘接用氯丁橡胶溶液型胶，车门内外板缝边部分用单组分热固化环氧胶粘接。汽车片状塑料发动机罩和后吊装门用环氧结构胶装配。仪器仪表板用聚酰胺热熔胶，塑料头灯用二组分聚氨酯胶装配。车身钢板接缝点焊密封应用聚氯乙烯塑料溶胶，防止水、尘侵入，各种缝隙的密封，是用密封枪灌胶后，加热固化。使用的新胶种还有聚丙烯头灯反光罩，仪表板和门板、车顶胶合用的加热和湿气双固化的聚氨酯胶粘剂[203]，内装饰使用单组分水基聚氨酯胶粘剂粘接聚氯乙烯泡沫与纤维板和ABS板，性能与双组分聚氨酯胶相当[204]。片状塑料后栏板用两组分增韧的环氧糊粘接，加热80℃固化30min。它还能粘接油面钢板，修理时使用方便[205]。轿车外板已使用玻璃纤维增强塑料，用二液型热固性环氧胶粘剂与内板粘接[206]。对聚氯乙烯增塑溶胶改进了贮存稳定性和降低固化温度，能在120℃30min固化，用于钢板的封底[207]。由于聚氯乙烯增塑溶胶在过热时有腐蚀作用，可用硫化橡胶如液态聚丁二烯用硫和促进剂硫化代替聚氯乙烯，使点焊时不产生腐蚀分解物，有更好的高温强度，并易以加热泵输送和机器人涂胶[208]。为了改进镀锌钢板的粘接性和耐久性，开发了一种单甲基丙烯酸酯的室温固化胶粘剂，固化迅速，粘接牢[209]。聚碳酸酯头灯装配使用可见光固化胶，固化时间少于12s[210]。

7.7. 航空和宇航工业

1940年英国在军用飞机上用酚醛-聚乙烯醇缩醛胶粘剂粘接铝合金，50年代在民用机上也开始应用胶接技术，长期来使用满意，并制造蜂窝结构和层压结构件，减轻了飞机重量和降低造价。60年代末广泛采用热固性环氧-丁腈胶膜取代酚醛胶粘剂，降低了固化温度提高了粘接剥离强度。此外还采用了底胶工艺，以防止铝合金表面氧化层水解，改善胶粘剂与金属界面层的水解稳定性，防止盐雾腐蚀。1974年铝合金磷酸阳极化处理技术对粘接和腐蚀问题大为改善。粘接比铆接的主要优点是重量轻、应力分布均匀，抗疲劳，表面平滑，密封性好等，这些对飞机制造是重要的因素。小型机机体的大部分，大型机机体50%以上连接部采用粘接结构[211]。大型客机的动翼，翼的前、后缘，门组装等采用全胶接结构。军用机的主翼、尾翼是整体粘接结构。飞机制造上使用的结构胶粘剂类型有酚醛-缩醛、环氧-酚醛、丁腈-酚醛、尼龙-环氧、丁腈-环氧胶粘剂，其中120℃固化的环氧-丁腈改性胶是主流，绝大多数以膜状使用。发动机舱部分，高温复合材料采用耐温环氧胶粘剂粘接，一系列耐高温聚酰亚胺胶粘剂应用于高能天线罩、高温整流罩、发动机舱区、雷达、发动机零件的粘接，这类高温胶粘剂还用于生产碳纤维复合材料，石墨-PI（聚酰亚胺）树脂复合材料，做飞机翼板[212]。飞机座舱盖生产采用光学透明的聚氨酯胶粘剂[208]。高速飞机上钛合金的胶接已获得实际应用，中温固化胶粘剂粘接钛合金止裂带与铝蒙皮，可阻止裂纹扩展；此外，还用于飞机钛蒙皮与玻璃布蜂窝的胶接等。飞机制造时还大量使用了密封胶，机翼整体油箱和燃油舱用液态聚硫密封胶密封，整流罩边缘密封用聚硫腻子，近排气口的管道使用耐热的硅橡胶密封胶。

宇航飞行器（卫星、火箭、导弹）是极限的轻量结构，因而广泛的采用了胶接技术。“阿波罗”飞船上金属蜂窝结构采用环氧-酚醛胶粘剂。航天航空工业已应用聚芳酰胺纸蜂窝夹层结构，蜂窝夹芯用脂环族环氧树脂，酸酐固化剂和丁腈橡胶配成的环氧胶生产[213]。航天飞机返回大气层时遭受到很高的温度，也是通过粘接技术才成功的，如机体表面绝热陶瓷砖用RTV-560室温固化硅橡胶粘接成防热结构[214]。载人飞船座舱结构缝用室温固化硅橡胶密封。液氢和液氧的共通隔壁也是蜂窝结构[215]，使用胶液和胶膜制造。运载火箭推进剂的供应管路，贮

箱采用超低温胶粘剂胶接结构。中国长征2号捆绑式运载火箭上使用了10个型号的结构胶[216]。其它如天线、冷却板、弹头筒、探测器、护罩、太阳能电池阵，平台等等都使用了胶接技术。

7.8. 电子电气工业[217~219]

电子电气工业应用胶粘剂的场合颇多，从微电路的固定到大型发电机、电动机、天线、雷达罩等电子元件和设备，各类家电制品，电梯、自动扶梯等等，粘接技术都是不可缺少的重要技术之一，并在微型化，工艺简化及降低成本等方面起了重要作用。对胶粘剂的要求除粘接性能外，通常还要求电性能，如绝缘或导电性能。电子元件方面，电子管、体积电路、半导体、电路零件、显示-报警零件、感应元件等主要采用环氧胶粘剂、有机硅、聚酰亚胺、紫外（UV）固化型胶粘剂。液晶显示元件等玻璃管组装，记录光盘组装等采用环氧胶粘剂，集成电路、二极管等的密封，太阳能电池的固定，复合集成电路的外壳粘接密封等采用硅橡胶密封胶。不能焊锡的透明电极使用导电胶粘剂粘合。印刷电路板无论是硬的或软的都用胶粘剂生产，环氧-玻璃纤维板做基板的采用酚醛-缩醛，丁腈-酚醛，改性环氧胶粘剂，最高使用温度约150℃；基板是氟塑料、聚酰亚胺的，使用耐高温聚酰亚胺胶粘剂复合铜箔，能耐260℃焊烙。在印刷电路板上安装芯片，使用一液型环氧胶或UV固化型树脂，短时间固化。半导体器件的芯片和引线框的连接是左右器件长期可靠性的重要工序，可采用单组分环氧胶粘剂，也可用聚酰亚胺胶粘剂。精密零件方面，如录象盘和光学件、磁头等，在小的粘接面积上要求充分的粘接牢度，多使用室温或中温固化二液型环氧胶粘剂。录像磁头中单晶铁氧体与玻璃贴合加工使用α-氰基丙烯酸酯瞬干胶。电视显象管布劳恩环的固定，音响装置的耳机振动膜与铝板的粘接，采用热熔胶粘剂。扬声器音圈、锥体、阻尼器等粘接使用了氯丁胶、丙烯酸胶粘剂、热熔胶等。录音机和磁带录相机的磁头用瞬干胶固定铁氧体保证精确定位后再用环氧胶粘剂成型。新开发的需氧丙烯酸酯胶粘剂应用于电子马达装配，提高生产效率[220]。雷达抛物面天线和壳体粘接采用结构胶粘剂。直流牵引电动机的观察孔盖与毛毡垫用聚氨酯胶粘剂直接胶合提高密封性和运行可靠性。铁芯叠粘使用聚乙烯醇缩醛烘干胶、单组分厌氧胶工艺使精度提高，电磁特性稳定，装于微特电机中可缩小电机体积。地铁电动客车门采用中温固化环氧结构胶制造的无孔蜂窝结构[221]。此外，压敏金属箔带和导电胶粘剂还应用于电磁屏蔽，保护电子器件不受电磁干扰。UV固化胶粘剂应用于芯片、液晶显示、压电元件等粘接，用附加加热、厌氧、底胶等固化方式，即双固化胶粘剂[222]。

7.9. 医疗卫生业[223~225]

医疗应用主要是指临床用胶，一般需要无毒，生体适应性好，瞬间粘合，操作简便，与组织粘合牢固，不妨害生体本身修复，能灭菌等。软组织方面，消化管、气管、支气管、食道、胆道的吻合，胃肠道、角膜、穿孔部位、口颚裂、皮肤伤口、口腔溃疡、脾穿刺取活检口封闭，血管吻合，代用血管移植，中耳传音结构再建，腹膜、筋膜的粘合、神经接合、尿管、膀胱、尿道的粘接，肝脏、肾脏、胰脏的切片的再连接，大面积烧伤生物复盖物粘合，口肛瘘、肛裂、肠瘘、胰瘘的吻合，输卵管和输精管绝育粘堵，胃冠状静脉栓塞术治疗门脉高压症、胰管、肾动脉、肝动脉、脑血管栓塞、止血等等手术，主要应用氰基丙烯酸乙酯和氰基丙烯酸异丁酯医用胶粘剂。血纤维蛋糊应用于创伤部位止血，神经、腱、血管的缝合补强，骨折片的固定，整形外科的死腔充填等，它能随组织的修复而分解吸收。骨组织方面，骨折、骨骺部及软骨损伤的粘合用氰基丙烯酸酯胶粘剂。对人造骨和人工关节和骨组织粘接方法有3类。一种是骨凝固剂，它有粉末和液体两个组分，主要成分是甲基丙烯酸甲酯及聚合体和少量催化剂，手术时混合，充填入骨腔内，插入人工关节而粘接。组成中添加造影剂$BaSO_4$，便于X射线造影。第二种是植入微孔材料如金属烧结体、氧化铝陶瓷、海绵状聚甲基丙烯酸甲酯、聚乙烯等，使生体组织浸入而机械结合。第三种用磷酸钙类陶瓷埋入骨内，在表面形成的骨组织材料与骨直接结合起来。齿科用的粘接法有机械和化学法，机械法是酸处理牙釉质后，再涂底剂。化学法是用含缩水甘油基、酸酐、磷酸基团的甲基丙烯酸酯单体，与齿质粘接。目前在临床修复牙齿应用最多的是复合树脂，利用各种磷酸酯类为中间粘合层，促进复合树脂与齿质的粘接。齿科快速暂时性粘合固定有采用聚酯棒状热熔胶，用专用涂胶器涂胶[226]。牙齿修补已有应用可见光固化胶，牙科医生用手动灯粘接与充填[227]。经皮吸收制剂方面[228]，医用压敏胶主要由丙烯酸酯共聚体、橡胶和增粘剂配成，再添加药物成分，制成药用胶带和贴剂，长期接触皮肤无刺激性，从皮肤上去除时不感到痛，其药物能缓慢进入表皮和真皮。如含类甾醇的聚丙烯酸酯压敏胶涂在聚酯或聚乙烯基材上，临床用于治疗皮肤的湿疹、皮炎和瘢痕。另已有出售治心脏病、抗高血压等贴剂。新开发的有机硅压敏胶体系，它与大多数胺类药物相容，并有稳定和耐久的粘合性能，还适于颌面绷带，胺类药物如黄体酮、尼古丁碱、消炎痛、心安得碱、雌二醇及10%硝酸甘油等[229]。其它方面，如人工肾透析器外壳是两个半圆形聚苯乙烯壳合并而成，内装10000根左右的中空纤维，两端用双组分硅橡胶粘合剂封头，保证封头部分和中空纤维不泄漏[230]。医用胶带用于固定胸电图（EEG）电极、心电图（ECG）电

极[231]。丙烯酸酯压敏胶及双面胶带、热熔胶应用于生产妇女卫生巾。由丙烯酸单体和聚合物、光引发剂、填料等配成的可见光固化胶粘剂应用于医疗和美容[227]。

8. 安全与防护

对于胶粘剂生产和使用的安全与防护问题，世界各国都有有关法规[232~236]，如化学物质的审查及制造法规，毒品管理法，家庭用品品质表示法，消防法，安全卫生法，大气污染防治法，废物处理法规，危险品船舶运输及贮藏规则，食品卫生法等等，包括从原料、生产、贮存、销售、运输、使用至废弃都有严格的规定。例如家用胶粘剂必须表明名称、成分、毒性、用途、粘接力、重量、使用时的注意点，生产单位与地址。胶中含甲醛、有机汞、有机锡是限量的。对食品包装用、或与食品接触的胶在使用时必须谨慎。各国对空气污染的控制越来越严格，规定现场 VOC 的浓度[237]。对于有刺激的胶粘剂不用手工操作，改为自动化机械化操作，防止直接接触。

胶粘剂固化后一般是无毒的，在固化前，胶的毒性和燃烧性与它的成分有关，各种类型的胶的毒害程度是不同的[238]。有机溶剂型胶粘剂首先是有机溶剂的毒性和易燃性问题。酚醛树脂胶和脲醛树脂胶的甲醛析放问题是不能忽视的（见氨基树脂和塑料：酚醛树脂）。环氧树脂胶粘剂的胺类固化剂引起皮炎。聚氨酯的原料异氰酸酯化合物对粘膜刺激性强应充分注意（见有机异氰酸酯），对交联剂 4，4′-亚甲基双（2-氯苯胺）的使用须谨慎。氰基丙烯酸酯的危害主要是能把人的皮肤粘合，也有一些刺激作用，液态单体是易燃体。医用级氰基丙烯酸酯胶按药典法管理[239]。厌氧胶粘剂包括新型 UV 固化型厌氧胶对皮肤过敏者连续或反复接触会发生炎症，使用时可涂保护油膏或用各种涂胶器，以避免与胶直接接触。热熔胶粘剂要注意防火、蒸气吸入和烫伤。聚醋酸乙烯酯胶粘剂的毒性问题在于单体及添加剂，须规定未聚合反应的单体含量。聚乙烯醇微毒，长期吸入有危害性。在使用溶剂场合的设备一定要装地线和静电消除器，并必须有相应的消防措施[240,241]。

9. 经济概况[242]

多年来，胶粘剂工业稳定发展，粘接技术被普及深入渗透到各行各业。胶粘剂生产能力已达相当规模，1989 年世界产量达 6Mt，产值 130 亿美元，其中包装工业消费 35 亿美元，汽车工业 22 亿美元，建筑工业 15 亿美元，电子工业 3 亿美元。按地区分布，美国约占 40%，欧洲 35%（其中德国约 10%）；日本 10%，其余地区占 15%。

美国 1989 年胶粘和密封产品总计销售超过 106 亿美元（表 3），比上一年增长 10.2%[243]。合成树脂和橡胶胶粘剂占销售值 34.8%（表 4），约 37 亿美元，天然胶水销售下降，此后增长缓慢。压敏制品销售 49 亿美元占 45.7%。压敏胶带和标签 1989 年产量 4.9Gm²，估计 1990 年 5.0Gm²。

表 3 1987～1989 年美国胶粘及密封产品销售值及增长率

（包括压敏带和再湿性胶粘制品）

年 份	销售值，亿美元	年增长率，%
1987	77.87	17.4
1988	96.87	24.4
1989	106.80	10.2

表 4 美国胶粘和密封产品销售值比例，%

产 品 分 类	1987 年	1988 年	1989 年
压敏胶带和标签	39.5	44.6	45.7
合成胶粘剂	35.9	35.3	34.8
天然胶水	2.0	1.4	1.2
再湿性制品	2.6	2.2	2.1
密封剂和腻子	10.9	9.2	8.4
其它	9.1	7.3	7.7

日本 1990 年胶粘剂产量 1.1Mt，比上一年增加 0.7%，产值 2490 亿日元，增加 3%（表 5）。脲醛、三聚氰胺、酚醛系胶粘剂占总量 45.4%。胶合板耗胶量占总产量的 42.3%。

表 5 1981～1990 年日本胶粘剂产量与产值

年 份	产量，10kt	产值，亿日元
1981	62	1050
1982	61	1050
1983	63	1110
1984	61	1120
1985	60	1120
1986	95	2026
1987	102.6	2193
1988	109.0	2380
1989	109.4	2410
1990	110.2	2490

日本压敏胶带和片材连续 4 年顺利增长，1990 年产量 1.18Gm²，产值 1514.4 亿日元。数量最大的是纸基胶粘带，占 45%，金额最大的是塑料薄膜胶带占 28%。

日本 1990 年密封胶产量超过 150kt，建筑用 95kt，汽车生产用 48kt。

联邦德国胶粘剂产量 1990 年近 500kt（表 6），不包括脲醛，酚醛和三聚氰胺甲醛胶水树脂，比 1989 年增加 6.8%，金额 17.87 亿马克，增加 500 万马克。合成胶粘

剂增加，但其中有机溶剂型胶粘剂下降。植物胶和橡胶型胶粘剂产值下降，而热熔胶上升。

表 6　1990 年联邦德国胶粘剂产量与产值

产品分类	产量，10kt	产值，亿马克
合成胶	28.43	11.93
水基	20.08	6.53
有机溶剂	5.20	3.13
其它	3.14	2.27
植物胶	7.49	1.67
橡胶粘合剂	1.94	0.93
酪蛋白冷胶	1.04	0.35
明胶蛋白胶水	0.93	0.30
热熔胶	5.08	2.27
其它	5.03	0.42
合计	49.93	17.87

法国 1990 年胶粘剂产量 228kt，产值 28491 亿法郎（表 7），1989 年分别为 219kt 和 26550 亿法郎。与 1989 年比较，1990 年橡胶胶乳和合成橡胶溶剂型胶粘剂产量下降，其它各类胶粘剂都上升。

表 7　1990 年法国胶粘剂产量与产值

产品分类	产量，t	产值，百万法郎
水溶胶	14049	144844
乳液胶	117277	965721
有机溶剂型胶	42494	714680
其它胶粘剂	53561	1023882
环氧	2205	
聚氨酯	5934	
PVC	2473	
热熔	35512	
其它	3193	
合计	227687	2849130

表 8　1989 年英国胶粘剂产量，t

动物胶	2850
酪朊及植物胶	48950
橡胶溶剂型	19210
乙烯类树脂乳液	53000
丙烯酸胶	18530
其它乳液	15470
甲醛树脂	11130
反应型胶粘剂	6802
热熔	17070
其它	11260
合计	204272

英国 1989 年胶粘剂数量超过 200kt（表 8），在 1989 年前 5 年中，反应型胶粘剂、热熔胶和丙烯酸系胶粘剂获得较快增长，其余各类胶都下降，结果在 1984～1989 年胶粘剂年增长率为－0.3%。

中国胶粘剂 1988 年产量估算 687kt[244]。台湾省 1990 年胶粘剂产值 70 亿元新台币[245]，压敏胶带销售额 56.50 亿元新台币[246]。

此外，随着产业结构的变化和经济的国际化，胶粘剂工业必将进一步发展。

参考文献

[1] 杨玉崑等编著，《合成胶粘剂》，1 页，科学出版社，北京，1983 年。

[2] 汪锡安等编，《粘合剂及其应用》，2～6 页，上海科学技术文献出版社，上海，1981 年。

[3] Kinloch, A. J., "Adhesion and Adhesives: Science and Technology", pp. 56～100, Chapman and Hall Ltd., New York, 1987.

[4] Wu S., "Polymer Interface and Adhesion", pp. 359～447, Marcel Dekker Inc., New York, 1982.

[5] Mclaren, A. D., *J. Polymer Sci.*, **3**, 652(1948); **4**, 63(1949).

[6] Vakula, V. L., *J. Appl. Polymer Sci.*, **7**, 475(1963).

[7] Voyutskii, S. S., *Adhesives Age*, **5**(4), 30～36(1962).

[8] 畑敏雄等，日本接着協会誌，**7**(4)，8～14(1971)；**8**(3)，1～7(1972).

[9] 王孟钟等主编，《胶粘剂应用手册》，68～71 页，化学工业出版社，北京，1987 年。

[10] Skeist, I., "Handbook of Adhesives", 3rd ed., pp. 153～166, Van Nostrand Reinhold, New York, 1990.

[11] 芝崎一郎，别册化学工業，**34**(4)，264～296(1990).

[12] 田中隆，工業材料，**33**(13)，59～64(1985).

[13] 翟广玉，中国胶粘剂，**2**(2)，24～27(1993)。

[14] 谢子汝，中国胶粘剂，**1**(6)，15～17(1992)。

[15] 陈让福等，中国胶粘剂，**2**(2)，20～21(1993)。

[16] 施利毅等，中国胶粘剂，**1**(6)，37～39(1992)。

[17] 王海成，化学与粘合，(3)，168～169(1990)。

[18] 李绵贵等，化学与粘合，(3)，164～165(1990)。

[19] 杨明山等，化学与粘合，(3)，134～139(1991)。

[20] US 4568721(1986), (Nalco Chem. Co.).

[21] 公開特許公報　昭 60－23466(1985)，(王子コーンスターチ株式会社).

[22] 公開特許公報　昭 61－31479(1986)，(日本食品化工株式会社).

[23] 公開特許公報　平 1－271475(1989)，(レンゴー株式会社).

[24] Houwink, R. et al., "Adhesion and Adhesives", 2nd ed., vol. 1, chapter 3, Elsevier Publishing Co., London, 1965.

[25] 山本浩之，日本接着協会誌，**25**(5)，14～20(1989).

[26] Skeist, I., "Handbook of Adhesives", 2nd ed., pp. 152～

157, Van Nostrand Reinhold, New York, 1977.
[27] 东北林学院主编,《胶粘剂与涂料》,99～103页,中国林业出版社,北京,1981年。
[28] 谢遂志等主编,《橡胶工业手册·第一分册,生胶与骨架材料》,修订版,6～43页,化学工业出版社,北京,1989年。
[29] 黄素娟等,中国胶粘剂,1(4),36～39(1992)。
[30] 肖发荣等,中国胶粘剂,1(6),29～31(1992)。
[31] Skeist, I., "Handbook of Adhesives", 2nd ed., pp. 212～221, Van Nostrand Reinhold, New York, 1977.
[32] Allen, K. W., "Adhesion 3", pp. 171～183, Elsevier Applied Sci. Publishers Ltd., London, 1979.
[33] 室井宗一,"高分子ラテックス接着剤", pp. 71～100, 高分子刊行会,日本,1984.
[34] 公開特許公報 平3－28212(1991),(大日本インキ化学工業株式会社).
[35] 公開特許公報 平2－124988(1990),(日本ゼオン株式会社).
[36] 公開特許公報 平2－117982(1990),(花王株式会社).
[37] 松本恒隆等,高分子論文集,33(10),565～583(1976).
[38] 施利毅等,中国胶粘剂,1(4),13～16(1992)。
[39] El-Aasser, M. S. et al., "Emulsion Polymerization of Vinyl Acetate", pp. 11～61, Applied Sci. Publishers, London, 1981.
[40] Skeist, I., "Handbook of Adhesives", 3rd ed., pp. 381～400, Van Nostrand Reinhold, New York, 1990.
[41] 许国强,中国胶粘剂,1(6),3～5(1992)。
[42] Buehner, R. W., *Adhesives Age*, 34(13), 24～26(1991).
[43] 余兰萍,粘接,10(4),21(1989)。
[44] 若林一民,ファインケミカル,19(15),18～27(1990).
[45] Mc Donald, M., "Hot Melt Adhesives", pp. 1～233, Noyes Data Corp., New Jersey, 1971.
[46] Bateman, D. L., "Hot Melt Adhesives", 3rd ed., pp. 1～485, Noyes Data Corp., New Jersey, 1978.
[47] 李国雄,中国胶粘剂,1(4),21～24(1992)。
[48] 宋国星,中国胶粘剂,2(3),25～28(1993)。
[49] Allen, K. W., "Adhesion 9", pp. 33～51, Elsevier Appl. Sci. Publisher Ltd., London, 1984.
[50] McBride, E., *Adhesives Age*, 34(8), 20～24(1991).
[51] 孔繁惹等编,《粘合衬布的生产和应用》,70～81页,纺织工业出版社,北京,1985。
[52] 田文玉,中国胶粘剂,1(4),25～28(1992)。
[53] 王润珩等,中国胶粘剂,1(4),3～5(1992)。
[54] EP 261669(1988),(Ausimont S. P. A).
[55] US 4732964(1988),(Goodyear Tire and Rubber Co.).
[56] D. L. 贝特曼著,石镇楠译,《热熔粘合剂》,轻工业出版社,北京,1989年。
[57] 早乙女和雄,接着,28(2),4～8(1984).
[58] 公開特許公報 昭62－151481(1987),(サンスター技研株式会社).
[59] 公開特許公報 昭63－207875(1988),(旭化成工業株式会社).
[60] 森村正博,日本接着協会誌,25,(6),34～40;(10),63～65(1989).
[61] EP 244608(1987),(Sika A.－G.).
[62] 公開特許公報 昭63－61071;63－61072;63－61073(1988),(ノードソン株式会社).
[63] 公開特許公報 平3－172380,3－172381(1991),(積水化学工業株式会社).
[64] 公開特許公報 平3－207782(1991),(三菱化成株式会社).
[65] 朝倉正俊等,日本接着学会誌,26(12),16～21(1990).
[66] 傅玉英等,中国胶粘剂,1(4),7～10(1992)。
[67] 村木弘治,接着,31(5),9～10(1987).
[68] 永田宏二,化学技術誌 MOL,17(11),25～29(1979).
[69] 中村孝一,"構造用接着剤", pp. 69～141, シーエムシー,日本,1984.
[70] Kinloch, A. J., "Structural Adhesives Development in Resins and Primers", pp. 29～200, Elsevier Appl. Sci. Publishers Ltd., London, 1986.
[71] Wake, W. C., "Developments in Adhesives－1", pp. 1～23, Applied Sci. Publishers Ltd., London, 1977.
[72] Allen, K. W., "Adhesion 14", pp. 224～235, Elsevier Appl. Sci. Publishers Ltd., London, 1990.
[73] Patrick, R. L., "Treatise on Adhesion and Adhesives", vol. 4, pp. 53～70, Marcel Dekker Inc., New York, 1976.
[74] Bodnar, M. J., "Journal of Applied Polymer Science, Applied Polymer Symposia No. 3, Structural Adhesives Bonding", pp. 1～488, John Wiley and Sons Inc., New York, 1966.
[75] Fernlund, G. et al., *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 11(4), 213～227(1991).
[76] 宮入裕夫,プラスチックス,37(8),93～100(1986).
[77] 中尾一宗,日本接着協会誌,25(10),58～60(1989).
[78] 磯部完二,接着,31(5),11～17(1987).
[79] 土肥秀美,接着,33(8),9～12(1989).
[80] 公開特許公報 平1－190779(1989),(セメダイン株式会社).
[81] 高岡幸久,接着,29(1),5～14(1985).
[82] 土肥秀美,接着,29(12),25～26(1985).
[83] 公開特許公報 昭61-34082(1986),(大倉工業株式会社).
[84] 川口武夫,工業材料,35(10),47～51(1987).
[85] Skeist, I., "Handbook of Adhesives", 3rd ed., pp. 463～477, Van Nostrand Reinhold, New York, 1990.
[86] Blomquist, R., "AD 85－777", pp. 1～13, Soc. of Manuf Engineers, Michigan, 1985.
[87] 黎杰峰,化学与粘合,(2),104～106(1990)。
[88] 公開特許公報 平1－182385(1989),(東亜合成化学工業株式会社).
[89] 公開特許公報 昭60－166362(1985),(東亜合成化学工業株式会社).

[90] 公開特許公報　昭 61－31480(1986),(大倉工業株式会社).
[91] 公開特許公報　昭 59－147067(1984),(アルファ技術研究所).
[92] 公開特許公報　昭 57－207664(1982),(ロクタイト Corp.)
[93] 滝山栄一郎,日本接着協会誌,8(1),14～25(1972).
[94] 間中和夫,日本接着協会誌,22,(1),17～22(1986).
[95] 米野正博等,接着,30,(4),9～14(1986).
[96] 川口武夫等,工業材料,35(10),41～46(1987).
[97] 大熊厚,工業材料,37(12),131(1989).
[98] Helmstetter,G. J., "AD 85－774", pp. 1～11, Soc. of Manuf. Engineers,Michigan,1985.
[99] 杨颖泰,中国胶粘剂,1(5),18～21(1992)。
[100] 罗文标等,化学与粘合,(4),193～196(1990)。
[101] 公開特許公報　昭 56－43377(1981),(東亜合成化学工業株式会社).
[102] Guthrie,J. L. et al., *Adhesives Age*,28(8),23～25(1985).
[103] Nielsen,P. O., *Adhesives Age*,25(4),42～46(1982).
[104] 上海树脂厂编,《环氧树脂》,上海人民出版社,上海,1971 年。
[105] 天津合成材料研究所编,《环氧树脂与环氧化物》,天津人民出版社,天津,1974 年。
[106] Allen, K. W., "Adhesion 3", pp. 65～80, Applied Sci. Publishers Ltd., London,1979.
[107] Mahoney,C. L., *Adhesives Age*,29(6),13～18(1986).
[108] 嵯峨基生,接着,30(4),4～8(1986).
[109] 王家勇等,中国胶粘剂,2(4),15～17(1993)。
[110] 赵明等,中国胶粘剂,2(4),1～4(1993)。
[111] 陈尔春等,中国胶粘剂,2(2),37～39(1993)。
[112] 关长参等,中国胶粘剂,2(4),5～8(1993)。
[113] 关长参等,化学与粘合,(3),161～163(1990)。
[114] 李士学等编,《胶粘剂制备及应用》,26～32 页,天津科学技术出版社,天津,1984 年。
[115] 东北林学院主编,《胶粘剂与涂料》,8～29 页,中国林业出版社,北京,1981 年。
[116] 杨玉崑等编,《合成胶粘剂》,387～430 页,科学出版社,北京,1983 年。
[117] 张显友等,化学与粘合,(4),207(1991)。
[118] Edwards,B. H.,"AD 85－775",Soc. of Manuf. Engineers, Michigan,1985.
[119] *International J. of Adhesion and Adhesives*, 10(3), 225～228 (1990).
[120] 新藤正則,工業材料,35(10),85～91(1987).
[121] 大久保幸浩,工業材料,39(9),74～79(1991).
[122] 蓝成根,中国胶粘剂,2(2),14～17(1993)。
[123] 金秀玲等,中国胶粘剂,1(5),15～17(1992)。
[124] 荒井正俊,工業材料,33(2),41～45(1985);39(9),92～99(1991).
[125] 宋刚玉等,中国胶粘剂,2(1),33～35(1993)。
[126] 冯金华等,化学与粘合,(1),8～11(1991)。
[127] Patrick, R. L., "Treatise on Adhesion and Adhesives, vol. 2,Material", p. 405,Marcel Dekker Inc.,New York, 1969.
[128] Allen,K. W.,"Adhesion 10",pp. 20～41,Elsevier Applied Science Publishers Ltd.,London,1986.
[129] 藤本政男,日本接着協会誌,25(10),79～81 (1989);24(2),27～39(1988).
[130] 藤本政男,工業材料,39(9),138～144(1991).
[131] 王孟钟等主编,《胶粘剂应用手册》,179～204 页,化学工业出版社,北京,1987 年。
[132] Darmory,F. P., *Adhesives Age*,17(3),22～24(1974).
[133] Pascuzzi,B., *Adhesives Age*,14(2),26～33(1971).
[134] 王孟钟等主编,《胶粘剂应用手册》,88～97 页,化学工业出版社,北京,1987 年。
[135] Lyons,B. T., *Adhesives Age*,33(7),22～23(1990).
[136] 日清紡株式会社,ケミカル・エンジニヤリング,36(7),4(1991).
[137] 福沢敏司著,吕凤亭译,《压敏胶技术》,106 页,新时代出版社,北京,1985 年。
[138] 小林浩,接着,29(3),100～104(1985).
[139] 陆企亭,《快固型胶粘剂》,195～207 页,科学出版社,北京,1992 年。
[140] 永田宏二等著,谢世杰等译,《功能性特种胶粘剂》,化学工业出版社,北京,1991 年。
[141] 柳原栄一,工業材料,39(9),105～109(1991).
[142] 伊保内賢,日本接着協会誌,26(9),23～29(1990).
[143] Allen,K. W.,"Adhesion 4",pp. 215～232,Applied Science Publisher Ltd.,London,1980.
[144] Shields,J.,"Adhesives Handbook", 3rd ed., pp. 114～121,144～174,Butterworth & Co. Ltd.,London,1984.
[145] 戴振国,《建筑粘接密封技术》,100～104 页,中国建筑工业出版社,北京,1981 年。
[146] 孙宏哲,《木工粘接技术》,143～208 页,中国建筑工业出版社,北京,1985 年。
[147] Gillespie, R. H., "Adhesives for Wood", pp. 32～176, Noyes Publication,New Jersey,1984.
[148] 杨玉章,中国胶粘剂,1(1),8～12(1992)。
[149] 常君成,中国胶粘剂,1(6),1～2(1992)。
[150] 庞小仁,中国胶粘剂,2(3),35～36(1993)。
[151] 马利等,中国胶粘剂,2(1),40～41;2(3),16～18 (1993)。
[152] 付荣兴等,化学与粘合,(1),14～16(1993)。
[153] 许瑞健,粘接,10(1),8～12(1989)。
[154] Allen,K. W.,"Adhesion 9", pp. 1～12, Applied Science Publisher Ltd.,London,1984.
[155] Cagle,C. V.,"Handbook of Adhesive Bonding",pp. 21/1～10,McGraw-Hill Book Co.,New York,1973.
[156] 侯瑞祥,化学与粘合,(2),99～101(1990)。
[157] 侯社峰,中国胶粘剂,1(1),29～30(1992)。

[158] 李子东编,《实用粘接手册》,402～407 页,上海科学技术文献出版社,上海,1987 年。
[159] 李上学等编,《胶粘剂制备及应用》,157～161 页,天津科学技术出版社,天津,1984 年。
[160] 夏文干等编,《胶粘剂与胶接技术》,国防工业出版社,北京,1980 年。
[161] G.L. 布什著,安建华等译,《涂布设备与工艺》,轻工业出版社,北京,1986 年。
[162] 山口章三郎,"接着・粘着の事典",pp. 264～331,朝倉書店,1986.
[163] 高学敏等,《粘接和粘接技术手册》,466～575 页,四川科学技术出版社,1990 年。
[164] Landrock, A. H., "Adhesives Technology Handbook", p. 257, Noyes Pub., 1985.
[165] 须贺长市,工業材料,37(12),122～130(1989).
[166] 高畠米司,接着,25(8),12～17(1981).
[167] 日本粘着テープ工業会,接着,33(5),12～17(1989).
[168] 宮入裕夫,接着の技術,9(1),46～51(1990).
[169] Sadek, M. M., "Industrial Applications of Adhesive Bonding", pp. 79～87, Elsevier Applied Science (US), 1987.
[170] 陈积懋,余南廷,《胶接结构与复合材料的无损检测》,国防工业出版社,1984 年。
[171] Allen, K. W. "Adhesion 14", pp. 96～112, EASP, 1990.
[172] 傅孙靖,材料工程,(4),49～50(1991)。
[173] "ISO Catalogue 1989", Switzerland.
[174] "1989 Annual Book of ASTM Standards" vol. 15, 06.
[175] 国家技术监督局标准化公司,《中华人民共和国国家标准和专业标准目录》,中国标准出版社,1990 年。
[176] "JIS 総目録",1991 版,日本規格協会.
[177] "JIS ハンドブック接着",日本規格協会,1987.
[178] Bentley, D. J., *Plastics Engineering*, 42(8), 61～63(1986).
[179] 杨兰萍,塑料通讯,(1),14～16,27(1991)。
[180] National Starch and Chemical Corp., *Adhesives Age*, 33(8), 6 (1990).
[181] 蒋纪洪、孟平安、黄伟锐,粘接,9(3),34～35(1988)。
[182] Penn, T. D. *Resin Review*, XLI(1), 3～9(1991).
[183] 郑安利,《家庭用品粘接指南》,山东科学技术出版社,1986 年。
[184] EP 274875(1988. 7. 20), Fagan, J. P. (Coated Sales, Inc.).
[185] 新藤明,柳沢誠一,"第 27 回接着研究発表会講演要旨集",198～199,1989.
[186] 渡部輝夫,前田悦朗,若林 一民,接着,35(8),17～22 (1991).
[187] 孙宏哲,《木工粘接技术》,中国建筑工业出版社,1985 年。
[188] 太田俊昭,接着,30(4),15～20(1986).
[189] 卢庆曾、季仁和,《国外木工胶粘剂文集》,218～221 页,中国林业出版社,1991 年。
[190] 李立敏、王于荣、陈益文,家具,4(44),5～7(1988)。
[191] A. C. 什瓦尔茨编著,张增韶、刘澈芬译,《制鞋新材料》,轻工业出版社,1983 年。
[192] 李淑芸编著,《鞋用胶粘剂》,轻工业出版社,1983 年。
[193] 孔繁蕙、赵玉堃,《粘合衬布的生产和应用》,纺织工业出版社,1985 年。
[194] 公開特許公報 平 2－233159(1990. 9. 14),川村隆直,知久真司等(チッソ株式会社).
[195] 张春财,高分子工业,(32),22～25(1991)。
[196] 杨雄麟,现代化工,(1),41～44(1992)。
[197] 蒋阿大,现代塑料加工应用,(4),46～47(1990)。
[198] 戸田正,"第 11 回粘着技術研究会講演要旨集",pp. 173～179(1990. 10).
[199] 日本接着協会编,"接着ハンドブック,第 2 版,pp. 723～744,日刊工業新聞社,1980.
[200] 施美,工程塑料应用,(4),32～35(1991)。
[201] DE 3909127(1990. 10. 11), Pille-Wolf, W., Voscort, R. (Henkel K G. a. A).
[202] 宗正明 山地紘一郎 原胜之,接着,27(1),10～15 (1983).
[203] 公開特許公報 昭 62－263276(1987. 11. 16),堀正彦等(日東電工株式会社)。
[204] Mortin R., *Adhesives Age*, 34(5), 26～27(1991).
[205] Allen. K. W., "Adhesion 14", pp. 232～235, ESPL, 1990.
[206] 井出 正,田野井登,工業材料,33(13),147～154 (1985).
[207] 公開特許公報 平 1－292053(1989. 11. 24),太田 達郎,小川次夫(共栄社油脂化学工業株式会社).
[208] Ludbrook, B. D. *Adhesives Age*, 33(13), 25～29(1990).
[209] Damico, D. J., *Adhesives Age*, 30(11), 25～28(1987).
[210] GB 2216136(1989. 10. 4), Csuros, Z. G. (Kendall Co.).
[211] 浅井渡,的場正明,日本接着協会誌,25(3),107～116 (1989).
[212] 太田正博,热硬化性树脂,7(4),199～206(1986).
[213] 李公淳、毛勇,化学与粘合,(4),213～215(1991)。
[214] 久保園晃,日本接着協会誌,17(7),283～292(1981).
[215] 谷岡忠幸,日本接着協会誌,28(1),21～28(1992)。
[216] 中国科学报,(1990. 10. 30)。
[217] 柳原 栄,接着,31(2),5～9(1987).
[218] 日本接着協会编,"接着ハンドブック"第 2 版,pp. 745～772,日刊工業新聞社,1980.
[219] 刘明耀,高分子工业,(36),30～44(1991)。
[220] Dymax Corp., *Adhesives Age*, 34(2), 10(1991).
[221] 田淑端,王洪学,化学与粘合,(2),79～80(1991)。
[222] 米野正博,中沢英夫,電子材料,25(8),125～131 (1986).
[223] 林寿郎,日本接着学会誌,26(4),151～157(1990).
[224] 田霞、卢永顺,粘接,11(5),44～45(1990)。
[225] 筏義人,日本接着協会誌,25(10),414～417(1989).
[226] 木村 博,プラスチックスエージ,34(4),177(1988).

[227] Bluestein C. ,Cohen,M. S. ,*Adhesives Age*,**29**(9),42～44 (1986).

[228] 玄承佶,日本接着協会誌,**22**,(2),88～105(1986).

[229] Pfister,W. R. ,*Adhesives Age*,**33**(13),20～24(1990).

[230] 金在兴,粘接,11(4),36～37,35(1990).

[231] 公開特許公報 昭 62－292140(1987. 12. 18),岸高司(積水化学工業株式会社).

[232] 山口章三郎,"接着・粘着の事典",pp. 631～635,朝倉書店,1986.

[233] Lenz K. ,*Adhesion*,**35**(4),24～29(1991).

[234] 赵福成、吴丹,世界标准信息,(6),30～31(1992)。

[235] 原 一郎,日本接着協会誌,**19**(5),198～204(1983).

[236] 岗崎元,接着の技術,11(1),2～5(1991).

[237] maletsky,A. ,*Adhesives Age*,**23**(9),37～39(1980).

[238] 防火检查手册编委会,《化学危险品手册》,934～950页,上海科学技术出版社,1983年。

[239] Schneberger,G. L. (ed.),"Adhesive in Manufacturing", pp. 305～323,Dekker,1983.

[240] 福沢敬司著,吕凤亭译,《压敏胶技术》,175～178页,新时代出版社,1981年。

[241] 川中盛道,田卷忠,山中明,接着,**35**(4),36～43 (1991).

[242] 张在新,中国胶粘剂,1(3),25～34(1992)。

[243] Giudice,M. ,*Adhesives Age*,**33**(7),28～29(1990).

[244] 中国胶粘剂工业协会,内部资料,1989年。

[245] 广东化工编辑部摘编,广东化工,(3),57－8(1992)。

[246] 中国化工信息中心,《世界化学工业年鉴》,1992/93年版,75页。

jiaoru
胶　乳　Latices

魏邦柱　化学工业部乳胶工业研究所
周剑平　化学工业部乳胶工业研究所

1. **定义**…… 418
2. **天然胶乳**…… 418
2.1. 来源和保存…… 418
2.2. 组分…… 418
2.2.1. 橡胶烃…… 418
2.2.2. 蛋白质…… 419
2.2.3. 类脂化合物…… 419
2.2.4. 水溶物…… 419
2.2.5. 无机盐…… 419
2.2.6. 粘性体…… 419
2.2.7. 酶和细菌…… 419
2.3. 物理性能…… 419
2.3.1. 浓度…… 419
2.3.2. 相对密度…… 420
2.3.3. 粘度…… 420
2.3.4. 流变性能…… 420
2.3.5. 表面张力…… 420
2.3.6. pH值 …… 420
2.4. 胶体化学性能…… 420
2.4.1. 橡胶粒子的表面化学…… 420
2.4.2. 橡胶粒子的表面电荷…… 421
2.5. 稳定性…… 421
2.5.1. 机械作用…… 421
2.5.2. 配合剂对胶乳稳定性的作用…… 421
2.5.3. 温度对胶乳稳定性的影响…… 421
2.5.4. 溶剂对胶乳稳定性的影响…… 422
2.6. 浓缩加工…… 422
2.6.1. 离心法…… 422
2.6.2. 膏化法…… 422
2.6.3. 蒸发法…… 422
2.6.4. 电倾析法…… 422
2.7. 天然浓缩胶乳常用品种…… 423
2.8. 天然胶乳的改性…… 423
2.8.1. 阳性天然胶乳…… 423
2.8.2. 低塑胶乳…… 423
2.8.3. 天甲胶乳…… 424
2.8.4. 肼-甲醛胶乳 …… 424
2.8.5. 结合防老剂的胶乳…… 425
2.8.6. 环化胶乳…… 425
2.8.7. 胶乳的并用…… 425
2.9. 产品规格和分析方法…… 425
2.10. 应用 …… 426
3. **合成胶乳**…… 426
3.1. 性质…… 427
3.2. 品种牌号的划分…… 427
3.3. 制造…… 428
3.3.1. 聚合工艺…… 428
3.3.2. 合成胶乳的颗粒增大技术和浓缩技术…… 429
3.4. 合成胶乳的品种改进…… 431
3.4.1. 老品种改性…… 431
3.4.2. 新品种开发…… 431
3.5. 丁苯胶乳…… 432
3.5.1. 特性与应用范围…… 432
3.5.2. 品种牌号的划分…… 432
3.5.3. 生产方法…… 432
3.5.4. 羧基丁苯胶乳…… 433
3.5.5. 丁苯吡胶乳…… 434
3.6. 氯丁胶乳…… 434
3.6.1. 特性与应用范围…… 434
3.6.2. 品种牌号的划分…… 436
3.6.3. 生产方法…… 436
3.7. 丁腈胶乳…… 436
3.7.1. 特性与应用范围…… 436
3.7.2. 品种牌号的划分…… 436
3.7.3. 生产方法…… 436
3.8. 聚丁二烯胶乳…… 438
3.8.1. 特性与应用范围…… 438
3.8.2. 品种牌号的划分…… 438

3.8.3. 生产方法…… 438
3.9. 其它品种胶乳…… 438
3.9.1. 聚硫胶乳…… 438
3.9.2. 氟橡胶胶乳…… 439
3.9.3. 硅胶乳…… 440
3.9.4. 丙烯酸类乳液…… 441
3.9.5. 聚醋酸乙烯乳液…… 441
3.9.6. 乙烯-醋酸乙烯乳液 …… 441
3.9.7. 聚偏二氯乙烯胶乳…… 441
3.9.8. 聚氯乙烯胶乳…… 442
4. 人造胶乳…… 442
4.1. 制备方法…… 442
4.1.1. 溶液乳化法…… 442
4.1.2. 直接(熔融)乳化法…… 443
4.2. 种类…… 443
4.2.1. 丁基胶乳…… 443
4.2.2. 聚异戊二烯胶乳…… 443
4.2.3. 乙丙胶乳…… 443
4.2.4. 聚氨酯胶乳…… 443
5. 新型功能性胶乳…… 443
5.1. 复合聚合物胶乳…… 444
5.1.1. 核壳乳液聚合…… 444
5.1.2. 异相结构胶乳…… 444
5.1.3. 异形粒子…… 445
5.2. 超微粒子聚合物胶乳…… 445
5.2.1. 生产方法…… 446
5.2.2. 应用和发展…… 446
5.3. 反应性聚合物胶乳…… 447
5.3.1. 制备原理…… 447
5.3.2. 性能特征及应用…… 447
5.4. 反应性微凝胶…… 448
参考文献…… 449
基本参考文献…… 449

1. 定 义

胶乳是指高聚物粒子分散在水介质中具有一定稳定性的胶体分散体系。这里指的高聚物包括弹性体和塑性体。弹性体粒子所组成的分散体系称为橡胶胶乳，后者则称为树脂胶乳，也有称为树脂乳液的。

胶乳可分为天然胶乳、合成胶乳和人造胶乳。

2. 天然胶乳

2.1. 来源和保存

天然胶乳存在于橡胶植物中，以刈割或浸出等方法获得。橡胶植物种类很多，乔木、灌木、藤本和草本植物都有。其中产胶量最大、胶质最好的是巴西三叶橡胶树。三叶橡胶树属于大戟科，适合生长在高温、高湿、静风、海拔500米以下、年均气温25℃左右、年降雨量2000mm以上的地带。据国际橡胶研究小组在1984年12月公布的橡胶统计公报报道，全世界橡胶树栽培面积达 7.5×10^6 hm^2[1]，主要集中在东南亚地区，约占90%，而其中马来西亚又占40%。中国自1949年以后，在广东、云南、福建、广西、台湾、海南等省栽培了橡胶树。目前已拥有丰富的天然胶乳和橡胶资源，成为世界上主要产胶国之一。

从橡胶树上刈割流出收集的天然胶乳叫田间胶乳，其总固含量在30%左右。这种胶乳经浓缩加工，加氨等保存成为浓缩胶乳，其总固可达60%以上。

2.2. 组 分

天然胶乳外观似牛奶，它是一种生物合成产物，是一种具有多组分的胶体分散体系。除主要的橡胶烃外，还含有数十种非橡胶成分。这些物质对胶乳的性能和质量有一定的影响。胶乳的组分及含量随树龄、季节、割胶制度、生长条件及气候等不同而有差异。

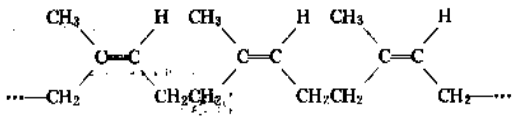
从橡胶树上采集到的新鲜胶乳用20000 r/min的离心机进行分离可以分成四部分，上部分为白色，是橡胶粒子，中间橙黄色的一层为“粘性体”或称为FW(Frey-Wyssling)粒子，底部黄灰色的明胶状物质是黄色体。

新鲜胶乳主要成分大致为(以重量百分数计)：

橡胶烃 20～40
蛋白质 1.5～2.8
类脂化合物 1～2.5
水溶物 1～2
灰分 <1
水分 55～75

2.2.1. 橡胶烃

胶乳粒子的主体成分是橡胶烃，占胶乳总固体的80%以上。它是顺式1,4-聚异戊二烯，数均分子量约300000，平均聚合度约为5000。据X射线光谱分析，橡胶分子为线型链式碳氢化合物。结构式如下：



根据电子显微镜观察，新鲜胶乳中橡胶粒子的直径为0.02～2μm，平均粒径约为0.1μm。其形状绝大多数为球形粒子。豪瑟(Hauser)等人认为粒子的结构分为3层(见图1)。

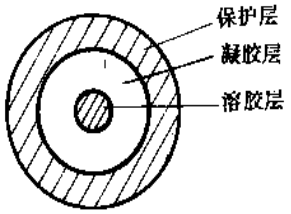


图1　天然胶乳橡胶粒子结构图

溶胶层由聚合度较小的粘稠的橡胶组成。凝胶层是聚合度较大的固体弹性橡胶。两者都是聚异戊二烯。而吸附在粒子表面，主要由蛋白质和类脂物构成的，能保持胶粒分散状态并保持体系稳定的物质称为保护层。

2.2.2. 蛋白质

蛋白质是胶乳中一种很重要的非橡胶成分。在新鲜胶乳中约占1.5～2.8%。已确定天然胶乳中含有下列几种蛋白质：橡胶蛋白质、α-球蛋白质、纤维状蛋白质。约有20%的蛋白质吸附在橡胶粒子表面，约65%的溶于乳清，其余的作为黄色体(lutoid)粒子存在。粒子表面的蛋白质可以使胶乳稳定，蛋白质在胶乳凝固时残留在橡胶里能促进橡胶硫化和延缓橡胶老化，并起到一定的补强作用。不过蛋白质易吸水，易发霉，不利于制作绝缘电工制品。

新鲜胶乳在加氨后，随时间延长会慢慢使蛋白质水解生成氨基酸。

2.2.3. 类脂化合物

胶乳中类脂化合物由脂肪、石蜡、甾醇脂及磷脂等组成。大部分吸附于粒子表面使胶乳具有稳定性。

胶乳中含有的类脂化合物大部分为磷脂。磷脂为甘油磷酸的长链脂肪酸酯。在氨保存的胶乳中，这些脂可以水解生成硬脂酸、油酸和其它一些长链脂肪酸，这些都可用丙酮抽提出，所以叫丙酮抽出物。水解生成的高级脂肪酸可与保存剂氨作用生成铵皂，增加胶乳的机械稳定性，而低级脂肪酸则降低胶乳稳定性，因此测定挥发脂肪酸值(VFA)，可作为评价胶乳机械稳定性的一种方法。

2.2.4. 水溶物

胶乳中水溶物主要由白坚木皮醇以及少量的单糖、双糖和其它糖类组成，存在于乳清中，对胶乳及干胶的工艺性能无明显的影响。胶乳胶凝时部分残存于粒子间，使制品易吸水。

2.2.5. 无机盐

胶乳含有的无机盐组分主要如下[%(重量)]：

K	0.12～0.15
Fe	0.01～0.012
Na	0.001～0.10
Cu	0.001～0.03
Ca	0.0002～0.0005
P	0.25
Mg	0.01～0.12

这些金属元素大多以磷酸盐或硫酸盐形式存在。这些盐类大部分溶于乳清中，少量吸附于橡胶粒子表面。胶乳中Mg^{2+}/PO_4^{3-}比值高时，胶乳的稳定性就低。胶乳加氨后，与磷酸盐作用生成磷酸镁铵[$Mg(NH_4)PO_4$]沉淀，可提高胶乳稳定性。而胶乳中的铜、锰、铁含量过高会促进橡胶的老化作用。

2.2.6. 粘性体

新鲜胶乳还含有一种呈黄色而有光泽的、比橡胶粒子大的球形粒子(即FW粒子)。这些FW粒子形成不规则的小物体，粘度高，故称之为粘性体。它是由蛋白质和类脂化合物组成的复合体，较易凝固。加氨后很快分解，大大改变胶乳的结构，影响胶乳的粘度和胶体性能。

2.2.7. 酶和细菌

胶乳中发现的酶有凝固酶、氧化酶、过氧化酶和蛋白分解酶。酶能促进蛋白质分解生成氨基酸，因而使胶乳易于凝固。酶在橡胶树中也起着橡胶生物合成的催化剂作用。

胶乳中也证实有细菌存在。它们作用于糖类和蛋白质，使胶乳的挥发脂肪酸值升高，从而使胶乳的机械稳定性下降。

2.3. 物理性能

胶乳的物理性能，如浓度、相对密度、粘度等，在理论上和应用中都有重要的意义。

2.3.1. 浓　度

胶乳的浓度用干胶含量或总固含量来表示。干胶含量指胶乳中干橡胶的含量，总固含量则指胶乳除去水分和挥发性成分后的干物质的百分率。一般干胶含量和总固含量之间有一个差值，叫总干差，表明胶乳中不挥发性非橡胶成分的含量。新鲜天然胶乳总固含量为25～35%，浓缩天然胶乳则在60%以上。胶乳制品生产过程中，控制胶乳总固含量是获得良好半成品和成品的重要因素。

2.3.2. 相对密度

胶乳的相对密度介于0.96～0.98之间，由乳清及橡胶粒子的相对密度组成，乳清的相对密度为1.02，橡胶粒子的相对密度为0.91。天然胶乳相对密度随其浓度增大而变小。

2.3.3. 粘　度

天然胶乳属于非牛顿型流体，具有结构粘度，其高总固状态具有触变性。

一般地讲，胶乳的总固含量越高，粘度也越高（见图2）。温度升高时，胶乳粘度显著下降（见图3）。

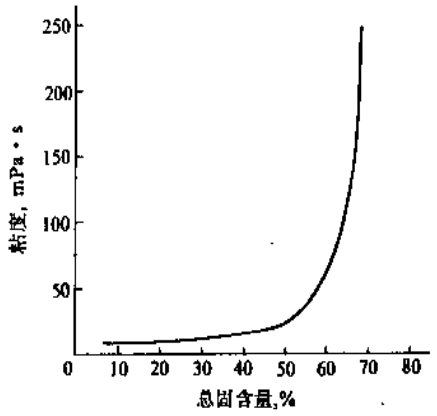


图2　天然胶乳粘度与总固含量的关系

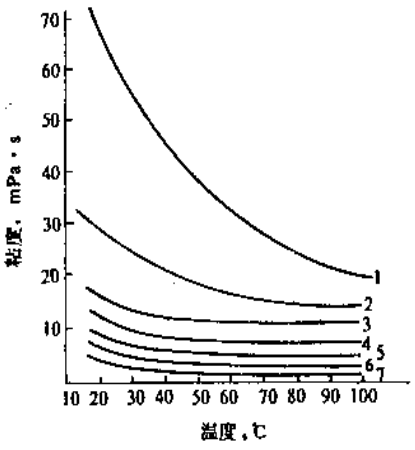


图3　温度对胶乳粘度的影响

1　59%；2—55%；3—50%；4—45%；5—40%；6—35%；7—30%

碱对胶乳粘度影响很大，加氨能使其粘度显著下降，在浓缩胶乳中更为明显，但氢氧化钾和氢氧化钠的作用较小。

2.3.4. 流变性能

对于大多数低总固含量的非配料胶乳来说，其流变行为近似牛顿型流体。但胶乳浓度升高时，其粘度随剪切速率的增加而降低，呈现非牛顿型流动。

体积浓度在55%以下的胶乳粘度可以用下式近似表达：

$$\eta=\eta_1+(\eta_2-\eta_1)(1+\tau/\tau_m)$$

式中　η_1——高剪切时的极限粘度；

η_2——零剪切时的极限粘度；

τ——剪切应力；

$\tau_m=\frac{aKT}{a^3}$

其中 $a\approx1$，K 为 Boltzmann 常数；

a——颗粒半径；

T——热力学温度。

2.3.5. 表面张力

天然胶乳含有大量能降低水表面张力的物质即表面活性剂，如蛋白质、磷脂、脂肪酸皂等。纯水的表面张力为72mN/m，浓度为25～35%的新鲜胶乳的表面张力约为38～40 mN/m，60%的离心浓缩胶乳的表面张力为40～42 mN/m。胶乳的表面张力是胶乳的重要胶体性能，通过表面张力的变化可以看出橡胶粒子表面保护物质的转移和变化。在某些实际工艺中，还必须加入湿润剂来进一步降低胶乳的表面张力，例如纺织布浸胶。

2.3.6. pH值

pH值对天然胶乳的稳定性有很大影响。新鲜胶乳约呈中性，pH值约为7.0～7.2。经过数小时至10多个小时后，因胶乳中细菌和酶的作用，pH值会降低而呈酸性，使胶乳凝固。为此常加入氨或其它碱类物质，使其pH值提高到10.0～10.5，以便能长时间保存。

2.4. 胶体化学性能

2.4.1. 橡胶粒子的表面化学

天然胶乳是浓度较高的胶体体系，只有当足够量的稳定剂在胶乳粒子表面形成保护层时才能稳定。天然胶乳中粒子表面吸附的蛋白质即起这种作用。有人指出，胶乳粒子表面的蛋白质实际是以“蛋白质-磷脂”的络合物形式存在。憎水性的磷脂接近橡胶烃部分，亲水性的蛋白质和肥皂则形成外层，组成络合物。这样可以解释新鲜胶乳和保存胶乳之间的某些差别，由于氨保存胶乳中有碱性物质存在，使“蛋白质-磷脂”分解，磷脂水解进入乳清，保护层便完全由蛋白质组成，所以氨保存胶乳的粒子保护层易于解吸而新鲜胶乳中粒子吸附层界面不易解吸。

另外橡胶粒子周围的金属离子吸附也是一个复杂的过程，它至少包括两个过程：A. 金属离子被带负电荷的

胶乳粒子表面吸附；B. 间接吸附，即金属离子以略微溶解的形式结合在有机阴离子上，而有机阴离子自身又被粒子所吸附。碱金属离子的吸附作用比碱土金属离子弱得多，因为碱金属盐类比一般碱土金属盐类更易解离。

2.4.2. 橡胶粒子的表面电荷

电泳试验可以证实天然胶乳的粒子带有负电荷，这是由于组成粒子保护层的蛋白质为两性物质，同时存在—COOH 和—NH_2 的结果。用 NH_2—Pr—COOH 来表示蛋白质分子式（Pr 为蛋白质分子链），胶乳粒子表面蛋白质的等电点为 pH＝4.7。

pH＝4.7 时，NH_2—Pr—COOH $\rightleftharpoons$ NH_3^+—Pr—COO^-

pH＞4.7 时，

$OH^- + NH_2$—Pr—COOH $\rightleftharpoons$ NH_2—Pr—$COO^- + H_2O$

pH＜4.7 时，

$H^+ + NH_2$—Pr—COOH $\rightleftharpoons$ NH_3^+—Pr—COOH

由此可见，pH＞4.7 时，NH_2—Pr—COO^- 占优势，粒子带负电荷。在胶乳中加氨使平衡更有利于向右移动，使胶乳粒子上的负电荷增加，带同种电荷的粒子之间互相排斥力增大，胶乳的胶体稳定性增加。这是胶乳保存时加氨的一个重要原因。

相反，pH＜4.7 时，粒子带正电荷。据此可以制备阳性胶乳。

天然胶乳整个体系呈电中性，这是由于带负电荷的胶乳粒子与周围的反离子通过吸附的形式形成双电层的缘故。另外粒子表面的亲水性蛋白质与水分子构成水合状态，水分子在粒子负电荷电场中也呈偶极排列，这样就形成粒子与水分子偶极的双电层，故胶乳粒子表面的双电层应是这两者的综合结果。这二层电位差就是电动电位，也称作 ζ 电位。

天然胶乳 pH 值在 3～6.7 之间时，粒子所带电荷较少，往往会发生凝聚，呈不稳定状态（见图 4）。

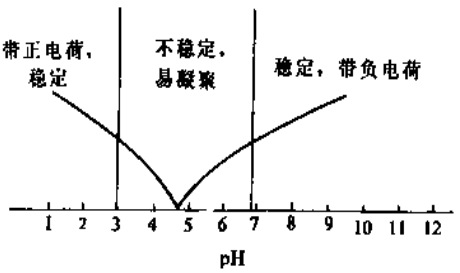


图 4　pH 值电荷和天然胶乳稳定性的关系

2.5. 稳定性

胶乳稳定性是胶乳制品加工工艺中最重要的工艺性能。胶乳制品加工过程中既要求胶乳具有一定的稳定性以便使加工顺利进行，又要求胶乳的稳定性不能过高，以致于胶乳难以去稳胶凝成膜。胶乳的稳定性包括机械稳定性、热稳定性和化学稳定性。

胶乳是热力学不稳定体系，它之所以能相对稳定是由于其粒子表面吸附了表面活性剂之故。根据现代胶体稳定理论，胶体稳定性与粒子表面电荷（ζ 电位）以及分散相与分散介质的溶剂化程度有关。ζ 电位以及溶剂化程度越高，体系越稳定。一般认为，胶乳粒子表面的表面活性剂吸附层对于保证胶乳稳定性起着三方面的作用：A. 使粒子表面带上电荷，从而导致粒子与水相间的双层形成；B. 降低了橡胶相和水相的界面自由能；C. 使粒子表面形成牢固的水合层，它对于粒子的聚集起着某种类似机械障碍的作用，这后一作用对于非离子型表面活性剂尤为重要。

影响胶乳稳定的因素有如下几种。

2.5.1. 机械作用

胶乳在运输、贮存和加工过程中，不断受到机械的作用。保持胶乳一定程度的机械稳定性，对保证加工工艺的正常进行有十分重要的意义。加入饱和脂肪酸皂能大大提高天然胶乳的机械稳定性。加入的脂肪酸皂以提高天然胶乳机械稳定性的能力很大程度依赖于皂的烷基链长度，含 12 个碳原子时效果最佳。在胶乳工艺中，常用月桂酸皂或辛酸皂来提高天然胶乳的机械稳定性。

2.5.2. 配合剂对胶乳稳定性的作用

（1）氧化锌对天然胶乳稳定性的影响　胶乳配合剂中，氧化锌的去稳作用最大。其作用原理如下：

$$ZnO \xrightarrow{H_2O} Zn(OH)_2 \rightleftharpoons Zn^{2+} + 2OH^-$$

$$\downarrow +nNH_3$$

$$Zn(RCO_2)_2 \downarrow \xrightarrow{RCO_2^-} Zn^{2+} + nNH_3 \xrightarrow{\triangle} Zn(NH_3)_n^{2+} \quad (1 \leqslant n \leqslant 4)$$

带正电荷锌氨络离子的生成以及离解出的 Zn^{2+} 与粒子表面的脂肪酸皂阴离子反应生成不溶性锌盐是氧化锌去稳作用的主要原因。锌氨络离子会压缩胶乳粒子的双电层，降低稳定性。

（2）电解质对胶乳化学稳定性的影响

a. 碱的作用　一方面提高胶乳 pH 值，使胶乳稳定性提高；另一方面又使蛋白质缓慢水解，降低粒子表面水合度，从而使胶乳稳定性下降，不过这现象只是长期反应的结果。

b. 酸的作用　会降低胶乳 pH 值，使胶乳失稳导致胶凝。

c. 盐的作用　胶乳中加入盐类电解质，电解质的阳离子会压缩粒子的双电层，使 ζ 电位降低，导致胶乳不稳定。电解质阳离子化合价越大，对胶乳胶凝作用越大。

2.5.3. 温度对胶乳稳定性的影响

胶乳对高温和低温都很敏感。一般说来，胶乳对冷

冻，特别是间断冷冻或融化的稳定性差。天然胶乳在−15℃时就可能冻结凝聚。为提高天然胶乳的抗冷冻性能，可加入0.2%的水杨酸钠（或其钾、铵、三乙醇胺盐）与月桂酸钠。

在天然胶乳的实际生产工艺中由于配合剂的配入会使其对高温呈现不稳定。这对胶乳加工带来一定困难。为提高天然胶乳的热稳定性，可适量加入平平加O，其效果很好。但在低氨胶乳中效果不如在高氨胶乳中理想，低氨胶乳加入KOH效果较佳。

2.5.4. 溶剂对胶乳稳定性的影响

溶剂（为酒精、丙酮、氯仿等）会使天然胶乳的橡胶粒子表面的蛋白质和皂类保护层析出，降低粒子水合度，引起ζ电位下降，导致胶乳去稳胶凝。

2.6. 浓缩加工

田间胶乳的总固含量约为30%，可以通过加氨或苛性钾来保存。但它浓度低，非橡胶成分高，大大限制了其应用。

天然胶乳的浓缩方法创立于1930年左右。现主要有离心法、膏化法、蒸发法和电倾析法。电倾析法直到现在还未商业化，膏化法和蒸发法也仅局限于一定的规模范围内使用。目前商业生产主要采用的是离心法。图5为离心法及膏化法工艺流程图。

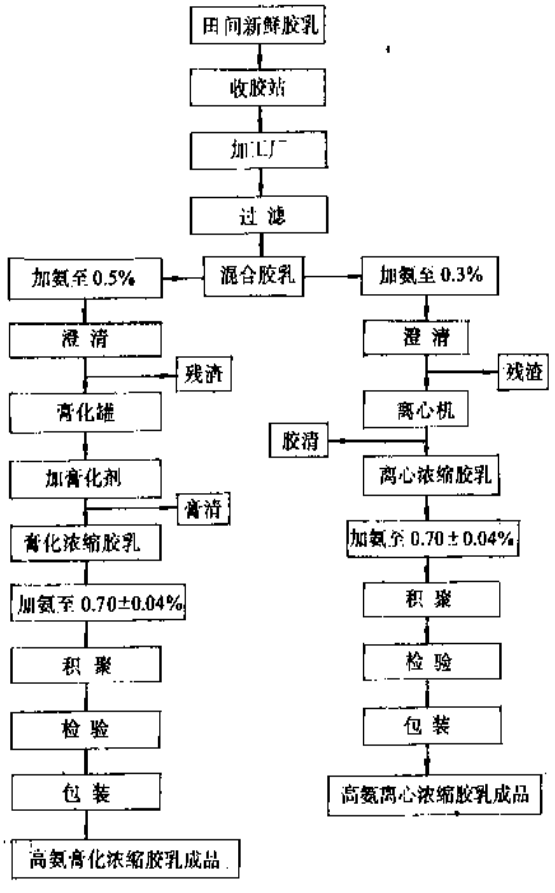


图5 离心法和膏化法浓缩天然胶乳工艺流程图

2.6.1. 离心法

（1）设备　高速离心机，例如De Lava/LRH410型和中国产的西湖牌胶乳浓缩离心机。

（2）原理　根据橡胶相和乳清相的相对密度的不同，使之在离心机内分层。橡胶粒子上升的速度，遵循Stokes定律：

$$V=\frac{2}{g}\,gr^2\,\frac{(d_1-d_2)}{\eta}$$

式中　V——橡胶粒子上升速度，mm/s；

g——重力加速度，cm/s²；

r——橡胶粒子半径，平均粒径为0.5μm；

η——胶乳的粘度，mPa·s；

d_1——胶清密度，g/cm³；

d_2——橡胶粒子密度，g/cm³。

工业上利用转鼓直径400mm，转速为7000～7500r/min的离心机，可使胶乳获得比地心引力高2000～3000倍的离心加速度。如果在离心机转鼓中连续加入胶乳，则浓缩胶乳将聚集在转鼓中心部位而流出。

2.6.2. 膏化法

其原理也是依据Stokes定律，在天然胶乳中加入亲水性胶体（即膏化剂），使橡胶粒子聚结形成很小的胶粒团，增大粒子的有效半径，加速胶粒的上浮速度。

膏化剂种类很多，绝大部分属于有机多糖聚合体，并可在水溶液中生成高粘度的胶体溶液。它们可分为几个大类。

（1）天然膏化剂　为藻酸盐、罗望子酸、稻子豆酸、魔芋粉、鹿角菜、西黄蓍胶和印度胶等。

（2）半合成膏化剂　甲基纤维素、乙基纤维素和碱性淀粉等。

（3）合成膏化剂　聚丙烯酸及其盐类、聚乙烯醇及其醚类、氧化聚乙烯及其衍生物等。

目前工业上较广泛使用的膏化剂以藻酸盐为主，其次是罗望子酸、魔芋粉和稻子豆酸。

2.6.3. 蒸发法

蒸发法是通过加热蒸发掉胶乳中的水分而达到浓缩。其总固含量可以高达75%。

2.6.4. 电倾析法

这种方法成本过高，一直未能投入工业化生产。

表1比较了前3种浓缩胶乳的化学组分和物理性能。从工业使用要求来看，60%离心浓缩胶乳是一种优良的产品，其含有的非橡胶成分少，而且加入的保存剂

氨可随加热挥发掉。膏化法浓缩胶乳具有这些优点，但残渣多，还保留了少量膏化剂，因而降低了纯度。蒸发法浓缩胶乳的非橡胶成分几乎没有除去，因为非橡胶成分含量大，纯度就更差。但它浓度高稳定性好，因此适合用于刮胶等制品工艺。

表1　不同浓缩方法的胶乳组分和物理性能

项　目	原胶乳	离心浓缩胶乳	膏化浓缩胶乳	蒸发浓缩胶乳
总固含量,%	37.5～41.0	60.0～64.0	60～65	72～75
干胶含量,%	34.6～37.5	57.5～62.0	58～63	65～69
NH_3,%	0.8～1.0	0.5～0.7	0.6～0.8	
KOH 值	1.2～1.5	0.4～0.8	0.4～0.9	
pH 值	10.0～10.5	10.0～10.5	10.0～10.5	
粘度,mPa·s	4.0～5.5	30～50	30～60	95
表面张力 mN/m	33～36	33～35	31～35	
胶膜灰分含量%	0.7～0.9	0.2～0.4	0.25	3.9～5.6
胶膜氮含量,%	0.4～0.7	0.12～0.30	0.2～0.3	0.56～0.60
胶膜水抽出物%	3.0～7.0	1.0～2.3	1.2～2.5	10.5～11.5
胶膜丙酮抽出物,%	2.3～3.0	1.5～3.0	3.2	6.0
Cu 含量,ppm	10	10	10	10
Mn 含量,ppm	5	5	5	5

2.7.　天然浓缩胶乳常用品种

工业用的天然胶乳主要是离心浓缩胶乳，其消耗量占市场的90%。

常用的离心浓缩胶乳类型如表2所示。

表2　离心浓缩天然胶乳的种类

名　称		总固含量%	干胶含量%	保存体系
高氨型（HA）		61.5	60	0.7%的 NH_3
低氨型	LA-SPP 型	61.5	60	0.2%NH_3+0.2%五氯酚钠
	LA BA 型	61.5	60	0.2% NH_3 + 0.24% 硼酸 + 0.05%月桂酸
	LA-ZDC	61.5	60	0.2% NH_3 + 0.013% ZDC + 0.05%月桂酸
	LA-TZ	61.5	60	0.2% NH_3 + 0.013% ZnO + 0.013%TMTD+0.05%月桂酸
	LA ZN	61.5	60	0.2%NH_3 + 0.013% ZnO + 0.013%ZDC+0.05%月桂酸

高氨型浓缩天然胶乳由于其氨含量高，污染环境且影响产品质量，需增加除氨装置，所以目前趋向于向低氨胶乳发展。LA-SPP 型由于五氯酚钠的环境卫生问题而被有的国家禁止使用；LA-TZ 型浓缩胶乳是新近才崛起的新型商用胶乳。低氨型胶乳的氨含量虽然降至0.2%，但这对环保法规来说仍是过高，因此新近又开发出了ULAZN型（0.1% NH_3）和KLAZN 型（0.05%NH_3+少量KOH）两种超低氨浓缩天然胶乳，性能与目前商用的LA-TZ胶乳相似。

膏化天然胶乳具有浓度大、粘度较高和过滤性比离心胶乳更好的特点，但成本高于离心胶乳，也分为高氨和低氨两种。目前只有前者有工业化生产。

蒸发法浓缩天然胶乳有3种类型：一是以KOH和皂作稳定剂，总固含量为73%；二是以KOH和氨为稳定剂，总固含量为68%；三是以至少0.6%的氨作稳定剂，总固含量为62%。

商业上应用的专用天然胶乳种类有：耐寒天然胶乳(FTS)——加有少量的水杨酸钠和月桂酸皂；高浓度离心天然胶乳——干胶含量达64%；二次离心天然胶乳等。

综上所述，天然胶乳品种如表3所示。

2.8.　天然胶乳的改性

2.8.1.　阳性天然胶乳

制备阳性天然胶乳，必须首先除氨使pH值降至7，然后加平平加O类非离子型稳定剂，并在快速搅拌下加入甲酸或乙酸，使胶乳pH值降至3以下，如此就制得了稳定的阳性胶乳。阳性胶乳对许多表面带负电荷的物质有较强的亲合力，很容易均匀渗入到羊毛、棉和麻等纤维中，获得良好的附着力。常应用于纺织浸胶、刮胶等工艺。

2.8.2.　低塑胶乳[2]

低塑胶乳即羟胺胶乳，是一种新型胶乳，由于普通浓缩天然胶乳中橡胶的门尼粘度相当低（浓缩后立即测定），而在贮存和运输期间又会迅速增加，因此在消费国测定的门尼粘度（ML_4）值常超过100。还没有完全了解引起粘度增加的原因，但离心前在胶乳中加入羟胺可以大大减轻粘度的增加。这同生产恒粘胶相似。羟胺胶乳的橡胶粘度较低，这对生胶性能有明显的影响，也改变了硫化胶的性能。例如，用羟胺胶乳模制的海绵比普通海绵的压缩模量显著降低，但与丁苯胶乳掺用时，这种差异就消失了；此外羟胺胶乳海绵的收缩率也较小；这种胶乳硫化胶的定伸应力低，这对某些产品（如浸制的手套和气球）可能有价值，使这些产品手感柔软。目前这种胶乳的主要用途是作胶粘剂。随着胶粘剂用量的增

表3　天然胶乳的分类和特性

浓缩方法	保存体系	总固含量%	干胶含量%	总干差%	优　点	问　题
离心浓缩	高氨(HA)	61.5	60.0	1.5		胶乳性质随时间变化大
	LA-SPP 低氨 五氯酚钠	61.5	60.0	1.5	机械、化学、配合稳定性高	随时间变化不大，湿凝胶强度低，胶膜颜色深，SPP有毒
	LA-ZDC				有促进硫化倾向	辅助保存剂效果不足，配合稳定性低，老化变色
	LA-BA				胶膜为淡色	配合稳定性低，硫化速度慢，不用于食品方面的制品
	LA-TZ				可用作医用、食品方面的制品	配合稳定性低，胶乳有随时间延长而增粘倾向
膏化浓度	高氨(HA)	66.0	64.0	2.0	高非橡胶含量，高浓度，高粘度，并含有小粒子	有不断膏化倾向
	低氨(LA)	66.0	64.0	2.0		
蒸发浓缩	高氨(HA)	61.5	56	5.5	氨稳定，高非橡胶含量，高稳定性	着色性大，吸湿吸水性大
	KHS	72.0	64.0	8.0	KOH稳定，高浓度，高非橡胶含量，高稳定性	因氧化锌而产生不稳定的倾向低些，胶凝性能不好
	HLS	67.0	59.5	7.5		
反复离心浓缩	DC(HA、LA)		60.0	0.5	纯度高，化学稳定性高，干胶膜为淡色	硫化稍慢，耐老化性差
	D(HA、LA)		60.0	0.8		

加，这种胶乳在天然胶乳中将占有一定地位。

2.8.3.　天甲胶乳

马来西亚橡胶研究院研究了一种称为 Hevea Plus MG 的胶乳（即天甲胶乳），是用甲基丙烯酸甲酯(MMA)和天然胶乳按不同比例接枝聚合制得。按甲基丙烯酸甲酯的用量，推出了MG49和MG30两种商品型号。

天甲胶乳具有较高的内聚强度、粘结力、韧性和硬度，胶膜耐光、耐老化性优于天然胶乳，而且拉伸强度也较高，制品有良好的耐磨性，耐弯曲和动态疲劳性能。其分子链上既有极性的MMA，又有非极性的橡胶烃，可用作优良胶粘剂，适合粘合不同表面性质的材料。作为塑料/塑料、塑料/橡胶的胶粘剂，被认为是很有发展前途的胶种。在中国，天甲胶乳也于1987年由华南理工大学材料科学研究所开发成功，并移交工厂正式投产[3]。

2.8.4.　肼-甲醛胶乳[4,5]

这是一种在天然胶乳中加入一定量的肼和甲醛的缩合树脂，经升温反应30分钟制得的改性天然胶乳。这种胶乳显示出可观的补强作用，提高了硫化胶的拉伸强度、定伸应力、撕裂强度和耐溶剂性能。适用于海绵、地毯背衬、胶粘剂等方面。

表4　天然胶乳产品国家标准 (GB 8289—87)

项　目	限　值		检验方法
	高氨	低氨	
总固含量①，%(最小)	61.5	61.5	GB8289
干胶含量，%(最小)	60.0	60.0	GB8289
非橡胶固体含量②，%(最大)	2.0	2.0	
碱度(按胶乳计)，NH_3%	最小	最大	GB8300
	0.60	0.29	
机械稳定性，s(最小)	650	650	GB8301
凝胶含量，%(最大)	0.05	0.05	GB8291
残渣含量，%(最大)	0.10	0.10	GB8293
Cu含量，mg/kg总固体(最大)	8	8	GB8296
挥发脂肪酸值，%(最大)	0.20	0.20	GB8292
KOH值③(最大)	1.0	1.0	
目测颜色	无显著的蓝色或灰色		
硼酸中和后的气味	没有明显的臭气味		

① 总固含量是非强制性项目。

② 非橡胶固体指总固体含量与干胶含量之差。

③ 如胶乳含有硼酸，则KOH值可以超过规定值，超出的数量相当于按GB 8294—87《天然胶乳硼酸含量的测定》规定方法测得的硼酸含量。

表5　天然胶乳产品国际标准（ISO 2004）

项　　目	限　　值					检验方法
	高氨	低氨	中氨	高氨膏化	低氨膏化	
总固含量①，%（最小）	61.5	61.5	61.5	66.0	66.0	ISO 124
干胶含量，%（最小）	60.0	60.0	60.0	64.0	64.0	ISO 126
非胶固体含量②，%（最大）	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	
碱度，NH_3，%（按胶乳计）	0.6以上	0.29以下	0.30以上	0.55以上	0.35以下	ISO 125
机械稳定性③，s（最小）	650	650	650	650	650	ISO 35
凝胶含量，%（最大）	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	ISO 706
Cu含量，mg/kg总固体（最大）	8	8	8	8	8	ISO/R 1654
Mn含量，mg/kg总固体（最大）	8	8	8	8	8	ISO 1655
残渣含量，%（最大）	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	ISO 2005
KOH值④	由有关方协议定，但不得超过0.1					ISO 506
挥发脂肪酸值，%	由有关方协议定，但不得超过0.2					ISO 127
目测颜色	无明显蓝色或灰色					
硼酸中和后气味	无明显的腐臭味					

① 总固含量是任选的项目。

② 为总固含量与干胶含量之差值。

③ 也可以要求比规定值高的机械稳定性。

④ 如胶乳含有硼酸，则KOH值可超过规定值，超出数量相当于按国际标准ISO 1802规定的方法测得的硼酸含量。

2.8.5.　结合防老剂的胶乳[6]

在天然胶乳中加入二烷基二硫代氨基甲酸锌和对亚硝基苯胺，在50～70℃时使其反应，然后再加羟胺盐，就可以制得变色性小、耐热性好的天然胶乳。这种胶乳可用于海绵、胶丝及浸渍制品。

2.8.6.　环化胶乳

据称，天然胶乳的环氧化可以取得丁基胶的气密性、丁腈胶的耐油及极高的湿路面防滑性。目前环氧化天然橡胶已商品化生产，但胶乳仍在研究之中。据资料报道[7,8]，天然胶乳的环氧化采用酸性条件下用非离子表面活性剂（如TEXOFOR A60）稳定的过甲酸环氧化反应。当体系酸度确定后，反应温度是影响环氧化过程的重要因素。在一定范围内，环氧化程度会随温度升高而提高，但高的温度容易导致环氧化基团的开环反应，且不利于操作，因为会导致反应强烈，形成很多泡沫。另外，对于天然胶乳的环氧化，人们还对其用阳离子表面活性剂（氯化十六烷基三甲基铵）稳定的过甲酸环氧化反应进行了动力学研究[9]。

2.8.7.　胶乳的并用

天然胶乳和其它胶乳并用可以改善胶乳的胶体化学性能和胶乳薄膜的物理机械性能，提高制品的质量。如天然胶乳和丁苯胶乳并用，可以制得质量很好的海绵，还可以降低成本。并用PVC胶乳的天然胶乳制得的手套具有良好的挺性、耐穿刺性和撕裂性能。

在胶乳应用方面，为改进胶乳的加工及制品的性能，各种不同品种胶乳可以互相掺合并用，其改性效果详见表10。

2.9.　产品规格和分析方法

天然胶乳的国家标准和国际标准见表4和表5。

有关胶乳分析和测试的国际标准和相应的国家标准见表6。

表6　有关胶乳分析和测试的国际标准和相应的国家标准

序号	国际标准号	国际标准名称	相应的国家标准号
1	ISO 123	橡胶胶乳——取样	GB 2953－82
2	ISO 124	橡胶胶乳——总固含量测定	GB 2985－82
3	ISO 126	橡胶胶乳，天然——干胶含量的测定	
4	ISO 705	天然胶乳——密度的测定	GB 2959－82
5	ISO 706	橡胶胶乳——凝固物含量的测定	GB 2957－82
6	ISO 976	橡胶胶乳——pH值的测定	GB 2954－82
7	ISO 1147	塑料——聚合物和共聚物的水分散体——冻融周期稳定性试验	

续表

序号	国际标准号	国际标准名称	相应的国家标准号
8	ISO 1148	塑料——聚合物和共聚物的水分散体——pH值的测定	
9	ISO 1409	橡胶胶乳——表面张力的测定	GB2960-82
10	ISO 1625	塑料——聚合物和共聚物的水分散体——在105℃残留物的测定	
11	ISO 1629	橡胶和胶乳——命名	ZBG 34001-87
12	ISO 1652	橡胶胶乳——粘度的测定	GB 2956-82
13	ISO 1654	生胶和橡胶胶乳——铜的测定	
14	ISO 1655	生胶和橡胶胶乳——锰含量的测定——过碘酸钾分光光度法	
15	ISO 1656	生胶和天然胶乳——氮的测定	
16	ISO 1657	生胶和橡胶胶乳——铁含量的测定——1,10-菲洛啉分光光度法	
17	ISO 1675	塑料-液体树脂——用比重瓶法测密度	
18	ISO 2006	合成橡胶胶乳——高速机械稳定性的测定	GB 2955-82
19	ISO 2008	橡胶胶乳——苯乙烯-丁二烯——挥发性不饱和物的测定	
20	ISO 2028	丁二烯均聚物和共聚物胶乳——干聚合物的制备	
21	ISO 2115	塑料——聚合物和共聚物的水分散体——白点温度和最低成膜温度的测定	
22	ISO 2438	橡胶胶乳,合成——分类	
23	ISO 2453	苯乙烯-丁二烯共聚物——结合苯乙烯含量的测定	
24	ISO 2555	液状、乳液状、水分散状树脂——Brookfield RV粘度的测定	
25	ISO 3136	橡胶胶乳,苯乙烯-丁二烯——结合苯乙烯含量的测定	
26	ISO 3219	塑料　液状、乳液状、水分散状的聚合物——在定剪切速度下用旋转粘度计测定粘度	
27	ISO 3499	塑料——醋酸乙烯均聚物和共聚物水分散体——汲值的测定	
28	ISO 3899	橡胶——丁腈胶乳——残留丙烯腈含量测定	
29	ISO 3900	橡胶——丁腈胶乳——结合丙烯腈含量测定	
30	ISO 4576	塑料——聚合物和共聚物的水分散体　用筛分法测定粒子的含量	
31	ISO 4655	橡胶胶乳,补强苯乙烯-丁二烯——总结合苯乙烯含量的测定——碳氢法和硝化法	
32	ISO 3397	合成胶乳的试验方法	
33		乳液聚合的阴离子苯乙烯-丁二烯胶乳	

2.10. 应　用

天然胶乳主要应用于浸渍制品和压出制品，并广泛用作水基胶粘剂。也可应用于生产模制品和铸模制品、毛鬃和椰棕海绵、以及其它需要高强力的各种制品。有相当量的天然胶乳用于生产模制海绵，尤其是在远东地区。天然胶乳应用于地毯背衬也占有重要的比例。

3. 合成胶乳

合成胶乳在近20多年来得到迅速发展。国外合成胶乳的用量已占全部胶乳用量的70%。合成胶乳如此迅速增长，其原因是它能弥补天然胶乳来源的不足，并赋于制品某些特殊性能（如耐油、抗透气性、耐老化性等）。石油化工的发展也为大量生产合成橡胶和胶乳提供了技术经济条件。一些国家合成胶乳的产量及消耗量见表7和表8[10]。根据国际合成橡胶生产者协会（IISRP）对西欧橡胶消费量的统计[11]，丁苯胶乳到1988年消费量约为115kt，比1984年提高约6.5%；羧基丁苯胶乳约为265kt，比1984年提高约4.7%；丁腈胶乳则与1984年相同，为13kt。

表7　一些国家合成胶乳产量，t

年份	美国①	日本	法国	巴西
1975	138535	81860	38532	3833
1976	151979	100620	49694	8897
1977	151995	101780	56351	7982
1978	148914	119460	61408	11186
1979	141933	133460	65396	12632
1980	158084	135930	67297	16159
1981	101454	130420	67976	14330
1982	91970	140970	60875	17059

① 丁苯胶乳和丁腈胶乳。

表8　一些国家合成胶乳消耗量，t

年份	美国①	法国	巴西	加拿大②
1975	79901	30400	3833	33895
1976	169361	36040	6028	34006
1977	153334	29410	5328	35465
1978	169209	26690	6562	35793
1979	157119	28410	7689	45000
1980	118237	24160	8924	38500
1981	103101	28856	7350	46250
1982	83781	31336	8042	4000

① 丁苯胶乳和丁腈胶乳。

② 丁苯胶乳。

3.1. 性　质

合成胶乳与天然胶乳有许多相似的性质，如两者都是由表面活性剂所稳定的胶体体系，粒子一般都带有电荷，都存在布朗运动和结构粘度等。不过它们之间也存在许多不同点，首先合成胶乳粒子大小与天然胶乳存在差别，平均粒径比天然胶乳小得多，分布也较天然胶乳窄；第二，合成胶乳的稳定剂比较单一，多为脂肪酸皂或松香酸皂，而天然胶乳的稳定体系较为复杂，除蛋白质外还有磷脂类和脂肪酸皂类；第三，合成胶乳由于粒子小，比表面积大，所以稳定剂用量大，约占橡胶重量的5%，这一数值还是合成胶乳粒子表面饱和吸附理论值的30～70%，所以实际上合成胶乳粒子表面的吸附层是不饱和的，而天然胶乳的稳定剂只占橡胶重量的1%左右，就使得其粒子表面的吸附层是饱和的，这个差别使得天然胶乳和合成胶乳并用时，必然发生稳定剂的吸附与转移，引起并用体系增稠。

3.2. 品种牌号的划分

合成胶乳的品种牌号一般均根据结合共聚单体含量、总固含量、乳化剂种类以及有无羧酸改性等特性参数划分。

根据中华人民共和国专业标准ZBG34001－87“合成胶乳命名及牌号规定”中的编制规则，合成胶乳的命名是按其化学组成用英文词头字母表示。

为了把合成胶乳与合成橡胶区别开，在表示化学组成的英文词头字母后再附缀英文字母“L”；而前冠以英文字母“X”则表示羧基。各种合成胶乳的具体分类表示如下：

ABRL　丙烯酸丁二烯胶乳

BRL　丁二烯胶乳

CRL　氯丁胶乳

IIRL　丁基胶乳

IRL　异戊胶乳

NBRL　丁腈胶乳

PSBRL　丁苯吡胶乳

PBRL　丁吡胶乳

SBRL　丁苯胶乳

SCRL　苯乙烯-氯丁二烯胶乳

XNBRL　羧基丁腈胶乳

XSBRL　羧基丁苯胶乳

XBRL　羧基丁二烯胶乳

XCRL　羧基氯丁胶乳

EPDML　三元乙丙胶乳

EPML　（二元）乙丙胶乳

胶乳以质量百分数计的标称总固含量，在牌号中用第一位数字表示。其具体划分范围如下：

1　<20.0%

2　20.0～29.9%

3　30.0～39.9%

4　40.0～49.9%

5　50.0～59.9%

6　60.0～69.9%

7　≥70.0%

聚合物所含的以质量百分数计的标称结合共聚单体含量，在牌号中用第二位数字表示。

其具体划分范围如下：

0　无共聚单体；

1　<20.0%；

2　20.0～29.9%；

3　30.0～39.9%

4　40.0～49.9%

5　50.0～59.9%

6　60.0～69.9%

7　≥70.0%

补强共聚物与共聚单体是同一种单体时，结合共聚单体含量应包括补强共聚单体的含量。胶乳已预补强者，以英文字母“Y”作尾缀。

为了使用方便，该专业标准还规定了主要使用特征，

在牌号中用一个或两个英文字母（除Y外）表示。其具体使用特征含义如下：

A　通用型
B　地毯工业用
C　造纸工业用
D　海绵制品用
E　纺织工业用
F　胶乳制品工业用
G　胶粘剂用
H　印染工业用
I　涂料工业用
J　轮胎工业及橡胶制品骨架材料浸渍用
K　胶乳水泥用
L　胶乳沥青用
M　农业用
N　食品工业用

中国专业标准ZBG 34001·87与ISO 2438—1981(E)对合成胶乳的命名基本一致，只是在国际标准中未列有使用特征的规定。

3.3. 制　造

3.3.1. 聚合工艺

合成胶乳采用乳液聚合方法（另见聚合机理和方法）生产。乳液聚合一般包括4个组分，单体（100份）；乳化剂（<7份）；引发剂（<1份）；水（<200份）。胶乳的性质取决于上述组分的调配工艺。

（1）单体　工业乳液聚合中最重要的单体是苯乙烯、丁二烯、甲基丙烯酸及其酯、丙烯酸、丙烯腈、氯丁二烯、氯乙烯、偏氯乙烯、乙烯和2-乙烯基吡啶等。

（2）乳化剂　这是在聚合开始和反应期间使单体和水间保持稳定，也是最终使胶乳保持稳定的最重要组分。乳化剂有阴离子型、阳离子型、两性离子型和非离子型四种，常用的是阴离子型和非离子型乳化剂。阴离子型乳化剂通常是脂肪酸、松香酸、烷基硫酸、磺酸、磺化琥珀酸或烷基苯磺酸等的钠盐或钾盐。非离子型乳化剂通常是长链醇或脂肪酸与环氧乙烷的缩合物。聚合也常使用阴离子型和非离子型乳化剂的混合物。

（3）引发剂　乳液聚合可以采用各种不同的引发体系。工业上常用的是能释放出自由基的引发剂。活性自由基可由引发剂经热分解或化学反应产生。前者多为无机或有机过氧化物，如过氧化月桂酸、过氧化氢叔丁基和过氧化二硫酸铵等，后者多采用过氧化物或过氧化氢化合物和还原剂并用，即所谓氧化还原体系。

（4）其它　乳液聚合体系中其它最重要的组分是调节剂，或称链转移剂，它影响聚合物分子量及其分布。常用的调节剂是叔十二碳硫醇。乳液聚合也常加入电解质，它可以改变乳化剂效率、影响反应速度、胶乳粒径和其分布，常用的电解质是氯化钾。

工业上按操作过程的连续性分，可以把合成胶乳的聚合技术分为间歇法、半连续法和连续法3类。

a. 间歇法　间歇法就是将配方的组分装进简单的搅拌反应器，引发反应直到获得所需转化率为止，卸下反应器里的内容物，冲洗反应器，重复下一次循环。反应温度按照所使用的单体，可"热"（>60℃）可"冷"（5℃）。搅拌方式很重要，应采用不引起过分剪切导致凝块的搅拌方式。反应器设有夹套或内蛇管，借以加热或冷却。根据单体的挥发度，反应可在加压下或在具有回流装置的系统下进行。间歇法设备虽然简单，但不如其它方法有效，此法适用于产量小的产品。

b. 半连续法　这是使用最广泛的乳液聚合技术。其实质上是间歇反应工艺的改进。该方法采用单级搅拌的反应器，在整个反应过程中将单体和其它一些可能的组分的连续或递增的方法加入。该技术优点在于可使聚合物的结构发生变化，同时有效地利用反应器，因为反应热一除去就可以加入单体，而且可以通过控制加入单体乳液的方法来控制粒子的形成和稳定性。如单体加入时有游离皂存在，则聚合可得到粒径分布宽的胶乳，如单体加入时无游离皂存在，就会得到单分散性的胶乳。

该技术的特殊用法是利用配方中相同单体成分（其量小于总单体量的25%）先制备"种子"胶乳。因为剩余的单体和改性剂是在一定条件下，以递增形式加入，所以本技术使用的乳化剂量是十分低的。"种子"聚合过程中，增加的单体被吸收到"种子"粒子内，而聚合作用又在粒子内发生，这样聚合作用就可以在无更多乳化剂情况下继续进行。

c. 连续法　工业上主要用于大规模生产合成橡胶（如丁苯、丁腈及氯丁）。自70年代以来，它已成为一门愈来愈重要的技术，目前可用来生产聚丁二烯、聚苯乙烯、羧基丁苯、ABS和聚氯乙烯。连续法在生产率、过程控制和产品均匀性方面的优越性都超过间歇法和半连续法。

采用连续法有两种体系，即连续搅拌釜式反应器（CSTR）和连续管式反应器。CSTR体系包括1～12个聚合釜系列，聚合釜的夹套和内蛇管可作加热或冷却用。搅拌剪切速度不大而又可维持均相分散。料液流向连续从一个聚合釜顶部进入后一聚合釜底部。反应物加于首釜或一部分加于后几釜之间。预乳混合物加于首釜。从末釜出来的产品经闪蒸，使残留单体量达到允许水平。

连续管式反应体系，目前工业未大量使用。该体系包括一组无搅拌带夹套的管子，可以加热或冷却。此法优点是在正确选定管子大小及流速时，可以得到理想的平推流型反应体系，可兼得间歇法的产品质量和连续法的产量两方面的优越性。

合成胶乳的后处理工艺很重要。各种胶乳的残留未反应单体必须很少，否则在加工应用中有臭味，影响健康与环境。残留单体最大允许量是根据单体类型和胶乳最终用途来确定的。除高固丁苯胶乳外，大部分合成胶乳应尽量使单体转化率达到或接近100%，增加回收单体工序会影响过程的经济性。在聚合中，要设法减少残留单体至绝对低的水平，即使很低量（<2%）的残留单体，由于它是附着在聚合物粒子上，也难以用闪蒸法除去，必须加过量引发剂进一步使之反应完全。

大部分合成胶乳尚需加入各种后反应添加物，如一定的碱、灭菌剂、防老剂、除臭剂、增稠剂和冻融添加剂等。

羧基胶乳是指共聚物中含有羧基（—COOH）的胶乳的总称。工业产品有下列几个系列：①丁二烯-苯乙烯-丙烯酸或甲基丙烯酸；②丁二烯-丙烯腈-甲基丙烯酸；③丙烯酸乙酯-甲基丙烯酸甲酯-（甲基）丙烯酸；④苯乙烯-2-乙基己基丙烯酸酯-丙烯酸；⑤醋酸乙烯-2-乙基己基丙烯酸酯-丙烯酸。

羧基胶乳所含羧基基团可以发生许多化学反应，基本可分为两类：a. 共价键（生成酯）；b. 电价键（生成金属盐）。

羧基胶乳改善了胶乳的粘接性、机械稳定性、耐油性和耐老化性等。羧基胶乳与不含羧基胶乳的性能比较见表9。

表9　羧基胶乳与不含羧基胶乳的性能比较

性　能	羧基胶乳	不含羧基胶乳
机械或剪切稳定性	显著稳定	良好，但有限
粘接性	改善化学和机械粘接性	化学粘接性有限，机械粘接性好
冷冻恢复	易达到	难达到
硫化	无硫或金属氧化物	需硫化和促进剂
耐油脂	取决于基础聚合物，一般均有改善	比相应的羧基聚合物差
腐蚀性	有腐蚀问题	腐蚀性小

此外，由于羧基胶乳的共聚物分子中引入羧基，其薄膜拉伸强度也得到显著改善。

3.3.2.　合成胶乳的颗粒增大技术和浓缩技术[12~14]

一般乳液聚合制得的胶乳，总固含量在28%左右，平均粒径40～80nm。但对浸渍制品和海绵制品来说，则要求胶乳的总固含量至少在60%以上，一般商品的总固含量是63～74%。如果将小颗粒胶乳进行浓缩，则胶乳粘度将随之大大提高，最终使胶乳失去流动性而呈糊状。因此合成胶乳工艺上必须在浓缩前将胶乳的小颗粒附聚成较大的胶乳颗粒，以使在高浓度下胶乳仍有较好的流动性。

胶乳粒子增大的方法如表10所示。

表10　胶乳粒子增大方法

分类	增　大　方　法
I	在聚合反应中 1. 调节聚合配方 ① 单体/水/乳化剂/电解质比例 ② 使用特殊乳化剂 ③ 使用附聚剂 2. 控制机械条件，搅拌条件（即聚合搅拌性） 3. 采用种子聚合法
II	在聚合后处理中 1. 使用添加剂 ① 添加附聚剂 ② 添加溶剂类 ③ 添加挥发性盐 ④ 用部分中和皂降低pH值 2. 控制物理条件 ① 改变温度法（即冷冻法） ② 加压法

表10 II类方法分化学附聚法和物理附聚法。化学附聚是添加附聚剂使胶乳颗粒集结的方法，但附聚过程中并不伴随化学反应。化学附聚由于在工业规模中控制较困难，目前已较少采用。

物理附聚法常用的是冷冻附聚法和压力附聚法。

3.3.2.1.　冷冻附聚法　冷冻附聚法需先将预浓缩至总固含量近40%的胶乳的pH值调节至9以下（一般为8.2～8.5）。冷冻是在一不锈钢转鼓装置上进行。转鼓浸在装有维持一定水平面的卧式半圆柱形胶乳槽内。冷剂在转鼓内通过，胶乳随转鼓的旋转在其表面形成一层冷冻膜。转鼓转速为3～4 r/min。转鼓另一侧有刮刀装置将冷冻膜刮入溶化槽内。胶乳溶化后调节pH值再进行浓缩。转鼓冷冻法增大胶乳颗粒的生产工艺流程见图6。一般用脂肪酸皂型（如油酸钾）生产的胶乳采用此法能得到良好的附聚效果。

含有一定皂量的丁苯胶乳的临界冷冻温度取决于共聚物的组成。丁苯共聚物结合苯乙烯含量与临界冷冻温度的关系见图7。

为了避免胶乳成膜后的收缩和胶乳易于加工，必须使之具有高的流动性。一般胶乳总固含量应不低于60%，胶乳粘度不大于1000mPa·s。胶乳在1000mPa·s粘度下，总固含量越高，平均粒径越大。

冷冻附聚法于早期工业上采用较多。其影响因素主要以下几项。

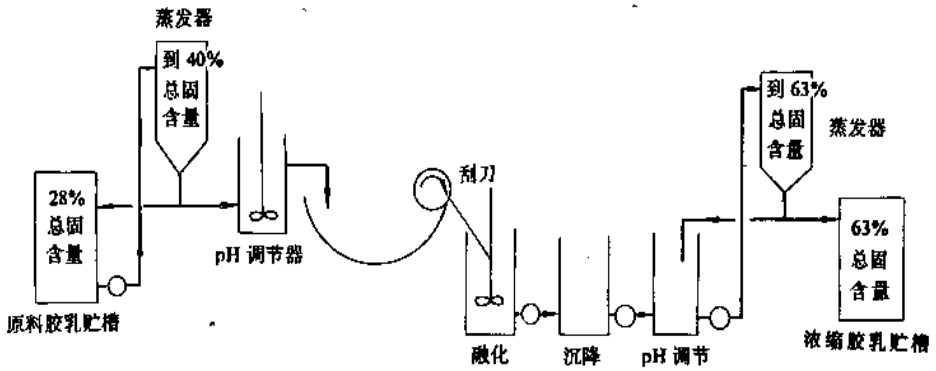


图 6　胶乳冷冻附聚法生产工艺流程

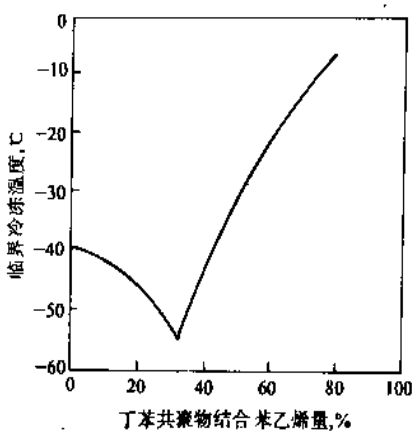


图 7　丁苯胶乳的聚合物组成对临界冷冻温度的影响

(1) 胶乳粒子皂覆盖率　该值低者，冷冻后胶乳粒径就大。

(2) 胶乳的 pH 值　在皂覆盖率相同情况下，pH 值低者，冷冻后胶乳粒径就大。一般采用 pH 值 8.2～8.5。

(3) 冷冻温度及时间　一般说来冷冻温度愈低，冷冻时间延长，胶乳粒径随之趋大。

(4) 脂肪酸皂的组成　由于它的组成不同，对每一种皂都有一个对应的临界冷冻温度。在此温度下，胶乳可以被冷冻而不被凝聚，而且此温度与皂覆盖率无关。

(5) 聚合物硬度　对有些胶乳，如结合苯乙烯含量为 50%以上的丁苯胶乳，在冷冻时会产生块状凝胶。

3.3.2.2.　压力附聚法　压力附聚法是在一定压力下（30MPa 压力以上）使胶乳通过匀化器的节流阀。附聚可以通过多台形状各异的匀化器进行。当胶乳通过匀化器的脱孔时，在其内部产生空穴而形成剪切力，使胶乳在附聚过程暂时降低乳化剂的稳定作用而使粒子间迅速集结。此法在胶乳 pH 值高（=13）时和乳化剂用量多的情况下也同样有效。通常在压力附聚前，将胶乳预先浓缩到总固含量 38～40%。然后加氟硅酸钠降低 pH 值（<9）。在 3.5～3.9MN 压力下附聚合，再调整 pH 值。所得大颗粒胶乳再进一步浓缩到 64～68%的总固含量。该胶乳的粘度为 800～1200mPa·s，数均粒径 100～160nm，重均粒径 300～400nm。但也有在附聚前不添加氟硅酸钠这类物质的。压力附聚法的示意流程图见图 8。

压力附聚法比冷冻附聚法经济。在工艺操作中，通过提高胶乳浓度、降低 pH 值、降低附聚温度等均可以提高附聚效率。对采用冷冻附聚法不稳定的胶乳，如磺酸盐型乳化剂稳定的胶乳和歧化松香皂型稳定的胶乳，则宜采用压力附聚法进行附聚。压力附聚法由于效果良好，为大多数生产厂所采用，其工艺操作过程主要有以下影响因素。

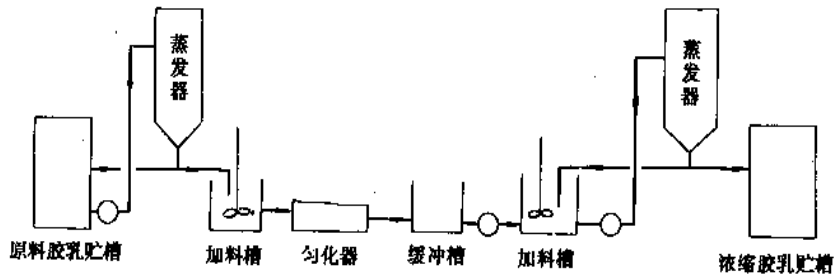


图 8　胶乳压力附聚法生产工艺流程

(1) 胶乳浓度　附聚前胶乳的固含量增加，达到一定皂覆盖率所需的附聚压力则变小。

(2) 胶乳 pH 值　附聚后胶乳粒径的大小随被附聚胶乳 pH 值而变化。pH 值愈低，所得胶乳粒径愈大，但胶乳 pH 值也不能降至太低，否则皂可能水解，致使皂覆盖率不稳定而在匀化过程中发生胶乳凝聚。

(3) 匀化器压力　胶乳附聚量一般都随匀化器压力的增高而增加。

(4) 匀化温度　降低被匀化胶乳温度，可以提高附聚效能。

(5) 皂/胶比　在一定条件下，欲得到粘度为 2000 mPa·s 的胶乳，其固含量与附聚前的皂/胶比成反比。

3.3.2.3.　胶乳浓缩技术　合成胶乳不论是否先经附聚，由于颗粒过小，采用离心法浓缩都是困难的，主要采用膏化法及蒸浓法。

(1) 膏化法　胶乳经附聚后，易于膏化。胶乳的粒径愈小，完成膏化所需水相中膏化剂的浓度就愈高。

(2) 蒸浓法　广泛使用的是加热蒸浓法，它包括蒸汽喷射法[15]、薄膜蒸发法[16]、气流蒸浓法[17]和固特异(Goodyear) 连续浓缩法[18]。

蒸汽喷射法是一种间歇方法，胶乳通过 Walker-Wallace 板式热交换器后从 10 kPa 的减压浓缩塔上部进入，并与下部进入的蒸汽逆相接触以除去胶乳中的水分，其流程见图 9。

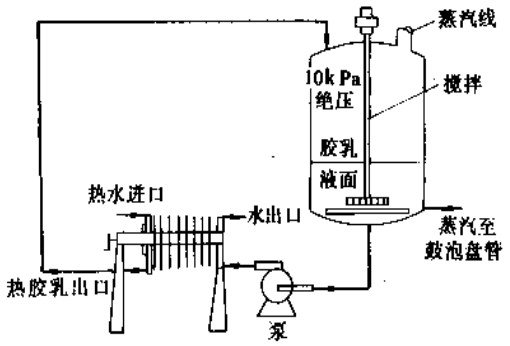


图 9　板式热交换器法胶乳浓缩工艺流程

固特异连续浓缩法使用的热交换器与蒸汽喷射法相同，只是浓缩塔中无搅拌器和蒸汽分配管。生产上采用几个塔串联操作。其流程见图 10。

薄膜蒸发法是将胶乳连续通入蒸发效率很高的湍流薄膜蒸发器或 Luwa 薄膜蒸发器。湍流薄膜蒸发器为一立式圆筒带夹套的真空蒸发器。内径 0.30m，长 0.91m。此装置小，生产能力大，但不适应不稳定和易起泡沫的胶乳。

Luwa 薄膜蒸发器的作用原理是胶乳在器壁上形成 3mm 厚的薄层，水分则从薄层中蒸出。

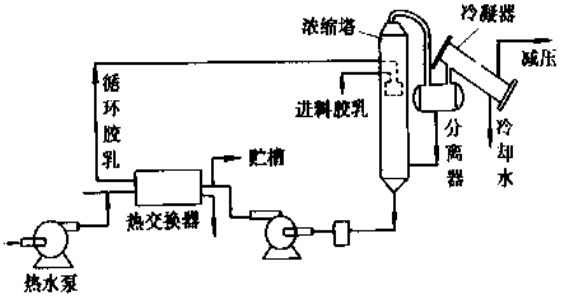


图 10　固特异连续浓缩法工艺流程

气流蒸浓法是将胶乳置于内装空心辊筒的旋转圆桶中进行浓缩。圆桶设有夹套。当圆桶滚动时空心辊筒即在桶内壁上滚动。从加热器供给转动夹套热水使胶乳中水分蒸发。同时通入空气吹过胶乳表面，蒸发的水蒸气被气流带走。此法在前苏联工厂中采用。

3.4.　合成胶乳的品种改进[13]

3.4.1.　老品种改性

近年来，对合成胶乳的老品种改性的研究作了大量的工作，其中主要采用下面 3 种方法。

(1) 掺合法　合成胶乳改性的最普遍的一种方法就是掺合法。用不同种类的胶乳掺合、熟化，所形成的掺合胶乳，比用单一种类胶乳，更能改善胶乳的加工性能(胶凝性和成膜性) 和制品特性 (耐油、耐药剂和耐老化等)，详见表 11。

在胶乳掺合时，常遇到的一个稳定性问题可利用调整 pH 值、添加合适种类和用量的稳定剂加以解决。

(2) 共附聚法　合成胶乳改性的另一种方法是共附聚法。它是利用胶乳混合物中的不同性能聚合物颗粒的共附聚。颗粒的共附聚与原颗粒表面解吸的乳化剂的重新分配同时进行，并在重新产生的颗粒表面上形成更坚实的吸附层。因此共附聚颗粒之间的接触比未经附聚处理的胶乳混合物颗粒之间的接触更紧密，相应的胶膜特性也更好些。

(3) 接枝法　它能有效改变合成材料的性能。但在制备弹性体胶乳时，接枝法应用还不广，因为目前只能接枝少数几个含官能团的单体，如用具有反应能力的甲基丙烯酸或丙烯酸改善其胶膜粘附性或提高其对机械和冻结的稳定性。

3.4.2.　新品种开发

在对老品种改性的同时，也应致力于新品种的开发。

在造纸工业中，由于涂覆技术发展，要求实现以混合涂覆为中心的高速涂覆，所以对胶乳的高剪切流动性、

表 11　各类胶乳掺合实例及效果

掺合胶乳 \ 主要胶乳	丁苯胶乳	羧基丁苯胶乳	丁腈胶乳	羧基丁腈胶乳	氯丁胶乳	丁二烯甲基丙烯酸胶乳	乙烯基吡啶胶乳	异戊胶乳
天然胶乳	E，TS，T	NPA，E		E，T	NPA，T	E，TS，T，NPA		E，H，TS
丁苯胶乳		L		L，P		NPA	PA，NPA	
羧基丁苯胶乳	TS，NPA		PA					TS，PA
羧基丁腈胶乳	NPA，CR，TS	PA，CR	E，TS，PA		PA，CR	DR，NPA		TS，PA，CR
氯丁胶乳	NPA，CR			E，TS，CR			PA，NPA	TS，PA，CR
丁二烯甲基丙烯酸胶乳					PA			
乙烯基吡啶胶乳	PA				PA			
异戊胶乳	T，P	T，E，P	T，E，P	T，P	T，P	T		

注：L—增量；E—赋予弹性；P—赋予塑性；H—赋予硬度；T—赋予初始粘接性；TS—胶乳物性提高；CR—耐油耐酸性改善；PA—对极性粘附体的粘接效果有改善；NPA—对极性不同的粘附体之间的粘接效果有改善。

保水性和胶合迁移性等要求很严格。为此目的，国外已致力开发碱溶胀型或碱溶解型合成胶乳和粘土反应型合成胶乳。

此外还有适合满足各种不同要求的合成胶乳，如低分子型合成胶乳，低臭合成胶乳以及高固合成胶乳、无皂合成胶乳、反应性胶乳等等。

3.5.　丁苯胶乳

3.5.1.　特性与应用范围

丁苯胶乳是苯乙烯和丁二烯的共聚橡胶胶乳。其系列品种的结合苯乙烯含量可以从23%到85%。所谓高苯乙烯丁苯胶乳（SBR—HSL）实际是指结合苯乙烯含量在80～85%的高苯乙烯丁苯乳液。大批量生产的丁苯胶乳的结合苯乙烯含量在23～25%。一般方法制得的丁苯胶乳，其总固含量为30～35%，某些产品要求总固含量在40%或50%左右，而高固胶乳则要求总固含量在63%乃至69%以上。丁苯胶乳在非硫化制品方面主要用作胶粘剂，如纸张加工、地毯工业、纤维工业及建筑材料等。在硫化制品方面则主要用作泡沫橡胶。

3.5.2.　品种牌号的划分

根据丁苯胶乳的结合苯乙烯含量、总固含量、有羧酸改性、乳化剂种类等特性参数进行分类。

各生产厂都有专用的丁苯胶乳商品名，其品级牌号系列则按有关标准编制。中国产丁苯胶乳商品见表12。

3.5.3.　生产方法

丁苯胶乳的生产基本上与丁苯橡胶的乳液聚合过程相同（另见橡胶　2. 合成橡胶——丁苯橡胶）。

表 12　中国产丁苯胶乳商品一览表

胶乳名称	牌　号①	总固含量，%	相对密度	pH值	粘度 mPa·s	表面张力 mN/m	用　途	生产厂	投产年份
丁苯-50	（丁苯50）	≥43	0.9～1.0	10～13	200～1500		纸加工/印染		1963
造纸胶乳		>42	1.0～1.05	8～10	<50	<45	纸加工	兰州化学	1980
地毯胶乳	XSBRL-6500	>50		8～10	>50	<45	地毯背衬	工业公司	1984
纸用胶乳	XSBRL 46C	49～51		7～9	<200	40～60	纸加工	合成橡胶厂	1986
地毯胶乳	XSBRL-45B	49～51		8～10	<200	40～55	地毯背衬		1986
丁苯胶乳	（丁苯-55050）	≥44		≥10	20～60			上海高桥	1982
丁苯胶乳	（丁苯 4060）	≥44		≥10	20～60		纸加工	化工厂	1982
丁苯胶乳	（丁苯-5050P）	≥46		≥8	≤100				1983
羧基丁苯胶乳（一级品）		≥45		8.5～11.5	≤100				1984
羧基丁苯胶乳（二级品）		≥44		8～12	≤100				1984

① 括号内为原牌号。

3.5.3.1. 配方及工艺条件　不同系列的丁苯胶乳产品各有其不同的配方和工艺，表13和表14为其配方和工艺条件举例。

表13　高浓度丁苯胶乳的聚合配方及工艺条件

配方组分，份	丁苯-2105	丁苯 30
苯乙烯	30.0	30.0
丁二烯	70.0	70.0
水	65.0	55.0
过氧化氢异丙苯	0.1	
甲醛次硫酸氢钠	0.05	
$FeSO_4 \cdot 7H_2O$	0.003	
乙二胺四乙酸钠	0.006	
歧化松香	1.3	
油酸钾	1.7	
苯磺酸钠缩合物	1.5	3.0
K_2SO_4	1.2	
叔十二碳硫醇	0.005	0.2
二甲基二硫代氨基甲酸钠	0.2	
硬脂酸钠		0.725
过硫酸钾		0.3
聚合温度，℃	5	50
聚合时间，h	57	
单体转化率，%	60	90～95

注：聚合开始加入总量的59%，干物质达25%时再加入剩余的41%。

表14　高固丁苯胶乳快速乳液聚合配方及工艺条件

组　分	份　数
丁二烯	69
苯乙烯	31
氯化钾	0.29
叔十二碳硫醇	0.10
水	135.0
油酸钾	以增量追加法加入
单体转化0%时	2.0　1.5　1.0　0.5
单体转化20%时	0.35　0.6　0.85　1.1
单体转化40%时	0.35　0.6　0.85　1.1
氧化还原体系	过氧化氢萜烷/甲醛次硫酸氢钠/Fe^{2+}
聚合温度，℃	7～40
聚合时间，h	5
单体转化率，%	67～75
聚合后附聚	0.1份聚环氧乙烷/100份固形物

3.5.3.2. 生产工艺　对一般浓度的丁苯胶乳，其生产工艺与丁苯橡胶的乳液聚合过程相似。

对于诸如泡沫橡胶制品之类要求较高浓度（一般总固含量在63%以上，高者可达74%）的胶乳，工业制备中常将烃/水比提高到1∶1甚至1.5∶1。同时为了增大胶乳粒子，采用降低乳化剂用量，相应延长聚合时间达50～60小时。而为保证聚合体系的稳定性，在聚合过程中分批加入单体和乳化剂，并采用深度聚合方法，以免除脱气工序。此外尚有采用“种子”聚合法的。在聚合温度方面，范围较广，可采用低温（5～10℃）聚合体系，高温聚合体系则在50℃以上，实际聚合中也有用20～30℃的，主要根据品种、配方而定。在聚合过程中随聚合反应的进行，体系的粘度增大，因此在反应后期可以提高温度使单体聚合趋于完全。一般情况下不易直接制得颗粒大而分布宽的胶乳，所以工业上常在聚合后采用附聚的方法。

快速直接聚合制取大颗粒、宽分布胶乳的技术目前已取得进展，美国采用快速聚合法生产了地毯用胶乳。该工艺采用氧化还原引发体系。油酸皂作乳化剂，聚合温度为40℃，反应时间4小时，单体转化率达95%。实现这一技术的主要措施是将聚合反应物在反应过程中通过聚合釜外的一个板式热交换器进行循环，以及时导出反应物，使聚合温度平稳。未反应单体可用圆式脱气塔脱气，采用蒸汽与胶乳逆流操作。在操作中也可加入消泡剂，常用的消泡剂有聚甲基硅氧烷乳液和羟乙基化高级醇等。

联邦德国Hüels公司化学工厂采用快速乳液聚合法生产高固胶乳[19]的工艺流程如图11所示。该快速乳液聚合工艺采用氧化还原体系，聚合釜顶部装有回流冷凝器。其聚合配方及工艺条件见表14。

3.5.3.3. 丁苯胶乳的技术经济指标　丁苯胶乳的原材料及公用工程消耗定额（按每吨聚合物计）见表15。

表15　1 t丁苯胶乳的原材料及公用工程消耗定额

名　称	消耗指标
丁二烯，kg	370
苯乙烯，kg	583
化学品，美元	90
无离子水，m^3	2
冷却水，m^3	5
电能，kW·h	160
蒸汽(784.5 kPa)，t	1.3
N_2，m^3	30
空气，m^3	160
回收苯乙烯，kg	20

3.5.4. 羧基丁苯胶乳

羧基丁苯胶乳（carboxylated SBRL）是在丁苯共聚物中引入各种羧酸作为第三单体制备的。这些羧酸有丙烯酸、甲基丙烯酸和衣康酸等。羧基丁苯胶乳系在酸性（pH=2～4）乳液中聚合。生产上采用阴离子型乳化剂，

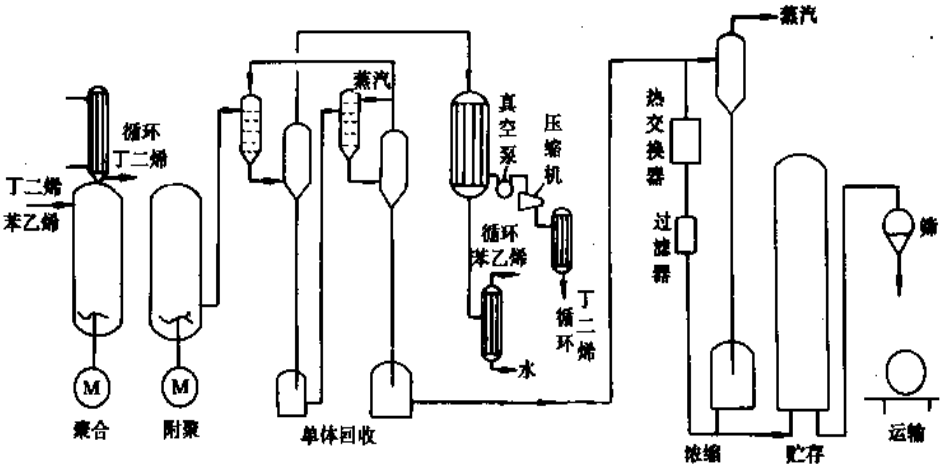


图 11 高固丁苯胶乳快速乳液聚合工艺流程

如烷基芳基磺酸盐、烷基磺酸盐或硫酸盐。这些乳化剂在酸性介质中不会失去活性，而且胶乳稳定性良好。常用的羧酸中，丙烯酸的亲水性要比甲基丙烯酸好，聚合时进入共聚物的量较少。为使共聚物组成均匀，可采用分批加入羧酸的方式。还可采用丙烯酸与甲基丙烯酸的混合配料，以改善共聚物的性质。

羧基丁苯胶乳生产工艺与普通丁苯胶乳相同。

羧基丁苯胶乳可以用非硫黄硫化体系进行硫化，与其它带官能团的单体可以交联，粘着力强，与纤维或无机填料的亲和性好。

羧基丁苯胶乳通常也按结合苯乙烯含量来分类。

(1) 低苯乙烯含量的羧基丁苯胶乳　结合苯乙烯在30%以下，形成的胶膜很柔软、易伸张。主要应用于手感柔软的无纺布，专业用胶乳剂、优质帆布绒头地毯的背衬胶。

(2) 中苯乙烯含量的羧基丁苯胶乳　结合苯乙烯33～55%，为通用型羧基丁苯胶乳，可以接受较多的填充剂用于地毯工业、家具套上胶、无纺布等方面。

(3) 中、高苯乙烯含量的羧基丁苯胶乳　结合苯乙烯在60～70%，室温下形成的膜最硬韧，可用于涂料、造纸和地毯工业。

(4) 高苯乙烯含量的羧基丁苯胶乳　结合苯乙烯在75～90%，室温下不能成膜，通常用作为软胶乳的硬化配合料。

(5) 羧基丁苯海绵用胶乳。皂系统和第三单体与以上四种相似，主要区别是转化率低。其固体含量较高，约53～58%，苯乙烯含量35～40%，粘度较高。这种胶乳制成的海绵压缩变形小，国外主要用于地毯海绵背衬。

3.5.5. 丁苯吡胶乳

丁苯吡胶乳(pyridene styrene-butadine rubber latex)是乙烯基吡啶类胶乳(vinyl-pyridine latex)的主要品种，它是在丁苯共聚物中引入2-乙烯吡啶作为第三单体制备的。

丁苯吡胶乳的生产工艺与普通丁苯胶乳相同。单体丁二烯、苯乙烯和2-乙烯基吡啶的配料比为70∶15∶15，采用间歇聚合，以松香酸盐和萘磺酸甲醛缩合物的钠盐为乳化体系。聚合温度40～70℃，逐步升温。聚合时间30～40小时。单体转化率接近100%。操作中聚合釜的搅拌形式是聚合反应的主要影响因素。

丁苯吡胶乳因含有极性很高的乙烯基吡啶单体，是合成纤维与橡胶的优良胶粘剂，其粘着力比天然胶乳和其它合成胶乳高得多。与天然胶乳比，对人造丝粘着力可提高0.5倍，对尼龙和聚酯的粘着力可提高2倍。这种胶乳可用作帘线浸渍，广泛用于各种轮胎、输送带及胶管橡胶制品。

3.6. 氯丁胶乳[20]

3.6.1. 特性与应用范围

氯丁胶乳是由2-氯-1,3-丁二烯经乳液聚合制成的均聚橡胶胶乳。胶乳中含有稳定剂，pH值为12，总固含量34.5～61%，粒径为50～60nm。大部分氯丁胶乳中的聚合物是凝胶型，部分交联，不溶于芳烃溶剂，并有很高的门尼粘度。少数胶乳则是溶胶型，能溶于芳烃溶剂，门尼粘度也较低。标准氯丁胶乳用Nancywood松香酸钠作乳化剂，是一种稳定的胶乳，但氯丁胶乳会随老化而不稳定，并自行凝固。不稳定的因素是从聚合物的1,2-结构中逐渐放出氯，以HCl形成基性保护层，但由于颗粒吸着致使保护层破坏，故胶乳稳定性随即降低，通常加入3～5%苛性钠溶液来吸收HCl，防止松香酸钠被中和。阴离子型氯丁胶乳的pH值一般在11～13，加工时为

降低pH值可以加酸，一般作1～4份氨基乙酸。

氯丁胶乳室温下为流动液体，冷却至10℃以下粘度上升，接近0℃时成膏状，0℃以下即冻结，乳化剂破坏，凝固，而一旦凝固，就难以复原。添加防冻剂如甘油等虽有效，但温度下降，粘度上升，操作困难。因此氯丁胶乳最适宜的贮存温度是8～25℃。

氯丁胶乳分为通用胶乳和特种胶乳两类。通用胶乳是均聚物、阴离子型、凝胶型；特种胶乳既有凝胶型，也有溶胶型，同时也包括与丙烯腈、苯乙烯、甲基丙烯酸的共聚物，也有用阳离子季铵盐稳定的阳性胶乳。

氯丁胶乳具有极宝贵的综合性能，其制品的弹性、物性与天然胶乳制品类似。但它在耐油、耐溶剂、耐臭氧、耐日光、耐氧化和耐屈挠龟裂方面都优于天然胶乳。氯丁胶乳的这些特性使它能广泛应用于粘胶纤维、涂层、胶

表16　国产氯丁胶乳的一般性能

胶乳类型	总固含量%	相对密度	pH值	粘度 mPa·s	表面张力 mN/m	聚合体类型	湿凝胶性能		贮存稳定性	硫化速度	硫化胶特性		
							强度	伸长率			强度	伸长率	结晶速度
通用型	49～50	1.10	>11	<25	30～45	高度凝胶	大	大	6个月以上	中等	极大	大	快
耐寒型	48～50	1.10	>11	<25	30～45	中上凝胶	大	极大	6个月以上	中等	大	大	慢
浓缩型	58～60		>11	<50	30～45	高度凝胶			3个月以上	中等			快

表17　中国产氯丁胶乳商品一览表

胶乳名称	原牌号	牌号	总固含量%	总碱量(以NaOH计),%	粘度 mPa·s	表面张力 mN/m	相对密度	pH值	拉伸强度 MPa	相对伸长%	粘接剥离强度 kgf/2.5cm	残留单体%	用途	生产厂	投产年份
耐寒氯丁胶乳	LDR 411	CRL 40 F	≥48	0.2～0.3	≤40				≥14.7	≥800			探空气球耐寒或耐油浸渍制品	长寿化工厂	1979
溶胶型粘接氯丁胶乳	LDR 503	CRL 50-G	≥50		≤40	≤40	1.10	11			≥5(干) ≥15(湿)	≤1.0	石棉制品、制鞋、雨衣、地板粘接	长寿化工厂	1983
阳离子型氯丁胶乳	LDR 5011	CRL 50-KL-1	50±2		≤45	≤45	1.09	4～6					胶乳水泥、沥青改性、防水、防渗防腐涂料	长寿化工厂	1983
通用型氯丁胶乳	LDR 401	CRL 40-F-1	≥48	0.2～0.3	<30	30～40	1.09		≥17.7	≥800			浸渍制品	长寿化工厂	1965
凝胶型粘接氯丁胶乳	LDR 403	CRL 40-G	≥48	≥0.2	≤23	≤40	1.10	11			15	≤0.1	地板、皮鞋帮粘接	长寿化工厂	1982
通用型氯丁胶乳		CRL50-FE	48±2		10～23	30～45	1.09	≥11					浸渍制品、人造革、胶布、纤维处理、沥青改性	青岛化工厂	1970
氯苯共聚胶乳	50型	CRL 51-A	50±2					10～11					皮鞋鞋底、雨布	青岛化工厂	1979
阳离子型JID胶乳	50型	CRL 50-K	≥50		≤35	≤35	≥1.09	2～6		凝固物≤0.001%			胶乳水泥	青岛化工厂	1979
阳离子型氯丁胶乳	40型	CRL 40 L	≥40		≤10	≤35	≥1.07	2～6		凝固物≤0.001%			沥青改性	青岛化工厂	1979

注：1kgf=9.807N。

粘剂、纸处理、水泥添加剂、浸渍制品（特别是探空气球、工业防护耐油手套）、特殊海绵制品、密封胶、沥青改性等方面。

氯丁胶乳的缺点是耐寒性、绝缘性略差，易变色，胶膜在较低温度（－40℃）易硬化，而且长期贮存或高温下会释放HCl。为改进这些性能缺陷，可采用共聚法改性。与少量苯乙烯（用量8.5～10%）共聚可以制得耐寒性氯丁胶乳；与丙烯腈共聚可以改善耐芳香族溶剂的性能；与丙烯酸类共聚可以制得羧基氯丁胶乳，它具有良好的粘接性能、弹性及成膜性，克服了通用氯丁胶乳的许多缺点，具有更好的耐油、耐溶剂、耐老化性能，且耐化学药品性能也很好，具有较高的机械稳定性和色稳定度，并且可以通过羧基基团进行交联。

国产氯丁胶乳的一般性能见表16。

3.6.2. 品种牌号的划分

根据氯丁胶乳的总固含量，有无羧酸改性、乳化剂种类、相对密度等特性参数进行分类。各生产厂都有专用的商品名。其品级牌号系列则按有关标准编制。中国产氯丁胶乳商品一览表见表17。

3.6.3. 生产方法

3.6.3.1. 配方及工艺条件　高固氯丁胶乳生产的配方及工艺条件见表18[21]。

表18　高固氯丁胶乳配方及工艺条件

配方组分	份数
氯丁二烯	70
松香	2.1
氢氧化钠	0.45
石油磺酸钠	1.0
氯化钠	0.32
过硫酸钾	0.28
水	57.5
反应温度，C	40±2℃
相对密度	1.055～1.065

3.6.3.2. 生产工艺　氯丁胶乳与氯丁橡胶的生产相同，仅聚合配方和后处理工序有所不同。氯丁胶乳聚合过程中通过相对密度变化来控制单体转化率，聚合反应可根据胶乳的类型突然中止或让它继续进行到完全转化。这与其它胶乳生产的控制方法不同。聚合完毕后加入表面活性剂、稳定剂，然后回收未反应单体。聚合温度对聚氯丁二烯的分子链微观结构有影响[22,23]。氯丁胶乳的浓缩可用蒸发法、电倾析法、膏化法及凝胶法。

氯丁胶乳脱气有真空脱气法和正压脱气法两种。一般采用塔式二段真空脱气法。经二段脱气塔分离的胶乳中残留氯丁二烯量为200～300ppm。为防止泡沫生成，有些牌号氯丁胶乳脱气操作需加入消泡剂。

3.7. 丁腈胶乳

3.7.1. 特性与应用范围

丁腈胶乳指丁二烯和丙烯腈的共聚橡胶胶乳，早在1930年就已用乳液聚合方法制得，并在德国以Buna N为商品名在市场出售。

丁腈胶乳按结合丙烯腈含量可以分类为低腈（25%）、中腈（33%）和高腈（45%）3个品级。随结合丙烯腈量的增加，其聚物极性增加，丁腈胶乳薄膜强度增大，耐油性提高，但过高则共聚物的耐寒性、耐水性、介电性都会降低。由于共聚物中含有氰基，未硫化前即有相当强度。

丁腈胶乳的突出优点是具有良好的耐油性、耐溶剂性、耐磨性、耐化学药品性、耐老化、耐热性也较优，屈挠性能佳，与纤维、皮革等极性物质有良好的结合力，与淀粉、干酪素、乙烯树脂、酚醛树脂、脲醛树脂等极性物质有良好的相容性。

丁腈胶乳粒子较天然胶乳小，易渗透到织物中去，胶膜的脱水收缩倾向较大，物理机械性能较天然胶乳差，但优于丁苯胶乳。其耐电绝缘性也较差。丁腈胶乳硫化速度慢，需用超速促进剂，并加活性剂氧化锌。为了提高生凝胶和硫化胶的粘接强度和机械性能，大部分丁腈胶乳是用羧基、氨基及胺类衍生物改性的，其中最常用的是甲基丙烯酸。这类活性基团物质用量可达10%，有自交联性能，也可与其它聚合物或添加物进行交联。其胶膜强度接近于天然胶乳，可以用多价金属氧化物如氧化锌、氧化铝进行硫化，也可用酚醛树脂、脲醛树脂、密胺甲醛树脂、环氧树脂等硫化。

由于丁腈胶乳系特种胶乳、成本也相对较高，主要用于需要耐油、耐磨和对极性材料具有高粘结力的领域。非硫化制品方面可用于纸浆添加剂、纸张加工、无纺布、表面涂层、石棉制品添加剂、皮革处理及胶粘剂；硫化制品方面可用于制造耐油薄膜、手套浸渍、耐油胶管及橡胶丝等。

3.7.2. 品种牌号的划分

根据丁腈胶乳的结合丙烯腈含量、总固含量、有无羧酸改性、乳化剂种类及胶乳粒径等特性参数进行分类。各生产厂都有专用的丁腈胶乳商品名。其品级牌号系列则按有关标准编制。中国产丁腈胶乳商品见表19。

3.7.3. 生产方法

3.7.3.1. 配方及工艺条件[24]　采用乳化剂OP的丁腈胶乳配方和工艺条件见表20。采用脂肪酸皂的配方

表 19　中国产丁腈胶乳商品一览表

合成胶乳名称	牌　号	总固含量 %	结合丙烯腈 %	总碱量 %	pH	表面张力 mN/m	用　途	生 产 厂	投产年份
中国丁腈-26	NBRL-42FG	>45	26±2	<0.5	9～12	<46	胶粘剂、耐油耐溶剂制品	兰州化学工业公司合成橡胶厂	1984
羧基丁腈胶乳	XNBRL-43CH	>42	>33		8～10	<48	纺织、造纸、皮革、浸渍制品		1982

表 20　采用乳化剂 OP 的丁腈胶乳配方及工艺条件

配方组分，份	丁腈胶乳类型				
	CKH-18	CKH-26	CKH-40		
丁二烯	82	74	60	60	60
丙烯腈	18	26	40	40	40
乳化剂					
OP-7					10
OP-10	8	8	10		
OP-20	2			8	
过硫酸钾	0.3	0.3	0.2	0.3	
三乙醇胺	0.2	0.15	0.13	0.15	
过氧化氢异丙苯					0.3
雕白块					0.04
特里龙 B					0.05
硫酸亚铁					0.05
终止剂	0.15	0.15	0.15		0.2
水	150	150	150	150	200
工艺条件					
水相 pH 值	9	9	9～10	9.4	
聚合温度，℃	30	30	30	30	5
聚合时间，h	20	17.5	16	20	24
单体转化率，%	76	69	69	100	78

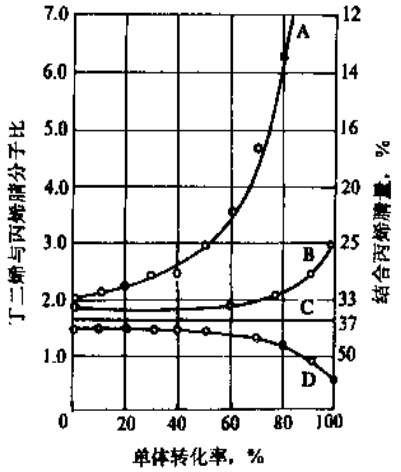


图 12　配料比例（A=3.28；B=2.09；C=1.67；D=1.25）对丁腈共聚物组成及单体转化率的影响

表 21　采用脂肪酸皂的丁腈胶乳配方及工艺条件

配方组分，份	丁腈胶乳类型	
	CKH-40HX	CKH-40 1[illegible]
丁二烯	60	60
丙烯腈	40	40
甲基丙烯酸		3
脂肪酸铵	3.5	
磺酸盐		3.0
亚甲基双-β（4-萘磺酸钠）		0.5
过硫酸钾	0.1	0.3
$FeSO_4 \cdot 7H_2O$	0.005	0.1
特里龙 B	0.05	0.2
雕白块	0.1	
调节剂丁		0.8
水	200	200
工艺条件		
聚合温度 C	10～50	35
单体转化率，%	95	98
胶乳性能		
总固含量，%	30	33
pH 值		
表面张力，mN/m	<60	36～44
聚合物硬度，N	30	35～80

注：未列出的配合料（如 KOH、NaOH、氨水及终止剂等）是在聚合过程中逐渐加入的。

和工艺条件见表 21。

3.7.3.2.　生产工艺[125]　丁腈胶乳亦以自由基乳液聚合法制得，但由于单体竞聚率以及丙烯腈的水溶性，共聚物组成与丁苯胶有很大不同。丙烯腈（M_1）及丁二烯（M_2）的共聚竞聚率分别为 $r_1=0.03$，$r_2=0.30$。通常共聚物组成随单体转化率而改变，而当丁二烯/丙烯腈配比为 63/37（即摩尔比为 1.67）时，由于呈恒沸点组成，故共聚物的组成与配料比相同。配料比高于或低于此值时，共聚物组成则向相反方向变化。图 12 是单体配料比对丁腈共聚物组成及单体转化率的影响。

丁腈胶乳低温聚合能得到支链和交联少的线型聚合物，但聚合速度比高温聚合慢，而高温聚合的胶乳会含

有适量凝胶，未硫化薄膜强度高。丁腈胶乳的生产工艺流程与丁腈橡胶乳液聚合过程相类似。

乳化剂的种类和数量对聚合速度和橡胶性能都有影响。常用乳化剂有硬脂酸皂或改性松香酸皂。单体转化率通常是80～90%。反应达到所要求的单体转化率时，加入对苯二酚和氨基甲酸盐终止聚合。减压闪蒸回收未反应丁二烯，然后用蒸馏法回收未反应丙烯腈。丁腈胶乳的后处理与丁腈橡胶不同。脱气后的胶乳在缓慢搅拌下加入胺类防老剂和增加胶体稳定性的表面活性剂，然后减压浓缩至所需总固含量，过滤后装桶。

丁腈胶乳制造中，助剂和分解产物残留在产品中，因此对这类添加物的种类、数量应慎重考虑。由于胶乳的粒径及其分布，以及皂覆盖率等对胶乳的稳定性和粘流性具有决定作用，聚合操作中应注意控制。在浓缩过程中，蒸发温度高，胶乳质量就差。因此蒸发水分和脱除残余单体时，应尽量采用低温和短时间加热，同时还应尽量避免高速搅拌，以免生成凝聚物。

3.7.3.3.　丁腈胶乳的技术经济指标[26]　丁腈胶乳的原材料消耗定额见表22。

表22　丁腈-26胶乳的原材料消耗定额，kg/t

原材料	消耗定额	原材料	消耗定额
丁二烯	680	过氧化氢二异丙苯	7.5
丙烯腈	240	硫酸亚铁	0.25
歧化松香	22.3	雕白粉	1.5
油酸	7.8	叔十二碳硫醇	2.9
氢氧化钾	6.8	防老剂264	6
扩散剂	21	硬脂酸	3
氯化钾	7.5	软水	500
乙二胺四乙酸钠	0.35		

3.8.　聚丁二烯胶乳

3.8.1.　特性与应用范围

丁二烯胶乳是由丁二烯经乳液聚合制得的均聚橡胶胶乳，主要用作ABS树脂的基础胶乳。由于ABS树脂中的结合苯乙烯和丙烯腈均是接枝于橡胶链骨架上的，因此丁二烯胶乳必须具有特殊的性质，对胶乳粒径及其分布和凝胶含量均有一定要求。

3.8.2.　品种牌号的划分

根据丁二烯胶乳的总固含量、乳化剂类型、相对密度、粘度等特性参数进行分类。各生产厂都有专用的丁二烯胶乳商品名。其品级牌号系列则按有关标准编制。

3.8.3.　生产方法

3.8.3.1.　配方及工艺条件　采用高固种子聚合生产丁二烯胶乳的配方和工艺条件见表23。

表23　高固种子聚合生产丁二烯胶乳的配方及工艺条件

配方组成	份数
丁二烯	100
合成脂肪酸钾	2.5
扩散剂NF	0.5
氯化钾	0.3～0.9
种子胶乳（以固形物计）	1.5
十二烷基硫醇	0.05～0.2
过硫酸钾	0.45
水	63
工艺条件	
聚合温度，℃	55～65
聚合时间，h	50～60
单体转化率，%	80～90

3.8.3.2.　生产工艺　丁二烯胶乳的生产采用间歇法，聚合过程中要求胶乳粒径均匀，不发生胶粒附聚。常采用种子聚合法生产，其反应速度较快，单体转化率也高，颗粒增大效果较理想。种子聚合法生成的胶乳平均粒径为250nm，可以满足ABS树脂具有良好的耐寒性的要求。

为获得合适的胶乳粒径，常采用分批加入乳化剂的方法，在单体转化率为0%、8%、27%、49%和66%时分别加入0.5份乳化剂。在聚合过程中种子胶乳的用量和电解质的用量都会影响胶乳的最终粒径，因此，必须严格控制。

3.8.3.3.　技术经济指标　丁二烯胶乳生产的公用工程消耗定额见表24。

表24　丁二烯胶乳公用工程消耗指标

项目	指标
电，kW·h/t	550
蒸汽［1.03MPa］，t/t	1.7
蒸汽［0.52MPa］，t/t	2.7
工艺水，m^3/t	49
冷却水，m^3/t	50

3.9.　其它品种胶乳

3.9.1.　聚硫胶乳[27]

3.9.1.1.　特性与应用范围　聚硫胶乳和聚硫橡胶

表 25　工业生产的聚硫橡胶胶乳的组成和性能

牌号	含氯单体	摩尔比 %	颗粒度 μm	耐溶剂性	耐燃性	拉伸强度 kgf/m²	伸长率 %	工作温度 ℃	老化
MX	二氯乙烷/二氯丙烷	75/25	2～6	优	极好	1.7～3.5	>1000	−29～71	硬化
WD-6	二氯乙烷/二氯丙烷	67/33	2～6	优	极好	1.7～3.5	>1000	−29～71	仍有弹性
MF	二氯乙烷/二氯乙基缩甲醛	67/33	4～8	极好	良好	28.0～42.0	800～1000	−40～121	仍有弹性
WD-2	二氯丙烷/二氯乙基缩甲醛	0.5/99.5	8～15	良好	良好	7.0～14.0	400～600	−54～121	仍有弹性

样具有良好的耐臭氧、耐油、耐化学药品和耐低温性能，但耐水性差些，对硅酸盐水泥、玻璃和木材等材料具有良好的粘接性。

聚硫胶乳偏于碱性，粒子较大，约 200～600nm (2000～6000Å)，相对密度也大 (约 1.4)，较易沉降，但搅拌后又能分散。聚硫胶乳可以成膜，其薄膜拉伸强度很低。

工业生产的聚硫胶乳的组成、性能和薄膜物理机械性能见表 25[28]。

聚硫胶乳可以和很多树脂乳液如聚烯烃、聚酯、环氧树脂、酚醛树脂、偏氯乙烯-丙烯腈共聚树脂、聚氨酯树脂等以任意比例混合来改善其耐油性及粘接性。它还可以和生物活性物质混合，如与农业杀虫剂，可以使这些物质牢固粘在目标物体上，不被风吹或雨洗掉，保持药性的长效性[29]。

聚硫胶乳主要用于耐油涂料和防腐涂层、密封填料 (如窗框等填缝材料)，特别适用于作非金属油罐的防渗涂料。

3.9.1.2.　制造　聚硫胶乳是二氯乙烷，1,2-二氯丙烷与多硫化钠在以氢氧化镁为分散剂的水体系中进行悬浮聚合 (缩聚) 制得的聚硫水分散体。

(1) 单体的精制　要求二氯乙烷和 1,2-二氯丙烷的纯度在 99%以上，并用水洗至含酸 0.0005%以下。单体含酸易造成缩聚反应中出现大颗粒或自凝。

(2) 多硫化钠制备　若选择先制成四硫聚合物再脱硫生成二硫聚合物的方法则需要制备四硫化钠，可用氢氧化钠和硫黄在 100℃下反应 1.5～2 小时制备。硫化指数控制在 4+0.05。

$$6NaOH+10S \longrightarrow 2Na_2S_4+Na_2S_2O_3+3H_2O$$

(3) 聚合物水分散体的制备　所进行的反应如下。

缩聚反应：

$$m\mathrm{ClCH_2CH(Cl)CH_3}+n\mathrm{ClCH_2CH_2Cl}+(m+n)Na_2S_4 \longrightarrow \left[\mathrm{CH_2CH(CH_3)S_4}\right]_m\left[\mathrm{CH_2CH_2S_4}\right]_n+2(m+n)NaCl$$

脱硫反应：

$$(x+1)\left[\mathrm{CH_2CH(CH_3)S_4}\right]_m\left[\mathrm{CH_2CH_2S_4}\right]_n+6(m+n)NaOH \longrightarrow (x+1)\left[\mathrm{CH_2CH(CH_3)S_2}\right]_m\left[\mathrm{CH_2CH_2S_2}\right]_n+2(m+n)Na_2S_x+(m+n)Na_2S_2O_3+3(m+n)H_2O$$

在缩聚和脱硫反应中均存在链交换反应：

$$\sim\sim\mathrm{CH_2CHS_2CH_2CH}\sim\sim + \sim\sim\mathrm{CH_2CH_2S_2CH_2CH_2}\sim\sim \longrightarrow$$

($\mathrm{CH_3}$　$\mathrm{CH_3}$)

$$\sim\sim\mathrm{CH_2CHS_2CH_2CH_2}\sim\sim + \sim\sim\mathrm{CH_2CH_2S_2CHCH_2}\sim\sim$$

($\mathrm{CH_3}$　　$\mathrm{CH_3}$)

整个反应在常压下以氢氧化镁为分散剂、拉开粉作为分散稳定剂。反应完后应洗去多余的多硫化钠及无机盐等杂质，直至体系的 pH 值为 8。分去大部分上层水，即得一定总固含量的聚硫胶乳。

3.9.2.　氟橡胶胶乳[30]

3.9.2.1.　特性与应用范围　氟橡胶胶乳具有优异的热稳定性、化学稳定性和抗氧性，这是由于胶乳大分子结构的碳链外侧含有氟原子所致。它可以在 300℃以下连续使用、不受氧、臭氧、紫外光及天候的影响，不吸水，但熔融的碱金属会破坏氟橡胶胶乳使其放出氟。

氟橡胶胶乳主要应用于金属及其它材料的涂层，这种金属具有不粘、不吸潮、摩擦系数低和耐磨防腐蚀等特点。也用作纤维粘结剂、浸渍石棉片和盘根、模制材料等。

氟橡胶胶乳商品性能见表 26。

3.9.2.2.　制造　目前世界上能够大量生产并被广泛使用的氟橡胶胶乳品种，都是 70 年代中期以来才开发的。均由含氟烯烃类单体以过氧化物作引发剂、乳液聚合制得。已商品化的氟胶乳有以下几类：

(1) 三氟氯乙烯-偏氟乙烯共聚弹性体胶乳　其化学结构式为：

$$\left[\left(\mathrm{CF_2-CFCl}\right)_x\left(\mathrm{CF_2-CH_2}\right)_y\right]_n$$

表 26　氟橡胶胶乳商品性能

商品名称	聚合物	主要特性	总固含量%	相对密度	pH值	固化温度℃	形态	使用温度℃	用途	生产厂	投产年份
26 41 浓缩胶乳(含阴离子乳化剂)	$\{-(CF_2CH_2)_x-(CF_2CF)_y-\}_n$ 其中 CF_3	60～65			5～7				制品用	中国	
Kel F Elastomer Latex 5500	$\{-(CF_2CFCl)_x-(CF_2CH_2)_y-\}_n$	耐强氧化剂、耐酸、耐燃料油、耐油、耐高温						232	玻璃纤维、棉织物、尼龙、石棉织物涂层、薄膜、浸制品、防护涂层	美国3M公司	1957
Viton L-31(含阴离子乳化剂)	$\{-(CF_2CH_2)_x-(CF_2CF_2)_y-(CF_2CF)_z-\}_n$ 其中 CF_3	耐高温、耐油、耐天候、耐化学品	65		6			−30～230	防护涂层、薄膜与纤维结合制耐热输送带隔膜	美国Dupont公司	1971
GL-152	$\{-(CF_2CH_2)_x-(CF_2CF_2)_y-(CF_2CF)_z-\}_n$ 其中 CF_3	耐高温、耐油、耐天候、耐化学品	50	1.32		150～200	A、B液均为黑色，B为固化剂		浸渍，胶粘剂	日本大金公司	
GL 251	同上	同上	50	1.382		室温～150	A液为黑色，B液为淡黄色（固化剂）		涂覆	日本大金公司	
GL-252	同上	同上	50	1.33		150～200	同上		浸渍，涂覆	日本大金公司	
アフラス 150	$\{-(CF_2CF_2)_x-(CH_2-CH)_y-\}_n$ 其中 CH_3	耐化学品、耐腐蚀、耐热，对金属、橡胶、玻璃粘接性好							涂覆	日本旭硝子公司	1975

(2) 偏氟乙烯-全氟丙烯共聚弹性体或偏氟乙烯-四氟乙烯-全氟丙烯三元共聚单性体胶乳　简称 26 类氟橡胶胶乳，其化学结构式为：

$$\{-(CF_2CH_2)_x-(CF_2CF)_y-\}_n \quad 或 \quad (CF_3)$$

$$\{-(CF_2CH_2)_x-(CF_2CF_2)_y-(CF_2CF)_z-\}_n \quad (CF_3)$$

3.9.3.　硅胶乳

3.9.3.1.　特性与应用范围　硅胶乳分子主链由—Si—O—键组成，Si—O键的离解能大，因此硅胶乳制品具有优异的耐热性、耐寒性、耐天候性、耐化学品性和优良的电性能、特殊的界面性能以及生理上的惰性。

硅胶乳主要应用于医疗卫生制品，织物和纸张的涂料以及食品加工工业。用硅胶乳 DC-111 整理的织物的耐皂洗可达 35 次以上。

3.9.3.2.　制造　硅胶乳一般由乙烯基硅油和含氢硅油在表面活性剂和铂络合物催化剂的水介质中乳化而成。在制造有机硅胶乳时，一般希望有机硅聚合物的分子量越高越好，但是分子量高于 2 万的聚硅氧烷就难以用机械法乳化成胶乳。1976 年，美国道康宁公司在制造

高分子量的硅胶乳方面取得了突破性进展，他们用阴离子聚合的方法直接制得了分子量为10～20万、牌号为DC-1111的硅胶乳[29]。

3.9.4. 丙烯酸类乳液

3.9.4.1. 特性与应用范围　丙烯酸类乳液1930年以前就在皮革处理中用作基础涂料。广泛使用的单体有丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸甲酯和丙烯酸正丁酯等。实际应用对柔性、硬度、流动性及成膜温度的要求不同，生产的品种也不同，这些性质都与聚合物的玻璃化温度有关。

丙烯酸类乳液的胶膜具有良好的耐天候性、耐热性和耐水性，易着色，有透明光泽。其与颜料粘结性好，加工工艺性也较佳。其对纤维、皮革、纸、木材等有良好的粘着性。可用于织物背涂和处理、粘结无纺布、纸张涂层及作水性油墨、水泥添加剂，也大量用于建筑涂料及金属等材料的表面涂料，还用于制革和压敏胶粘剂等领域。

丙烯酸类乳液的类型及性能见表27。

3.9.4.2. 制造　丙烯酸类乳液采用乳液聚合法制得。其反应速度快，单位时间放出热量高，因此反应器上装有回流冷凝器。一般采用半连续法工艺。单体的添加方法根据反应速度对聚合物分子量、粒径分布及乳液稳定性的影响而有所不同。乳化剂用烷基硫酸盐或烷基磺酸盐或烷基磷酸盐，也可与聚乙二醇的烷基苯磺酸酯并用。引发剂可用过硫酸钾或过氧化氢。在较低温度(40～50℃)下聚合可采用亚硫酸氢钠或硫代硫酸钠的氧化还原体系，这样可以获得较高分子量的聚合物。为了乳液的稳定化，可以添加分散剂及高分子保护胶体。聚合体系的pH值保持在7以下。未反应单体用水蒸气蒸馏除去大部分。聚合后一般再添加乳化剂，用氨水调节pH值，添加消泡剂后即得成品。

3.9.5. 聚醋酸乙烯乳液

3.9.5.1. 制造　聚醋酸乙烯胶乳早在20世纪30年代就已在德国和美国工业化生产。工业化生产采用间歇、半连续式工艺、最初制备时，使用一种保护胶体——聚乙烯醇作稳定剂，现在基本上还保留下来制备特殊粘合用途的胶乳，用量可高达4%（重量），其它胶乳则使用保护胶体的组合物，它们可以是聚乙烯醇或羟乙基纤维素与一种硫酸盐或磺酸盐型阴离子型乳化剂结合，也可能是与非离子型乳化剂结合。过硫酸盐通常用作引发剂，反应在pH=4～6的条件下进行。

3.9.5.2. 性能和应用范围　一般性质为：总固含量约55～67%，pH值5～6，粒径小于1μm。玻璃化温度为25～28℃，所以对一些用途需作增塑处理，其增塑很容易实现，只要在胶乳中加入75%的邻苯二甲酸二丁酯或二辛酯，不必加热就可以获得成膜性能和室温下的柔软性。

聚醋酸乙烯胶乳制品耐油、耐大气老化性能好，但耐燃烧、耐水、耐湿空气、耐蒸汽性能较差。

聚醋酸乙烯胶乳主要用于胶乳涂料、胶粘剂、无纺布、纸张涂覆物地毯。

3.9.6. 乙烯-醋酸乙烯乳液

3.9.6.1. 制造　乙烯-醋酸乙烯（EVA）乳液引入了共聚单体——乙烯，所以乳液聚合需要高压反应容器。聚合一般以过硫酸铵为引发剂，以非离子型和阴离子型表面活性剂为乳化剂。

3.9.6.2. 性能和应用范围　EVA乳液的一般性质如下：

总固含量，%	52	粘度，mPa·s	17
粒　径，μm	0.2	pH值	5～6

它具有柔软性、耐水性、耐碱性和耐光性好等优点。应用很广，可用于建筑领域（建筑涂料）、胶粘剂领域、地毯背衬等。

3.9.7. 聚偏二氯乙烯胶乳

3.9.7.1. 制造　偏二氯乙烯(VDC)的均聚物的工

表27　丙烯酸类乳液类型及性能

类　型	总固含量，%	残留单体量，%	在丙酮中聚合物的相对粘度	pH值	表面张力 mN/m	粒　径 nm	薄膜性能	
							相对伸长率，%	拉伸强度，MPa
乳液No.1	33～35	0.1～0.4	5～6	6～7	35～37	70～100	1350～1450	2.6～3.7
A	34～35	0.1～0.4	2～3	6～7	34～35	80～100	900～1000	8.0～10.0
MBM-3	38～40	0.2～0.4	5～6	6～8	37～38	150～200	1600	1.0～1.5
MBM-SS	48～50	0.05～0.2	3～4	3～4	36～37	100～200	800～900	3.0～4.5
PMMA	47～48	<0.05	—	4～6	34～35	100～200	在18～23℃不形成薄膜	
MBA-5	38～40	0.2～0.5	4～6	5～6	36	110～120	1200～1400	6.0～8.0
BM-12	48～50	0.2～0.5	2～4	2～3	50～60	80～100	发脆	发脆

业价值不大，最主要的胶乳是与氯乙烯、丙烯腈、各种烷基丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯的共聚物。共聚单体的用量比例为50～7%。共聚采用半连续式的聚合方法，但由于有产生氯化氢的可能性，所以必须使用玻璃衬里或高级的不锈钢压力反应器。所使用的表面活性剂一般是阴离子型或阴离子型和非离子型的混合物。引发体系通常用氧化还原型。反应温度为40～50℃。

3.9.7.2. 性能和应用范围 聚偏二氯乙烯(PVDC)胶乳聚合物可有非结晶和结晶两种形态。利用这种性能可以设计出一种用于防护涂料的聚合物，它在湿时是非结晶状态，具有良好的成膜性能，而在以后的施用或施用之后又转化为结晶状态，以改进保护层使之具有无结团和光滑的性能。

PVDC胶乳聚合物的防护作用和其它性能与聚合物中VDC含量有关。高VDC（90%）含量的聚合物可用在需要有高度耐气透和耐水性场合；当纸板需要柔软性和提高耐光性时，该防护涂料就要使用含80%VDC单体的聚合物。用中等VDC（50%）含量的聚合物，其防护性能低劣，但其韧性和耐水性比起丙烯酸类胶乳来说要好，同时其薄膜结团较少。

3.9.8. 聚氯乙烯胶乳

3.9.8.1. 制造 聚氯乙烯(PVC)胶乳的制备是使用“种子”聚合技术和半连续法工艺合成。乳化剂一般用烷基芳基磺酸盐、月桂基硫酸钠等。引发剂一般用水溶性氧化还原体系，如过硫酸盐/酸式亚硫酸盐。操作温度50～60℃，反应时间长达20小时。聚氯乙烯均聚物硬且不能成膜，需在150℃下增塑才能熔融。可通过加入第二组分进行其聚束降低熔融温度。常用共聚组分有丙烯酸盐、马来酸盐和富马酸盐，也有加入乙烯共聚的。

3.9.8.2. 性能和应用范围 为了降低塑化温度，改善成膜性能和薄膜的柔软性，一般要加入邻苯二甲酸二辛酯、磷酸三甲酚酯等增塑剂。

PVC胶乳制品具有很好的耐油、耐化学腐蚀性能。许多用途中还应用其阻燃性能。

聚氯乙烯的玻璃化温度为81℃，常温下成膜性不好，可与玻璃化温度低的单体共聚进行内塑化。PVC胶乳主要应用于纸张、皮革、纺织材料和木材的涂料，也可用作浸渍制品和胶粘剂，还可用于和其它胶乳并用以改善制品的性能。

4. 人造胶乳

除了直接乳液聚合方法制得的合成胶乳外，还有从干胶出发经溶解-乳化而制备的胶乳也被广泛应用。这后一类胶乳称为人造胶乳。

4.1. 制备方法

4.1.1. 溶液乳化法

合成橡胶或者合成树脂通过溶液聚合或者将其一次溶于有机溶剂，再将这种有机溶剂溶液边搅拌边加水进行乳化的方法称为溶液乳化法。有三种情形，第一种用少量水慢慢加入到溶液中，一开始生成W/O型乳液，增加水量到某点之后就转换成O/W型。第二种一开始就添加大量水，直接生成O/W型乳液。第三种是当有机溶剂和水可以互相混溶情况下，慢慢加水会出现聚合物分子凝聚沉淀，在充分搅拌下加入足够水量时，这种沉淀会分散成微小颗粒，形成分散于水-有机溶剂的混合溶剂中的乳液。蒸去有机溶剂就得到所需的胶乳。

4.1.1.1. 不经相转换过程即可制备的胶乳 以丁基胶乳制备说明。先将丁基橡胶溶于溶剂制成胶糊，利用乳化剂使其分散于水中，得到粗颗粒的乳液。接着通过强剪切力的搅拌作用使颗粒破碎到1μm以下，再将溶剂及过程的水用进料喷射装置(feed injection device，简称FID，见图13）除去就可制得所需胶乳。应用FID，可以实现无泡沫脱除溶剂，从而可砍掉庞大的溶剂脱除塔和节约大量的消泡剂。为进一步提高浓度，可进行减压浓缩。制造工艺流程的概要见图14。

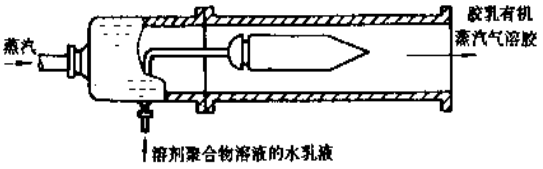


图13 FID射料装置的结构

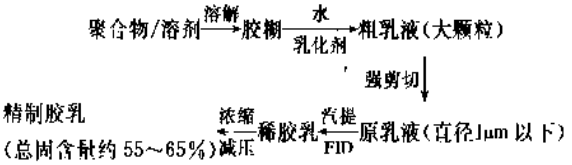


图14 人造胶乳(丁基胶乳)制造工艺流程图

图14所示的制造工艺中，应首先控制胶糊的粘度，在10000mPa·s以下(B型粘度计LVT，3#转子，0.2r/s，24℃)。对于丁基胶来说其极限浓度应控制在18～20%。第二，所用溶剂与水的共沸点应小于水的沸点。可用烃类、氯代烃等溶剂，考虑到经常问题，常用甲苯。第三是乳化剂的选择，必须经得起汽提作业的温度和机械力的作用，以及最终获得机稳性良好的胶乳。壬基苯氧基乙氧基乙醇硫酸酯是丁基橡胶乳化的比较好的乳化剂。

4.1.1.2. 经过相转换过程制备的胶乳 采用有机溶剂和水不相溶情况下往聚合物有机溶剂溶液中慢慢加

水搅拌乳化法制备。例如对橡胶、杜仲胶、巴拉塔(Balata)橡胶等进行乳化时所采用的古典 Pratt 方法。

将橡胶和占橡胶量10%的油酸一起溶于其3倍量的苯中，然后把与苯同量的浓度为0.8%的氨水，搅拌下缓慢加入橡胶溶液。开始时生成W/O型乳液，随着水量的增加会引起相变，成为O/W型乳液。在添加氨水的过程中会生成油酸铵，油酸铵作为乳化剂帮助橡胶溶液乳化。最后除去溶剂即得所需胶乳。

4.1.1.3. 有机溶剂与水互溶情况下制备的胶乳

这种方法是往聚合物溶液中慢慢加水，随着溶剂-水混合体系中水的比例增加，聚合物分子会慢慢凝聚沉淀下来。在充分搅拌下加入足够量的水后，又可以使沉淀分散开成为微细颗粒，得到在有机溶剂-水混合体系中很好分散的胶乳。蒸馏除去有机溶剂，便制得水分散型的胶乳。

4.1.2. 直接(熔融)乳化法

不用溶剂，把聚合物与乳化剂熔融，并在搅拌下缓慢加入到热的乳化剂水溶液中制得胶乳。这种方法称为直接(熔融)乳化法。优点是不使用溶剂。

4.2. 种 类

4.2.1. 丁基胶乳

丁基胶乳分子中的不饱和度极低，化学稳定性高，所以对机械作用和低温影响的稳定性良好。与其它胶乳如天然胶乳、氯丁胶乳、丁腈胶乳等容易混溶。填料和着色剂在其中也易于分散。所得制品具有优良耐老化性能、耐臭氧和耐化学腐蚀性，并具有极佳的气密性和抗透水性。

丁基胶乳主要应用于轮胎帘线浸渍、织物和皮革处理、纸张涂层处理、无纺布、胶粘剂、耐腐蚀性涂层及食品的包装涂层等。也可用于浸渍制品，用来制造防毒手套和特殊用途的防腐手套。

4.2.2. 聚异戊二烯胶乳

聚异戊二烯胶乳是具有代表性的人造胶乳，具有天然胶乳的分子结构，但不同于天然胶乳。其不同点在于：(1) 不含有支化结构和作为天然橡胶特征的微凝胶。(2) 除含有极少量的表面活性剂和防老剂外，不含有其它非橡胶成分。聚异戊二烯胶乳性能低于天然胶乳，只能部分取代天然胶乳。其缺点是耐臭氧性能较差，使用时应选择适当防老剂。

聚异戊二烯胶乳主要应用于制造泡沫制品、浸渍制品及压敏胶粘剂等。

4.2.3. 乙丙胶乳

乙丙胶乳包括二元和三元共聚物胶乳。由于乙丙胶乳橡胶分子中不含双键或者含双键较少，因而乙丙胶乳制品具有优良的耐热性、耐天候性、耐臭氧老化性、耐化学药品性和良好的电绝缘性。二元乙丙胶乳橡胶分子中不含双键，所以不能用硫黄硫化，一般采用过氧化物硫化。三元乙丙胶乳因引入了少量非共轭二烯烃类第三单体，可以用硫黄硫化，但一般要使用超速促进剂。

乙丙胶乳主要用于防腐涂料，织物浸胶和纸张涂胶。

4.2.4. 聚氨酯胶乳[29]

聚氨酯胶乳是指聚合物分子中含有氨基酯的一系列聚氨酯的水分散乳液。其成膜性能良好，且胶膜具有良好的物理机械性能、耐油性、耐溶剂性、耐天候和老化性，且耐磨性突出。

聚氨酯胶乳主要应用于胶粘剂、织物浸胶、涂胶、包装薄膜以及在合成树脂的铸模生产中用作涂层，也可直接制得浸渍制品如手套、避孕套。

聚氨酯胶乳的制备方法主要有溶液乳化法、保护异氰酸酯法、预聚物法和自乳化法4种。溶液乳化法是使异氰酸酯与聚醚或聚酯二醇反应生成末端为羟基的高分子量聚合物，然后用甲苯溶解，进行乳化。保护异氰酸酯法的制法与上法同，它是以酚类等保护剂保护末端为异氰酸酯的预聚物，保护剂和末端异氰酸酯反应后进行乳化，这种保护基在140～180℃下会分解而重新产生活性的异氰酸酯，进一步反应而形成牢固的胶膜。预聚物法是杜邦公司开发成功的，该法是使末端为异氰酸酯的预聚物以机械的方法在含有乳化剂的水中乳化，然后用扩链剂在粒子界面进行扩链反应形成高分子量的聚合物。乳化剂主要是非离子型或阴离子型的，用阳离子型乳化剂难以得到稳定的浮液。自乳化法是在聚合物分子链中引入极性基团而使聚合物自乳化的方法，如聚氨酯聚铵盐法、二氨基苯磺酸盐法、二氨基苯甲酸盐法和磺内酯法等。

5. 新型功能性胶乳

聚合物胶乳以涂料、胶粘剂为主要产品形式，在纤维与纸加工、皮革精加工、表面涂饰、胶乳混凝土、土壤改良、高分子催化剂、胶乳诊断药剂、情报材料等各方面有着广泛的应用。随着新应用的不断开发，更期望胶乳材料向高性能和高功能化发展，尤其在涂料工业和胶粘剂行业这两大主要部门。近年来，大气污染及作业环境卫生等公害问题日益引起人们重视，对有机溶剂排放量的规定更为严格，所以产品类型水系化的发展极为活跃。但是水分散性胶乳涂料与有机溶剂型涂料相比，在涂膜光泽性、耐水性、耐久性、粘结性等方面还存在不少问题，因此目前还不能完全取而代之。而对这一社会性要求，在逐步改善和消除旧有的聚合物胶乳产品缺点的基础上，出现了层状结构复合聚合物胶乳、超微粒子

聚合物胶乳、反应性聚合物胶乳和反应性微凝胶等一大批新型胶乳基本材料，极受人们重视。尤其是对性能比超微粒子聚合物胶乳和反应性聚合物胶乳更优异的反应性微凝胶寄以极大的期望，这是因为聚合物胶乳实质上是由聚合物分散粒子所构成的，而胶膜的性质又受着聚合物粒子熔结程度的影响，所以为能形成可与有机溶剂型涂膜的致密性和光泽性相媲美的胶膜，胶乳的超微粒子化便成了必要的条件。

5.1. 复合聚合物胶乳

为提高聚合物材料的性能，一种能满足特定性能要求，被称为“高分子合金”的异相结构物的设计研究工作正蓬勃发展。目前已出现一批新型功能性聚合物材料，复合聚合物胶乳是用核壳乳液聚合法来实现不同种类聚合物的复合。

5.1.1. 核壳乳液聚合

核壳乳液聚合是以预先乳液聚合得到的乳液粒子作种核，再与其同类或不同种类的单体在粒子内聚合，使粒子增大的方法。前者可以制得单一分散性、粒子大小均匀的乳液，可以很方便地用来研究乳液聚合反应理论；后者，就是用来制备复合聚合物胶乳的方法。

进行核壳乳液聚合时，随着粒子的逐渐增大，需要加入一些乳化剂以确保乳液的稳定性。添加剂量应严格控制，因为当添加量超过种核粒子表面饱和吸附量时，会在水相形成新的胶束，所期望的核壳乳液聚合就可能在种核粒子以外的新生胶束中重新开始，产生新的胶乳粒子。

对乳化剂添加量的控制是件棘手的事情，而且在限定的乳化剂用量下尚存有粒子分散状态不稳定情形。为此，科学家提出了一项行之有效的对策。即水相中如果乳化剂添加量超过 CMC 浓度而有胶束产生，也可以设法使核壳乳液聚合只限制在核壳粒子内进行。具体而言，是使粒子含有疏水性引发剂，以抑制水相中自由基的产生。例如，先以含有过氧化苯甲酰引发剂的聚丙烯酸酯胶乳粒子为种核，而后以过硫酸钾-硫代硫酸钠型氧化还原体系为引发剂，在 30℃下进行苯乙烯的核壳乳液聚合。当体系中添加有超过 CMC 浓度的乳化剂之后，进行的是苯乙烯的核壳乳液聚合，没有苯乙烯均聚体粒子产生。在进行上述聚合反应时，会有相当数量的水溶性引发剂残留在水相中，这或许是产生新粒子的根源，对此，添加过量 NH_4SCN 类水溶性阻聚剂是极为有效的。

5.1.2. 异相结构胶乳

利用核壳乳液聚合方法，可以制得在一个粒子内存在两种以上聚合物分子的复合聚合物胶乳。众所周知进行聚合物共混时，不同种类聚合物很难相容而产生分离。这个问题同样也出现在复合聚合物胶乳粒子内，而且此时的相分离是在微粒中，并随聚合过程进行而产生。因为有与水接触界面存在，使得该相分离过程更为复杂化。关于不同种聚合物之间的相容性问题，提出了基于平衡体系热力学基础的 Flory-Huggins Scott 理论、新 Flory 理论、Sanchez的液体格子模型理论。

目前已被确认的复合聚合物胶乳的相分离形态，大致可分为如图 15 所描述的几种模式。

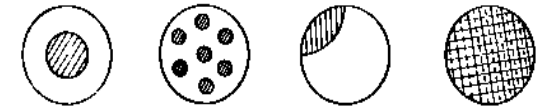


图 15 复合聚合物胶乳粒子中的聚合物异相结构

5.1.2.1. 核-壳 (core-shell 型层状结构) 型胶乳 大多数复合聚合物胶乳属于此类。Rohm & Hass 公司在 60 年代就研制出了一种用于包装材料方面的胶粘剂，该胶粘剂的特点是在由聚偏二氯乙烯所构成的芯核层上，利用核壳乳液聚合再堆积上丙烯酸乙酯那样的柔软外壳层。其结果可形成既具有核层聚偏二氯乙烯的特征——耐蒸汽透过性、耐油性、耐酯性，又兼具有外壳聚合物组分的耐曲挠性的胶粘剂胶膜。这些性能是为同样聚合组成而只通过乳液共聚制得的胶乳所没有的。

为提高丙烯酸乙酯-丙烯酸共聚乳液的离子型交联薄膜的机械强度，导入硬质组分甲基丙烯酸甲酯。用共聚方法导入后对薄膜机械强度的提高没有什么效果，而以聚甲基丙烯甲酯作核进行丙烯酸乙酯和丙烯酸组分的核壳乳液共聚制得的核-壳型胶乳则由于导入了甲基丙烯酸甲酯而大大提高了薄膜强度。

通常情况下，核-壳型聚合物胶乳粒子，总是设计成核层为硬质聚合物，壳层为软质聚合物的结构形式。这主要从成膜性考虑。但是也可以制备与上述层次相反的核-壳型胶乳粒子，例如一种感温性复合聚合物胶乳，并可以成功地制成膜。具体而言，该膜特点是常态下为完全无粘结感的透明体，但一经热处理便转变为具有粘结性的膜。其胶乳粒子是以聚丙烯酸丁酯粒子作种核，用甲基丙烯酸甲酯进行核-壳乳液聚合制得。

5.1.2.2. POO (polymeric oil in oil) 型胶乳 POO 型胶乳粒子中的相分离状态，如同“海-岛”式地貌结构。岛状部分的聚合物组分以球形分散于粒子之中。所生成胶乳粒子的性能将受到岛状分散粒子的直径及数量的强烈影响。其影响程度又因聚合条件的不同而发生很大变化。

图 16 为用聚丙烯酸丁酯粒子作核进行苯乙烯的核-壳乳液聚合过程中，采用不同的单体（苯乙烯）添加方法时，聚合转化率同聚丙烯酸丁酯粒子中所生成聚苯乙

烯分散粒子数（N）之间的关系图。曲线（a）为单体小流量滴加时情况，曲线（b）为聚合前先使单体全部被核粒子吸收后再行聚合的情况。单体吸收法自聚合初期开始，N-值一直保持一较稳定的低数值（6～9 个）。而当采用单体滴加法时，粒子中的单体浓度保持在低浓度水平，随聚合转化率提高，N 值增大，当转化率达到 53%时，N 值为 35，超过 53%时，用电子显微镜已测不出 N 值。采用的单体添加方法不同，所得胶乳粒子的形态截然两样，形态不同，明显地反映出其胶乳胶膜物性的不同。图 17 为该两种不同形态胶乳粒子所制备的胶膜的应力-应变曲线。从中可以看出，曲线（b）的胶膜较柔软，与 PBA 胶膜相似；曲线（a）的胶膜较坚硬，与 PS 胶膜相类似。另外，（b）胶膜具有约 19.6MPa 的粘附应力，相反，（a）胶膜的粘附应力几乎为零。从其它性质来看，（a）和（b）的可见光透过性也相差很大。

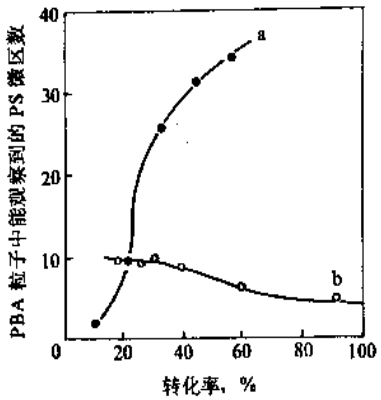


图 16　以聚丙烯酸丁酯（PBA）粒子为核进行苯乙烯（S）的核壳乳液聚合所得到的复合粒子中 PS 微区数
a—单体滴加法；b—单体吸收法

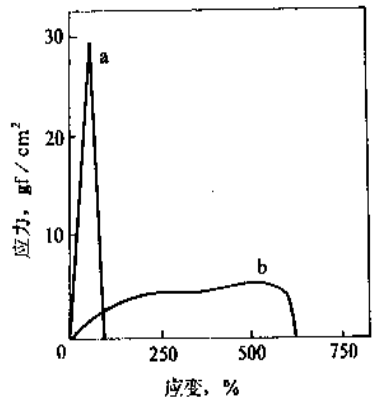


图 17　采用图 16 的核壳乳液聚合方法制备的 PBA/PS 复合聚合物胶乳胶膜的应力-应变曲线

5.1.2.3.　组分局部富集化（partial localized，简称 PL 型）胶乳　PL 型胶乳粒子被认为是异种聚合物中某一种聚合物组分形成了局部富集化了的复合聚合物胶乳粒子（见图 15）。

PBA/PS 的 PL 型胶乳粒子的制法如下：先以 PBA 粒子作核，令其吸收了单体后再进行核壳乳液聚合制得 PBA/PS（1/1，重量比）复合粒子。此后再以这种复合粒子作核，于 70℃下滴加单体 S 进行核壳乳液聚合。最后得到 PBA/PS（1/4，重量比）的局部组分富集化的复合聚合物胶乳。

日本合成橡胶公司已有用于医疗诊断胶乳产品出售。该产品是使丁二烯组分在聚苯乙烯粒子中局部富集化，而后再设法固定上抗原及抗体等制成的。据该公司介绍，这种新产品具有以下特征：改善并提高了胶乳粒子的表面性能，以期能够适当调节与抗体及抗原等蛋白质之间的物理化学互相作用。

5.1.2.4.　IPN′S（interpentrating polgmer networks）胶乳　IPN′S 一词为互贯聚合物网络结构的意图，这一术语最早由 J. R. Millaz 于 1960 年提出来。1974 年 L. H. Sprling 给其下了如下定义：IPN′S 是具有网络结构的两种聚合物的复合物，其中至少有一种聚合物是用合成制得的，并能与其它组分产生交联反应，或者其本身就是一交联型聚合物。IPN′S 与普通的共混、嵌段、接枝等聚合物有以下不同点：① IPN′S 在溶剂中溶胀不溶解；②能抑制蠕变和流动。

IPN′S 型胶乳的乳液聚合方法，是在种核粒子的制备和进行核壳乳液聚合的两个过程中，都添加少量的双官能度共聚单体。假如只在上述的一个过程中加入双官能度组分，则可得到“半 IPN′S”型胶乳。

通过适当的网络结构，可以使相容性不良的异种类型聚合物之间能互相掺混形成可以控制的微畴结构。IPN′S 型胶乳广泛应用于农药、医药等领域。

5.1.3.　异形粒子

一般用乳液聚合法制得的粒子是呈球形的，但是用核壳乳液聚合法制得的复合聚合物胶乳粒子却多为不同形状的异形粒子，其异形形状与粒子中的异相结构有密切关系。

这些异形粒子在被发现以前，人们还是确信乳液粒子是球形的。现在科学家们对这些异形粒子已开始做应用性的研究工作了。

5.2.　超微粒子聚合物胶乳

由一般乳液聚合方法所得到的聚合物胶乳，多为粒径在 0.07～0.5μm 的白色不透明、低粘度的胶体分散液。超微粒子聚合物胶乳，则为粒径在 0.05μm 以下的透明或半透明的胶体分散液。由于瑞利散射，其反射光呈青白色，透过光呈黄红色。通常，即使不使用增稠剂，亦显示出相当高的粘度。

5.2.1. 生产方法

杜邦公司推出了一种丙烯酸类胶乳，为典型的超微粒子聚合物胶乳。其制造方法是，向甲基丙烯酸单体进行三元共聚，而后将所得的聚合物胶乳，用浓氢氧化铵中和，再于碱液中膨胀后，利用高速搅拌强烈的机械剪切，将其打碎成微细聚合物粒子。在这一过程中，如将温度提高到70～80℃，或者并用异丙醇或已二醇醚等水溶性有机溶剂，就可得到高浓度的超微粒子聚合物胶乳。用上法制得的胶乳，粒径在0.01～0.05μm，为透明胶状分散液，固相含量为30%，呈碱性（pH=8.5），聚合物平均分子量不太高。该产品是在低浓度乳化剂存在下制得的，所以乳化剂带来的副作用小，形成的皮膜具有透明性良好、致密和高光泽性等特点。另外，并用的水溶性有机溶剂，恰起到成膜助剂的作用。

对上述工艺过程稍加变化，可以不采用机械剪切制得大体类似产品。即不采用甲基丙烯酸甲酯，而以玻璃化温度稍低的甲基丙烯酸乙酯作主要成分，并与丙烯酸酯或醋酸乙烯组成共聚组分，再添加2～15%的丙烯酸等含羧基单体进行三元共聚得到聚合物胶乳，最后向该胶乳中加入20%左右的异丙醇等水溶性醇加以养护，再滴加氨水中和便可。

一般，用羧基单体进行共聚得到的聚合物胶乳，当羧酸含量达到8%以上时，搅拌下用碱中和，便可得到不同粒径的超微粒子胶乳。但是羧基含量太高，会使产品不柔顺，成膜性能不理想，而且耐水性、耐碱性也成问题。

除含羧酸单体外，用苯乙烯磺酸盐、丙烯酸系的磷酸酯、丙烯基烃磺化琥珀酸系列等阴离子反应性乳化剂作为甲基丙烯酸甲酯或苯乙烯等组分的共聚单体，也可制得超微粒子聚合物胶乳。当上述阴离子反应性乳化剂以其2～3%的常规浓度进行与丙烯酸系列单体的乳液聚合时，聚合初期会形成大量胶束而产生超微粒子胶乳。但是因为反应性乳化剂将同单体共聚而失去表面活性作用，所以随反应的进程会引起体系粒子互相合并，以致于整个体系很快就会转变成为白色不透明的聚合物胶乳。如果预先将长链α-烯烃磺酸钠等阴离子型表面活性剂同10～30%的反应性乳化剂相混合，而后进行乳液聚合，就可制得一次粒子，很少合并聚集，透明性非常好的超微粒子聚合物胶乳。

再之，采用高配比的马来酸化丁二烯及水溶性醇酸树脂，同乳化分散的烯类单体进行接枝共聚，所制得的聚合物分散体系也呈半透明状。因其粒径相当微细，所以作为耐水性很好的常温交联型水性清漆已经得到实际应用。用类似的方法，将高浓度的虫胶树脂用氨水溶解，而后在该水溶液中进行苯乙烯单体接枝聚合，所得到的虫胶化苯乙烯也是微粒子型的聚合物，能形成透明而富有光泽性胶膜，用于快速印刷油墨的粘合剂。

作为超微粒子聚合物胶乳的生产方法，乳液聚合是其中一种，也可用辐射乳液聚合法来制备。

用铜离子为促进剂的过硫酸钾-硫代硫酸钠型氧化还原体系引发丙烯酸类单体的乳液聚合，所用阴离子型表面活性剂即便只有0.5%（重量），也可以得到粒径为0.05μm的超微粒子聚合物胶乳。这是一种简便制取超微粒子胶乳的方法。

用乳液聚合法生产超微粒子聚合物胶乳，表面活性剂的选择和用量是应用技术中最为重要的一环。表面活性剂对胶乳的粒径，干燥胶膜的透明性、光泽性等有重要影响。

乳液聚合中，表面活性剂用量越多，产生的胶束也越多，因此聚合物胶乳的粒子也越小。但是表面活性剂用量大了会带来使用上的副作用，如耐水性下降、粘结力降低等。

表面活性剂种类应选择能够形成更多数量胶束的表面活性剂，以CMC值小而胶束缔合率小的乳化剂为宜。所以进行超微粒子乳液聚合一般选用碳原子数在12以上的脂肪酸皂类及高级醇的硫酸酯盐类、烷基苯磺酸盐类等阴离子型表面活性剂，其使用浓度控制在水相的2～3%（重量）范围之内。CMC值小但胶束缔合率较大的非离子型表面活性剂，一般不适用于制造超微粒子胶乳。

用阴离子型表面活性剂制得的胶乳胶膜的透明性一般不大理想。透明性差的主要原因是表面活性剂在胶膜的表面产生石蜡化，或以白色粉状结晶析出来。这正是表面活性剂的亲水性强，同聚合物粒子的相容性差所造成的。若在聚合过程中使用一些在分子链上带有非离子性亲水基团的阴离子型表面活性剂，如聚氧乙烯醚硫酸酯盐，生成的胶乳粒子虽然比用前面讲的典型阴离子型乳化剂的稍大些，但也能制得0.05μm以下的超微粒子胶乳，这种表面活性剂同时兼具油溶性和水溶性，与聚合物粒子相容性也好，很少在皮膜表面析出，因而可生成透明性和光泽性良好的皮膜。利用前者讲过的典型阴离子型表面活性剂和非离子型表面活性剂并用，选择合适的混合比，也可以得到粒径极其微小的聚合物胶乳，这样还可以改善用阴离子型表面活性剂所出现的皮膜透明性及光泽性欠佳的缺点。

5.2.2. 应用和发展

超微粒子聚合物胶乳的特征之一是渗透性非常好，加上有着很好的湿润性，故可用于几何形状复杂的加工面以及木材、石料、混凝土、纸张、布等吸收性好的基材底涂或灌注，以替代原用的有机溶剂型产品。另外它还具有可形成致密性胶膜的特性，所以可用于高光泽性涂装以及对塑料表面进行涂饰加工，也可用于皮革加工。当用作涂料和包被材料时，即使不用增塑剂，也具有相

当好的均化平整性。其高浓度胶乳具有触变性能，适用于喷涂技术，很少发生“流料”现象。它不仅用于表面涂装，也可用于粘结剂、印刷油墨、胶粘剂、打印油墨金属表面透明保护清漆等方面。

像聚甲基丙烯酸甲酯、聚苯乙烯等玻璃化温度较高的超微粒子胶乳，在自然干燥时不泛白，而生成如同玻璃样的透明膜，所以将其与蜡系抛光料配伍使用，可明显提高耐滑污性，另外它还可作为透明材料填充料，以及改善平滑性和增加光泽性等。

对于大粒径聚合物胶乳，例如用非离子型表面活性剂制得的聚合物胶乳，若掺混10～30%的超微粒子聚合物胶乳，可改善其胶膜强度、平滑性和光泽性。其原因是大粒径胶乳的可填充间隙，恰好由超微粒子胶乳灌进去了。此外在不损害相容原则下，还可掺混进高玻璃化温度的超微粒子胶乳，以改善硬度和粘结性。

按照以上的填充机理，当需要浓缩聚合物胶乳的制备高浓度胶乳时，可采用掺混超微粒子胶乳。这样可以制得超过最密填充理论值的浓度，亦即大于74%的超高浓度聚合物胶乳。

近来，膜技术正引起各方面的关注。由玻璃化温度高的超微粒子聚合物胶乳通过最密填充状态熔结而制成的过滤膜，为一种具有5nm以下超微细间隙的多孔膜，有可能成为一种新型的超滤膜而得到应用。

最近发现超微粒子聚合物胶乳，具有类似于光能转换和生物体反应性，因而正受到各方面注视，很有希望在高分子催化、酶固定化、药载体等方面得到开发和应用。

5.3. 反应性聚合物胶乳

反应性聚合物胶乳，在涂料等有关行业中，已得到应用。

5.3.1. 制备原理

反应性胶乳，大体上可分为水系胶乳和水系以外的以有机溶剂（主要是烃类）作介质的非水分散液。这些反应性胶乳粒子如图18所示，在其表面稳定层内含有各种活性官能团。这种活性官能团有—OH，—COOH，  ，—CH_2OH，—C≡C 等。

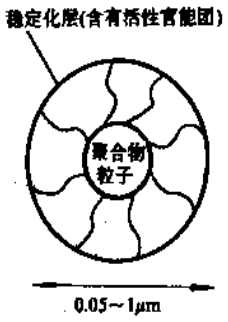


图18　反应性聚合物胶乳粒子模型

含有这些活性官能团的单体有：

（1）含羧基的物质

丙烯酸　CH_2═CHCOOH

甲基丙烯酸　CH_2═$C(CH_3)$COOH

衣康酸　HOOCCH═CCH_2COOH

（2）含有酰氨基或氨基的物质

丙烯酰胺　CH_2═$CHCONH_2$

N-羟甲基丙烯酰胺　CH_2═$CHCONHCH_2OH$

2-氨基乙烯醚　CH_2═$CHOCH_2CH_2NH_2$

（3）含有羟基的物质

丙烯酸羟基烷基酯　CH_2═CHCOOROH

甲基丙烯酸羟基烷基酯　CH_2═$C(CH_3)$COOROH

（4）含有环氧基的物质

丙烯酸缩水甘油醚　CH_2═$CHCOCH_2$—CH—CH_2（O）

甲基丙烯酸缩水甘油醚

CH_2═$C(CH_3)COCH_2$—CH—CH_2（O）

制备反应性聚合物胶乳，常采用与能导入这些活性基团的单体进行乳液共聚方法。

5.3.2. 性能特征及应用

反应性胶乳粒子表面含有活性官能团，应用过程中在适当催化剂下干燥和固化时，相邻近的官能团之间会互相反应而交联。交联形式随官能团种类和相配合的官能性化合物不同而不同，见图19。

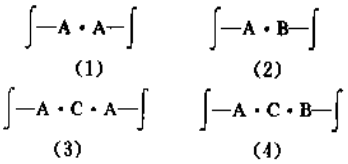
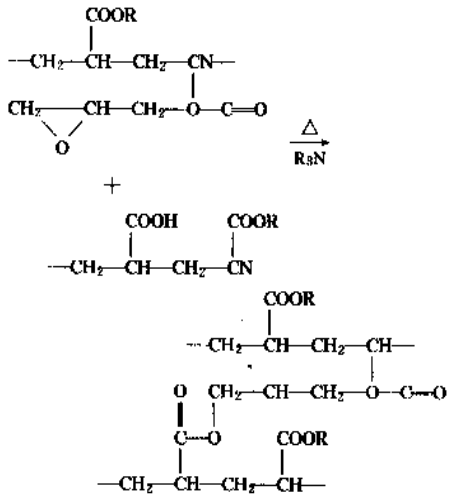


图19　交联形式

∫—为聚合物分子；A，B为官能基；C为双官能性或多官能性化合物

图中（1）是在聚合物分子中有反应基A，和相邻的同类反应基A直接反应交联的情况，称为自交联型。例如，以丙烯酸酯为主要成分与*N*-羟甲基丙烯酰胺共聚所制的树脂胶乳；如向其中添加少量氯化铵、氯化镁等酸性催化剂对纤维处理时，则羟甲基相互间进行缩合反应，生成亚甲基交联键，并与纤维中的羟基或氨基也进行反应，在纤维表面形成牢固的薄膜，从而得到耐洗涤性很好的加工效果。（2）是在带有不同官能基的聚合物间生成交联的情形。例如丙烯酸或甲基丙烯酸等带有羧基的聚合物和带有环氧基的聚合物的混合胶乳，以胺类为催化剂，在138～150℃下加热时，则分子间生成如下交联结构。



(3) 是在带有官能基A的聚合物之间，利用双官能性或者多官能性化合物C而生成交联结构的情形。(4) 是在带有不同官能基A、B的聚合物之间同样利用双官能性化合物生成交联结构的情形。作为双官能团化合物，可以是二元胺、二元羧酸、双环氧化合物。添加三聚氰胺甲醛或尿素甲醛树脂使其生成交联，是通常采用的方法。

由于交联反应，使得反应性胶乳具有优异的干燥性能及胶膜性能。在线型分子间生成交联，形成网状结构的薄膜具有改善了的耐溶剂性、强度、光泽性、粘结性、弹性和耐热性。所以广泛应用于涂料等工业部门。

将反应性胶乳（非水分散体系）用喷雾法使其粉末化而作为粉末涂料已有报道，这种粉末化的反应性胶乳粒子的表面及内部含有羟基、羧基、缩水甘油基、酰氨基等，可借用嵌段异氰酸酯、三聚氰胺树脂、环氧树脂等将其固化。固化后的薄膜既平滑又有很好的光泽性、粘附性、耐候性等。

5.4. 反应性微凝胶

微凝胶这一术语，是W.O.Baker在1949年于其论文中首先提出来的。一般指具有0.005～0.05μm粒径的胶体级的凝胶粒子；而对粒子表面带有活性官能团的称为反应性微凝胶，它具有许多有价值的特性：

(1) 粒径为0.005～0.05μm。这是决定其宏观物性的基本要素；

(2) 粒子表面存有反应性基团；

(3) 粒子内部有交联结构，在溶剂中不溶解；

(4) 成膜时，尽管外观呈透明状，但实际上总体是一不均一结构物；

(5) 由于粒子表面上的反应性基团能进行交联反应，故其形成的薄膜在粒子间及粒子与粘结剂之间有三元网状结构；

(6) 含有反应性微凝胶的树脂胶乳，其干燥性能（固化性能）可得到提高，所形成的薄膜的物性及耐久性（耐老化性）等都很优异。

Funke等人介绍，粒子表面带有活性不饱和双键的微凝胶，可以通过乳液聚合制得。即以十二烷基硫酸钠（$2-16\times10^2$ mol/L）为乳化剂，进行二烯类单体的乳液聚合或二烯类单体同烯类单体的乳液共聚。所用二烯类单体有二乙烯基苯、乙二醇二甲基丙烯酸酯等，烯类单体有苯乙烯、甲基丙烯酸甲酯等。反应浓度为8～16%（固相含量），用$K_2S_2O_8/NaHSO_3$作引发剂，于50℃下反应10～30小时。

按上述乳液聚合制得的微凝胶，聚合过程中不一定将所有双键都消耗掉，微凝胶粒子表面残留有双键。正是这些残留的双键，恰可用于进行各种各样的化学反应。

微凝胶制备及其交联历程见图20。

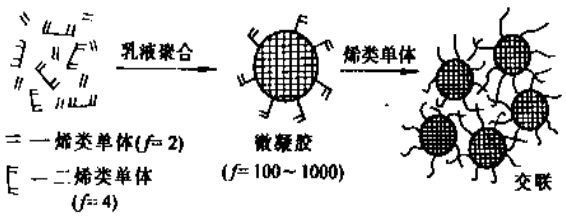


图20　微凝胶的生成和交联反应

反应性微凝胶的表面上残留有许多双键。因此反应性微凝胶作为多官能度交联剂，可促进其它烯类单体聚合物及不饱和聚酯的交联反应。得到的交联型聚合物薄膜，经电子显微镜观察可看出微凝胶是以非均一状态分散在聚合物中。带有烯基（双键）的反应性微凝胶作为新型交联剂及增强剂，正引起人们关注。

利用反应性微凝胶表面残留的烯基进行化学反应，可以制得带有各种不同官能团的新反应性微凝胶。图21示意了这一化学改性手法。所制得的新的改性反应性微凝胶，可用于很多工业技术部门。

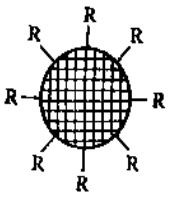


图21 微凝胶的化学改性

(—C=C— $\xrightarrow{\text{试剂}}$ —R)

R=	试剂
$-CH_2CH_2OH$	B_2H_6/H_2O_2
$-CH(O)CH_2$	过苯甲酸
—COOH	O_3/H_2O_2
$-CHBrCH_3$	HBr

上面化学改性的微凝胶，可以同颜料及染料键合。例如使表面带有$-CHBr-CH_3$基团的改性微凝胶可以与苯胺系列的碱性染料相键合。采用这种方法可以提高颜料及染料的色调稳定性、光稳性和隐蔽性，并可望在染色性和退色性等方面得到一定的改善。这类用颜料及染料

改性的带各种色彩的微凝胶，将会促进和推进涂料及染色部门的新的技术革新。

参考文献

[1] 谢遂志主编，《橡胶工业手册·第一分册》，修订版，2页，化学工业出版社，北京，1989年。

[2] 梁述华等编译，胶乳工业，2，16(1976)。

[3] 黄素娟等，胶乳工业，4，2(1987)。

[4] 刘兴衡译，胶乳工业，2，38(1978)。

[5] 刘兴衡译，胶乳工业，3，43(1978)。

[6] 李国挺，"最近国外胶乳工业发展的动向"，10页，胶乳工业情报交流资料，1981年。

[7] Gelling, I. R., *MRPRA Publication*, 1091(1984).

[8] 陈鹰，胶乳工业，2，16(1989).

[9] LEONG-HUAT GAN et al., *Eur. Polym. J.*, **22** (7), 573 (1986).

[10] *Rubber Statistical Bulletin*, 37(12), Sept., 37(1983).

[11] *Rubber and Plastic News*, Jan. (1984).

[12] 兰州化学工业公司研究院情报室，胶乳工业，3，29(1977)。

[13] 兰州化学工业公司研究院情报室，胶乳工业，4，14(1981)。

[14] 高分子化学工业译丛·第七辑，《丁苯及丁腈橡胶》，燃料化学工业出版社，北京，1960年。

[15] Smith, H. S. et al., *IEC*, 43, 43(1951).

[16] Borg, E. L. et al., *Chem. Eng. Progress*, 51, 278(1957).

[17] Лебедева, Н. Н., Журнал прикладной химии, 2(34), 319 (1961).

[18] Stell, R. C., et al., *IEC*, 49, 1835(1957).

[19] Schlueter Herbert, *IEC Prod. Res. Dev.*, 2(16), 166(1977).

[20] 郷田兼成，日本ゴム協会誌，5(46)，389(1973).

[21] 合成橡胶工业，3，90(1978)。

[22] 郷田兼成，"クロロプレンゴム"，pp. 11～29；121～154，1972.

[23] 长寿化工厂编，《氯丁橡胶生产》，石油化学工业出版社，北京，1977年。

[24] Гармонова, И. В., "Синтетический каучук", Ленинградское, 1976.

[25] 古谷正之，日本ゴム協会誌，2(36)，108～123(1963).

[26] 石油化工技術，(516)，6(1974)。

[27] 神原周等，"合成ゴムハンドブック"，朝倉書店，1960.

[28] 同[1]，733页。

[29] 吉林化学工业公司研究院，"国外特种胶乳和乳液"，1980年(交流资料)。

[30] 上海有机氟材料研究所，"氟橡胶胶乳和涂料发展概况"，1980年(交流资料)。

基本参考文献

1. Blackley, D. C., "High Polymer Latices", Palmerton Publishing Co., Inc., New York, 1966.
2. Calvert, K. O. et al., "Polymer Latices and Their Applications", Applied Science Publishers Ltd., London, 1982.
3. 胡又牧、魏邦柱主编，《胶乳应用技术》，化学工业出版社，北京，1990年。
4. 徐德恒、管云林译，《功能性乳液·胶乳》，上海科技文献出版社，上海，1989年。
5. 兰州化学工业公司组织编著，《合成橡胶工业手册》，化学工业出版社，北京，1991年。
6. 奥田平、稻恒宽编，黄志启等译，《合成树脂乳液》，化学工业出版社，北京，1989年。

jiaoru jiagong

胶乳加工 Latex Processing

见橡胶制品——乳胶制品。

jiaoru peihe

胶乳配合　Latex Compounding

魏邦柱　化学工业部乳胶工业研究所
魏　剑　化学工业部乳胶工业研究所

1. **胶乳配合的原则** …… 451
1.1. 原料胶乳及乳液的选择 …… 452
1.1.1. 天然胶乳 …… 452
1.1.2. 合成胶乳 …… 452
1.1.3. 树脂乳液 …… 455
1.1.4. 人造胶乳 …… 455
1.2. 胶乳制品通用配合剂的选择 …… 456
1.3. 胶乳制品专用配合剂及其选择 …… 456
1.3.1. 表面活性剂 …… 456
1.3.2. 稳定剂 …… 458
1.3.3. 分散剂和乳化剂 …… 460
1.3.4. 湿润剂 …… 462
1.3.5. 凝固剂、胶凝剂和热敏剂 …… 463
1.3.6. 发泡剂 …… 463
1.3.7. 抗泡剂和抗膜剂 …… 463
1.3.8. 增稠剂和膏化剂 …… 463
1.3.9. 防腐剂和保存剂 …… 463
1.3.10. 其它助剂 …… 465
1.4. 配方设计 …… 465
1.4.1. 配方设计与制品性能 …… 465
1.4.2. 配方的表示方法与计算 …… 466
2. **配合** …… 466
2.1. 溶液的配制 …… 466
2.2. 分散体制备 …… 467
2.2.1. 分散体制备方法 …… 467
2.2.2. 分散体制备设备 …… 467
2.3. 乳浊液的制备 …… 468
2.4. 分散体和乳浊液的检验 …… 469
2.5. 胶乳配合前的处理 …… 469
2.5.1. 除氨 …… 469
2.5.2. 胶乳稀释 …… 470
2.5.3. 纯化 …… 470
2.5.4. 增稠 …… 470
2.6. 配合过程 …… 470
2.6.1. 胶乳配合的特点 …… 470
2.6.2. 配合操作 …… 470
2.6.3. 胶乳配合设备 …… 470
3. **胶乳的预硫化** …… 470
3.1. 预硫化胶乳及其成膜 …… 470
3.2. 天然胶乳的硫黄硫化 …… 471
3.3. 无氧化锌存在下的天然胶乳预硫化 …… 473
3.4. 天然胶乳硫黄给予体硫化 …… 474
3.5. 天然胶乳有机过氧化物硫化 …… 474
3.6. 胶乳的辐射硫化 …… 476
3.7. 配合胶乳的熟成 …… 476
3.8. 胶乳硫化程度的检验 …… 477
4. **凝固剂配制** …… 478
4.1. 凝固剂的组成 …… 478
4.2. 凝固剂主剂 …… 479
4.3. 凝固剂的配制 …… 480
参考文献 …… 480
基本参考文献 …… 481

胶乳配合是在聚合物粒子还处于水分散体状态时，将预先已分别制成溶液、分散体、乳浊液形态的各种配合剂慢速搅拌加入胶乳（或乳液）中，制成所要求性能的均匀、稳定的水分散体配合胶乳(compounded latex)，以备进一步加工成制品使用。

1. 胶乳配合的原则

胶乳配合虽然大多数情况下是使用单一胶乳，但有时为了某些需要，也有两种胶乳并用或胶乳与树脂乳液并用。在并用时，对胶体稳定体系需加以注意，因为一

般不同胶乳或乳液的稳定体系不同或不尽相同，当它们混合以后必然发生表面活性物质的再分配和逐渐平衡的过程。

胶乳配合和干胶配合一样，一要考虑胶乳制品的技术性能，因而同样要采用干橡胶配合中通用的硫化剂、硫化促进剂、硫化活化剂、防老剂等；二要考虑满足胶乳制品制作过程中的工艺性能需要，添加适当的工艺配合剂；再者，胶乳配合还必须把握住配合过程和配合胶乳的胶体性能，调整好体系的适当稳定性。上述后两项所用的配合剂属胶乳制品专用配合剂。

胶乳配合是在液体（水分散体）状态下进行的，因此不需要象干胶配合那样的重型配合设备，也无需消耗干胶配合那么多的能量，故胶乳配合价廉、节能。同时在液体状态下操作也有利于连续生产；不用溶剂，安全卫生。但由配合胶乳（或硫化胶乳）制成制品，必须要除掉水分，因此也限制了某些使用，比如用胶乳不宜制作很厚的制品。

现代胶乳制品品种繁多，用途广泛，各胶乳制品的使用要求和使用条件各有差异，因此各制品的生产配方、工艺条件也各不相同。所有胶乳制品的配方设计都必须遵循：① 要使产品性能满足使用的要求或给定的指标；② 要使胶料能够适应工艺操作的要求，同时还应有利于生产率的提高；③ 在保证满足产品的使用性能或给定指标的前提下尽量降低成本；④ 要协调好并用胶乳或并浸、复合产品各不同胶料之间的整体配合性能；⑤ 在满足上述要求的前提下应尽可能简化配方。

在胶乳配合过程中，配合剂分散体加入到胶乳中必须有较好的贮存稳定性，必须与胶乳相容。分散体不沉降且必须与胶乳 pH 值相近，即对于碱性胶乳 pH 值在 8.5～11 之间，对于酸性胶乳 pH 值为 3.5。当低 pH 值的物料加入到高 pH 值的胶料中或者高 pH 值的物料加入到低 pH 值的胶乳中一般会导致悬浮粒子的沉积或凝固。同时必须注意，由于胶乳粒子带负电荷，所以所有配料必须避免将 Zn^{2+}、Mg^{2+}、Ca^{2+}等离子带入体系，以免降低体系的稳定性甚至导致凝固。由于这一原因，颜料和填充材料等在胶乳配合中也受到限制，除复合制品外，高填充胶乳制品的配合一般是应该避免的。

纯胶胶乳配合的拉伸强度通常比干胶配合高，因为后者在塑炼和混炼中损失了一些强度。但胶乳配合也正因为没有塑炼和混炼而无法使用炭黑补强，至今还没有满意的补强剂。胶乳配合仍然是普遍使用硫黄作硫化剂，但是其用量比干胶配合的少。添加 ZnO 能增加硫化速度，同时还普遍改进物理-机械性能和老化性能。由于胶乳配合中没有焦烧危险，所以广泛使用超促进剂，以求低温短时间实现硫化。

1.1. 原料胶乳及乳液的选择

在选择聚合物胶乳或乳液时，首先应了解、掌握各种天然胶乳、合成胶乳及树脂乳液的性能、特点和制品性能、制造工艺对胶乳、乳液的要求，同时还应了解它们的售价和市场等情况，综合考虑作出抉择。

1.1.1. 天然胶乳

天然胶乳因工艺上成膜性能好，有优良的综合加工性能，湿凝胶强度高，所得制品的综合物理-机械性能好，对多种制品及工艺的适用范围广，因而无论浸渍制品、压出制品、海绵制品、注模制品以及胶乳与其它材料的复合制品都可以选用。但天然胶乳是生物合成，易受橡胶树的品种、树龄、产地、气候和季节等多种因素的影响而表现为天然胶乳变异性较大的缺点。

高氨型胶乳　因氨的刺激味和因高浓度氨而引起的水解导致胶乳不稳定，因而逐渐发展使用低氨型胶乳和超低氨胶乳，特别是 LA-TZ 胶乳。但是后者也有问题，比如氧化锌配合时随时间的延长会增粘，增粘的大小有时因批量不同而不同；增粘问题的出现还有碍于自由基反应的进行等。LA-ZDC 胶乳和 LA-BA 胶乳的粘度随着时间延长而逐渐增长的倾向也较明显。LA-SPP 胶乳增粘小些，配合稳定性也好些。但是 SPP 有毒，也影响了它的使用。

为防止 LA-TZ 型配合胶乳的逐渐增粘问题，可以根据不同的胶乳单用或更多的是并用一些碱类稳定剂、脂肪酸皂或其它表面活性剂、特殊聚羧酸型表面活性剂、保护胶体以及螯合剂、防霉剂等加以改善。一般加入量为 0.1～0.5phr（per hundred parts rubber，每百份橡胶中的份数）以内[1]。

1.1.2. 合成胶乳

合成胶乳目前已有近千个品种和牌号。多数合成胶乳含有 5～10%（重量）的非橡胶物质[2]，其中半数以上是乳化剂或乳化剂的混合物，约 1phr 或更少，及其它少量的残存物质。

一般合成胶乳总固约 35～40%，其粒子比天然胶乳粒子小。合成胶乳可以浓缩提高总固；也可以直接聚合得高总固。它可以聚合大粒子胶乳，也可以用附聚方法（化学附聚法和冷冻附聚）增大粒径。合成胶乳除用于浸渍制品（如氯丁胶）、海绵制品（如丁苯胶、丁腈胶）、轮胎帘线浸胶外，还利用其粘结性、成膜性和弹性等广泛地用于地毯背涂、背衬和胶粘剂、涂料以及纸张加工、纤维织物浸胶、非织造布等方面。树脂乳液在胶乳工业中使用最多的是醋酸乙烯酯均聚及共聚乳液、聚偏二氯乙烯乳液和聚氯乙烯乳液等。

1.1.2.1.　丁苯胶乳　此类胶乳因共聚单体的不同

可以是软的聚丁二烯也可以是硬的聚苯乙烯和苯乙烯含量为 23～85%的中间产品。聚丁二烯主要用作 ABS 树脂，也可用于提高其它胶乳的刚性或补强性能，细粒子(粒径<50nm)的可用作抛光剂。高苯乙烯或苯乙烯胶乳也是用于提高刚性或补强性能。

浸渍制品一般选用低苯乙烯含量高总固含量丁苯胶乳。如 Nipol 4850，JSR 0661 等。大多数与天然胶乳掺合使用，以改善制品透明度和白度[3]。掺合比应根据制品的使用情况和制作方法及经济情况等因素综合考虑而定。在与天然胶乳掺合时，必须先在其含量较少的那种胶乳中加入适当的表面活性物质以免掺合增粘。丁苯胶乳如 JSR 0561 可用于海绵制品，更多的丁苯胶乳则用于纸张加工。

对于丁苯吡胶乳和羧基丁苯胶乳等改进了的丁苯类胶乳，则多用于一些特殊需要的场合，如需要增加粘着性能、提高制品的硬度和抗撕裂性能等。此类胶乳用于帘线浸胶、织物浸胶、纸张加工、胶乳胶粘剂、涂料等[4]。丁苯胶乳品种牌号和应用情况见表 1a 和表 1b[4a]。

表 1a　丁苯胶乳的品种牌号

型　号	苯乙烯/丁二烯	门尼粘度(ML-4)	总固含量%	pH 值	乳化剂
热聚弹性体					
2000	46/54	70	39～44	10～11	松香酸
2001	46/54	30	39～44	11	松香酸
2004	0/100		58	10	松香酸-脂肪酸
2006	25/75	50	27	10	脂肪酸
J-9049	46/54	70	49	10	松香酸
J-8146	46/54	70	59	11	松香酸
冷聚弹性体					
2105	30/70	140	62	10～11	松香酸 脂肪酸
2107	44/56	140	62	10～11	松香酸-脂肪酸
2108	25/75	>140	40	11	脂肪酸
2113	44/56	130	48	10～11	松香酸-脂肪酸
J-9428	25/75	135	69～72	10～11	松香酸-脂肪酸
5352	25/75	135	69～72	10～11	脂肪酸
热聚高苯乙烯胶乳					
2711	59/41		53	10～11	松香酸
2714	82/18		54	10～11	松香酸

1.1.2.2.　氯丁胶乳　在合成胶乳中用于浸渍制品耗量最大的是氯丁胶乳。它的流动性、胶凝成膜性能以及湿凝胶强度等都较好，而且在耐油、耐溶剂、耐臭氧、耐日光、耐氧化、耐屈挠龟裂及耐酸、碱等方面性能都优于天然胶乳，因此一些要求有特殊性能的浸渍制品选用氯丁胶乳的情况就更多。

表 1b　丁苯胶乳的应用情况

用　途	应用分类	胶　乳　型　号
纸张	浸渗	2000,2001,2740
	纸浆添加	2000,J-9049
	涂层	Dow512R,630,636,620
地毯	背衬	2000,2105,2714,改进的丁苯胶乳
绒毛织物	绒毛织物背涂	2000,改进的丁苯胶乳
织物粘结	织物粘结层	2000,2107,2113
轮胎	帘线浸胶	2000,2108,J-9049, Pyratex Gen-Tac
鞋袜	织物粘结	2000,2002,2107,2113
石棉纤维	刹车垫、垫圈填料，油毡基	2000,2758,J-9049
黄麻	鞋垫等	2000
黄麻与剑麻	室内装饰物衬垫，地毡衬底	2000,J 9049
泡沫材料	缓冲、减震、地毯背衬	2105,J-9428,5352
蓄电池	隔板线	2000
口香糖		2006,J-8146
油漆涂料	颜料粘结剂	Dow512-K,762 W

自 1934 年出现氯丁胶乳以来，目前可利用的氯丁二烯均聚和共聚胶乳（如与丙烯腈、苯乙烯、甲基丙烯酸等）有 15～20 种不同类型[5]。由于氯丁胶乳有上述特性，所以除浸渍制品外，在其它许多制品中也得到了广泛应用，如纤维及织物的粘合、涂复，胶粘剂，纸张处理，密封胶，胶乳海绵及改性沥青、混凝土添加剂等等。

国内市场可以买到的通用型氯丁胶乳有 LDR-401，LDJR-TY-50，LDR-501，LDJR-GN-60 等。特种用途的氯丁胶乳如粘接型氯丁胶乳 LDR-403，503；纸处理用氯丁胶乳 LDR-502；用于纤维处理、织物浸渗及弹性胶乳水泥的阳离子氯丁胶乳 LDJR-JY-50、LDJR-SY-50、LDJR-ZY-50、LDR-501Y；耐油氯丁胶乳 LDJR-NY-50、LDJR-NY-60；耐寒氯丁胶乳 LDJR-NH-50、LDR-411 等。国外如德国 Bayer A. G. 的 Baypren Latex B. T. MKB、SK 等型，美国的 Neoprene 450、571、572、601、650、750、950 以及苏联 Л-4、ЛТ 等等。表 2 列举了一些氯丁胶乳[6]。

在使用氯丁胶乳中，有时为综合某些特性，并用两种性能各有所长的氯丁胶乳，往往可以提高其工艺性能和硫化胶性能。

1.1.2.3.　丁腈胶乳　是常用胶乳之一，该胶乳硫化胶的耐磨耗性、耐油性、耐溶剂性能优异。该类胶乳通常丙烯腈含量分别为低(25%)、中(33%)、高(45%)，随丙烯腈含量的增加胶膜的耐油性、屈挠性和对极性材

表2 氯丁胶乳[6a]

型号	共聚单体	乳化剂	乳化剂种类	氯含量%	pH值(25℃下)	总固含量%	特征	基本用途
101	甲基丙烯酸	聚乙烯醇	非离子	36	7	46	高强度，高机稳化稳的羧酸酯聚合物	胶粘剂、粘结剂、涂料、饱和浸渍剂
102	甲基丙烯酸	聚乙烯醇	非离子	36	7	46	中等强度，高机稳和化稳羧酸酯聚合物	同上
357		歧化松香酸钾盐和脂肪酸与烷基萘磺酸钾盐聚合物	阴离子	38	12.5	61	为海绵特别设计	海绵
400	2,3-二氯-1,3-丁二烯	歧化松香酸钾盐	阴离子	48	12.5	50	最大氯含量，快结晶，耐臭氧和耐天候	胶粘剂、粘结剂、涂料
450A	丙烯腈	歧化松香酸钾盐和脂肪酸	阴离子	31	9.5	41	最大的耐热油和增塑剂性能	石棉粘结、背涂
571	硫黄	松香酸的钠盐	阴离子	37.5	12.0	50	综合的高强度、低变形	浸渍制品，弹性高铝水泥、涂料、线粘结
572	硫黄	松香酸的钠盐	阴离子	38	12.0	50	快结晶，压力下快速聚结	湿层压胶粘剂
601A		松香酸钠盐	阴离子	38	12.0	60	膏化胶乳842A	膏剂，胶粘剂
635		歧化松香酸钠盐	阴离子	38	11.0	60	膏化胶乳735A	膏剂，胶粘剂
650	2,3-二氯-1,3-丁二烯	歧化松香酸钾盐	阴离子	40	12.0	60	膏化胶乳750	膏剂，胶粘剂
671 671A		歧化松香酸钾盐和脂肪酸与烷基萘磺酸钾盐聚合物	阴离子	38	12.0 12.5	59	凝胶强度高，高总固低粘度；671A比671粘度更低	浸渍制品，层压粘结剂，膏剂，粘结剂，浸渍低，压出胶丝，接触粘合剂
735A		歧化松香酸钠盐	阴离子	38.5	11.5	45	为添加纤维悬浮液设计	纤维粘结剂
750	2,3-二氯-1,3-丁二烯	歧化松香酸钾盐	阴离子	40	12.5	50	高湿液胶强度，低模量，抗结晶	浸渍制品，软线胶粘剂，接触粘结和结构胶粘剂
842A		松香酸钠盐	阴离子	37.5	12.0	50	低结晶率的硫化胶膜有中等拉伸强度	胶粘剂，浸渍制品，饱和浸透剂，涂料，粘结剂
950		带有一长链烷基的四铵盐	阳离子	38	9.0	50	阳离子胶体体系	弹性波特兰水泥，密封胶和涂层

料的粘合性而发生相应变化。此外，胶乳总固含量也是变化的，通常为40～50%，最高可达60%，粒度为40～200nm。

丁腈胶乳可用于耐油、耐磨和对极性材料有高粘结力的制品，主要用于非织造布、造纸、表面涂复、胶粘剂及浸渍制品。应用丁腈胶乳时，要注意其成膜性，一般它的胶凝速度慢，成膜性不很好，凝胶强度也低，要采用相应措施分别情况予以调整。

国内可供选择的丁腈胶乳有耐油中固丁腈-26，用于皮革、造纸和浸渍制品的羧基丁腈胶乳和羧酸酯丁腈胶乳。国外品种牌号较多[7]，比如美国Goodrich化学公司的Hycar类各型、日本的大日本墨化学公司的Lacstar类各型、德国Bayer A. G. 公司的Perbunan类各型及英国BP化学公司的Breon各型等。

可以用于浸渍制品的有Lacstar 0650A（总固含量约48%，pH值约7.3，大日本油墨化学公司），Lacstar 0655A（此型比0650A型的硫化胶柔软，其它差不多一样），Perbunan N-latex T（总固含量约35%，pH值5.5～6.5，Bayer A. G.）及Perbunan N-latex VT（总固含量约30%，pH值8.0～9.0，Bayer A. G.），Breon 1574（总固含量

39～41%，pH值8～9，B. P. Chemicals）等[8]，这些均系改性丁腈胶乳。用于浸渍制品的非改性丁腈胶乳有Nipol 531B（总固含量约66%，pH值约10.5，日本ゼオン公司）及Wipol 531（总固含量约64%，pH值约10.5，硫化胶的柔软性比531B好）等。

1.1.2.4. 其它合成胶乳　除上述几类合成胶乳外还有丁二烯胶乳、聚氨酯胶乳等。

聚丁二烯胶乳主要用于ABS的改性，改进其耐冲击性能、低温性能和色泽，国外有关该胶乳的品种、牌号，可参考文献［7，7a］。

聚氨酯胶乳，其制品耐磨耗性、耐油性、耐光性及耐臭氧老化性能都不错，在涂料、纤维及织物加工上都有较大的应用，特别在美国尤为明显。此种胶乳在浸渍制品上应用时要注意改进胶凝性能及凝胶强度，提高其耐水性。现在市场上可用于浸渍制品的聚氨酯胶乳如アイゼラックスS-4040N（总固含量约45%，中等硬度），S-1020（总固含量约50%，软），S-1070（总固含量约50%，硬）这几种pH值都是6～7.5，阴离子型，由日本保土谷化学公司生产。从物理机械性能上看，几种胶乳掺合使用可以得到改善。

1.1.3. 树脂乳液

目前在胶乳制品中应用较多的有聚氯乙烯类、醋酸乙烯类、丙烯酸酯类乳液等。树脂乳液大多应用在胶粘剂、涂料、胶粘带及各种防护手套等防护制品上。

1.1.3.1. 醋酸乙烯类乳液　由于聚醋酸乙烯（PVA）的玻璃化温度约为25～28℃，因此有一些用途需要进行增塑处理。当加入大于5%的邻苯二甲酸二丁酯或二辛酯就可获得成膜性能和在室温下的柔韧性。为避免这些增塑剂的迁移而发展用共聚单体来增大聚合物胶膜的柔韧性以达到所谓内增塑。这些共聚单体主要有：长链脂肪酸的乙烯酯和三烃基醋酸（versatic acid）丙烯酸酯类、乙烯等。乙烯的增塑效果要比其它共聚单体大。对某些用途而言，用氯乙烯取代部分醋酸乙烯酯可以使乙烯-醋酸乙烯共聚物性能得到改善。

醋酸乙烯类共聚物，用作胶粘剂的其总固含量较高，粒径也较大。而一般用作涂料、纺织物和纸张涂胶的乳液其总固为50%，粒径为100～200nm。一般聚醋酸乙烯共聚物其总固为55%，平均粒径在1500nm左右。聚醋酸乙烯酯的均聚物和共聚物主要用作涂料、胶粘剂、非织造布、纸张涂胶和地毯背涂等。由于聚合物中多少残存着醋酸乙烯酯单体，它发生水解而导致pH值增高，乳液的贮存稳定性下降，在使用聚醋酸乙烯类乳液时要注意。

1.1.3.2. 丙烯酸类乳液　丙烯酸类乳液的性能根据其玻璃化温度的高低而决定，包括柔韧性、硬度、流动性及成膜性能。可以通过导入适当侧基来改变其溶解性，也可以通过调节第二单体的品种和数量来改善其硬度和柔韧性及强度和伸长率等。比如聚丙烯酸酯通常有高伸长率和低强度，而聚甲基丙烯酸酯则有低伸长率和高强度，乙基丙烯酸酯、丁基丙烯酸酯和2-乙基已基丙烯酸酯则赋予其薄膜柔韧性，甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯、丙烯酸和苯乙烯则赋予其硬度等等。

总固含量为40～50%，粒径为100～500nm范围内的市售丙烯酸乳液，用作涂料已有20多年的历史了。这种涂料就是在很不好的条件下仍有良好的粘合性能。由于粒径一般较小，有良好的流动性、着色性、光泽保持性、柔韧性和耐碱性。据统计，在西欧有50%的聚丙烯酸乳液用作涂料，其它还有用作快速包装的粘合剂及织物背涂、非织造布、纸张与纸板，此外也用于水可稀释的油墨和水泥改性等方面。

1.1.3.3. 聚氯乙烯乳液　氯乙烯单体的乳液聚合在第二次世界大战期间就已在德国开发和应用。目前在胶乳工业上应用的聚氯乙烯有两类均聚物，一类为聚氯乙烯乳液，一类是增塑的聚氯乙烯糊，比如制作聚氯乙烯检查手套的聚氯乙烯糊就属这一类。

聚氯乙烯乳液总固含量可达58%，粒径80～100nm，可以有增塑的和不增塑的均聚物或共聚物，在某些情况下还可以得到有内增塑的共聚物。近年来，含有乙烯的共聚物已变得更为通用，它可以共聚入低比例的羧基或氨基的第三单体。它们与聚偏二氯乙烯、聚丙烯酸、聚醋酸乙烯乳液是相容的，可以提高制品的耐燃性。聚氯乙烯乳液常用于纺织品加工、造纸、纸板加工，也可用于地毯背衬，防护涂层，工业涂料、胶粘剂及水基油墨，某些型号还可用作浸渍制品等。

1.1.4. 人造胶乳

这类胶乳是由聚合物溶液乳化后蒸出溶剂而制得粗乳液，再在高剪切力的作用下形成粒径小于1000nm的乳液。用这种方法生产的人造胶乳有两种主要类型，一为丁基胶乳，一为顺式-1,4-聚异戊二烯胶乳。

丁基胶乳，总固含量高于60%，平均粒径为500nm，具有良好的机械、化学及冻融稳定性。可用作非织造布的粘结剂，纤维整理，涂复及保护涂料，胶粘剂、纸张加工、密封胶和气密性制品等。

有规立构顺式-1,4-聚异戊二烯胶乳，也可以得到60%以上的总固含量，平均粒径700nm，pH值10，机械稳定性高，但化学稳定性低。这一胶乳与天然胶乳的主要区别是线型无支链，微凝胶，非橡胶成分十分低，可用作海绵制品、浸渍制品和胶粘剂等。

据介绍，通过细心选择聚氨酯的成分、稳定剂和湿润剂及制备形式，有可能制备出不同种类的聚氨酯胶乳，其总固含量一般可达50～60%，粒径为50～500nm。这类胶乳可用于浸渍制品、表面整理、纺织品、地毯、非织造布的粘结剂和整理剂以及改善收缩性和用作抗皱剂

等。

自20世纪50年代聚醋酸乙烯乳液商品化以来，合成橡胶胶乳和树脂乳液已享有一个显著的增长时期。目前约90%的市场被聚醋酸乙烯及其共聚物、丁苯和丙烯酸乳液所占有。使用这些胶乳、乳液大多在轻纺工业和生活制品方面，比如非织造布、地毯、纺织品、胶粘剂、涂料及纸张加工等工业部门。在美国有人预言[9]，本世纪末，这些乳液、胶乳的增长速度将接近于国民生产总值的增长。要预测最为优异的胶乳、乳液类型的动向是不容易的，但可以肯定，对产品的阻燃性、抗燃性和烟雾扩散性以及安全卫生性的要求将会越来越严格，并将以法律形式加以肯定。

1.2. 胶乳制品通用配合剂的选择

胶乳制品配合中所用的配合剂较多，其中通用配合剂如硫化剂、促进剂、活性剂、防老剂等与干胶制品一样（见光稳定剂；交联剂和固化剂；抗氧剂和抗臭氧剂；橡胶配合剂）。但在使用上有些区别，比如胶乳制品配合比干胶制品配合通常需要硫黄量低些，一般为0.5～2份，在胶乳配合中用增加硫黄用量到30～50份的办法，可以得到满意的硬橡胶制品，特别是硬橡胶-金属制品[10]。为了保证胶乳制品硫化，需要尽可能采用最小粒子的硫黄，它必须均匀地分散于胶乳胶料中以防止沉降，因此特别推荐使用胶体硫黄。氧化锌在胶乳配合中的作用也与干胶配合一样，必须用氧化锌作为促进剂的活性剂。添加氧化锌可以增加硫化速度，同时可以普遍改进制品的物理性能和老化性能。氧化锌以活性氧化锌和透明氧化锌为最好，这些氧化锌粒子比普通氧化锌的粒子小，因而保证较好的分散和较少的沉淀。但是，在胶乳中用氧化锌必须小心，因为在较低pH值下，Zn^{2+}离子导致胶乳配料稳定性降低，而在较高的pH值时，因氨引起形成锌氨络离子而降低胶乳配料的稳定性，此时必须调整氨含量和添加稳定剂。常用稳定剂有不挥发碱、酪素、皂类和表面活性剂，用以防止配料胶乳粘度的增加和因氧化锌影响而导致的凝固。氧化锌作活性剂的用量为1～5份。当用量超过此数值时则为填充剂，用氧化锌填充时会增加制品的硬度。氧化锌在胶乳中的最大增稠效应是0.7%（重量）。用低量的氨和氢氧化钾使增稠减至最小，其它金属氧化物如氧化镁、氧化铝在胶乳配合中不常用，就是某些特殊需要用氧化镁时也必须很小心其对胶乳稳定性的影响。

最常用的促进剂是二硫代氨基甲酸盐类。因为胶乳制品配合过程不存在焦烧问题，低温高速硫化是胶乳制品所希望的，而且胶乳配料制作的很多制品是浅色的和艳色的，所以希望硫化温度在104℃或其以下，以阻止制品颜色发乌。有时为了给予制品好的老化特性，常用噻唑的锌盐与二硫代氨基甲酸盐类并用。二硫化四甲基秋兰姆对于低硫用量、低模量浸渍胶膜有很好的延缓热、日光老化的效应。据报道，促进剂EZ（或PX）与促进剂M、促进剂774（或P）以8∶1∶3并用，和EZ（或PX）与促进剂ZM或DM并用，对硫化时间、拉伸强度及定伸应力均有特殊的影响。

水溶性促进剂在胶乳制品的配合中使用相当普遍。由于它们是水溶性的，能直接加入胶乳中并可在室温下进行预硫化，这对简化工艺、节省能源、提高效率都有着直接的现实意义。这些促进剂是二硫代氨基甲酸的钠盐和铵盐，比如二丁基二硫代氨基甲酸钠（促进剂TP）、*N'*-(1,5-亚戊基)二硫代氨基甲酸-*N*-(1,5-亚戊基)铵（促进剂P），环己基乙基二硫代氨基甲酸环己基乙基铵（促进剂774）和环己基乙基二硫代氨基甲酸钠（促进剂WL）等。为了提高硫化速度，通常在配方中使用水溶性促进剂与非水溶性促进剂并用，但单用水溶性促进剂的也有。二苄基二硫代氨基甲酸锌（促进剂DBZ）也是低温超速促进剂，它不是水溶性的，比较易于分散，具有中等硫化速度和抗早硫性能，在胶粘剂，浸渍胶料上应用较好。

抗氧剂在胶乳配料中的使用与干胶制品的配合相同。由于胶乳制品多是浅色制品，所以对不变色、不污染的酚类抗氧剂有着较浓的兴趣。同样，由于很多胶乳制品如手套，它们薄而且在应力作用下使用，所以特别容易产生臭氧龟裂，在这种情况下，必须顾及产品的使用要求，在保证性能的前提下尽量使用不变色不污染或少变色、少污染的防老剂。

1.3. 胶乳制品专用配合剂及其选择

胶乳制品专用配合剂是指胶乳在贮存、运输、配合、加工成型等全过程中用以改善工艺需要的配合剂。这类配合剂有分散剂、稳定剂、乳化剂、湿润剂、发泡剂、抗泡剂、抗蹼剂、增稠剂、膏化剂、凝固剂、胶凝剂、热敏化剂、防腐剂和保存剂等。在上述配合剂中，有多种要用到表面活性剂。这些配合剂中，从其作用机能来分，同一种物质往往既作稳定剂又可作乳化剂，有的既可作湿润剂又能作分散剂。

1.3.1. 表面活性剂

胶乳专用配合剂中用得最多的是表面活性剂，如稳定剂、分散剂、乳化剂、起泡剂等。这些物质的分子内同时含有亲水性和憎水性（或称亲油型）两种基团，在液体中它们有集中于该液体与另一相的界面的趋向，形成薄分子膜，能显著地改变（降低）液体的表面张力或两相（气-液、液-液、固-液）间的界面自由能，从而起着稳定、分散、润湿、乳化、发泡、消泡等作用。从化学结构上可将表面活性剂分成阳离子型、阴离子型、非离子型和两性界面活性剂（另见表面活性剂和洗涤剂）4

种：(1) 阴离子型表面活性剂，系指其胶体溶液离子化后产生的憎水性大原子团显示为负电荷的物质。在胶乳配合中这类表面活性剂最重要，主要有羧酸盐、磺酸盐和硫酸酯盐，无机焦磷酸盐也是一种较弱的阴离子表面活性剂。(2) 阳离子表面活性剂，系指其胶体水溶液离子化后产生的憎水性基团带正电荷的物质，其表面活性来源于该憎水性的阳离子。通常这类表面活性剂的阴离子是卤素离子或醋酸离子，阳离子为一个以上的氢原子被有机基取代的铵离子。为方便起见，一般将这种具有表面活性的铵衍生物分为伯胺、仲胺、叔胺盐和季铵盐 4 类。前 3 类只能在中性至酸性情况下显示表面活性，其原因是表面活性离子在碱性介质下能分解。而季铵盐则能在广泛的 pH 值范围内呈现表面活性。由铵盐衍生的阳离子表面活性剂不太受重金属离子的影响。(3) 两性表面活性剂，是指其胶体水溶液离子化后生成的憎水性基团在溶液 pH 值高时呈阴性；pH 值低时呈阳性的物质。水溶性蛋白质为该类的典型品种，其表面活性弱，实际应用中主要作增粘剂和保护胶体。(4) 非离子型表面活性剂，是指其水溶液不发生离子化，而是凭借醚键或羟基的缔合效果产生溶解作用并显示表面活性的物质。在胶乳配合中，通常是使用脂肪酸、脂肪醇或酚类与环氧乙烷的缩合物。一般结构为 R—$(CH_2CH_2O)_nH$，R 是脂肪酸、脂肪醇或酚类中的憎水基，聚氧乙烯链为亲水性部分，它越长其水溶性越大。这 4 类表面活性剂结构和分类如图 1 表示。

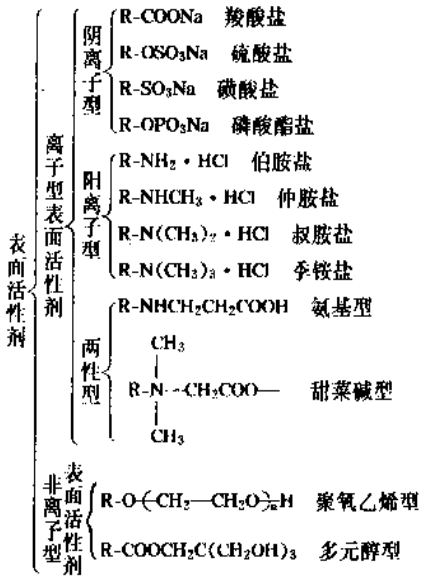


图 1　表面活性剂结构及分类

表面活性剂的亲水性和亲油性（或称憎水性）的大小将随着表面活性剂的亲水基和亲油基的不同而变化，其亲水性和亲油性的程度，由亲水亲油平衡值 HLB (hydrophile-lipophile-balance) 值表示，HLB 值表示分子中亲油和亲水两个基团的大小和力量的平衡，即分子内部平衡后整个分子的综合倾向是亲油的还是亲水的以及亲和的程度，所以每一种表面活性剂都有一个 HLB 值。从用途上讲，HLB 值不同用处就不一样（如表 3 所示）。

表 3　表面活性剂 HLB 值和使用特性

HLB 值	使 用 特 性
1.5～3	作消泡剂
3～6	作 W/O 乳浊液的乳化剂
7～9	作湿润剂、渗透剂
13～15	作洗涤剂
15～18	作增溶剂

表面活性剂的 HLB 值与其分子结构的关系式为：

$$HLB=11.7\lg\frac{M_w}{M_o}+7.0$$

式中　M_w ——表面活性剂亲水部分的分子量；

M_o ——表面活性剂亲油部分的分子量。

当 $M_o=M_w$ 时，HLB 值为 7；$\frac{M_w}{M_o}=4$ 时，HLB 值为 14；$\frac{M_w}{M_o}=\frac{1}{4}$ 时，HLB 值为 0。当表面活性剂亲水基强于亲油基时，为油在水中分散；反之当亲油基强于亲水基时则为水在油中分散。

把表面活性剂结构分解为一些基团，每一基团对 HLB 值均有一定的贡献。从实验结果可以得出各种基团的 HLB 数值，将有关基团的 HLB 值代入下式，就可算出表面活性剂的 HLB 值：

$$HLB=7+\sum(\text{亲水基团的 HLB 值})-\sum(\text{亲油基团的 HLB 值})$$

对于一般表面活性剂，其亲油基为碳氢键，故 $\sum$(亲油基团的 HLB 值) 可写为 $0.475m$（m 为亲油基的碳原子数），对于亲水基相同的表面活性剂同系物，上式可写为：

$$HLB=a-0.475m$$

式中 a 为该同系物的一个常数。

应用此法，只要对表面活性剂的化学结构有所了解，就可方便地算出其 HLB 值。从基团的 HLB 值还可以比较直观地判断表面活性剂化学结构的亲水性情况。在使用时只有当被乳化物的 HLB 值等于乳化剂的 HLB 值时所得体系最为稳定。表 4 列举了一些基团的 HLB 值。

表4 一些基团的HLB值

亲水基团及其HLB值		亲油基团及其HLB值	
—SO_4Na	38.7	—OH(自由)	1.9
—COOK	21.1	—O—	1.3
—COONa	19.1	—OH(失水山梨醇环中)	0.5
SO_3Na	11	$(-C_2H_4O-)$	0.33
—N（叔胺）	9.4	$-CF_2-$ $-CF_3$	0.87
O ‖ —CO— （失水山梨醇环中）	6.8	—CH— $-CH_2-$ $-CH_3$	0.475
O ‖ —CO （自由）	2.4	$(-C_3H_6O-)$（氧丙烯基）	0.15
COOH	2.1		

HLB值有相加性，这样在使用时就方便。可以预知一种并用乳化剂之HLB值。例如，并用乳化剂由4份司盘20（Span 20）和6份吐温20（Tween 20）组成，查得司盘20HLB=8.6，吐温20的HLB=14.9，则并用乳化剂的HLB值为：

$$HLB=0.4\times8.6+0.6\times14.9=12.3$$

乳化剂的用量根据具体情况可在1～10%的范围，有时也用到15%。但是只改变乳化剂的总用量，不改变它的构成（组成和比例），其HLB值一般不会变化[11]。

1.3.2. 稳定剂

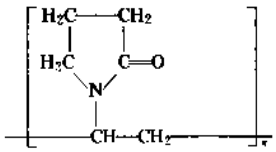
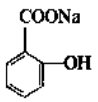
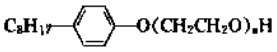
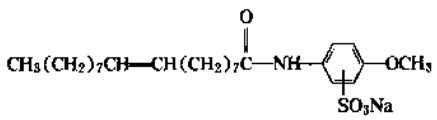
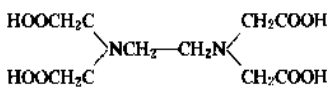
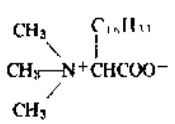
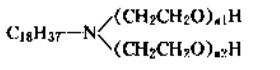
凡能够增加胶乳粒子的表面电荷、保护层水合度，使胶乳稳定，不致在配合、贮运和加工过程中凝固的物质称作稳定剂。这样，在胶乳配合中所使用的稳定剂也就因其保护作用的不同而分为3类：(1) 亲水胶体和表面活性剂。这类物质具有较大的亲水性，加入胶乳后，借助其有极性-非极性结构的特性在胶乳粒子表面形成一层与水疏松结合着的外壳，不致使胶粒脱水或减少电荷，使橡胶粒子不易受外来因素的影响，并使水溶液的粘度增大。这类物质也称作保护胶体。(2) 无机碱、二乙胺之类碱性物质。这类物质的稳定性机理和保护胶体不同，主要是用以中和酸性物质、调节胶乳的pH值，防止胶乳因酸性凝聚和不稳定，同时它能杀灭细菌以防止细菌对胶乳粒子表面上蛋白质稳定物质的破坏。(3) 其它如磷酸盐和某些螯合剂，它们对胶乳的化学稳定性有所提高。总之，凡能增加胶乳粒子表面电荷和亲水保护物的物质，都多少有利于胶粒的水合度的增加，从而提高胶乳的稳定性。

此外，胶乳稳定性是指机械稳定性、化学稳定性和热稳定性的总称。往往对这几个稳定性在不同工艺、不同场合下要求不同，同时，加入某种稳定剂，往往提高了某种稳定性而使其它稳定性受到一定的损害，因此，必须根据加工需要，确定何种稳定性需要加强，何种影响稳定性的因素最为急需解决等，以选择合适的稳定剂使用，并确定是否需要采取并用稳定剂的办法来照顾有关的几种稳定性等等。常见稳定剂如表5所示。

表5 一些常见稳定剂

名　称	结　构　式	功　用
N-环己基 *N* 棕榈酰牛磺酸钠	$CH_3(CH_2)_{14}CO-N(H)-CH_2CH_2SO_3Na$，环己基	合成胶乳用稳定剂，或制备橡胶粘合剂
环氧乙烷与脂肪醇的缩合物（非离子型表面活性剂）	$R-O-(CH_2CH_2O)_n-CH_2CH_2OH$	优良的胶乳稳定剂，加入电解质不会使胶乳凝固。与增稠剂并用可赋予浸渍、涂胶良好的流动性能，对热敏化配合胶乳也很稳定，还能用作湿润剂、分散剂和乳化剂
混合甘油酯皂		顺丁、丁苯、异戊二烯、丁腈、丙烯酸酯橡胶催化聚合的表面活性剂及稳定剂，胶乳配合用机械稳定剂
酪蛋白（酪素）		稳定剂及分散剂，所得制品硬，易吸水，粘合性能良好，用量不宜超过干胶的2%

续表

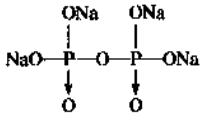
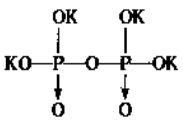
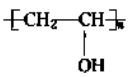
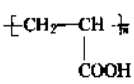
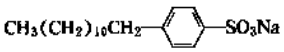
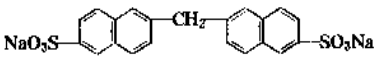
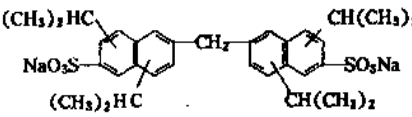
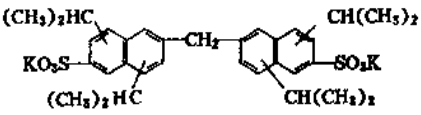
名　　称	结　构　式	功　　用
聚乙烯基吡咯烷酮		天然、合成胶乳、丙烯腈-苯乙烯共聚物、聚乙烯树脂用稳定剂
聚乙二醇	$HOCH_2(CH_2OCH_2)_nCH_2OH$	胶乳用稳定剂、脱模剂。也可用作热敏化剂、抗静电剂
N-甲基-N-油酰基牛磺酸钠(阴离子表面活性剂)	$CH_3(CH_2)_7CH{=}CH(CH_2)_7CON(CH_3)CH_2CH_2\cdot SO_3Na$	天然、合成胶乳用冻熔稳定剂，也可作脱模剂
明胶(动物胶)		氯丁、天然胶乳用稳定剂，也可作增稠剂、分散剂
氢氧化钾	KOH	胶乳用稳定剂，主要用于调节配合胶乳的pH值，使制品不发粘
氢氧化钠	NaOH	胶乳用稳定剂。有延迟硫化的作用。对提高胶乳机械稳定性有一定作用，一般用量为0.5～1g/L胶乳
二甲胺	CH_3NHCH_3	天然、合成胶乳的稳定剂。有杀菌作用
二乙胺	$C_2H_5NHC_2H_5$	天然、合成胶乳稳定剂。有杀菌作用，也可作制造促进剂的原料
水玻璃	$xNa_2O\cdot ySiO_2$	天然胶乳的稳定剂，有增稠作用
水杨酸钠		胶乳用冷冻稳定剂，一般用量为0.2%
辛基苯基聚氧乙烯醚		稳定剂，润滑剂
月桂酸钾	$C_{11}H_{23}COOK$	天然胶乳的机械稳定剂
月桂酸铵	$C_{11}H_{23}COONH_4$	天然胶乳的机械稳定剂，与水杨酸钠并用可提高胶乳抗冻效果，一般用量为0.1%
月桂基硫酸钠	$CH_3(CH_2)_{10}CH_2OSO_3Na$	胶乳用稳定剂，也可作湿润剂、分散剂、乳化剂，一般配成10%水溶液，加入量0.1～1%
油酰硫酸钠(阴离子表面活性剂)	$CH_3(CH_2)_7CH{=}CH(CH_2)_7CH_2{-}OSO_3Na$	稳定剂，对织物有湿润及渗透作用，常用量为干胶的5%
油酰基对甲氧基苯胺磺酸钠(阴离子表面活性剂)		稳定剂，也可作润滑剂，加入量为干胶的0.1～0.2%
乙二胺四乙酸(EDTA)		天然、丁苯胶乳用稳定剂，在乳液聚合丁苯橡胶时也可作还原催化剂，亦可清洗织物以除铜、锰
十二烷基聚氧乙烯醚(非离子表面活性剂)	$CH_3(CH_2)_{10}CH_2{-}O(CH_2CH_2O)_nH$	天然、合成胶乳用化学稳定剂和机械稳定剂
十八烷基聚氧乙烯醚(非离子表面活性剂)	$CH_3(CH_2)_{16}CH_2O(CH_2CH_2O)_nH$	胶乳用非离子型的粘度稳定剂
十八烷基二甲胺内酯(两性表面活性剂)		低pH值的天然、合成胶乳体系用稳定剂，同时能增强其它稳定剂的作用，也可作起泡活化剂、润滑剂
十八烷基胺聚氧乙烯(非离子表面活性剂)		制造环化橡胶时胶乳专用稳定剂。在印染工业中可作匀染剂

1.3.3. 分散剂和乳化剂

分散剂是指吸附在液-固界面，从而显著降低液-固界面的界面自由能，致使被分散的固体粉末能均匀地分散在液体中并不再重新聚集的物质。而乳化剂则能吸附于液-液界面，显著降低液-液界面的界面自由能，使两种不混溶的液体形成均匀而稳定的乳浊液。

常用分散剂和乳化剂见表6。

表6 一些常见分散剂和乳化剂

名　称	结　构　式	功　用
芳香聚乙二醇乙醚(乳化剂W，非离子型表面活性剂)		乳化剂、稳定剂
磺酸钠	HSO_3Na	分散剂、稳定剂
焦磷酸钠(阴离子表面活性剂)		分散剂、螯合剂，不忌用硬水
焦磷酸钾(阴离子表面活性剂)		分散剂、螯合剂，不忌用硬水
聚乙烯醇		胶乳配合用分散剂，乳化稳定剂，也可作膏化剂、增稠剂
聚丙烯酸		天然合成胶乳用分散剂、增稠剂
聚醚聚硫醚(乳化剂S)		乳化剂、泡沫稳定剂
土耳其红油(磺化蓖麻油)		分散剂，常用于分散促进剂，用量为分散体的1%，也可作机械稳定剂
月桂基苯磺酸钠		天然合成胶乳用分散剂、湿润剂
硬脂酸钠	$C_{17}H_{35}COONa$	天然、合成胶乳用分散剂，亦为脱模剂
亚甲基二萘磺酸钠(扩散粉NF，阴离子表面活性剂)		天然胶乳常用分散剂、湿润剂，通常分2.5～10%的水溶液，用量为分散体的1～4%，也可作机械稳定剂
亚甲基二异丙基萘磺酸钠(阴离子表面活性剂)		胶乳用分散剂、湿润剂，一般用量为0.75～3%
亚甲基异丙基萘磺酸钾(阴离子表面活性剂)		胶乳用分散剂、湿润剂。不易产生泡沫，适用于胶乳涂料配合，耐天候老化性良好
油酸铵	$CH_3(CH_2)_7CH{=}CH(CH_2)_7COONH_4$	乳化剂、机械起泡剂
油酸钾	$C_8H_{17}CH{=}CH(CH_2)_7COOK$	乳化剂、机械起泡剂、机械稳定剂
硬脂酸铵	$C_{17}H_{34}COONH_4$	乳化剂、机械起泡剂
硬脂酸钾	$C_{17}H_{35}COOK$	乳化剂、机械起泡剂
油酸二乙醇胺		乳化剂，常用于乳化羊毛脂及酯类软化剂
2-二甲氨基-2-甲基丙醇		胶乳用有效的乳化剂和树脂稳定剂

续表

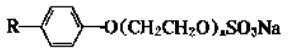
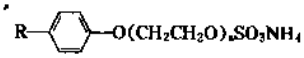
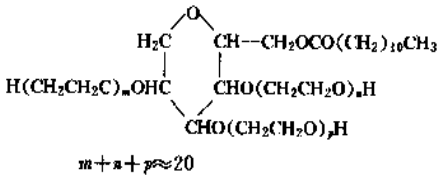
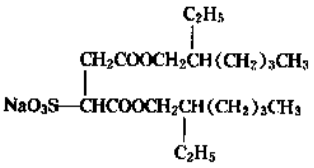
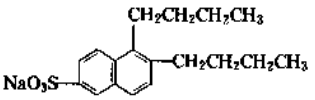
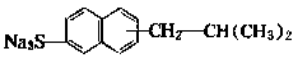
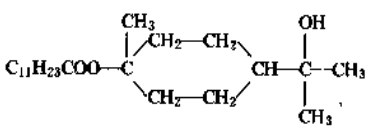
名　　称	结　构　式	功　　用
2-氨基-2-甲基丙醇		高效分散剂，能提高胶乳体系的粘度和pH值，有助于树脂的加溶作用
聚乙烯二醇单月桂酸酯	$CH_3(CH_2)_{10}COO(CH_2CH_2O)_nH$　一般 $n=9$	胶乳用分散剂，也有抗泡、乳化、湿润、稳定作用
烷基苯氧基聚氧乙烯硫酸钠（阴离子表面活性剂）		胶乳用分散剂、湿润剂、亦为抗静电剂、聚合用乳化剂、稳定剂
烷基苯氧基聚氧乙烯硫酸铵（阴离子表面活性剂）		胶乳用分散剂、湿润剂、亦为抗静电剂、聚合用乳化剂、稳定剂

表7　一些常见湿润剂

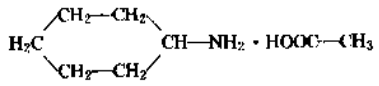
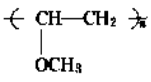
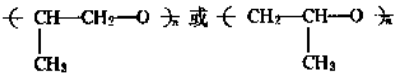
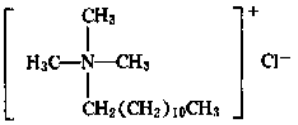
名　　称	结　构　式	功　　用
环氧乙烷与脂肪醇的缩合物（湿润剂JFC非离子型表面活性剂）	$R{-}O{-}(CH_2CH_2O)_n{-}CH_2CH_2OH$ R为C_8～C_{15}的烷基　　n为4～4.5	高效渗透剂、湿润剂
聚氧乙烯山梨糖醇单月桂酸酯（吐温20非离子型表面活性剂）	 $m+n+p\approx20$	天然、合成胶乳用湿润剂、分散剂、乳化剂
二辛基磺化琥珀酸钠（湿润剂OT阴离子表面活性剂）		快速湿润剂，渗透胶膜能力较强。胶乳工业已用于避孕套检验。也可作分散剂和抗静电剂
二丁基萘磺酸钠（拉开粉BX）		高速湿润剂
壬基苯基聚氧乙烯醚（乳化剂OP-10非离子型表面活性剂）	C_9H_{19}—C$_6$H$_4$—$O(CH_2CH_2O)_nH$　　$n\geqslant4$	天然、合成胶乳用湿润剂和水基涂料的涂胶剂，也可用作冷冻稳定剂、除泡剂、润滑剂、乳化剂
乳酸乙酯	$CH_3CHOHCOOC_2H_5$	湿润剂。主要用于氯丁胶乳浸渍制品，改进模具的润湿性能，使胶膜均匀一致
烷基硫酸钠（烷基磺酸钠，阴离子表面活性剂）	$R{-}SO_4Na$　　R为烷基	高速湿润剂，也可作胶乳配合用的通用湿润剂
异丁基萘磺酸钠		胶乳用湿润剂，有稳定作用，不影响胶乳配合的硫化性能，对硫化胶的机械性能，老化性能均无影响，也不带来异味
月桂酸蔗品（非离子表面活性剂）		胶乳、涂料用湿润剂
月桂酰二乙醇胺（非离子型表面活性剂）	$CH_3(CH_2)_{10}CON(CH_2CH_2OH)_2$	胶乳稳定剂用湿润剂，也适合于合成洗涤剂及牙膏

1.3.4. 湿润剂

制备粉末配合剂的分散体时，能增加水对粉末的湿润能力，或增加胶乳对织物的渗透和扩散能力的物质称为湿润剂。

常见湿润剂见表7。

表8 常见的凝固剂、胶凝剂和热敏剂

名　称	结　构　式	功　用
醋酸	CH_3COOH	天然、合成胶乳用强凝固剂，也可与醋酸铵配成缓冲液
醋酸环己胺		胶乳浸渍用凝固剂，通常以10%甲醇、乙醇混合溶液作预浸渍剂使用，且加入少量冰醋酸以提高凝固作用
氟硅酸钾	K_2SiF_6	天然合成胶乳用胶凝剂
氟硅酸钠	Na_2SiF_6	胶乳用迟延性胶凝剂。本品多用于制胶乳海绵，一般用量为干胶的0.75～1%
甲酸	$HCOOH$	天然、合成胶乳用凝固剂
甲醛次硫酸钠	$Na(HOCH_2SO_2)\cdot 2H_2O$	还原催化系统中胶乳用迟延性凝固剂
聚乙烯甲基醚		胶乳用热敏剂
聚醚聚甲醛缩二甲醇		天然胶乳用热敏温度较高的热敏化剂。通常用15%的水溶液
聚丙二醇(又名聚氧丙二醇)		热敏剂，一般用其25～50%的水溶液，也有轻度的稳定作用，也可作抗泡剂
氯化钙	$CaCl_2\cdot 6H_2O$	强凝固剂，一般含量10～20%，对胶乳制品的老化性能有不良影响，使用时需注意从浸渍后的制品中除净
硫酸铝	$Al_2(SO_4)_3\cdot 18H_2O$	强凝固剂
氯化十二烷基三甲铵		泡沫橡胶胶凝稳定剂，一般用量不宜超过活性配合剂的10%
2-羟基丙酸(乳酸)	$H_3C—CHOH—COOH$	强凝固剂
羟基醋酸	$HOCH_2COOH$	凝固剂，以水溶液加入
氢化蓖麻油		防止胶乳结块，也可用作增塑剂和表面润滑剂
硝酸钙	$Ca(NO_3)_2\cdot 4H_2O$	浸渍凝固剂，常用本品10～25%工业酒精溶液和水溶液
硝酸铵	NH_4NO_3	弱胶凝剂，以水溶液加入
硝酸锌	$Zn(NO_3)_2\cdot 6H_2O$	缓慢胶凝剂，以水溶液加入
盐酸	HCl	凝固剂，以水溶液加入
胰脏酶		热敏剂，用量为每100份胶乳加10%的本品水溶液
凝固剂WS		丁腈、氯丁胶乳热敏热裂用凝固剂
锌氨络合物		热敏剂
氯化三甲基动物脂铵		泡沫橡胶的胶凝敏化剂
甲醛、氨、氯乙烷缩合物		胶凝剂、稳定剂，用量1.5份

1.3.5. 凝固剂、胶凝剂和热敏剂

凡使聚合物从胶乳中迅速凝固、结块的物质，即为凝固剂；胶凝剂能使胶乳从液态逐渐转变为均匀的、半刚性固体凝胶，而且保持原有形状大小；若借加热致使胶乳进行胶凝的物质则称为热敏剂。常见的凝固剂、胶凝剂和热敏剂见表 8。

1.3.6. 发泡剂

经机械起泡或经化学发泡处理得到气泡的物质，称为发泡剂。胶乳工业中发泡剂用在制造胶乳海绵制品中。常用发泡剂见表 9。

表 9　一些常见发泡剂

名　称	结构式	功　用
蓖麻油		发泡剂
蓖麻油酸钠(蓖麻油钠皂)		泡沫稳定剂，一般用量为混合总量的 15%左右。也可作乳化剂、化学稳定剂
过氧化氢	H_2O_2	化学发泡剂
碳酸氢铵	NH_4HCO_3	化学发泡剂
皂草甙（皂角甙）		泡沫稳定剂

1.3.7. 抗泡剂和抗蹼剂

在胶乳配合和加工过程中，由于机械搅动、运输、过滤等操作使胶乳产生气泡或造成气泡缺陷，加入抗泡剂可防止或减少这种情况。抗蹼剂则是减少或防止浸渍制品浸渍过程中在模型突出部分之间形成网膜进而使制品结蹼的物质。

常见的抗泡剂、抗蹼剂见表 10。

1.3.8. 增稠剂和膏化剂

增稠剂一般都是低浓度而又高粘度的亲水胶体，它能增加胶乳的粘度以适应加工需要，多用于厚壁浸渍制品和织物涂胶制品。用量过高时有使制品吸水性增加、物理机械性能降低之弊。为此，当需粘度较高的胶乳时，应首先考虑使用高总固胶乳，后再考虑使用增稠剂。

膏化剂指能减少稀胶乳中胶粒的布朗运动，使胶粒渐渐从集上浮而将胶乳浓缩的物质。一般的膏化剂均有增稠作用。

常见的增稠剂和膏化剂见表 11。

1.3.9. 防腐剂和保存剂

胶乳中加入防腐剂和保存剂后可以使胶乳免于遭受细菌的侵袭及自然凝固。

常用防腐剂，保存剂见表 12。

表 10　一些常见抗泡剂和抗蹼剂

名　称	结　构　式	功　用
甘油单蓖麻酸酯	$CH_3(CH_2)_5CH(OH)CH_2CH{=}CH(CH_2)_7COOCH_2$ $\quad\quad\quad

表 11　一些常见增稠剂和膏化剂

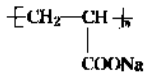
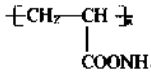
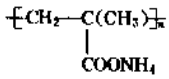
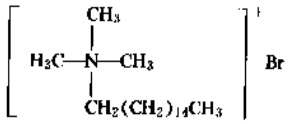
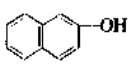
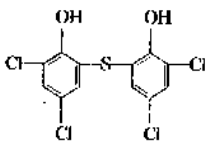
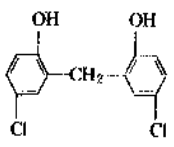
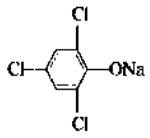
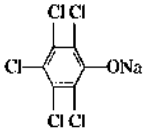
名　　称	结　构　式	功　　用
硅酸铝镁	$MgAl_2(SiO_4)_2 \cdot 2H_2O$	增稠剂，也有抗蹼作用
聚丙烯酸钠		增稠剂，并有一定的稳定作用。也可作分散染料用防沉降剂
聚丙烯酸铵		增稠剂，颜料分散用分散剂及混润剂
聚甲基丙烯酸铵		增稠剂，适用于浸渍制品，不宜于涂胶配合
甲基纤维素	$(C_5H_7O_5R_2)_n$　R 为 H 或 CH_3	增稠剂，用其 5～10% 水溶液，一般用量为胶乳总量的 0.25～2.5%
羟基乙基纤维素	$(C_5H_7O_5R_2)_n$　R 为 H 或 CH_2CH_2OH	增稠剂、分散剂
羧甲基纤维素	$(C_5H_7O_5R_2)_n$　R 为 H 或 CH_2COOH	同甲基纤维素
溴化十六烷基三甲铵(阳离子表面活性剂)		增稠剂，也可作阳性胶乳分散剂
乙基纤维素		同甲基纤维素
皂土(膨润土)	主要为 $Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O$	增稠剂
纤维素	$(C_5H_{10}O_5)_n$	与脂肪酸作用所得纤维素醚为增稠剂
藻朊酸钾	$(C_6H_7O_6K)_n$	增稠剂、脱模剂
藻朊酸钠	$(C_6H_7O_6Na)_n$	增稠剂、脱模剂
藻朊酸铵	$(C_6H_7O_6NH_4)_n$	膏化剂，一般用量为 0.3～1%
藻朊酸钙		增稠剂
植物糖		膏化剂

表 12　一些常见防腐剂和保存剂

名　　称	结　构　式	功　　用
氨	NH_3	保存剂，也有分散和稳定作用。一般用量为 0.5%或更高一些
甲醛	HCHO	天然胶乳防腐保存剂，亦为去氨剂。一般用量为 2.5%
β-萘酚		防腐剂
2,2 硫双(4,6-二氯苯酚)		抗菌素，可作天然胶乳保存剂。一般用量为 0.001%以上
二氯二羟基二苯基甲烷		保存剂，亦为防腐剂

续表

名　　称	结　构　式	功　　用
三氯苯酚钠		防腐保存剂
碳酸钠	Na_2CO_3	天然胶乳保存剂。一般用量为每升胶乳10%水溶液5～10ml
四硼酸钠(硼砂)	$Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$	天然胶乳防腐剂、稳定剂、也可作分散剂、润滑剂、脱模剂
亚硫酸钠	$Na_2SO_3 \cdot 7H_2O$	天然胶乳防腐剂，一般用量为每升胶乳10～20ml本品10%水溶液
五氯苯酚钠		天然胶乳防腐剂，对提高胶乳机械稳定性和化学稳定剂也有一定作用。通常用其20%水溶液，用量为0.3%

1.3.10. 其它助剂

其它助剂如颜料、软化剂、填料等，没有特别之处，只是在使用时要结合胶乳制品的特点，注意选择使用。

对于颜料和填料，由于它们在水溶液中给出多价正离子，因而使用时受到一定限制，应限制在低量使用[12]。由于橡胶粒子与炭黑粒子之间是极其微小的接触，导致炭黑在胶乳中不起补强作用，只用极少量作为颜料。填料配合在胶乳配合中通常是避免的，因为它们将快速从胶料中沉淀出来。如果实在需要配用填料时，则所得胶料的粘度必须匹配，以防止沉降。

对于干胶配合中所使用的加工助剂、软化剂和增塑剂，因为干胶配合中使用它们的目的是为降低橡胶分子抗变形性，以便于混炼、压延、压出等；而胶乳加工没有这一必要，所以极少应用，加之软化剂、增塑剂中多数为深色或者引起变色，所以除制品性能有特殊要求外，一般不用。胶乳制品中也有用石蜡和酯类、油类软化剂、增塑剂，这些都是因为制品性能的需要，用量都不高。

1.4. 配方设计

配方设计就是按照生产产品所要求的使用特点、性能指标，运用积累的经验，根据橡胶和各原材料的性质，考虑选用橡胶及各配合剂之间如何配比的方案，并通过试验验证设计目的，能满足要求者就是所设计的配方。

配方设计不是单纯地寻找多种配合组分之间的配比组合，更重要的是便于加工、经济合理，同时还要使制品有最好的综合性能，提高制品的使用寿命。对于胶乳配合来说还必须设计好配合胶乳的胶体性能，在没有加工成型之前，要求配合胶乳是稳定的，能经受得起加工过程的机械、化学等各种作用；在进行加工成型时又要易于胶凝成膜。此外还要求便于后续工序如洗涤、沥滤、硫化、干燥等操作的进行。

1.4.1. 配方设计与制品性能

配方设计首先考虑下列制品性能。

(1) 定伸应力和硬度　要求这一性能高的制品常用天然胶和氯丁胶等成膜性能和凝胶膜性能好的胶料，加入填充剂增加硬度；加入补强剂如酚醛树脂提高定伸和拉伸性能；少用软化剂和增塑剂；加强硫化体系以增加交联密度等，都可以取得较好的结果。同样，如果需要低定伸低硬度则可以减少填充剂，低硫配合或是适当采用软化剂、增塑剂也可获得较好的效果。

(2) 拉伸性能　选用结晶橡胶、采用较好的补强剂和适当增加交联密度等办法可以提高拉伸强度。而提高伸长率则要采取少用硫黄而多用软化剂、增塑剂，少用、不用填充剂等办法。

(3) 撕裂强度　要求高的制品仍选用天然胶较好，补强（要求各向同性）能提高撕裂，采用粉状纤维物质能提高撕裂性能，但是会增加制品硬度，降低伸长率而且也不易分散在胶乳中，硫化程度不要太深。

(4) 耐疲劳性能　制品耐不耐反复交变应力（或应变），当然与制品的性能有关，同时也与使用条件和制品形状有关，所以对要求耐反复形变（或外力作用）的制品，设计时要全面考虑这些问题。配方设计要求采用难于生成多硫键的硫化体系；采用纯胶配方，适当使用软化剂，胶料要熟成好。

(5) 耐热性能　制品的耐热性能好坏主要取决于胶种的耐热性能、橡胶分子的化学结构和橡胶的交联结构，所以一般耐热配方的硫化体系采用无硫或低硫配合，采用对热氧老化有较好防护作用的高效耐热防老剂。

在进行配方设计时千万不可忽视配合剂并用的协同效应和相互反作用的后果。配方本身除其科学理论的指导外，还在相当大的程度上取决于拟定配方者的经验，所以必须不断总结经验，积累数据加以提高，使配方工作越做越精。

1.4.2. 配方的表示方法与计算

胶乳制品所用的原材料都是水分散体或水乳液，所以配方的表示方法与干胶不完全一样，必须考虑有水的存在，必须注意多组分的总固体含量。

同一个配方可以用3种形式表示：(1) 干比配方，即以胶乳中干物质的质量100为基准，配以其它组分的份数（phr）；(2) 湿比配方，用胶乳及各组分的湿料，按干比计算出各自的湿料比；(3) 生产配方，即根据要配制的胶乳总质量和总固体含量，按干比计算出每次实际配料中所需各配合组分的量。表13列举了这种形式的配方例子。

表13　3种形式配方表示实例

（配料胶总固含量为40%）

组　分	总固含量 %	干　比	湿　比	生产实比 kg
天然胶乳	60	100.00	166.70	600.00
硫黄分散体	50	1.00	2.00	7.20
促进剂TMTD	50	1.00	2.00	7.20
氧化锌分散体	50	0.50	1.00	3.60
防老剂DNP	40	1.00	2.50	9.00
酪素溶液	10	0.30	3.00	10.80
KOH溶液	20	0.20	1.00	3.60
桔黄颜料分散体	20	2.00	10.00	36.00
软水			76.80	276.50
合计		106	265	953.90

几个配方形式之间可以进行相互换算。干比与湿比的换算式为：

$$\text{湿比}=\frac{\text{干比}}{\text{湿料总固含量}\%}$$

胶乳或配合剂的实际用量（生产实比）可以用下式计算：

$$x=\frac{AY}{B}$$

式中　x——胶乳或配合剂的实际用量；

A——待配制胶料的总重量；

B——配料胶的总湿比；

Y——胶乳或配合剂的湿比。

2. 配　合

胶乳配合第一步是将各组分进行加工，以保证顺利地加入胶乳之中。水溶性配合材料，将其制成溶液，但是胶乳制品中所应用的配合剂多数不溶于水，这样就必须将这部分材料分别进行加工，将不溶于水的固体粉末分散在水中，做成水分散体；将不溶于水的油类液体做成乳浊液。

此外，原料胶乳的贮存必须注意防冻，必须将胶乳保存在0℃以上，贮罐最好能有慢速搅拌装置，并有沉降杂质和去除底胶的结构。贮存器材质应耐弱酸和碱。胶乳的输送中必须注意胶乳的机械稳定性，不能因机械搅动或摩擦使胶乳凝固。

在配制溶液、分散体和乳浊液时，必须注意：(1) 分散体的粒径应尽可能研磨细，这对浸渍制品等的透明度、胶膜强度都有很大的影响。(2) 充分考虑它们与胶乳的相容性。比如有等电点的颜料分散体，对蛋白质的溶解等情况必须充分考虑好，此外胶乳一般有负电荷和正电荷两种不同的分散体系，这两种不同分散体系相配合会引起增粘和部份凝聚，当添加的乳浊液、分散体自身稳定性不好时也同样有增粘的情况。(3) 乳浊液、分散体的pH值应尽可能接近胶乳的pH值，所以要分别调整好各组分，同时还应按一定顺序加入到胶乳中去。配合的顺序和加料速度对配合物的稳定性、粘度等也有很大影响。

2.1. 溶液的配制

为了工艺需要调整胶乳的稳定性，要增粘以及用分散剂配制分散体时，都要用到酪素等蛋白质类，纤维素类，淀粉类等水溶性高分子物。在配制它们时要充分利用它们各自的特性。如干酪素、大豆蛋白这些蛋白质类在pH值4～5间有等电点，因而这些高分子电解质在酸性、碱性下都可以溶解。但是在酸性pH值下溶解制得的溶液，与天然胶乳的pH值差别太大，无法配入胶乳中，所以一般在碱性条件下将酪素等溶解。首先将酪素粒子分散在水中使之膨润，然后在搅拌下添加必要量的碱使之溶解。用酸和用碱所配得的溶液性质也有所不同，从溶液的粘度稳定性来看，用氨、氢氧化钾、二羟乙铵较好；从溶液的腐败速度来看则用硼砂较好。氨酪素因为耐水性好所以最为普遍地使用。在配制纤维素如甲基纤维素时，就得利用它不溶于开水，在开水中只膨润不溶解，在冷水中溶解的特性，将甲基纤维素在开水里添加，边搅拌边冷却，从而得到均匀溶液。而羧甲基纤维素、藻酸钠之类，可以边搅动边缓慢加入水中，再搅至完全溶解为止。也可以把粉末和水混合成糊状，然后用水稀释。淀粉溶解则先把淀粉加入水中使之膨润，然后加温搅拌

至溶解。氧化淀粉溶解是在 90℃下经 10～30min 溶解，并强烈搅拌，打碎粒子外面的胶束以加速其糊化，缩短糊化时间。

2.2.　分散体制备

制备分散体通常是将粉末加水制成粗悬浮体并在其中加入少量分散剂和稳定剂，然后将其放入合适的研磨设备中研磨以得到所希望的粒子大小。所用的水应尽可能纯净。添加分散剂的目的是帮助粒子间分隔并从而保持粒子悬浮，其作用本质是为粒子提供或增加电荷量。常用的分散剂包括 β-萘磺酸钠和甲醛的缩合物以及磺酸木质素的碱金属盐。分散剂用量通过计算或根据经验数据确定。根据拟使用胶乳的种类和粒子大小、被分散物的性质和所希望的粒子大小以及分散剂本身的性质来确定在分散体配方中的配比系数。在用分散剂萘-甲醛磺酸钠分散 ZnO 时，试验发现由于分散剂浓度的很小变化会引起很大的分散结果差异。

不同的分散剂其作用不同。如酪素、动物胶能在粒子周围形成一层保护层；氢氧化钾赋予粒子电荷；阿拉伯胶则增加水相粘度，使粒子不易沉降和聚结。同一分散剂不能同时具有这些作用，所以必要时需要并用。

合成胶乳粒子比天然胶乳粒子小很多，这就意味着合成胶乳粒子裸露的表面积很大，这一大的表面积可以夺取一部分添加在分散体中的分散剂而导致稳定性下降，所以用于丁苯胶乳的分散剂的量应多于天然胶乳达到同样分散效果时所添加分散剂的量，同时还必须加入湿润剂与分散剂联用以得到满意的分散效果。湿润剂的用量应少于 1%（重量），因为在制备分散体的过程中湿润剂会引起泡沫。

制备分散体通常应用两类研磨设备：第一类是胶体磨，它不能将粒径研细，但能打碎粒子的聚结（结团）；第二类是球磨机、砂磨机等，这种研磨设备不仅打碎粒子聚结，也进一步将粒子研碎。固体粉末原料如硫黄、抗氧剂、促进剂等就是用这种设备研磨分散，这些原料粒径粗糙较大，只有进一步研碎才可应用。

2.2.1.　分散体制备方法

分散体配方一经确定就可以用下述 3 种形式进行研磨：(1) 各种分散体单独分别研磨；(2) 将所有要研磨分散体的材料分成几组，如将防老剂列为一组，硫黄、氧化锌为一组，促进剂为一组等，分别进行研磨；(3) 也可以将所有分散体混合在一起进行研磨。

按配方量用水→稳定剂、分散剂→粉料的顺序加入研磨设备进行研磨。分散体的浓度大小主要取决于配合剂的性质和分散剂的种类。浓度大，配合剂粉料难于湿润，研磨效率低，流动性不好，在胶乳中不易分散；若浓度太低，不仅费时费事，而且还稀释胶乳。研磨时间也有个最佳量，过长、过短都得不到高质量的分散体。分散体研磨效果可以用下述 3 种方法进行检验：(1) 用 600 倍以上显微镜观察其粒子大小、形状和布朗运动强弱等；(2) 用沉降天平测定在一定时间内单位面积上分散体沉降的质量；(3) 测定分散体的粘度等。

2.2.2.　分散体制备设备

(1) 胶体磨　图 2 所示为几种胶体磨。其中 a、b 称为 Premier 胶体磨，c、d 称为 Hurrell 胶体磨，它们都是利用转子和定子之间的窄缝，在高速旋转产生的剪切力作用下进行反复研磨分散。显然转速不同研磨分散力是不同的。定子与转子之间的空隙也是可以调节的，空隙的表面可以是平面也可以用横、直条纹增加摩擦，提高分散效率。

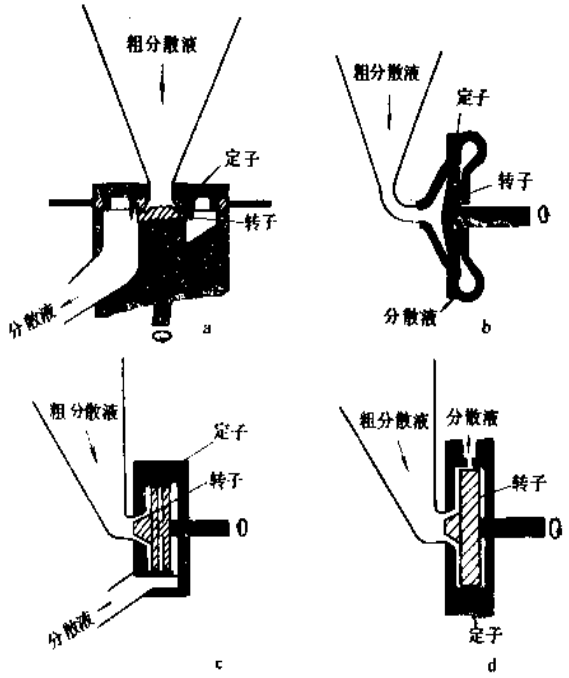


图 2　胶体磨种类

(2) 球磨机　由机架、球磨罐和卵石（或瓷球）组成。靠卵石之间、卵石与罐壁之间的撞击和摩擦来研碎、分散。它的分散效率受到罐体的旋转速度、卵石（或瓷球）的大小及比例、球的材质和装料量等的影响。

球磨罐的速度，理论上限制其转速为

$$V = 423/\sqrt{D}$$

实际使用多为

$$V = 260\sim320/\sqrt{D}$$

式中 D 为罐体内径。显然罐大，转速就慢些。一般分散体粘度高时转速取下限。

罐速高，卵石被带动沿罐壁滚动的速度就大，卵石之间及其与罐壁之间的撞击和摩擦自然也增大，但当卵石所受离心力大于其本身质量时，卵石就贴在罐体上跟罐体一起旋转。此时卵石之间以及卵石与罐壁之间既不发生撞击也不发生摩擦，其研磨效率几乎为零，失去了研磨分散作用，显然是不行的。若罐体旋转速度太小，带不动卵石运动，卵石始终在罐内最低点与罐体摩擦，这时卵石之间的撞击力和摩擦力是最小的，研磨分散效率最低。从摩擦力、撞击力最大这一点出发，显然最好的罐体转速应该是卵石到达或接近罐的最高点时下落的速度，这时的研磨效率最好。

小卵石更为有效，因为它们之间的接触面积即研磨面积增大，同时，卵石大小要适当配比，以求最紧密的堆集，增大研磨面积。但是卵石过小，冲击力太小，同样要影响分散效率。再者，卵石太小，摩擦力增大，发热量也会增大。卵石大小及罐体转速和罐体大小的关系如表14和表15所示。卵石所占罐体的容积一般充填量为罐体的60～80%（体积）。

表14　球磨罐与转速的关系

罐容积，L	转速，r/min	罐容积，L	转速，r/min
5	50～55	40	38～42
10	45～50	100	35～40
20	45～50	200	30～35

表15　卵石大小配比

直径，cm	比例，%	直径，cm	比例，%
0.6～1	40	2.5～4	20
1.2～2	20	5～6.5	10

表16　配合剂分散体与砂子的配比

分散体	重量比	砂子大小比		
		φ0.5～1mm	φ1～2mm	φ2～3mm
硫黄	1∶4	50	25	25
促进剂 ZDC、PX、TMTD 等	1∶4	50		50
防老剂 DOD、DBH、D 等	1∶4	50		50
通用	1∶4	50	20	30

（3）砂子磨　主要由高速电机带动的搅拌桨叶、玻璃球（珠）或瓷砂以及容器3部分构成，靠玻璃球之间和玻璃球与桨叶、器壁之间的摩擦和撞击研磨分散体，所以其研磨效率受搅拌桨叶的速度（一般为500r/min）、玻璃球的大小（一般为0.5～3mm）及大小玻璃球的搭配等影响。一般玻璃球装入量为罐体容积的1/3，装料量为罐体容积的1/2。表16为配合剂分散体与砂子的配比实例。砂子磨的优点是效率高，操作方便省力，动力消耗相对也少，能连续生产。

除上述几种分散体研磨设备外，尚有如振荡球磨机、高压匀浆泵等。

2.3.　乳浊液的制备

乳浊液是一种液体胶态分散在另一种液体中的分散体系。对于制备油在水中（O/W）乳浊液通用的方法是先利用搅拌等混合设备将油粗分散在水中，然后将这粗分散的油水混合物进行精制，精制过程利用机械的强剪力和撞击力的作用将油滴细分散，做成稳定的乳浊液。如胶体磨、超声乳化器、匀化器就可以实现这一过程。匀化器是强制粗乳浊液在高压下通过一隙孔而达到分散的目的。前面讲过的胶体磨也多用于制备乳浊液。不过在用胶体磨制乳浊液时不分两个阶段，而是一步完成。所用乳化剂是所谓"初生皂"，即将皂的阴离子部分如硬脂酸、油酸、松香酸溶入待乳化的油中，而将它的阳离子部分如氢氧化钾、氢氧化铵等溶于水中，这样把油相注入水相并剧烈搅拌在形成皂的同时制备乳浊液。所用脂肪酸多采用油酸，因为它是液体，容易与油相混；碱多用氢氧化铵和氢氧化钾，因为它们易于溶解。其用量常凭经验用5%。为了改进乳浊液的机械稳定性，有时在乳浊液中加入一定量的蓖麻油或润滑油至油相中。稍粘稠一些的乳浊液比稀薄的乳浊液在贮存过程中稳定性高，故有时在乳浊液中加入一些增粘剂如羧甲基纤维素等，以增加乳浊液的稳定性。有些固体配合剂如防老剂先用溶剂将其配成溶液，然后乳化，也可以达到很好的分散效果。

乳浊液的制备方法可分为4种：（1）剂在水中法，将乳化剂溶于水，在强烈搅拌下将油加入，可以制得O/W乳浊液；（2）剂在油中法，将乳化剂溶于油中，将混合物直接加入水中制取O/W乳浊液，也可将水加入混合物中制得W/O乳浊液，继续加水直到变型得O/W乳浊液；（3）初生皂法；（4）轮流加液法。第（1）种方法所得乳浊液粒子比较粗，颗粒大小也不均匀，稳定性较差。第（2）种方法所得乳浊液稳定性较好，颗粒大小均匀。第（3）种方法是最好的方法，所得乳浊液比较稳定。第（4）种方法很少用，所得乳浊液也不稳定。

制备的乳浊液是O/W型还是W/O型，除了取决于油与水的比例外，还取决于乳化剂的种类。乳化剂的乳化性能取决于其亲油性和亲水性的比率，即HLB值。HLB值在4～6的表面活性剂宜作W/O型乳浊液的乳化剂。

2.4. 分散体和乳浊液的检验[14]

目前对分散体、乳浊液的检验方法和控制指标尚没有正式的标准。因此，一般是按照行业内常用的习惯检验法进行。

(1) 分散体总固体含量的测定　用干净的已知质量的培养皿称取搅拌均匀的分散体试样 5g，使之匀布于整个培养皿，放入 70℃±2℃烘箱中干燥至恒重。在干燥器中冷却 15min 后称重。总固体含量按下式计算，平行试验误差为 0.2%。

$$\text{总固体含量},\% = \frac{\text{烘干后试样质量，g}}{\text{分散体试样质量，g}} \times 100$$

(2) 分散体沉降量的测定　分散体粒子大小的测定，有条件最好用分辨率约 400nm(4000Å)的普通光学显微镜，把一滴已稀释了的分散体置于载玻片上观察，可得到粒径大小。也可用显微照相，然后从相片上测出颗粒大小并绘出粒径分布曲线。现在行业多用的仍是测定在单位时间里，单位面积上分散体粒子下沉的数量（即沉降量），借以控制粒径和分散效果。

将试样搅匀后取一定量进行稀释，除陶土和颜料粉分散体稀释为 5%外，其它分散体均稀释到 20%，将稀释后的试样慢慢加入费氏（Фигуровский）沉降天平（见图 3）的沉降筒中，加至离筒口 1cm 处为止，除去气泡，放入保温瓶内立即把沉降盘斜插入并放好在试样中，上下移动 2~3 次，将沉降盘挂在玻璃天平杆的挂钩上，调整沉降盘与液面的距离为 10cm，使天平杆尖端指示刻度零点，每隔 15min 记录一次数据，连续记录 1h。

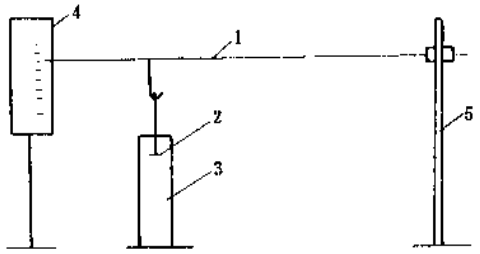


图 3　Фигуровский 沉降天平

1—作天平杆的玻璃丝；2—沉降盘；3—沉降筒；4—标尺（指示刻度）；5—支架

(3) 乳浊液稳定性测定　到目前为止不少企业仍以滴一滴乳浊液于清水中，观察其有无油球的简单办法来检验乳浊液。乳浊液稳定性的测定和水油含量的测定有如下两种方法。① 加速老化法：将乳浊液贮存在较高温度（如 40~70℃）下数天，观察其是否分层，另在低于室温下又观察其贮存数天后的情况。② 离心法[15]：借助离心力使乳浊液加速分层，在这种情况下，Stokes 定律为：

$$V = \frac{2\omega^2 Rr^2(d_1 - d_2)}{9\eta}$$

式中重力常数 g 为 $\omega^2 R$ 所代替，ω 是离心器的角速度，R 是试样与转动轴的距离。

显然，我们可使 $\omega^2 R$ 比 g 大许多倍，倘若假设普通的分层速度与重力成正比，则在离心力场中的速度可以预知。例如在一个半径为 10cm 的离心器中以 3750r/min 的转速转动 5h 就等于地心重力场中一年的结果。

(4) 乳浊液水油含量的测定　称取试样 10g 于烧瓶中，装好水分测定仪，加热蒸馏，直至集水器内的体积不再增加为止。读取集水器中水的体积：

$$\text{水分},\% = \frac{V}{m} \times 100$$

式中　V——集水器中水的体积，ml；

m——试样质量，g。

2.5. 胶乳配合前的处理

不同的胶乳制品用不同的工艺方法进行生产，因而对原料胶乳有不同的要求，所以在配料前，为了保证工艺顺利，常需要将胶乳进行处理。

2.5.1. 除　氨

高氨胶乳中氨含量为 0.7%左右，除了用锌氨络离子胶凝外，一般胶乳制品工艺要求氨含量在 0.2~0.4%左右。氨含量过高，往往给工艺上带来麻烦；如胶乳易结皮、起泡；某些工艺如海绵生产，氨含量高了胶凝不好，或胶凝迟缓；在浸渍制品生产中氨含量高既影响成膜也易产生针孔。所以胶乳在配合前，要进行除氨。胶乳除氨的方法有蒸发，通入空气或惰性气体，加入甲醛中和等。

搅拌除氨是一边搅拌胶乳一边吹风（或抽风）将氨吹出，直至氨含量降至所需的范围。此法简单，能获得较高总固但效率低。

甲醛中和除氨，其原理为：

$$4NH_3 + 6HCHO \longrightarrow (CH_2)_6N_4 + 6H_2O$$

$$\text{甲醛用量} = \frac{\text{胶乳重量} \times (\text{原氨含量} - \text{所需求氨含量})}{\text{甲醛浓度}} \times 2.645$$

甲醛除氨，在加甲醛之前胶乳必须先加入适量的稳定剂，如平平加 O 或氢氧化钾，否则在加甲醛时会产生凝固。如果要求不加稳定剂除氨，则先将甲醛用同体积的水稀释，然后在搅拌下慢慢加入胶乳中，而且必须注意，所加甲醛量不得超过与氨完全中和所需的量，否则胶乳增稠，最后使胶乳凝固。此法的优点是反应快，效

率高，但胶乳总固要降低。

2.5.2. 胶乳稀释

原料胶乳基本上都是总固含量为60%左右的浓缩胶乳，而使用的配合胶乳一般都不要这么高的总固含量，所以要稀释。稀释时加水量为：

$$\text{加水量}=\frac{\text{原胶乳总固含量}\times\text{原胶乳重量}}{\text{所需胶乳的总固含量}}-\text{原胶乳重量}$$

2.5.3. 纯 化

所谓胶乳纯化，是将胶乳中非橡胶物中的水溶性物除去。纯化的主要目的是提高其绝缘性能，当然与绝缘性相伴的吸湿性也就降低了。

普通的纯化方法是将浓缩胶乳再稀释再浓缩，通过多次稀释-浓缩使胶乳中的蛋白质、水溶物和丙酮抽出物等逐次减少至除去，逐步纯化。一般经过3~6次处理后，胶乳中蛋白质含量可以降至0.08~0.19%，水溶物可降至1%以下，丙酮抽出物可降至约1.7%，可用以制造绝缘胶乳制品。其它如渗析法等也可用于纯化胶乳。

2.5.4. 增 稠

某些厚制品、涂胶制品和胶粘剂、涂料等，希望胶乳有适当的粘度以满足其工艺需要，现在工艺上往往通过增稠来达到目的。

选用增稠剂时要考虑：

(1) 易溶解并能与胶乳相容，贮存稳定性要好；(2) 要有较好的增稠效果，否则增稠剂用量高了使工艺麻烦，制品性能不好；(3) 加入胶乳后，对被增稠的胶乳粘度不再发生影响，胶乳在较长时间内粘度无变化。

增稠是个工艺措施，必然会引起一些不好的影响，比如使制品吸潮性增加甚至物理-机械性能也受影响等，所以它不是先行之策，应首先考虑使用高总固含量胶乳，实在还达不到要求时才考虑增稠。

2.6. 配合过程

2.6.1. 胶乳配合的特点

胶乳配合是将预先制好的各种配合剂的水溶液、水分散体和乳浊液等与已经处理过的胶乳进行均匀混合的过程。由于胶乳是一个水分散体系，流动性好，各种配合剂易配入橡胶中，无需象干胶那样耗费大量能源，但在配合过程中要时时注意胶乳的稳定性。

获得质量均匀、性能稳定、满足工艺要求的配合胶乳是胶乳配合的目的。胶乳配合的特点和注意事项是：(1) 在胶乳配合时，要先补加适量的稳定剂，提高胶乳的稳定性，以便顺利地配入其它配合剂；(2) 所用的分散体、乳浊液必须呈中性，应尽可能与胶乳的pH值接近，所带电荷应与胶乳粒子表面的电荷相同，不能含有对胶乳的稳定性有不利影响的物质，总固含量应尽可能高以防止稀释胶乳；(3) 配合胶乳的贮存稳定性必须与工艺要求相匹配；(4) 配合时应使用软水，有些制品要求要高纯净水，以免影响配合胶乳的稳定性或最终制品的性能；(5) 配合时搅拌速度不宜过快以免产生大量气泡，配合后要在一定条件下熟成以达到工艺要求和制品性能要求，配合后、使用前要加强过滤以除去凝块、胶皮、杂质、气泡等。

2.6.2. 配合操作

配合方法可以是逐个按一定顺序加入配合剂，也可以先将各种配合剂分散体乳浊液混合均匀后一次加入胶乳中，还可以实行所谓母胶配合法即先用一部分胶乳配入配合剂。然后将母胶与剩余胶乳混合均匀。但用得较多的是逐一加入法。

将胶乳经过滤后加入配合设备中，然后在搅拌下加入各种配合剂，搅拌均匀，一般宜慢速搅拌。操作顺序一般为：(1) 先处理胶乳，如稀释、过滤等；(2) 加入稳定剂；(3) 加入硫化剂→促进剂→防老剂→活性剂→填充剂→着色剂→增稠剂→消泡剂等。全部配合剂加完后，继续搅拌10~20min，使配合剂与胶乳充分混合均匀。配好的胶料停放过滤、熟成，某些制品甚至还需离心除去杂质和粗分散体等。加料顺序也可以根据产品工艺要求进行调整，或分批加入或改变先后顺序等。如预硫化胶乳的配制（见3.）和海绵制品胶料的配制就是如此。

2.6.3. 胶乳配合设备

胶乳的配合设备最常用的是胶乳配料罐，罐内装有适当搅拌角度的桨叶和可调速的搅拌器。用于制备预硫化胶乳的配料罐应采用夹套加热或冷却。

配料罐的材料可用不锈钢、搪瓷或有惰性涂层的其它金属，但不能使用含铜材料。罐的上下配管、阀门等，凡与胶乳接触的都应注意被胶乳堵塞的问题，还要注意选材及其拆洗的方便。

3. 胶乳的预硫化

胶乳的硫化是Schidrowity首先提出的[16]。在胶乳状态下预硫化既满足工艺需要也能节省时间，室温预硫化还可以节省热能。过去在海绵制品上曾尝试过用预硫化胶乳生产，但因凝胶强度低而被否定。现在预硫化胶乳多用于浸渍制品、注模制品和纤维加工等方面。在此也主要讲述用于浸渍制品的预硫化天然胶乳的制备方法。

3.1. 预硫化胶乳及其成膜

预硫化胶乳的机理，很早就已有报道[17,17a]，如1938

年 Hauser 将硫黄硫化体系的预硫化天然胶乳置于显微镜下观察，预硫化初期橡胶粒子由于表面张力的原因，由梨形变为圆球，然后形成胶凝状，粒子的强韧性增加，这个过程是慢慢地从粒子外部往内部进行，其结果硫化橡胶粒子变成固体弹性体，可塑性消失。另外，根据 1938 年 Green 推定，橡胶粒子表面层不发生变化，由于硫黄往粒子内部扩散，粒子内部的溶胶部分硫化。但是，1950 年 Hamphry 根据硫化橡胶的沥滤和溶胀却提出，虽然粒子内的橡胶近于完成硫化，但当低结合硫量时，表面却已硫化紧密，因此，他认为从表面往内部硫化是自然现象。

胶乳中硫化体系配合剂是先在水相中进行某种程度的溶解，这是配合剂被橡胶粒子吸附的原因，而不是通过粒子间的直接接触实现的。即使在胶乳中含有多量配合硫黄，结合在橡胶烃上的不到 2%，这一点支持了这个推论。

配合胶乳经过停放熟成一段时间后也有部分的预硫化效果。熟成过程中胶乳粒子内部交联的机理与硫化过程是一致的，但是二者之间存在着一定的如交联十分缓慢、均匀，硫黄交联效率低等差异。配合胶乳的熟成过程是一个十分复杂的过程。高温下的熟成过程，橡胶粒子内部的交联反应可能占主导地位，而低温及室温下的熟成过程，交联反应不很明显，这时胶体化学过程、物理过程以及某些化学过程交织在一起，交联反应不占主导地位。

预硫化胶乳的熟成与配合胶乳的熟成一样，也是制品加工极其重要的程序。如果熟成不合适，即使配方很好也会发生许多问题。熟成对胶乳的胶凝强度、胶凝密度以及制成品物理性能都会有影响，通常将这种现象称为熟成效果。因此，一般可以说合适的熟成在一定的配合下可以给予制品最优的加工性，给予最终制品最优的物理、化学性能。

预硫化胶乳粒子变硬，粒子变得难于被溶剂侵入，不像配合胶乳那样靠粒子间的粘结成膜。但是将预硫化胶乳干燥，就可以得到强的胶膜。关于这种橡胶粒子间结合力的性质有 3 种不同的设想：相邻粒子间表面的非橡胶成分相互粘合；粒子间存在交联键（即主价键理论）；通过范德华力的作用而成膜（即次价键理论）。尽管次价键理论还存在某些问题，但毕竟它得到了很多实验证实，因而获得了普遍的赞同。所以预硫化胶乳与配合胶乳一样可以很好成膜，制取各种制品。

3.2. 天然胶乳的硫黄硫化

这种胶乳一般要配合硫黄、氧化锌、促进剂分散体，且要事先经过适当稳定，通过 70～80℃加热 2～4h。

分散体加入有两种方法：（1）使配合药物在预硫化操作中不沉降，用适度磨碎的粗分散法加入胶乳中，使硫化反应后剩余的配合剂静置沉降，或离心分离剩余配合剂；（2）在硫化时添加完全分散了的必要的最低量的配合剂分散体，在硫化反应中配合剂要消耗尽。这两种方法都可得到透明的干胶膜且都具有能确保控制预硫化程度的优点。表 17 为第（2）种方法的配方[18]，表 18 表示其所得预硫化胶乳的性质。这个配方氧化锌很少用或者不用，所以干胶膜透明性好，稳定性也高。表 19 表示用离子沉积法制得胶膜的物理性能。

表 17　天然胶乳的硫黄预硫化配方，phr（湿比）

组　　分	配　　比
60%天然胶乳（HA）型	167
10%KOH	3.0
20%辛酸钾	1.5
50%硫黄	1.2
50%ZDC	1.5
50%氧化锌	0.4

注：预硫化条件为 75℃×45min；75℃×90min；20℃×40min。

表 18　预硫化胶乳的性质

项目 \ 贮存时间	1 日	21 日
机械稳定性，s	73600	73600
粘度（No1×30r/min），mPa·s	66	80

表 19　预硫化胶乳胶膜物理性能

条　件	300%定伸应力 MPa	拉伸强度 MPa	断裂伸长率 %
老化前	12/10.2=1.176	285/10.2=27.94	880
老化后	11/10.2=1.078	336/10.2=32.94	960

注：老化条件为 70℃×7d，加热条件为 80℃×1h→100℃×5min。

表 20 为天然胶乳预硫化的又一配方。预硫化所用设备和操作应注意如下两点：（1）硫化罐可以用不锈钢也可以用环氧树脂衬里的铁制成，为调节温度必须有可变式搅拌器，要求理想可变速度为 10～60r/min。阀门使用隔膜阀或球阀。另外必须带上能够加热、保温、冷却的夹套。（2）由于必须严格掌握硫化程度，在硫化剂加入前应将胶乳预热（30℃）30min 左右为好。添加配合剂分散体时以 30～40r/min 的速度搅拌。使之升温，当温度达到硫化温度时改为 10～20r/min 速度搅拌至所需的硫化时间。硫化结束后，向夹套通冷水迅速冷却至常温。如果不能把握好升温和冷却，就可能导致硫化速度不均。（3）预硫化程度的测试项目一般有：颜色、粘度、机械稳定性等，必须检测的项目有：氯仿值、溶胀率、变形、

模量（PRM 法）[20]等。表 21 主要是以物理性能为目的的配方设计，这几个配方是家用手套和玩具气球等常用预硫化胶乳配方。硫化体系是 S：EZ：ZnO，但氧化锌用量很低。在必要时可使用非污染性的苯酚类防老剂。表中配合剂从上至下是按加料顺序排列。表 22 介绍不同性能的预硫化胶乳配方（浸渍制品用）。其中透明制品用于奶嘴，为了保持制品应有的硬度，BZ 的用量要增加到 2phr。

表 20　天然胶乳预硫化配方[19]，phr（湿比）

组　　分	用　　量
60%天然胶乳（HA）	167
10%KOH	4
20%辛酸钾	2.5
50%硫黄	1
50%ZDC	1.2
50%防老剂	

注：预硫化条件为 75℃×60min；氧仿值三级。

表 21　天然胶乳的预硫化配方和物理性能[21]

组分和性能项目		用量（湿比），phr		
		低拉伸应力	中拉伸应力	高拉伸应力
60%天然胶乳（HA，LA T2）		167	167	167
20%月桂酸钾①		1.3	1.3	1.3
10%KOH		2.5	2.5	2.5
50%硫黄		0.4	2.0	4.0
40%ZDC		0.4	1.0	2.0
50%ZnO		0.4	0.4	0.4
预硫化条件：60℃×5h				
20℃×16h 干燥后	拉伸强度，MPa	30	35	31
	伸长率，%	970	875	785
	300%定伸应力，MPa	1.1	1.5	1.9
	500%定伸应力，MPa	2.1	3.0	4.2

① 也可用辛酸钾。

防止铜老化的配方，EZ 的用量比常用量可以多点，至少要 1.5phr。耐热配方是用硫给予体（秋兰姆）硫化。配方中硫脲是秋兰姆的并链活性剂。而硫化氨基甲酸锌则是作为活性剂和增强防老作用加入的。如果将 TMTD 改为 TBTD 则防铜老化效果更优。同样，透明制品不耐日光老化，所以必须使用苯酚类防老剂同时并用紫外线吸收剂。此外，如果不在秋兰姆硫化配方中添加特定的酚类防老剂，将会引起制品耐老化性能的降低。表 23 介绍的硫黄预硫化天然胶乳是参考了英国 Revertex Ltd 的分类。产地在马来西亚。表 24 是介绍部分预硫化胶乳的生产厂家。

表 22　天然胶乳浸渍制品的预硫化配方，phr（湿比）[22]

配合剂 \ 性能	透明制品	耐铜性制品		耐热性制品
		中等拉伸应力	高拉伸应力	
60%天然胶乳（HA，LA-T2）	167	167	167	167
20%月桂酸钾①	1.3	1.3	1.3	
10%酪酸盐				5.0
20%非离子表面活性剂②				2.0
10%KOH	2.5	2.5	2.5	2.5
50%硫黄	1.8～2.0	2.0	4.0	
50%BZ	1.0			2.0
50%ZDC		4.0	4.0	
50%ZnO		0.4	0.4	2.0
50%TMTD				9.0
10%TU				10.0
预硫化条件	60℃×4h	60℃×4～5h		60℃×2h

① 也可用辛酸钾代替。

② 如烃乙基烷基苯酚醚［Texoboror FN 30（ABM Chemical Ltd. U. K.）］。

表 23　预硫化天然胶乳市售例子[23]

项目 \ Revertex		LR 级	MR 级	HR 级	LA 级
老化前	700%定伸应力，MPa（kgf/cm²）	8.33（85）	11.76（120）	14.7（150）	11.27（115）
	拉伸强度，MPa（kgf/cm²）	29.9（305）	29.4（300）	28.92（295）	26.47（270）
	伸长率，%	1000	900	850	950
70℃×14d 老化后	700%定伸应力，R%	50	70	80	75
	伸长，R%	65	75	95	75

表 24　预硫化胶乳的生产公司

公　　司	地　　址
Revertex Ltd.	51～55 Strand，London，W. V.
Rubber Latex Ltd.	Harling Road，Wythenshawe，Manchester，22
Witco Chemical Co.	Droitwich，Worces
Dunlop Chemical Products Ltd.	Chester Road，Erdington，Birmingham
菱ラバー（株）	東京都足立区西新井栄町 2-19 12
南陽化成（株）	東京都世田谷区粕谷 4-18 10
ムサシノケミカル（株）	埼玉県浦和市平田1新田 1170 1

3.3. 无氧化锌存在下的天然胶乳预硫化

前已述及，当配方中氧化锌用量极少时，所制得预硫化胶乳稳定性高，随停放时间的延长增粘的倾向很小，干胶膜的透明性也好。如果按照平常的后硫化配方标准添加氧化锌制备预硫化胶乳的话，得到胶乳的湿凝胶强度低，干胶膜撕裂强度也明显低。所以，即使稍延长预硫化时间，也要设计成减少氧化锌用量的预硫化胶乳配方。同时，完全不用氧化锌的预硫化配方也在实用，它具有比低氧化锌配合更好的作用。

在无氧化锌配合中，代替氧化锌的活性剂当然是含有锌离子的二硫化氨基甲酸盐类促进剂，其中 EZ 最近用得多，因为用它得到的预硫化胶乳随时间延长增粘的倾向小。表 25 表示 PX 与 BZ 并用配方；表 26 表示用表 17 预硫化胶乳干燥及热老化所得胶膜的物理性能。

表 25　天然胶乳无氧化锌的硫黄预硫化胶乳配方[24]

配　合　剂	配　　比，phr
胶体硫黄	0.1～1.5
促进剂 PX	0.3～0.5
促进剂 BZ	0.3～0.5
阴离子表面活性剂①	0.2～0.3
氨水	0.1～0.3
软水	与分散体混合一起调制到 40%加入

注：预硫化条件为 70℃×1.5～2h。

① 如 Vulkamol，Runox 1000，Darvan No. 2.

表 26　无氧化锌预硫化天然胶乳胶膜性能

项目 / 干燥条件	500%定伸应力，MPa (kgf/cm²)	拉伸强度 MPa (kgf/cm²)	断裂伸长率，%	TR MPa (kgf/cm²)
常温×8h	2.255(23)	29.9(305)	950	4.7(48)
90℃×1h	2.94(30)	34.3(350)	940	5.58(57)

注：具体配方：S，1.2phr；PX，0.4phr；BZ，0.3phr。
预硫化条件为 70℃×2h。

如表 26 所示，在胶乳状态就已经结束了预硫化，所以胶膜在常温干燥时就显示出高的物理性能。加热后胶膜物理性能进一步提高。通过预硫化形成的交联原先只是在各粒子内。可以断定在常温下，干胶膜粒子间不形成交联，但随着对干胶膜的加热，粒子间的扩散促进了分子融合和粒子间交联的形成。表 27 是使用促进剂的无氧化锌配合，这是一个典型的预硫化配合设计。

表 28 是表 27 的同类配方制备的预硫化胶乳，然后进行热敏化配合。如果适当调整这个配方，即可适用于预热（约 60℃）的铝模型浸渍家用手套（厚度约 0.4mm）的加工。此外，沉积厚度和浸渍停留时间可按照配方中的稳定剂和热敏剂的添加量来进行调节，用甲醛调节 pH 值，对加工性能也有很大影响。这种热敏配合对纤维衬里手套涂层可以防止胶乳的过份渗透且效果很好。

表 27　天然胶乳无氧化锌的硫黄预硫化配方

组　　分	I	II
天然胶乳（HA）	100	100
稳定剂	Vulcastab-Lw0.1①	Aquarex-WAQ1.5②
胶体硫黄③④	1.0	1.0
促进剂 EZ⑤	1.0	0.5
预硫化条件⑥	70℃×2.5h	70℃×3～4h
总固%	61	56⑧
pH 值	10.4	10.4
粘度，mPa·s⑦	115	380
溶胀（SDN 法）⑧，%	94	110

① 非离子型（ICI 产）。

② 阴离子型（Du Pont 产）。

③ Bayer 公司产。

④ 添加 4phr Runox 1000，制成 40%分散体。

⑤ 不算升温时间。

⑥ 除此外还含有天然防老剂、蛋白质之类。

⑦ 含丙烯酸铵类增粘剂。

⑧ 在二甲苯中，30℃。

表 28　无氧化锌预硫化天然胶乳热敏配方[25,26]

	组　　分	配　比，phr（干）
预硫化配方	天然胶乳（HA）	100
	Dispersol Lw	0.5
	硫黄	1.5
	促进剂 EZ	1.0
	预硫化条件	70℃×90min
热敏配方	预硫化胶乳	103（干）
	Vulcastab Lw	0.5
	甲醛	加至 pH 值降为 7.5
	防老剂	1.0
	水	使总固调至 33%
	聚乙烯甲基醚①	0.5

① 例如 Lutonal M40（BASF 产）；Gantrey M154，155（GAF 产）。

综上所述，有氧化锌的预硫化天然胶乳中，由于氧化锌的存在致使胶乳稳定性、胶凝强度、抗撕裂性能等都存在着一些问题。而无氧化锌的预硫化天然胶乳虽然可以改善这些性能，但其硫化速度、交联密度等又比有氧化锌时的预硫化胶乳差。为解决这些问题，神仓建议[27]一种混合型预硫化胶乳，即先预硫化一种含硫量较

高的预硫化胶乳，然后以一定比例（70：30或30：70范围内）混入生胶乳，在一定条件下熟成。可以调制含硫量0.8～1.5phr的混合型预硫化胶乳。表29为一混合型预硫化胶乳及其性质和干胶膜的物理性能。表中预硫化胶乳与生胶乳是以1：1等量混合调制成含硫量为1phr的混合型预硫化胶乳。这种胶乳的优点是在胶乳状态时多种性能随停放时间的延长变化少，胶膜物理性能随时间的变化也不大。

表29 混合型预硫化胶乳和干胶膜性能

	项目	指标
胶乳性质	总固含量，%	57.0
	干胶含量，%	54.0
	机械稳定性，s	180
	pH值	12.5
	氯仿值	Ⅱ级
干胶膜	500%定伸应力，MPa（kgf/cm²）	4.21（43）
	拉伸强度，MPa（kgf/cm²）	27.45（280）
	伸长率，%	670

注：预硫化胶乳配比：硫2phr；ZnO 3.0phr；PX 0.6phr；TP 0.3phr；45℃×100～120h。

预硫化胶乳：生胶乳=1：1（干比）。

混合熟成：50℃×6h。

① 常温干燥8h，胶膜厚约0.5mm。

3.4. 天然胶乳硫黄给予体硫化

这种硫化是利用硫黄给予体秋兰姆作硫化剂进行硫化。秋兰姆在硫脲的活化下，分解出活性硫，并在ZnO和促进剂作用下与橡胶分子发生交联反应。

1962年Philpott首次报道二硫化四甲基秋兰姆对天然胶乳进行无硫硫化，并指出这种胶乳的胶膜具有良好的耐热老化性能。其典型配方为：胶乳100（干），ZnO 3，硫化剂T.T 3，硫化活性剂TU 1，超促进剂ZDC 2，防老剂2。配方中硫脲用作秋兰姆活化剂，以水溶液的形式加入胶乳。胶乳可以在100℃以下进行硫化。

表30列举了该类配方用作预硫化胶乳的例子。表中使用的硫化剂是T.T和DPTT（TRA），若使用TRA即便不用TU也可以在70℃进行预硫化反应，使用T.T时，干胶膜的耐老化性能优异。使用TRA硫化配合时，必须在预硫化反应后添加防老剂。经试验鉴定TU本身具有高度的防老化性能。

据介绍[28]秋兰姆胶乳的硫化历程，估计与硫黄硫化十分相似，所不同的是，秋兰姆体系可能在水相中产生活性硫，然后扩散进入橡胶相，产生硫化反应。当然也不排除秋兰姆进入橡胶相再分解出活性硫的可能性。秋兰姆硫化过程同样也是在运动状态中完成，只不过由于交联结构中主要含单硫和双硫键，因而其运动水平低于多硫键结构，这可能就是这类硫化胶乳在过置过程中，其变异性小于硫黄硫化胶乳的原因。

表30 无硫黄秋兰姆预硫化天然胶乳配方，phr

配比（干） / 配合药物	促进剂T.T硫化	促进剂DPTT（TRA）硫化
高氨天然胶乳	100	100
ZnO	1	0.5
促进剂TMTD	3	
促进剂TRA		1
TU	1	
ZDC	1	
稳定剂	必要量	
酪素		0.1
硫化条件	70℃×2～3h	70℃×2h

3.5. 天然胶乳有机过氧化物硫化[29,29a]

这种预硫化反应是通过由烷基过氧化物如叔丁基过氧化物（*t*-BHPO）和胺如四乙烯五胺（TEPA）作还原剂组成的氧化-还原引发来进行的，所得到的预硫化胶乳有高的稳定性，低的拉伸应力，好的耐老化性能，高纯度，彩色透明，干胶膜有高的粘结性等优点。这种胶乳可用于胶粘剂、粘着剂、医用用品等。采用这种预硫化方法，已开发出Hermotex-S商品名的市售预硫化胶乳，其性能等全部技术内容已有介绍[30,30a～30e]。

t-BHPO与TEPA的用量各为0.5份最佳。由于过氧化物临界活性温度一般较高，反应时间较长，为确保胶乳的稳定性，同时又能达到较高的交联密度，冲仓建议采用二次反应法，即首先使胶乳在60～70℃下硫化（第一次反应，预硫化），预硫化胶乳成膜干燥后再在90～100℃下加热处理（第二次反应，热处理），这样既避免了胶乳在高温下处理，又保证了胶膜的必需性能。据介绍[31]酯能加速这一氧化还原反应，从而起着促进过氧化物硫化的作用。其配方见表31。

表31 天然胶乳有机过氧化物硫化配方，phr

组成	配比
60.1%天然胶乳	750
丙烯酸丁酯	22.5
四亚乙基五胺	0.68
1%NH_3	230
氢过氧化异丙苯	0.68
10%KOH	9mol

注：条件为40℃下搅拌2h。

图 4 和图 5 表示预硫化反应条件对胶膜的物理性能和交联密度的影响[32]。表 32 列举了室温干燥胶膜与 70℃加热胶膜的物理性能。

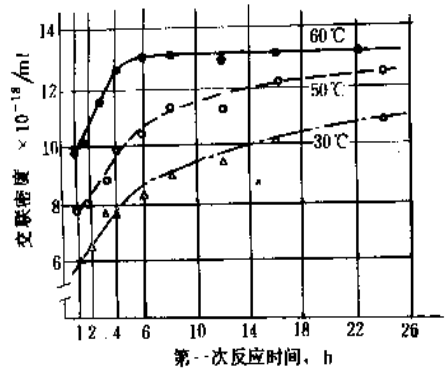


图 4　有机过氧化物预硫化第一次反应条件和交联密度

t-B. H. P. O 0.5phr；T. E. R. A 0.5；非离子皂 0.075

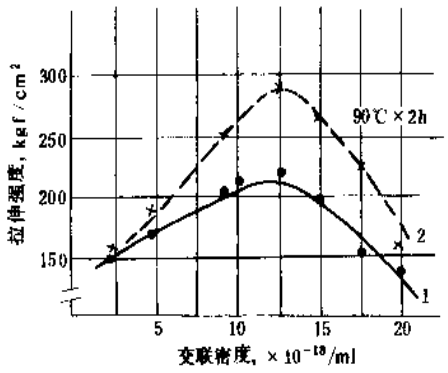


图 5　有机过氧化物预硫化第二次反应后胶膜拉伸强度

1—二次反应前；2—二次反应后

1kgf/cm²=98.066kPa

秋兰姆硫化工艺中存在一些问题，如助剂用量大，胶乳硫化后产生凝胶等。而过氧化物硫化，在工艺上需要采用二次反应，其性能也不很理想。为了提高有机过氧化物预硫化胶乳的加工性能、物理性能和耐老化性能，采取与秋兰姆硫化并用，使 C　C 键与单硫键发生无规则变动位置的共硫化方法，在实用上是有效的。

表 32　天然胶乳有机过氧化物预硫化胶膜的物理性能

项目 / 干燥条件	500%定伸应力，MPa (kg/cm²)	拉伸强度 MPa (kg/cm²)	断裂伸长 %	TR MPa (kg/cm²)
常温×8h	0.98 (10)	22.55 (230)	1045	4.7 (48)
70℃×15h	1.47 (15)	26.96 (275)	1030	6.37 (65)

注：胶膜厚度约 1mm。

表 33 和表 34 列举了 Hermotex-T 胶乳的性状和物理性能，如果将这两个表上的有机过氧化物预硫化方法和秋兰姆预硫化方法以及它们并用共硫化方法进行比较，则在几个方面共硫化法改善了有机过氧化物单独硫化和秋兰姆单独硫化。Hermotex-T 胶乳的用途比 Hermotex-S的用途要宽。此外，对于用甲基丙烯酸甲酯 (MMA) 接枝胶乳 (MG 胶乳) 时同时使用氧化还原引发再交联的改性胶乳 Hermotex-SG，亦即在胶乳状态同时进行 MMA 接枝反应和过氧化物硫化反应的胶乳，可以考虑多方面的用途，因为它既不是用硫黄硫化又不是用含硫化合物来改善性能，而是接枝了 MMA 的胶乳。表 35 日本冲仓列举了有机过氧化物预硫化天然胶乳及其有关的研究开发状况。是用有机过氧化物预硫化胶乳为基料的共硫化、共反应以及掺合并用其它胶乳等情况。

表 33　有机过氧化物预硫化天然胶乳并用秋兰姆作硫化剂的配合胶乳的性质

项目 / 试样	机械稳定性 s	粘度 mPa·s	湿凝胶强度 拉伸强度 gf/mm²	湿凝胶强度 断裂伸长率，%
有机过氧化物预硫化胶乳	270	40	65	500
秋兰姆硫化配合胶乳	100	125	550	820
并用硫化胶乳	220	75	275	650

表 34　有机过氧化物预硫化天然胶乳并用秋兰姆硫化剂的橡胶胶膜物理性能

硫化橡胶 / 项目	500%定伸应力 MPa(kgf/cm²) 老化前	500%定伸应力 MPa(kgf/cm²) 老化后保持率%	拉伸强度 MPa(kgf/cm²) 老化前	拉伸强度 MPa(kgf/cm²) 老化后保持率%	断裂伸长率 % 老化前	断裂伸长率 % 老化后保持率%	TR kgf/cm² 老化前	TR kgf/cm² 老化后保持率%	Q 值①
有机过氧化物预硫化橡胶	1.47(15)	80	24(245)	50	1040	87	64	31	9.2
秋兰姆硫化橡胶	3.43(35)	100	33.3(340)	87	930	98	62	81	5.8
并用加硫橡胶	5.19(53)	113	29.9(305)	104	800	106	98	84	5.0

① 在苯中浸渍 48h 的容积增加率。

表 35　天然胶乳有机过氧化物预硫化及其有关的研究开发

项目	内　　容	开发时间	浸渍	注模	粘着	结合	粘结	纤维加工	医用疗品
单独反应	用有机过氧化物预硫化	1963			0	0	0	0	0
	用有机过氧化物解聚	1973		0	0		0		
共反应	MMA 接枝共聚 有机过氧化物预硫化	1968	0			0	0	0	
	秋兰姆硫化 有机过氧化物预硫化	1969	0			0	0		0
掺合并用	硫黄预硫化胶乳＋ 有机过氧化物预硫化胶乳	1966	0	0					
	秋兰姆预硫化胶乳＋ 有机过氧化物预硫化胶乳	1966	0		0		0		0
	X-SBR，X NBR 胶乳＋ 有机过氧化物预硫化胶乳	1967	0			0	0		

3.6.　胶乳的辐射硫化

高分子胶乳在 γ 射线和电子束等高能射线的照射下能进行交联有过很多报道，[33,33a]特别是天然胶乳也已经进行了多年的研究。辐射交联与前节所讲的用有机过氧化物交联形成的 C—C 结合相同，通过射线分解氢氧基促进交联，因此胶乳的辐射交联比干胶辐射交联效果好。天然胶乳辐射硫化的研究是在 1960 年前后，英国的 Revertex Ltd 的专利[34]，Gregson 等人的报告[35,35a]中提出；他是用 250～400KGy 这样的大剂量射线照射胶乳进行预硫化。由于这样单靠高辐射能交联其高辐射能也会导致橡胶的老化，同时成本也高。箕浦氏[36,36a]等采取在天然胶乳里添加四氯化碳后再进行辐照的改良办法，将辐硫所必需的射线剂量大幅度地减少到 100KGy 以下。用这样制得的预硫化胶乳制膜，其干胶膜的最大强度约 180kgf/cm² (17.64MPa)，比干胶照射时的数值高。如果再将这种干胶膜加热 (100℃×24h)，则强度增加。这种情况下交联密度并没有增加，所以认为这是热扩散效果。

接着，Lamm[37]等和 Ambroy[38]等人确认，三氯甲烷等有机卤素化合物对天然胶乳的辐射交联有促进作用。但是使用有机卤化物在安全和卫生上存在一些问题。日本幕内惠三等提出，事先在胶乳中添加多官能性单体，其 HLB 值在 7.5 以下，如新戊二醇双丙烯酸酯，添加量为 5～10phr，这样照射量可降至 20～80KGy。这种预硫化胶乳制得的干胶膜的拉伸强度约 200～250kgf/cm²，伸长 1200%。为提高胶乳的稳定性。改善胶膜的物理性能，幕内等发现，1,6-己二醇双丙烯酸酯和单官能性单体丙烯酸 2-乙基二胺的并用效果比使用新戊二醇双丙烯酸酯效果好。为提高添加了多官能性单体的预硫化胶乳的成膜性能和干胶膜的物理性能，他们进一步提出后添加沸点为 40～150℃的橡胶用溶剂。这种溶剂是石油醚、轻油、己烷等，添加量约 3～10phr，添加方法为干加料法。辐射剂量仍是 3～6 兆拉德。幕内等人还报导将胶乳的辐射交联范围扩大到醋酸及丙烯酸类的研究。通过添加亲水性多官能单体的交联，可以制得吸水泛白少的预硫化胶乳。

对 SBR 胶乳进行辐射交联而制得的干胶膜强度比硫黄硫化的要稍低，但与有机过氧化物硫化的大体相同。此外，对 NBR 胶乳进行辐射硫化，可以得到和硫黄硫化胶膜一样高的物理性能。

用于辐射硫化的电离性辐射线有 γ 射线和电子束。电子束辐射能力比钴 60 大，但是穿透能力低。开发了大容量电子束照射装置，它是在高电压下加速电子，因此又可根据电压的变化将装置细分为几个型号。图 6 是天然胶乳电子束交联的设备图。现在印度尼西亚和马来西亚设立了辐照中心，开始应用。亚太地区国家之间还进行辐硫的技术交流、研究分工、技术培训等活动。

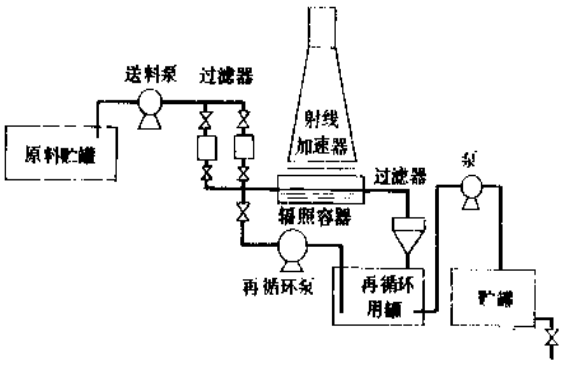


图 6　天然胶乳的电子束辐射硫化

今后高分子胶乳的辐射交联，特别是要开发电子束交联，必须解决辐射源及装置问题，同时原料胶乳也应合理选择，辐射硫化的配方设计以及合适剂量的选择、辐照成本以及安全卫生等问题要予以适当解决。

3.7.　配合胶乳的熟成

配合胶乳是一种混合物，是一种不均匀体系。各种配合剂分散体、乳浊液与原料胶乳配合后，必须在一定温度下停放一段时间，使配合胶乳的性质、凝胶膜的性质、干胶膜或硫化胶膜的性质趋于均匀、平稳，以求得最好的加工性能和最终制品的物理性能。配合胶乳在停放过程中上述性质都会发生变化，这些变化不仅影响物理性能，对制品的收缩率、表面粘着性、粘着强度，甚至对制品的载延性、表面光泽都会产生影响。停放过程及其使这些性能趋于均匀、平稳的现象称之为熟成作用。

Ильяшева[39]等人曾对天然胶乳的熟成过程进行了随停放时间的延长每隔一定时间测定配合胶乳性能变化的

实验，其结果如表36所示。

表36　胶乳在熟成过程中性能的变化

性能项目 \ 熟成时间	熟成前	2天	5天	10天	15天	20天
总固体,%	41.8	41.8	41.8	42.4	42.5	42.5
机械稳定性,s	97	306	350	396	550	960
pH值	10.3	10.3	10.3	10.1	10.0	10.0
表面强力,Pa	3.95	4.01	4.09	4.09	4.14	4.18
(dyn/cm^2)	(39.5)	(40.1)	(40.9)	(40.9)	(41.4)	(41.8)
粘度,Pa·s	0.027	0.0315	0.0355	0.0395	0.040	0.0425
(cP)	(27)	(31.5)	(35.5)	(39.5)	(40)	(42.5)
结合硫,%	…	0.4	0.712	0.79	0.814	0.836

Madge曾报道[40]，当生产模制胶乳海绵时，熟成作用可明显地影响最终产品的尺寸，也会影响产品的硬度、扯断伸长率、撕裂强度以及产品的结构等。Weiss指出在胶丝生产中，胶料熟成不充分就会出现胶丝压出不均，产生斑点，胶丝绕过滚筒时会有被压扁的现象等。对于以天然胶乳配有硫黄的胶料用于浸渍制品生产时，熟成如何其性能变化如表37所示。

表37　熟成过度与熟成不足的现象

（浸渍制品，以天然胶乳配有硫黄的配合胶乳）

工艺阶段	现象与性质	熟成程度		
		未熟成	适度	过度
配合胶乳	粘度稳定性	可	良	差
	胶凝均匀性	良	优	可
凝胶膜、干胶膜	防龟裂、裂纹、污斑性能	良	优	差
	凝胶强度和干胶强度	良	优	可～差
硫化胶膜	胶膜表面光泽	可	良	优
	物理性能(拉伸、撕裂、变性)	良	优	可～差
	很少喷霜现象	可	良	良～优

所以熟成可以说是一充分改变或完善胶料性能的加工过程。适当的熟成是制品生产中必要的工艺步骤。

熟成过程的机理目前还不是十分清楚，但是大家都认为熟成作用包含了一定程度的预硫化作用和配合剂的分散与平衡作用。在熟成过程中，由于橡胶粒子的吸附或溶解作用而使配合胶乳发生变化或引起反应。

根据A. D. T. Corton的研究[41]：在较高温度下熟成时，交联反应起着愈来愈重要的作用。熟成温度超过40℃以后，胶乳的硫化反应愈来愈明显。高温下的熟成过程交联反应将占主导地位。低温下的熟成，虽然基本上不导致胶乳的硫化，但它能缩短胶乳及胶膜的硫化进程，并改善胶膜的性能，提高胶膜的模数。

在熟成过程中，除了橡胶粒子内部发生变化之外，粒子表面保护层也发生了变化。就浸渍制品来说，配合胶乳的熟成作用包括：(1) 增进配合无机填料的补强效果；(2) 达到配合油类配合剂的软化效果；(3) 达到配合硫化剂的预硫化效果；(4) 使配合剂加到胶乳中后达到均匀分散和湿润的效果；(5) 达到配合增粘乳浊液的增粘效果；(6) 增进并用不同胶乳品种之间的互容效果；(7) 减少配合胶乳在加工过程中的变异性等等。

上述各熟成效果，将因所用的胶乳种类和配合体系的不同而异。所以最合适的熟成条件必须根据不同制品、不同配方和不同工艺综合考虑，通过试验确定。

3.8. 胶乳硫化程度的检验

无论是配合胶乳预硫化还是配合胶乳的熟成都要知道预硫化深度，测出胶乳预硫化过程或熟成过程中达到了何种交联程度，这是很重要的一个数据。目前硫化程度的检验方法有：

(1) 氯仿值试验　在一适当的容器中，加入1体积的胶乳，再加入1～2体积的三氯甲烷（氯仿），用玻璃棒搅匀至凝固，观察凝胶块的状态，凝胶呈面团状，可以拉很长并带有粘性时为二级初；凝胶呈面团状，可拉相当程度不断为二级中；凝胶呈面团状，稍拉长即断，但较韧为二级末；凝胶呈面团状，一拉就断，但胶团比较细滑为三级初；凝胶呈颗粒状，表面较粗糙者为三级中；凝胶呈颗粒状，可以捏成团为三级末；凝胶呈颗粒状，虽还可捏成团，但颗粒和结团较粗糙为四级初；凝胶呈颗粒状，不易成团，有细碎趋势时为四级中；全部凝胶呈极小颗粒状态为四级末。

(2) 溶胀试验　这是一种用测定平衡溶胀率来判断预硫化程度的方法，这比氯仿值试验准确，但测定时间较长。

用流布或浸渍成膜，在室温下干燥，制成0.1～0.2mm厚的干胶膜。用圆型裁刀裁取试样。将装有甲苯的培养皿放在方格纸上，小心地将试样放入培养皿中，盖好培养皿。用达到平衡溶胀时的读数和试样原直径，按下式计算溶胀率，根据硫化程度与溶胀率（在某溶剂下）的对应关系确定该硫化程度。

$$\text{溶胀率}\% = \frac{\text{平衡溶胀直径} - \text{试样原直径}}{\text{试样原直径}} \times 100$$

天然橡胶在甲苯中硫化程度与溶胀率的关系为：未硫化时，溶胀率为160%；轻微硫化时，溶胀率为100～160%；中等硫化时，溶胀率为80～100%；完成硫化时，溶胀率为75%。

P. F. Mumy改进溶胀平衡试验法，用专门涂有氧化锌加胶粘剂的涂布纸（mita纸），其胶粘剂可很快溶于甲苯，以保证脱出的胶膜迅速溶胀而不致破裂和变形。P. F. Mumy在mita纸上涂上厚度为0.1～0.15mm的胶乳胶膜，代替流布或浸渍胶膜，让该胶膜在室温下干燥

5min，然后浸入甲苯15min就可达到溶胀平衡。

(3) 松弛模数法　这是马来西亚橡胶生产研究协会发明的方法，以代替氯仿值和溶胀试验法。该法采用玻璃管，在配合胶乳中直浸，取出后放入70℃的干燥箱烘干，最多不超过4min，然后手工将胶膜卷成一环状胶圈，称重，测定其在100%拉伸下1min后的负荷。预硫化松弛模数值用下式计算：

$$\text{预硫化松弛模数（PRM）值}=\frac{FdL}{2m}$$

式中　F——拉伸1min后的负荷，kgf；

d——橡胶的密度，g/cm³；

L——玻璃管的外圆周长，cm；

m——胶圈的质量，g。

4. 凝固剂配制

胶乳加工制作制品的过程与原料胶乳贮存、运输以及胶乳配合、预硫化的过程不同，对胶乳的稳定性要求正好相反。用配料胶乳或预硫化胶乳加工成制品，首先要使胶乳去稳、胶凝、成形。因此，使胶乳稳定性按工艺要求发生变化是制品工艺的关键，不同的加工工艺有不同的去稳、胶凝要求。

在讲稳定性时，我们讲过任何能增大胶乳粒子的电荷，加强胶粒保护层及其水合度的各因素均能增加胶乳的稳定性。同样，任何能削弱、除去胶乳粒子的电荷、保护层及水合度的因素，都有助于实现胶凝。实现胶凝的因素有：(1) 冷冻、喷雾干燥，脱水胶凝；(2) 多孔物（如石膏、素烧瓷）吸去胶乳中水分，使胶乳脱水胶凝；(3) 使胶乳粒子放电胶凝（如电沉积）；(4) 加热去稳胶凝；(5) 机械去稳胶凝；(6) 有机溶剂类去稳胶凝；(7) 减少胶粒电荷如使用酸、多价金属盐等使胶乳胶凝；(8) 直接攻击胶粒保护层如使天然胶乳中蛋白质破坏或产生沉淀，使合成胶乳中表面活性物质产生沉淀等使胶乳胶凝；(9) 加入热敏剂、缓凝剂等使胶乳胶凝……这些去稳胶凝因素是综合讲述，对于不同的工艺则使用不同的去稳胶凝方法（因素）；可能择其一种因素或是几个因素一并使用，但是不管采取哪种办法胶凝，都是要从外界施加给胶乳一个或几个胶凝因素，以促进胶乳按需要胶凝。这些外施胶凝因素，有通电的、加热的、冷冻的、吸水的和加入其它使胶乳胶凝的物质即凝固剂等等。

4.1. 凝固剂的组成

上述外加胶凝因素中有内施凝固剂和外施凝固剂，常用的外施凝固剂是多价金属盐凝固剂，它们的组成为：主剂、溶剂、湿润剂、载体（常称附型剂）等，其主剂就是起凝固作用的组分，通常是多价金属盐如硝酸、盐酸、醋酸、硼酸等的钙盐、铵盐和钡盐。

对于凝固剂主剂，首先要考虑的是它的胶凝能力和凝胶性能，对所使用的溶剂的溶解度、所组成溶液的粘度和主剂在模型表面的干燥情况、吸湿情况、水对它的溶解性（关系到后来的沥滤效果）以及主剂对橡胶的影响，如是否延缓老化、促进老化等也要考虑，此外还要考虑主剂的价格、成本情况等等。

常用的溶剂是水和醇。主要考虑它对主剂的溶解度及其在模型表面的蒸发速度。根据不同的工艺要求来选择其蒸发速度。溶剂的价格也是要考虑的因素之一，其次还有安全卫生等因素。

在凝固剂中加入湿润剂的目的是调节胶乳在模型表面的湿润性，以防止在浸渍操作时产生气泡并附于模型上，同时也可以防止浸渍时由于湿润不足而在胶乳表面产生波纹状缺陷。

使用载体的目的是改善凝固剂的附着性能，使凝固剂能均匀地附于模型表面，另外载体可以让溶解度已达到最大限度的主剂更大量地附着在模型表面，从而提高凝固能力。通常用作载体的物质，可以是陶土、淀粉、阿拉伯胶（桃胶）、滑石粉、白炭黑、虫胶、皂土以及聚乙烯醇或其它能增粘的合适物质。载体的种类和用量仍是根据工艺或制品需要进行选择。在凝固剂中还有加入如消泡剂之类的表面活性物质，以改善凝固剂性能，使之更适应工艺需要。表38列举了一些凝固剂的组成。

表38　凝固剂的组成（质量比）和效果[42]

主剂		溶剂		湿润剂①（非离子型）	载体②	胶凝效果	
种类	浓度	甲醇	水			沉积厚度，mm	沉积状况
硝酸钙 $Ca(NO_3)_2\cdot 3H_2O$	15%	80	20	0.2	二氧化硅溶胶	约0.3	极好
	30%	90	10	0.1	滑石粉	约0.6	注意中泡
	50%	90	10	0.05	—	约0.8	极好
	60%	90	10	—	虫胶	约1.3	良
	60%	100	—	0.02	—	约1.5	注意沉积面凹凸不平
氯化钙 $CaCl_2\cdot 6H_2O$	30%	100	—	0.05	虫胶	约0.8	如果离开胶面速度过快，要注意干燥中的胶膜

① 牌号为エマルラオアー0，バルカスタッフ LW，プリジ30和ペグノール#1000等。

② 提高附型的有虫胶、明胶、PVA和CMC等；防止胶膜粘折的有二氧化硅溶胶、滑石粉和白炭黑之类。

表 39　各种金属盐对天然胶乳的胶凝能力

阳离子	阴离子	分子式	溶解(25℃)度① %	浓度② %	胶凝能力 (25℃)	凝胶状态	
						初期	最终
NH_4^+	Cl^-	NH_4Cl	37	20	低	非常软	均一
	$(NO_3)^-$	NH_4NO_3	140	50	中	良	均一
	$(SO_4)^{2}$	$(NH_4)_2SO_4$	74	50	低	非常软	均一
	$(Ac)^-$	NH_4Ac	140	50	低	中	中
Ba^{2+}	Cl^-	$BaCl_2 \cdot 2H_2O$	30	20	低	非常软	均一
	$(NO_3)^-$	$Ba(NO_3)_2$	9	5	低	良	均一
	$(Ac)^-$	$Ba(Ac)_2$	45	20	低	中	中
Ca^{2+}	Cl^-	$CaCl_2 \cdot 6H_2O$	140	50	良	良	均一
	$(NO_3)^-$	$Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$	90	50	良	良	均一
	$(Ac)^-$	$Ca(Ac)_2 \cdot 2H_2O$	35	20	中	中	中
Mg^{2+}	Cl^-	$MgCl_2 \cdot 6H_2O$	40	20	中	良	中
Zn^{2+}	Cl^-	$ZnCl_2$	400	100	中	良	中
	$(NO_3)^-$	$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	110	50	中	良	中
	$(Ac)^-$	$Zn(Ac)_2 \cdot 2H_2O$	40	20	低	非常软	中

① 100ml 水中所溶解的克数。

② 100 克溶剂中所溶解的克数(NH_4、Ba、Zn 盐溶于水，Ca、Mg 盐溶于甲醇)。

有资料介绍[43]，为改善凝固剂的吸湿性和反复浸渍时的每次浸渍层间的剥离问题，以及提高凝固剂的凝固能力等，发明了一种由胶乳、凝固主剂如钙盐和合适的表面活性剂组成的水乳液凝固剂。这种凝固剂从介绍的情况看综合了多价金属盐、有机铵盐类凝固剂各自的优点，是个值得探讨的问题。

4.2.　凝固剂主剂

在外施凝固剂中，主剂为多价金属盐类，主要使用的是氯化钙与硝酸钙，铵盐多用有机酸如醋酸、硼酸的有机铵盐，无机铵盐在热敏（凝固）剂上有使用，钡盐用的不多，3 价盐也从未见使用过。总之，一价盐的金属离子带 1 个电荷，胶凝效力过低，胶乳不稳定性过程或是根本不发生，或是发生的很慢。当胶粒相互接触时，它的保护层未被破坏，所以无法产生胶凝，一般一价盐不能引起橡胶沉积[44]。而 3 价金属盐的金属离子带 3 个正电荷，胶凝能力太强，一经与胶乳接触，橡胶粒子迅速去稳，在很多点上形成致密凝块而不是凝胶。众所周知只有那种极为均匀的具有空间结构的凝胶，才能在脱水收缩后易于形成牢固的制品。所以在大多数情况下，3 价金属盐使胶乳在模型上形成一层十分微薄而稠密的橡胶膜，且这层薄膜的厚度不再增长，不管胶停多长时间其厚度仍不发生变化，因此 3 价金属盐也无法使用。相反，两价金属盐的金属离子却能使胶乳粒子的不稳定性过程进行得十分顺利，从而保证形成均匀牢固的优质凝胶。各种金属盐对胶乳的胶凝能力（对天然胶乳）如表 39 所示。

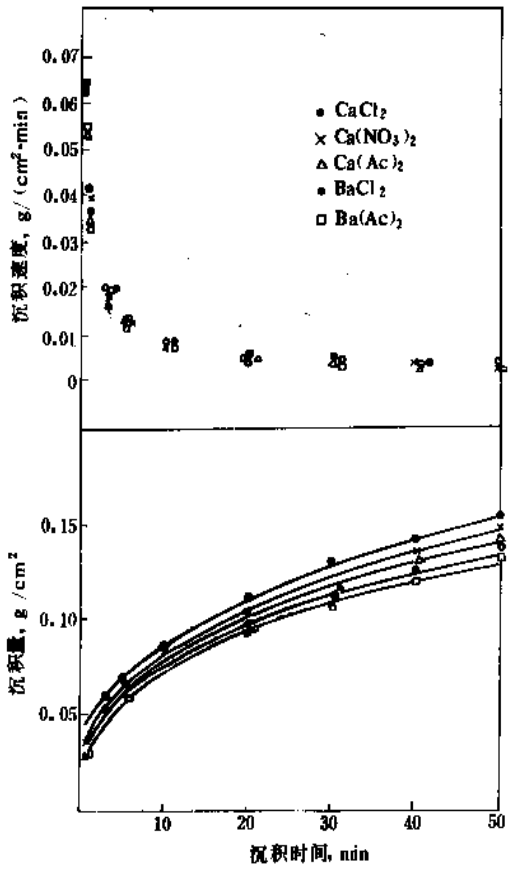


图 7　不同金属盐对沉积过程的影响

据介绍[45]，对5种不同的钙盐和钡盐进行胶凝沉积能力的研究得出如图7的结果。实验表明所有的二价盐的沉积过程十分相近。它们的胶凝沉积能力的顺序是：氯化钙>硝酸钙>醋酸钙>氯化钡>醋酸钡。总的来说钙盐的胶凝能力大于钡盐的胶凝能力。就阴离子来说 $Cl^->NO_3^->Ac^-$。主剂的种类不仅影响胶凝能力、沉积速度和沉积量，而且还影响沉积的凝胶浓度和凝胶的性能。不仅主剂种类不同发生上述影响，主剂的浓度不同也影响上述各量。

4.3. 凝固剂的配制

在表38中列举了一些凝固剂的组成。不管什么凝固剂，只要是用于浸渍工艺，其大致组成基本上大同小异。国内在检查手套生产中出现了某些改进，简化了某些成分。

各种凝固剂配制时，载体（附型剂）的选择是重要的，对于厚制品如何提高凝固剂的浓度，增强胶凝能力也不可忽视。此外凝固剂整体的均匀性等是凝固剂配方拟订和配制中必须很好考虑解决的问题。具体配制凝固剂的操作并不困难，一般先将根据工艺要求由配方确定的主剂进行溶解，溶剂有醇有水，绝大多数情况下用水。载体则根据工艺和制品的要求确定其品种，厚制品用的粘稠一些，薄制品用的稀薄一些。将凝固剂按表38的组分混合在一起后（如若混不匀则要进一步加工），糊化均匀或研磨均匀。凝固剂配好后一般控制其粘度、总固和钙含量、附着量等各项技术指标。

参考文献

[1] 沖倉，ポリマーダイジエスト，38(1)，93(1986).
[2] "Kirk-Othmer"，3rd ed，vol. 20，p. 421，1982.
[3] 同[1]，38(2)，78(1986).
[4] 化学工业部橡胶工业研究设计院等，《化工产品手册·橡胶和橡胶制品》，化学工业出版社，北京，1988年。
[4a] 同[2]，pp. 423～424.
[5] Calvert，K. O.，"Polymer Latices and Their Application"，p. 42，Applied Science Publishers Ltd.，London，1982.
[6] 同[2]，p. 426.
[6a] Spacht，R. B. et al.，*Rubber Chem. Technol.*，37(1)，210 (1964).
[7] 胡又牧、魏邦柱主编，《胶乳应用技术》，690页，化学工业出版社，北京，1990年。
[7a] 刘大华主编，《合成橡胶工业手册》，1155～1237页，化学工业出版社，北京，1991年。
[8] 同[1]，38(2)，80(1986).
[9] 同[5]，p. 45.
[10] 同[2]，p. 420.
[11] 陈仕汉、关金兰，胶乳工业，(3)，27(1911)。
[12] 同[2]，p. 419.
[13] Jones，H. C.，Klaman，C. A.，*Rubber Age*，70，325(1951).
[14] 同[7]，599页。
[15] Paul Becher 著，傅鹰译，《乳状液理论与实践》，科学出版社，北京，1964年。
[16] Noble，R. J.，"Latex in Industry"，*Rubber Age*，*New York*，(1953).
[17] 同[1]，38(3)，97(1986).
[17a] 沖倉，日本ゴム協会誌，40(10)，856(1967).
[18] Pendle，T. D.，*NR Technol.*，5(3)，1974.
[19] *Rubber Develop.*，23(3)，96(1970).
[20] "NR Tech. Information Sheet"，L52，1982.
[21] "NR Tech Information Sheet"，L53，1982.
[22] "NR Tech Information Sheet"，L54，1982.
[23] "Revultex Information Sheet"，Revertex Ltd. Polymer Div.，Nov.，1972.
[24] 沖倉，ポリマーの友，2(6)，26(1965).
[25] "NRPRA，Tech. Information Sheet"，No. 23.
[26] ゴム，11(8)，35(1964).
[27] 同[1]，38(4)，75(1986).
[28] 同[7]，173页。
[29] *J. Nat. Rubber Research*，5(1)，27～40(1990).
[29a] 刘华力译，胶乳工业，(3)，31(1991)。
[30] 同[1]，33(7)，39(1981).
[30a] 同[1]，38(8)，78(1986).
[30b] 同[1]，33(9)，83(1981).
[30c] 沖倉著，陈清新译，胶乳工业，(1)，34(1983)。
[31] DE 4037814.
[32] 沖倉，ゴム，10(7，8)，486(1963).
[33] 同[7]，168页。
[33a] 同[1]，38(5)，97(1986)。
[34] 特許公報 昭35—1540(1960).
[35] Gregson，T. C. et al.，*Rubber Age N. Y.*，89(1)，81(196)).
[35a] Blackley，D. C.，"High Polymer Latices"，vol. 1，p. 387，Palmerton Publishing Co.，Inc.，New York，1966.
[36] 箕浦等，工化誌，64(11)，2066(1961).
[36a] Minoura，Y.，Asam，M.，*J. Appl. Polym. Sci.*，5，233，401 (1961).
[37] Lamm，A.，Lamm，G.，"Proceeding of 1962 Tihany Symposium on Radiation Chemistry"，p. 245 Akademiai Kiado，Budapest，1964.
[38] Ambroz，H.，*J. Polym. Sci.*，*Polym. Symp.*，(42)，1339 (1973).
[39] Лазарева，Л. А. и др.，Каучук и резина，(10)，16(1972).
[40] "The Vnternational Polymer Latex Conference"，p. 11/1，1978.
[41] A. D. T. Gorton 著，李国挺译，胶乳工业，(3)，34(1985)。
[42] 国沢新太郎，古谷正之监修，"エマルジヨン・ラテックスハンドブック"，大成社，東京，昭和50年.
[43] 张智明译，胶乳工业，(1)40(1992)。
[44] С. С. Воюцкий，Е. В. Щтарх 著，胡又牧译，《高聚物分散

休成膜过程的物理化学》，141 页，化学工业出版社，北京，1960 年。

[45] 同[7]，125 页。

基本参考文献

1. 国沢新太郎，古谷正之監修，“エマルジヨン・ラテックス ハンドブック”，大成社，東京，昭和 50 年。
2. 胡又牧、魏邦柱主编，《胶乳应用技术》，化学工业出版社，北京，1990 年。
3. Blackley, D. C., “High Polymer Latices”, vol.s Ⅰ & Ⅱ, Palmerton Publishing Co., Inc., New York, 1966.
4. Calrert, K. O. et al., “Polymer Latices and Their Application”, Applide Science Publishers ltd., London, 1982.
5. Еркова, Л. А. и др., “Латексы”, 《Химия》, Москва, 1983.
6. 朱敏主编，《橡胶化学与物理》，化学工业出版社，北京，1985 年。
7. 谢遂志主编，《橡胶工业手册·第一分册·生胶与骨架材料》，修订版，化学工业出版社，北京，1989 年。
8. 王梦蛟主编，《橡胶工业手册·第二分册·配合剂》，修订版，化学工业出版社，北京，1989 年。
9. 赵光贤主编，《橡胶工业手册·第七分册·生活橡胶制品和胶乳制品》，修订版，化学工业出版社，北京，1990 年。

jiaoti

胶　体　Colloids

马季铭　北京大学化学系

1. **定义**…… 483
2. **分类**…… 483
3. **形成**…… 484
3.1. 分散法…… 484
3.2. 凝聚法…… 484
3.2.1. 气相法…… 484
3.2.2. 液相法…… 484
3.2.3. 固相法…… 485
3.3. 单分散胶体…… 485
3.3.1. 金属氧化物…… 485
3.3.2. 聚合物胶乳…… 485
3.4. 溶胶的净化…… 485
4. **鉴定**…… 486
4.1. 胶体粒子的大小和形状…… 486
4.2. 比表面…… 486
4.2.1. 气体吸附法…… 486
4.2.2. 溶液吸附法…… 486
4.3. 孔性…… 487
5. **特性**…… 487
5.1. 动力学特性…… 487
5.2. 光散射…… 487
5.3. 高界面能…… 488
5.4. 电动性质和双电层结构…… 488
5.4.1. 电动现象…… 488
5.4.2. 双电层结构…… 489
5.5. 稳定性…… 489
5.5.1. 电解质聚沉和 DLVO 理论…… 489
5.5.2. 空间稳定作用…… 489
5.6. 流变性…… 490
6. **应用**…… 491
6.1. 一般用途…… 491
6.2. 几种重要的胶体体系…… 492
7. **胶体的危害及其破坏**…… 492
7.1. 胶体的危害…… 492
7.2. 胶体的破坏…… 493
7.2.1. 气溶胶…… 493
7.2.2. 溶胶和悬浮液…… 493
7.2.3. 乳状液…… 493
7.2.4. 泡沫…… 493
参考文献…… 493

1. 定　义

胶体是高度分散的分散体系，其分散相的粒子大小在 1nm 到 1μm 之间[1]，因此，胶体粒子是多个分子的聚集体，但通常远小于肉眼可见的大粒子。这种高度分散的本质决定了胶体的许多独特性质。根据定义，胶体是以粒子大小为特征的，它是物质存在的一种形式，而不是特定的某类物质。许多通常认为是晶体的物质，例如盐、蔗糖，在适当条件下都能以胶体的形式存在。应该指出，上述定义中的粒子大小范围并无严格的标准。实际上，粗分散体系有许多性质与胶体相似，所以广义的胶体常常把粗分散体系也包括在内。另外，粒子不一定在所有三维方向上都处在上述的大小范围内，许多体系的粒子只在二维方向（如纤维）、甚至一维方向（如片状粘土粒子）上处于胶体范围，体系同样显示出胶体的特征（另见分散和分散体系）。

2. 分　类

根据构成胶体（包括粗分散体系）的分散介质与分散相的聚集状态，可以将胶体分类。各类胶体的有关名称及实例列在表 1 中。表中所列的体系实例充分说明了胶体体系所涉及范围之广。

以液体为分散介质的胶体是最常见的胶体分散体系，它可以分为亲液胶体与憎液胶体。溶液中高分子的

表1 胶体按分散相与分散介质的聚集状态分类

分散相	分散介质	体系名称或实例
液	气	气溶胶，如雾
固	气	气溶胶，如烟、尘
气	液	泡沫，如灭火泡沫
液	液	乳状液，如牛奶
固	液	溶胶、悬浮液与凝胶，如油漆、泥浆
气	固	固体泡沫，如泡沫塑料
液	固	珍珠及某些宝石
固	固	合金，有色玻璃

尺寸大都处在上述定义的胶体粒子大小范围之内，它们在很多方面，例如动力学性质、光散射、流变性质等，与胶体的性质极为相似，但是高分子溶液是真溶液而非多相体系，其“分散相”是单个的大分子，这与分散相粒子为多个分子聚集体的常见的胶体不同。从热力学观点来看，前者是稳定的，能自发形成和可逆复原，而后者是不稳定的，破坏后不能自发复原。过去常称前者为可逆胶体，后者为不可逆胶体。从粒子与介质的亲合性来看，前者为亲液胶体，后者为憎液胶体。如果介质是水，则分别称为亲水胶体和憎水胶体。在液体介质中，胶体粒子也可以由许多比较小的两亲分子（分子由亲水的极性基团和亲油的碳氢链组成）缔合而成，此即胶束。胶束的大小也在胶体粒子大小的范围之内，有正胶束（里面为烃核，外层为极性基团，分散在水或其它极性介质中）和反胶束（里面为极性基团，外层为碳氢链，分散在非极性介质中）之分。与高聚物的不同之处是这种缔合是可逆的。此类胶体称为缔合胶体，本质上也属于亲液胶体，是热力学稳定体系。

3. 形 成

胶体的特点在于分散相粒子的大小处在特定的分散度范围内。亲液胶体可以自发形成。对于憎液胶体和以气体、固体为分散介质的其它胶体，它们的制备不外乎两个途径：将大块物质粉碎成胶体大小，或是使小分子或离子聚集成胶体粒子。前者称为分散法，后者叫做凝聚法。

3.1. 分 散 法

将大块物质（粗粒子）分散有3种方式，即机械分散、超声分散和胶溶分散。在工业上应用较多的是机械分散法。常用的机械分散设备有球磨机、振动磨、胶体磨、砂磨、乳化泵等。超细气流粉碎法是利用高速气流的剪切作用将颗粒粉碎，也属于机械分散法。机械分散法一般只能将粒子磨细到1μm左右。在分散过程中常常需要加入稳定剂以防止磨细的粒子重新团聚。有关固体粒子的分散方法及设备，可参看专门的文献[2,3]。

超声分散法是利用高频率的超声波传入介质，在介质内形成相同频率的疏密交替，对分散相产生很大的撕碎力，从而达到分散的目的。超声分散广泛用于制备乳状液。文献[4，5]有关于制造乳状液及液体气溶胶设备的详细介绍。

胶溶法是把暂时聚集在一起的胶体粒子重新分开而成溶胶。许多刚形成的沉淀实际上是胶体粒子的聚集体，由于缺少稳定剂或是起聚沉作用的电解质过多而聚集在一起。此时若加入稳定剂或洗去多余的电解质则可能使沉淀转化成溶胶，这称为胶溶作用。胶溶作用只发生于新鲜的沉淀，如果沉淀放置较久，小粒子间已形成牢固的连接，就不能用胶溶作用来达到重新分散的目的。

3.2. 凝 聚 法

分散度较高的胶体一般皆用凝聚法制备。凝聚法的基本原理是使分子或离子在液相、气相或固相中凝聚成胶体大小的粒子而析出。

3.2.1. 气 相 法

在气相介质中制备胶体（粉末），有不发生化学反应的气相蒸发冷凝法和通过化学反应合成所需化合物的气相化学反应法。前者是用高温加热或其它方法将最终产品化合物或相同组成的固体强制蒸发，然后急冷，凝结成胶体大小的粒子，又称作物理气相沉积法（PVD法）。利用通入惰性气体改变压力，可以控制所形成的微粒大小。物质的加热源可采用高频感应、电阻炉、直流电弧、等离子体和激光束等，以高频感应加热法应用最广。气相化学反应法是利用挥发性金属化合物的蒸气通过化学反应生成所需化合物的方法，又称作化学气相沉积法（CVD法）。它包括单一化合物的热分解和两种以上物质之间的气相反应。根据所用的热源，CVD法又可分为等离子体法、激光法、电阻炉法和化学焰法。

PVD法和CVD法具有生成物纯度高、粒径均匀、分散性好等优点，目前已用于生产精密陶瓷、催化剂、磁性材料中使用的超微粉末材料。

3.2.2. 液 相 法

液相法制备胶体具有设备简单、原料易得、化学组成控制准确等特点，是实验室和工业上广泛采用的方法，包括改换溶剂法和化学反应法。

（1）改换溶剂法　此法不涉及化学反应，主要是利用同一物质在不同溶剂中溶解度相差悬殊的这种性质。例如，将松香的酒精溶液滴入水中，由于松香在水中的溶解度很低，溶质以胶体粒子大小析出，生成松香的水溶胶。此种方法虽然简便，但得到的粒子不够细。

（2）化学反应法　凡生成不溶物的复分解、水解、氧化还原等反应，皆可用来制备溶胶。此方法的主要步

骤是先形成某种以分子水平分散的过饱和溶液，然后从该过饱和溶液中沉淀出具有适当分散度的粒子。沉淀时新相的形成包括两个阶段，即晶核的形成与晶体长大。这两个过程的相对快慢将决定所得沉淀的粒子大小。显然，当晶核形成速度快而长大速度慢时，可得到高分散的胶体；反之则容易生成大颗粒的沉淀。

由于小粒子有很大的比表面，界面能高，它们很容易团聚。因此，在用溶液法制备胶体时，常常需要加入表面活性剂或高分子作为稳定剂，它们吸附在粒子与介质的界面上，通过降低界面能、提高界面电势或形成保护层等机制，防止胶体粒子间的聚结。

3.2.3. 固相法

利用固体作为反应介质，特别是以多孔性固体的孔道作为尺寸限定的反应环境，可以合成出粒度均匀而且确定的胶体粒子，这是近年来发展起来的制备胶体粒子在固体介质中的复合体的新技术。目前已经在多孔玻璃[6~8]和分子筛[9,10]中实现了 nm 级金属粒子（例如 Ag）和半导体粒子（例如 CdS）的合成。

3.3. 单分散胶体

用凝聚法制得的溶胶通常是多分散的，原因是一般条件下新核的生成与已有核的长大是同时进行的。换言之，最终得到的粒子是由不同时刻形成的核长大而成的。如果控制实验条件，把成核过程限制在溶胶开始形成后的一段相当短的时间间隔里，则可以得到单分散的溶胶。为此，有两种做法，一是取极小粒子加入到过饱和溶液中作为晶种，二是创造条件，使均态成核作用能够在短暂的瞬间爆发式完成。Zsigmondy 曾用晶种法制得了接近单分散的金属胶[11]。用均态成核作用生成单分散胶体的过程如图 1 所示。控制溶质的过饱和程度，使之略高于成核浓度。晶核一旦形成，溶液浓度即迅速下降到成核浓度以下，但仍高于饱和浓度，于是不再生成新的晶核，全部晶核均在这一很短的时间内形成，在以后的时间内则以相同的速度慢慢长大，从而得到单分散溶胶。

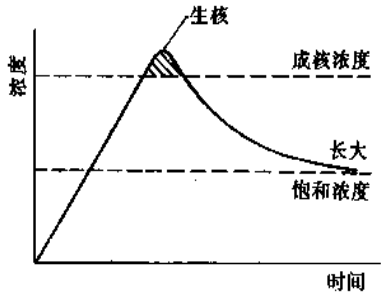


图 1　将生核期与生长期分开以制备单分散溶胶的示意图

单分散溶胶不仅在胶体科学的基础研究中是很有价值的模型材料，而且在作为涂料、催化剂、记录材料、精密陶瓷及药物载体使用方面显示出独特的优点[12]。近年来已成功地在实验室及工业规模上制备了许多种单分散胶体，其中最有代表性的是金属氧化物和聚合物胶乳。

3.3.1. 金属氧化物

Matijevic 及其同事在合成大小和形状均一的金属氧化物粒子方面作了大量的工作[12,13]。他们使用的方法是使金属盐在水溶液中于高温下缓慢地可控水解，溶液中经常有能与金属形成络合离子的 SO_4^{-2} 或 PO_4^{-3} 存在。通过调节温度或者阴离子与阳离子的释放来控制水解，以保证只发生一次爆发成核，随后则在已形成的核上缓慢生长。利用这一方法，成功地合成了多种单分散的无机化合物胶体，例如 SiO_2、ZrO_2、V_2O_5、Al_2O_3、α-Fe_2O_3、TiO_2、$Cr(OH)_3$、La_2O_3、Ga_2O_3 以及 CdS、AgCl、$CaSO_4$ 等。

3.3.2. 聚合物胶乳

聚合物胶乳是聚合物粒子在水中的悬浮液。利用乳液聚合法已成功地制得了平均粒径小于 5μm 的多种单分散胶乳，例如聚苯乙烯、聚醋酸乙烯酯、聚氯乙烯、丁苯橡胶、聚丙烯酸树脂等[14~16]。乳液聚合通常在含有大量乳化剂的溶液中进行，单体被乳化成液滴，过量的乳化剂则形成胶束，溶液中加有可溶性的引发剂。聚合反应首先在单体浓度很低的均相溶液中发生，形成的低聚物逐渐变得不溶于水而进入胶束并在其中继续长大，溶液中的单体由乳化的单体液滴中得到补充。这样就以胶束为核心形成了粒度相当均匀的胶乳粒子，其粒度变化可小于 1%。利用溶胀乳液聚合方法[17]，可以得到粒径在 2～20μm 之间的更大的胶乳粒子，其粒度变化率小于约 3%。

3.4. 溶胶的净化

未经纯化的溶胶往往含有很多电解质或其它杂质。少量的电解质可使胶体粒子因吸附离子而带电，因而对于稳定胶体是必要的；过量的电解质对胶体的稳定反而有害，因此，胶体制得后往往要进行纯化处理。

最常用的纯化方法是渗析，它是利用胶体粒子不能透过半透膜、而离子或小分子能透过膜的性质，将多余的电解质或小分子杂质从胶体中除去。常用的半透膜是纤维素膜。将装有溶胶的膜袋浸在水中，因为膜内外存在浓差，膜内的离子或小分子向膜外迁移，从而降低了溶胶中的杂质浓度。不时更换膜外的水，经过较长时间的渗析，即可达到纯化胶体的目的。为了加快渗析速度，可外加一电场，以提高离子的迁移速度，此即电渗析法。

纯化溶胶也可以用超过滤法，它与渗析的不同在于溶胶在过滤时是整体流动的（在加压下），超过滤法是采

用孔径极小而孔数很多的膜片作为滤膜。一种称作 Nucleopore 的膜是用聚酯膜经放射线粒子辐射后用酸或碱腐蚀成孔的[18]，其孔洞为大小均一的圆形，是对粒径在 0.1μm 以上的胶体粒子进行分离和分级的理想半透膜。但是它的孔洞密度较低，限制了过滤速度。应用更广的是由交联的纤维形成孔洞的纤维素膜，其孔洞均匀性稍差，但过滤速度要快得多。另一种膜设计成内部有许多小孔的中空纤维的形式，使胶体悬浮液流过纤维的空腔，滤液则径向地流出纤维壁。这种设计具有横流过滤的特点，溶胶的流动方向与透过过滤器的流动方向垂直，从而防止了滤饼的形成，这特别适合于大规模分离的工艺操作[19]。

4. 鉴 定

4.1. 胶体粒子的大小和形状

胶体粒子的形状很复杂，但是可以用适当的几何模型作近似表示。最简单的是球形粒子，此时仅用一个参量——半径 r 即可表征。许多实际体系确是如此，如乳状液中的分散相液珠，天然与合成的胶乳，球蛋白分子及一些病毒等。当粒子的形状偏离球形时，通常可视其为椭球体。描述椭球体需用两个变量：旋转半轴 a 及最大旋转半径 b。轴比 a/b 表示粒子偏离球形的程度；轴比等于 1 即为球体，如果 $a/b>1$，属于长椭球体；若 $a/b<1$，则是扁椭球体；当 $a\gg b$ 时，粒子成棒状；$a\ll b$ 时则为片状，其情形如图 2 所示。这样，利用椭球体模型可以将各种形状的胶体包括在内。

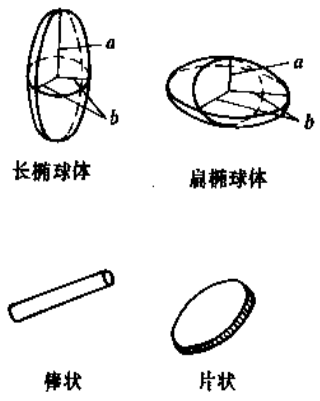


图 2 非球形粒子的几何模型

粒子大小完全均一的体系称为单分散体系。除极少数情形外，绝大部分胶体体系是多分散的，粒子的大小不均一。表征多分散体系的最直接的方法是列出各种大小粒子的分布情况，但此类结果不易得到。因此，通常用粒子直径的平均值和分布宽度来描述多分散体系。应该强调的是，粒子直径的平均值随所用的实验方法而异，一般有以下 3 种形式：

$$\text{数均直径}\quad \bar{d}_n=\frac{\sum n_i d_i}{\sum n_i}$$

$$\text{面均直径}\quad \bar{d}_s=\frac{\sum n_i d_i^2}{\sum n_i d_i}$$

$$\text{体均直径}\quad \bar{d}_v=\frac{\sum n_i d_i^3}{\sum n_i d_i^2}$$

式中 n_i 代表直径为 d_i 的粒子数。对于单分散体系，$\bar{d}_n=\bar{d}_s=\bar{d}_v$。对于多分散体系，则 $\bar{d}_n<\bar{d}_s<\bar{d}_v$，它们之间的差别越大，说明分布越宽。通常用 $\bar{d}_s/\bar{d}_n$ 表示多分散程度。

测量胶体粒子的大小、形状和形貌的最直接的方法是透射和扫描电镜法。常规的光学显微镜的分辨率不足以测定胶体体系的初级粒子，只能看到粒子的聚集体。测定粒子大小及分布的间接方法有沉降法（包括重力沉降及离心沉降），Coulter 计数器法[20]，光散射法[21]，流体力学色谱法[22]等。具体方法的选择取决于所测体系的粒子大小范围及物理化学性质。对于较小的胶体粒子，光子相关光谱法[23]是一种迅速而准确的方法。

4.2. 比表面

在某些应用中（例如催化剂，吸附剂），粒子的表面积起着更直接的作用。单位重量固体所具有的总表面积称为该物质的比表面。测量粒子的比表面常常使用吸附法，包括气体吸附法及溶液吸附法。

4.2.1. 气体吸附法

迄今为止，测定比表面公认的标准方法仍是 BET 低温氮吸附法[24]。此法的基础是在低温（−195℃）下令试样吸附氮气，测定吸附量随氮的相对压力（p/p_0）的变化，然后将这些数据用 BET 二常数公式的直线形式处理：

$$\frac{p/p_0}{V(1-p/p_0)}=\frac{1}{V_m\cdot C}+\frac{C-1}{V_m\cdot C}(p/p_0)$$

式中 V——吸附剂的体积；

V_m——以单分子层盖满吸附剂的饱和吸附量；

C——常数。

以 $\frac{p/p_0}{V(1-p/p_0)}$ 对 p/p_0 作图，应得一直线，从直线的斜率与截距可得到 V_m。若已知每个吸附分子的横截面积，即可得到固体的表面积。现时统一采用的吸附气体是氮，其分子面积可查阅有关文献。

4.2.2. 溶液吸附法

在溶液吸附中，测定溶液吸附是 a 随浓度 c 的变化，即吸附等温线。固体自溶液中的吸附绝大多数是单分子层吸附，等温线可用兰格缪尔（Langmuir）方程表示[25]：

$$\frac{a}{a_m}=\theta=\frac{bc}{1+bc}$$

式中　b——常数。

一般将 a_m 当作是溶质在固体表面铺满单分子层时的吸附量。自 $1/a$ 对 $1/c$ 作图所得直线的斜率即可得到 a_m。若已知吸附分子的横截面积，即可得到吸附剂的比表面。用溶液吸附法测定比表面常用的吸附质为脂肪酸和染料[26]。溶液吸附法虽然简便，但是因为有溶剂存在，在溶液吸附中即使溶质的吸附量达到饱和，也并不意味着表面上不存在溶剂分子。另外，溶质分子在表面上的取向往往有多种可能，因此，用溶液吸附法测定比表面不如气体吸附法可靠。

4.3. 孔　性

作为吸附剂使用的胶体粒子（固体粉末）常常是多孔的，孔内的表面积占据了粒子总表面积的大部分，孔的大小和形状也各不相同。测定多孔物质孔体积的方法很多，最常用的是四氯化碳吸附法。此法以四氯化碳作吸附质，由试样吸附的四氯化碳的重量来计算试样内的微孔总体积。多孔物中孔的形状极为复杂，有圆形、椭圆形、三角形、哑铃形及各种不规则形状。孔的立体结构则更为复杂。为简化起见，常假定微孔是圆柱形的。从多孔物质的比表面和微孔总体积可得到微孔的平均半径。而要了解多孔物的孔结构全貌，就必须测定试样的孔径分布。多孔物孔径分布的测定方法视试样的孔径范围大小而定。孔半径在 10nm 以下的试样，通常用低温 N_2 吸附或有机蒸气吸附法，从发生毛细凝聚的脱附等温线确定其孔径分布[27]。孔半径在 10nm 以上时可用压汞法测定[28]。汞对于大多数固体是不润湿的，因此需要加压才能将汞注入固体的孔中。需要施加的压力与孔径的大小有关。将汞的注入体积作为压力的函数测出，即可求出吸附剂孔径的大小及分布。文献［29］有此方法的详细介绍。

5. 特　性

5.1. 动力学特性

胶体体系高度分散的一个直接后果是它具有明显的扩散能力。悬浮在液体中的胶体粒子不停地受到周围分子热运动的撞击，由于粒子很小，它在某一瞬间受到的来自各个方向的撞击未必能互相抵消，因此粒子在介质中不停地运动，其速度和方向均以无规方式不断变化，这就是所谓布朗（Brown）运动，它是液体分子热运动的反映。粒子越小，布朗运动越强烈。这种布朗运动决定了胶体粒子象小分子一样能够扩散，粒子自发地由高浓区向低浓区迁移，但是由于扩散系数和粒径成反比，所以胶体粒子的扩散系数比小分子小得多，一般在 $10^{-11}m^2/s$ 量级。虽然胶体粒子能透过滤纸及一般的过滤材料，但利用某些孔隙很小的半透膜可以将胶体粒子挡住，而小分子或离子能自由透过，从而显示出渗透压。半透膜内的胶体溶液与外部介质间的渗透平衡在维持人体的正常生理功能方面起着重要作用，血液中红细胞膜内外的渗透平衡即是一例。

分散在液体或气体介质中的胶体粒子，除了由布朗运动引起的扩散力之外，还受到重力的作用。如果粒子的密度与介质的不同，粒子就会下沉或上浮，这种现象称为沉降。对于球形粒子，粒子的沉降速度 v 可以用斯托克斯（Stokes）公式表示：

$$v=\frac{2r^2(\rho-\rho_0)g}{9\eta}$$

式中　r——粒子半径；

ρ——粒子的密度；

ρ_0——介质的密度；

η——介质的粘度。

由上式可见，在其它条件相同时，v 和 r^2 成正比，因此可以根据沉降速度判断粒子的大小。对于形状不规则的粒子，这样得到的是粒子的等效半径。沉降天平就是根据这一原理设计的，工业上常用它分析粉末的粒度和粒度分布[30]。由上式还可以看出，沉降速度 v 与介质的粘度成反比，因此，增加介质的粘度，可以提高粗分散体系的沉降稳定性，生产中常利用这一原理，加入增稠剂使粗分散体系稳定。

对于粒度小于 0.1μm 的胶体粒子，它在重力场下的沉降速度小得可以忽略不计，只有在离心场或超离心场的作用下才能发生明显的沉降。粒子在超离心场作用下的运动规律与在重力场中基本相同。超离心沉降广泛地用于生物大分子的分析和分离，新型超离心机的转速可达 10^5rpm 以上，其离心力约为重力的 100 万倍。在这样大的离心场中，胶体粒子或高分子（如蛋白质）都可以较快地沉降。

5.2. 光散射

散射是指一束光线通过介质时在入射光方向以外的各个方向上都能观察到光强的现象。著名的丁铎尔（Tyndall）效应即是一例。

在入射光电磁场的作用下，介质分子的电子发生强迫振动而产生电偶极子，振动着的电偶极子作为次波源向各个方向发射电磁波，这就是散射光波，其波长与入射光相同。如果介质是光学上均匀的，则所有偶极子的散射光因相互干涉而完全抵消。产生光散射的必要条件是介质具有光学不均匀性，胶体粒子的存在往往造成体系的光学不均匀性，因此，发生明显的光散射是大多数胶体体系的一个重要特征，也是区别胶体与真溶液的一种方便的方法。

对于粒径小于波长约1/10的胶体粒子，散射光服从瑞利（Rayleigh）定律，在其它条件相同的情形下，散射光强与入射光波长的四次方成反比。因此，当白光被散射时，其中的蓝光（λ约450nm）波长较短，较易被散射，波长较长的红光（λ约650nm）被散射的较少，透过较多。天空呈蓝色，以及日出日落时太阳呈红色等自然现象与此有关。在粒子大小一定时，散射光强与单位体积中的粒子数目成正比，浊度计就是根据这一原理设计的，工业上常用它监测污水中悬浮杂质的含量。同样，在粒子的数目浓度一定时，散射光强与粒子体积的平方成正比，这是用光散射效应测定胶体粒子大小的依据。对于粒径超过1/10λ甚至更大的粒子，光散射的规律要复杂得多，此时散射光强不再是对称分布，而是前向大于后向，甚至在角度分布上出现极大极小，与波长的关系也变得更加复杂，其细节可参阅有关的专门文献[21]。

前面所述散射光与入射光的频率相同，而实际情况并非完全如此。胶体粒子不停地在作布朗运动，由于多普勒（Doppler）效应，运动的粒子的散射光频率与入射光频率相比要起变化，即发生频移，不过频移的幅度很小，因为频移数值和粒子运动的速度与光速的比值成正比，而粒子运动的速度比光速要小很多。由于粒子的速度有一个分布范围，故频移也有个分布范围，总的结果是散射光波将以入射光的原频率为中心展宽。从散射光强的角度考虑，由于粒子不停地作布朗运动，散射体积中各散射粒子的位相关系随时间不断变化，其后果是观察到的散射光强也随时间不断涨落。频率展宽的大小或光强涨落的快慢均与粒子的布朗运动速度有关，因此提供了粒子大小的信息。以激光作为光源，测量散射光的频谱或散射光强的时间相关函数，可以迅速地测得粒子的大小。这就是近年来形成的动态光散射方法，也称作光子相关谱法（PCS）[23]。

5.3. 高界面能

与胶体体系高度分散的本质相联系的另一特性是胶体具有很大的相界面。对于一定体积（或重量）的物质，粒子越细，表面积越大，处在表面上的分子数目也越多。表2以半径1cm的水珠为例，列出了水珠的表面积和表面上的分子数随分割次数的变化。

表面上分子的处境与内部分子不同，其能量也不同。由于力场不饱和，表面上的分子有吸引另一相中的分子或离子的倾向，从而造成物质在界面区的富集，此即吸附现象。吸附是催化、气体纯化、染色、浮选等许多重要化工过程的基础。另一方面，由于相界面很大，体系的界面能很高，粒子有自发聚结以减小体系界面自由能的倾向。因此，胶体是热力学不稳定体系。胶体之所以表现出一定程度的稳定性，主要是由于胶体粒子常常因各种原因而表面带电，或是粒子表面被大分子吸附层所包围。带电的胶体粒子与介质中的反离子构成双电层，当粒子相互接近时，双电层交联会产生排斥作用，从而阻止粒子聚结。大分子吸附层则构成粒子相互接近的势垒，提供了空间稳定作用。

表2　n次分割后水珠中表面上的水分子数及水珠总表面能[31]

切割次数	半径，cm	水分子总数中表面分子占的分数	总表面能，J
1	5×10^{-1}	1.79×10^{-7}	1.81×10^{-4}
2	2.5×10^{-1}	3.60×10^{-7}	3.63×10^{-4}
3	1.25×10^{-1}	7.20×10^{-7}	7.26×10^{-4}
5	3.13×10^{-2}	2.88×10^{-6}	2.90×10^{-3}
…	……	……	……
13.29	10^{-4}	9.00×10^{-4}	9.07×10^{-1}
16.61	10^{-5}	9.00×10^{-3}	9.07
19.93	10^{-6}	9.00×10^{-2}	9.07×10
23.25	10^{-7}	9.00×10^{-1}	9.07×10^{2}

5.4. 电动性质和双电层结构

5.4.1. 电动现象

胶体粒子在介质中常因表面基团解离、离子的选择性吸附以及电子在两相中的转移等原因而表面带电，因此在外加电场作用下，粒子会相对于介质作定向运动；带负电的胶体粒子向正极移动，带正电的粒子向负极移动，这种现象称为电泳。倘若构成胶体粒子的固相被固定不动，则在电场作用下液体介质会发生定向流动，此即电渗。若是在无外加电场作用的情况下，使分散相粒子在分散介质中迅速沉降，则在沉降管的两端会产生电位差，此即沉降电势，它是电泳的逆过程。若在压力下将液体挤过毛细管网或是由粉末压成的多孔塞，则在毛细管网或多孔塞的两端会产生电位差，此即流动电势，它是电渗的逆过程。电泳、电渗、沉降电势与流动电势统称为电动现象[32]，是胶体体系的重要特性，有广泛的实际应用。以电泳为例，生物化学中常利用电泳方法分离各种氨基酸和蛋白质，医学中利用血清的纸上电泳进行某些病症的诊断。电泳电镀则是利用电泳将油漆、胶乳、橡胶等粒子均匀地沉积在镀件上。工业上的静电除尘实际上就是气溶胶的电泳现象。将带有尘粒的气流通过高压电场，由于电极放电，使气体电离，气溶胶中的尘粒因吸附阴离子而带负电，故在电场中迅速向正极（集尘极）移动，最后因放电而沉积，此法的除尘率可达99.9%以上。

5.4.2. 双电层结构

电动现象清楚地表明粒子表面是带电的，但是粒子与介质作为一个整体是电中性的，故粒子周围的介质中必有与表面电荷数量相等而符号相反的过剩离子存在，这些离子称为反离子。粒子的表面电荷与周围介质中的反离子构成“双电层”。在电场的作用下，带电粒子向某一电极运动，反离子则带着液体介质一起向另一电极运动，这就是电泳（或电渗）。

带电粒子的表面与液体内部的电位差称为粒子的表面电势，在电动现象中，起作用的是固液两相发生相对运动的边界处与液体内部的电位差，称为电动电势或 ζ 电势。关于双电层的内部结构，目前普遍接受的是 Gouy-Chapman的扩散双电层模型和在此基础上所作的某种改进。Gouy 和 Chapman 指出，溶液中的反离子受两种相互对抗力的作用：静电引力使反离子趋向表面；热扩散运动使反离子在液相中均匀分布。最终的反离子分布是这两种对抗作用的总结果。由于静电吸引，粒子附近的反离子浓度要大些，离粒子越远，反离子过剩的程度越小，直到在某一距离处反离子与同号离子的浓度相等。在 Gouy-Chapman模型的基础上，Stern 又提出可以将扩散层分成两层：一层为紧靠粒子表面的固定吸附层，或Stern 层；另一层则是在此之外的由扩散分布的反离子构成的扩散层。在 Stern 层内，反离子的电性中心构成 Stern 平面，Stern 层内的电势由表面处的 ϕ_0 直线下降到 Stern 平面处的 ϕ_δ，ϕ_δ 称为 Stern 电势。在扩散层中电势由 ϕ_δ 降至零，其情形如图 3 所示。

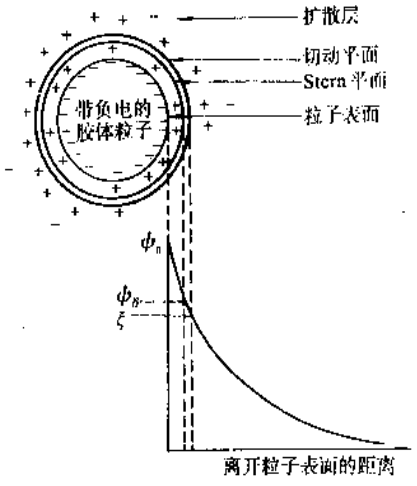


图 3　胶体粒子的双电层模型

由于粒子表面上总有一定数量的溶剂分子与其紧密结合，在电动现象中这部分溶剂分子以及其中的反离子与粒子一起作为一个整体运动。因此，电动现象中固-液之间相对移动的滑动面应大致为此溶剂化层的外缘，该处的电势与溶液内部的电位差即为 ζ 电势。由图 3 可见，ζ 电势略低于 Stern 电势，但只要溶液中离子浓度不是很高，一般情形下都可认为二者相等。

在 Stern 模型之后，又进一步就固定吸附层的细微结构、扩散层中介电常数的变化、离子的大小与极化等对电势与电荷分布的影响等问题，对双电层的模型及理论作了改进，有关细节可参看专门的文献[32]。

5.5. 稳定性

胶态分散体一方面因粒子很小，强烈的布朗运动使它有一定的动力学稳定性而不致很快沉降；另一方面，它是多相体系，粒子有聚结长大的趋势，从这个意义上讲，它是热力学不稳定体系。一旦粒子聚结长大，动力学稳定性也随之丧失。因此，胶体的聚结稳定性是胶体稳定与否的关键。

5.5.1. 电解质聚沉和 DLVO 理论

粒子带电是许多分散体系、特别是水基分散体系赖以稳定的主要原因。靠静电稳定的分散体系对电解质十分敏感，介质中电解质浓度高至一定程度时，粒子即聚结而下沉，发生聚沉。使胶体发生聚沉时所需的电解质最低浓度称为电解质的聚沉值。实验发现，起聚沉作用的主要因素是电解质中与粒子表面电荷符号相反的离子，即反离子。反离子的价数越高，聚沉能力越强。一价反离子的聚沉值通常为 50～150mmol/dm^3，二价的为 0.5～2mmol/dm^3，三价的在 0.01～0.1mmol/dm^3 之间，聚沉值大致与离子价数的六次方成反比，这称为舒尔茨-哈代（Schulze-Hardy）规则。

本世纪 40 年代，前苏联学者 Дерягин 与 Ландау[33]和荷兰学者 Verwey 与 Overbeek[34]发展和建立了溶胶稳定性理论，通常称为 DLVO 理论。该理论认为，胶体粒子间因范德华力而趋于聚结，而在粒子相互接近时又因双电层的重叠而产生排斥作用。胶体的稳定性取决于范德华吸引能与双电层排斥能的相对大小。胶体粒子间的总相互作用能 ϕ（吸引能 ϕ_A + 排斥能 ϕ_R）随粒子间距离的变化一般如图 4 所示。势垒的存在阻止了粒子间的接近，使胶体有一定的稳定性。范德华吸引能主要是物质的特性，一般外界因素（例如体系中的电解质浓度）对它的影响很小，但却能强烈地影响胶粒之间的排斥能。例如，增大溶液中的电解质浓度或反离子的价数均能降低胶体粒子的 ζ 电势，使粒子间的排斥能减小，势垒降低，因此会造成胶体的稳定性下降，甚至发生聚沉。反之，设法增高胶体粒子的 ζ 电势或降低溶液中的电解质浓度，胶体的稳定性将增加。

5.5.2. 空间稳定作用

在溶胶或悬浮液中加入一定量的高分子化合物常常

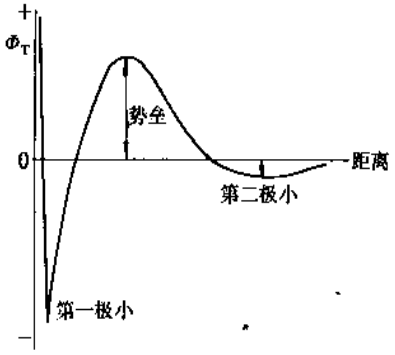


图4　势能曲线的一般形状

能显著提高它们的聚结稳定性，这称为高分子的保护作用或空间稳定作用（steric stabilization）。产生空间稳定作用的原因是高分子化合物吸附在胶体粒子表面上，形成了一定厚度的吸附层。当粒子相互接近时，吸附层的交联会产生排斥作用，阻止粒子彼此接近和聚结，从而使胶体的稳定性提高。关于空间稳定作用的机制及定量理论，可参看有关专著[35]。

最有效的高分子稳定剂常常是分子长链中既有亲粒子部分又有亲溶剂部分的接枝共聚物或嵌段共聚物。高分子稳定剂的用量应当是足以在粒子表面上形成饱和的吸附层。倘若浓度过低，则不但不起保护作用，而且会使溶胶的稳定性降低，即发生敏化作用。

与静电稳定作用相比，空间稳定作用受电解质浓度的影响很小，因此可用于高盐含量分散体系的稳定。它在水体系及非水体系中均可起作用，而且能稳定很浓的分散体系，这些都是空间稳定作用的优点。人类利用高分子来稳定胶体已有长久的历史。例如，古代制造墨汁就是利用动物胶使炭黑粒子稳定地悬浮在水中。现在，保护作用在许多方面都有重要应用。制造照相底片用的感光乳剂，是用明胶保护的卤化银悬浮体。油漆、油墨、磁浆等则是利用保护作用稳定的非水胶体。保护作用在生物体中也有重要意义。血液中的钙、镁碳酸盐的浓度均超出它们在水中的溶解度很多，它们之所以不聚结沉淀是因为受到血液中蛋白质的保护作用。如果病变而使血液中起保护作用的蛋白质浓度降低，这些盐类便逐渐沉淀出来，形成“结石”。

5.6. 流变性

流变性是指物质在外力作用下变形和流动的性质。胶体体系的流变性质有许多特点，许多重要的生产问题，例如油漆和钻井泥浆的使用、照相乳剂的涂布、陶土成型等，都与胶体的流变性质有关。

由于胶体粒子的存在，液体的流线经过粒子时受到干扰，要消耗额外的能量。因此，胶体溶液的粘度 η 大于纯介质的粘度 η_0。对于刚性球形粒子构成的稀溶胶和悬浮液，Finstein 从流体力学得出著名的公式：

$$\eta=\eta_0(1+2.5\phi)$$

式中 ϕ 为分散相粒子的体积分数。此式适合于 $\phi<0.02$ 的稀溶胶。对于更浓的分散体系，必须考虑粒子间的相互干扰加以修正，比较著名的有 Guth-Smith 公式[36]

$$\frac{\eta}{\eta_0}=1+2.5\phi+14.1\phi^2$$

对于形状不对称的胶体粒子，溶胶的粘度比 Finstein 公式所预期的高很多，因为当液体流过时粒子会发生转动，消耗额外的能量，同时粒子之间也会相互干扰，因而粘度大大增加。

在工农业生产和日常生活中遇到的大多是浓胶体体系，它们的流变性质要复杂得多。以切变速度 D 对切应力 τ 作图，得到的曲线称为流变曲线。根据流变曲线的形状，可以将体系分成牛顿流体、塑性流体、假塑性流体和胀流体（图5）。绝大多数的浓分散体属于后3种，统称非牛顿流体。

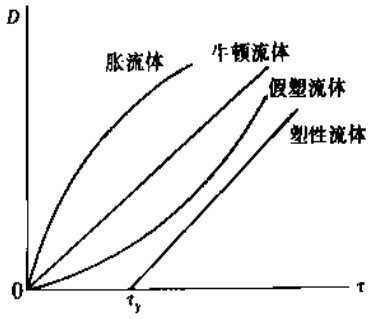


图5　几种典型流体的流变曲线
τ_y--屈伏值

（1）牛顿流体　$D\sim\tau$ 关系为直线，且通过原点。直线的斜率越小，液体粘度越大。大多数纯液体和低分子溶液都是牛顿流体。对于牛顿流体，只用粘度就足以表征其流变特性。

（2）塑性流体　或称宾汉（Bingham）体，其流变曲线也是直线，但不经过原点，而是与切应力轴交于 τ_y 处，τ_y 称为屈伏值。塑性流体内通常形成三维空间结构，τ_y 即是此结构强弱的反映。当外加切应力超过 τ_y 之后，结构被拆散，体系开始流动。石油钻井用的泥浆是一种典型的塑性流体。由于粘土粒子形状不规则，极易形成结构。泥浆在高速循环时结构被拆散，流动阻力减小，而在停钻时又重新形成结构，这时泥浆的屈伏值 τ_y 保证了它能悬浮钻屑，不致使其沉入井底而造成卡钻。因此泥浆的塑性流动特性在钻井作业中起着重要作用。油漆、油

墨等也具有典型的塑性体特点。

(3) 假塑性流体 假塑性流体无屈服值，但切应力与切变速度之比 τ/D(通称为表观粘度 η_a)随切速增加而下降，$D\sim\tau$ 曲线为一凹向切变速度轴的曲线。大多数高分子和乳状液都属于假塑体。此类体系的表观粘度的减小多是粒子在速梯场中变形和定向的结果。

(4) 胀流体 无屈伏值，但与假塑体相反，其流变曲线凹向切应力轴，表观粘度随切变速度增加而变大。此类体系较少见，只发生于某些高浓分散体，在静止时体系中的粒子是分散的，流动时粒子相碰撞形成结构，体系的表观粘度增加。

有些流体的表观粘度不仅与切变速度的大小有关，而且与体系遭受切变的时间长短有关，这称为时间依赖性流体。此种流体又可分为两类：①触变性流体，维持流体以恒定切变速度流动的切应力随时间减小；②负触变性流体，在一定切变速度下的切应力随时间增加。绝大多数时间依赖性流体是触变性流体。触变性流体内粒子间形成结构，流动时结构破坏，停止流动时结构恢复，但结构破坏与恢复都不是立即完成，需要一定的时间，因此体系的流动性质显示出明显的时间依赖性。

6. 应 用

6.1. 一般用途

胶体的应用极广，而且随着技术的进步，胶体的应用领域还在不断扩大。现时在工农业生产和日常生活中的许多重要材料和现象都在某种程度上与胶体有关。

(1) 能源 前已提及，采油中广泛使用的钻井泥浆就是利用了这种浓分散胶体的塑性体流变性质。再如三次采油，直接采油和注水采油（即二次采油）只能采收30～40%的石油储量，近2/3的石油埋在地下无法采出，原因是岩石隙缝中的油不易被水驱出。三次采油的一种方法是利用表面活性剂水溶液驱油，从而使采收率显著提高，这已成为世界各国研究的热门课题[37]。

在能源利用方面，也广泛使用胶体化学手段来提高能源利用率，如利用乳化或形成微乳状液的技术，可以在柴油和汽油中加水至9%左右时仍形成稳定体系，燃烧性能良好。又如代油煤浆（油煤浆和水煤浆），它是煤粉在油或水中的高度分散的浓悬浮液。现在已能制得含水量在30%以下但流动性能仍然很好的水煤浆，它可以经喷嘴射入炉内燃烧，并能用管道运输，是一种很有前途的新型代用能源。

(2) 材料 固态胶体粒子可以在金属、陶瓷和聚合物中作为增强剂，粒子可以是球形、多角形、纤维形或片形。例如，氧化铝和氧化钍由于能阻碍位错或晶位边界的移动而分别对铝和镍起增强作用[38]。在混凝土中加入石棉、二氧化硅和有机固体能促进混凝土基料内粒子间结构的形成，从而提高其强度。在聚合物中加入石棉、各种氧化物和炭黑，可以得到高强度和高韧性的聚合物。例如，天然橡胶在含有10%左右的ZnO或22%左右的炭黑时，金属镍在其中分散有约3%的 ThO_2 时，强度最大[38]。增强的幅度常常与颗粒的形状有关。在金属和塑料中经常使用纤维状的填料，例如在环氧树脂中加入体积分数达65%的玻璃纤维构成玻璃钢。

胶体粒子添加剂不仅用来改进材料的机械性能，例如改进结构陶瓷及塑料的冲击强度、断裂强度和抗拉强度，而且也用来改进材料的光学性质，有色玻璃就是由胶态金或含铬氧化物分散于玻璃中构成。

近年来超微粒子的研究与应用日益发展，已成为物理学及材料科学研究的一个热点。所谓超微粒子是指粒子大小处在定义粒度范围下限(<10nm)的胶体粒子，它在磁性、吸光、光电、化学活性、催化和相变方面有许多独特的性质。超微粉末的比表面积很大，有较高的化学活性，可以作为高效催化剂。铁系合金超微粉末的磁性比块状的强得多，利用 γ-Fe_2O_3、CrO_2 和金属超细粉已研制性能更好的超高密度磁性录音带、录相带和磁盘，并且具有更好的稳定性。在硅硼玻璃中掺入粒度在5nm以下的半导体（例如CdS）粒子，可以制得性能优越的非线性光学材料[39]。

(3) 医药 在医学上越来越多地利用高度分散的胶态物质来检验和治疗疾病，近年来发展起来的胶态磁流体治癌技术即是一例。如将磁性物质制成粒度为10～20nm的胶体粒子，作为药物的载体，就有可能在磁场作用下将药物送到病灶，从而提高疗效。1978年，Widder[40]用含有超微磁性粒子的药物进行注射，同时在体外施加磁场，结果使靶区的药物浓度提高了近100倍。

在用药物治疗疾病时，往往要求药物缓慢释放和使药物集中于病灶（即定向）。近20年来发展了一种微型胶囊技术[41]，即将药物包在单层或多层的囊泡中，控制膜的组成与结构，即可达到缓释和定向的目的。

血液本身就是由血球悬浮在血浆中构成的胶体分散体系。许多病变，例如白血病、心血管病、糖尿病、红血球增多症等，会造成血球的膜结构、聚集状态和血浆成分的变化，从而使血液的流变性质出现异常。血液流变性质的测量已经发展成为预防和诊断许多疾病的新方法[42]。

(4) 其它 在日用化工、食品、纺织等许多工业中胶体都有重要的应用。大多数化妆品都是乳状液。很多食品也制成乳状液的形式，人造奶油、蛋黄酱等即是典型的例子。近年来，关于微乳状液的研究发展很快。微乳状液是在油水界面张力降至极低时自发形成的，其液滴小到100nm以下，因此是极细小的乳状液[43]，也有人认为是溶胀了的胶团[44]。由于分散相的液珠比可见光的波长小得多，所以微乳状液是透明的，极低的油水界面

张力使其能自发形成并长期保持稳定。将食品和化妆品制成微乳状液的形式，不仅提高了稳定性，外观上也有很大改善。

乳状液的另一项重要应用是近年来发展起来的液膜分离技术。在液膜分离中使用的是多重乳状液。例如将水溶液（称为内水相）分散在含表面活性剂的油相中制成稳定的乳状液，然后再使此乳状液分散在另一水溶液（外水相）中构成W/O/W多重乳状液，介于被包封的内相与连续的外相之间即是液膜相。根据液膜对不同物质的选择性渗透能力，可以将溶液中的一种物质捕集在内相或外相中而达到分离的目的。由于液膜极薄，一般约为1～10μm，物质穿过膜的迁移很快，传质速度比一般聚合膜大数十倍至数百倍。还可以用各种方法促进传质，加强分离效果（例如在内相或外相中加入能与被分离物质反应的试剂），故可有效地分离其它方法不易分离的混合物。此法已广泛用于污水处理、湿法冶金和医药纯化方面。

分散相为气体的分散体系称为泡沫，食品、洗涤液及灭火剂中的泡沫是常见的液体泡沫，工业上常用泡沫分离法[45]来提纯和分离酶蛋白、精制食糖及浮选矿物，而固体泡沫，例如聚氨酯泡沫塑料及天然浮石，在工业上也有广泛的用途。

6.2. 几种重要的胶体体系

（1）氧化物和氢氧化物 胶体二氧化硅水悬浮液（硅溶胶）容易由硅酸钠溶液与稀盐酸制得[46]。它广泛地用于油漆和药物产品中的增稠剂，以及在涂料中作为耐磨剂。氧化铝和水合氧化铝可以作为研磨剂以及牙膏、纸张、塑料和橡胶中的填料。凝胶状态的二氧化硅（硅胶）和氧化铝还是常用的吸附剂和催化剂载体。许多氧化物都是典型的颜料，例如，二氧化钛（钛白粉）是最好的白色油漆颜料，造纸工业用它作为填料和增白剂。α-氧化铁是著名的红色颜料，而特定形状和尺寸的γ-氧化铁颗粒则是制造磁记录材料（磁带，磁盘）的主要原料。

（2）胶态金属 胶态金属包括金属超细粉和金属溶胶。金属超细粉大都采用在气体中蒸发的方法制备；金属溶胶则可以通过在溶液中将金属盐还原制得，例如用柠檬酸钠还原氯铂酸稀溶液可得粒径为1.5nm的胶体铂[47]，也可以通过将金属蒸气直接在液体中凝结得到，这种方法可制得粒径在10～50nm之间的Pb、Sn、Al、Ca、In、Cu、Au、Ag等多种金属在乙醇中的溶胶[48]。

胶态金属的一项重要用途是作催化剂。由于粒径小，比表面积大，胶态金属的催化活性通常很高[49]，而且有很高的选择性[50]。金属溶胶，特别是Au、Pt、Pd等贵金属的溶胶，常作为导电浆用于制作印刷电路。

（3）粘土胶体 组成粘土的主要元素是硅、氧和铝。根据晶格类型，粘土可以分成高岭土、蒙脱土和伊利土，其中以蒙脱土的矿物种属最多，成分变化也最复杂。高岭土在水中无膨胀性，也无离子交换能力。蒙脱土的层间结构较弱，水分子易进入晶层之间，从而表现出较强的吸水能力。由蒙脱土形成的泥浆是典型的触变性流体，广泛用于钻井操作。粘土（主要是白土）是常用的吸附剂，大量用于动植物油的脱色和脱臭。它还是炼油时常用的催化剂，能使烯类聚合成高级润滑油。在造纸、油漆等工业中粘土常作为填料使用。

（4）聚合物胶乳 聚合物胶乳是聚合物小球的悬浮液。根据聚合物胶乳的制备方法，可以分为3类，即乳液聚合、分散聚合和悬浮聚合[51]。在乳液聚合中，单体在表面活性剂的存在下，在一种非溶剂（通常是水）中乳化，加入水溶性引发剂，聚合物粒子在水介质中形成和生长，直到乳化液滴中贮存的单体逐渐耗尽。分散聚合主要在非水介质中进行，单体、引发剂、稳定剂和溶剂在开始时形成均相溶液。在悬浮聚合中用表面活性剂将单体在连续相中乳化，引发剂溶在单体液滴内，液滴逐渐转化成不溶性的颗粒而无新颗粒形成。利用这些技术，可以制成许多种均聚物或共聚物的水基或油基悬浮液，例如聚丙烯酸酯、聚苯乙烯、聚醋酸乙烯酯、聚甲基丙烯酸酯等（另见聚合机理和方法）。

聚合物胶乳的主要用途是用作各种胶乳制品（如气球、海绵、医用胶管、手套等），作为涂料用于建筑材料、纸张、木材、纺织品、皮革等的表面涂布及上光，以及作为粘合剂使用（见丙烯酸系聚合物；胶乳；橡胶制品——胶乳制品）。

7. 胶体的危害及其破坏

7.1. 胶体的危害

在某些情形下胶体可以变得有害甚至危险。第一种情形与胶体的高比表面有关，胶体粒子的化学活性可能与表面积较小的宏观物质有显著差异，如果表面容易氧化则常常会产生严重后果。例如，许多物质的胶态粉尘在氧气存在下会自燃乃至爆炸。表3列出的多种物质都具有这种性质。第二种危害是很多胶体粉末（包括纤维状物质）在被人体大量吸入并停留在人体组织内（例如肺部）时，会造成生理问题。大小为1μm左右的胶体粒子问题尤为突出，更小的粒子可能随呼吸排出，比1μm大得多的粒子容易沉积，不易吸入肺部。粉末摄入的短期影响通常是过敏，例如花粉和灰尘引起的气喘和枯草热。长期吸入则可能造成严重后果，例如硅肺、石棉沉着病等疾病。化学药品、煤粉、矿粉、金属、药物、塑料等粉末都可能造成上述危害。

与胶体有关的另一危害是对环境的污染，许多水生的和气生的污染物是胶体状态，例如污水与烟雾。因此，环境治理工作常常涉及到破坏胶体体系。

表 3　某些胶体粉尘的爆炸性质[52]

物　质	最低爆炸浓度 g/L	物　质	最低爆炸浓度 g/L
铝箔	0.045	尼龙	0.030
硬脂酸铝	0.015	纸	0.055
苯甲酸	0.011	聚乙烯	0.020
硬脂酸钙	0.025	大米	0.050
活性炭	0.100	粗制硬橡胶	0.025
羧甲基纤维素	0.060	蔗糖	0.045
二乙酸纤维素	0.035	硫	0.035
褐煤		钍	0.075
37% 挥发物	0.055	锡	0.19
43% 挥发物	0.050	面粉	0.050
短棉纤维	0.050	锯末	0.050
玉米淀粉	0.040	锌	0.500
环氧树脂	0.015	锆	0.045

7.2.　胶体的破坏

7.2.1.　气溶胶

工业上通常利用改变气溶胶的流动方向与速度（惯性沉降）、过滤、超声或电场处理、引入种核等方法破坏气溶胶，以达到消除烟尘的目的。一种常用的分离装置是旋风分离器，使气溶胶在金属圆筒中作螺旋形运动，不断改变其方向和速度，使分散相粒子沉积在器壁上，净化了的空气则沿管道排出。此法用于破坏粒子大于 3μm 的较粗的气溶胶。过滤则可以用来从气体中分离出很细的粒子，借助机械阻留作用使气溶胶破坏。

7.2.2.　溶胶和悬浮液

通常使用聚沉剂或絮凝剂将胶体粒子聚结沉降，达到破坏胶体的目的。无机聚沉剂多为铝或铁盐，例如硫酸铝、明矾、铝酸钠、硫酸铁、氯化铁等。它们的高价阳离子在水中部分水解，生成由羟基或桥氧基联结的带正电的二聚体、三聚体或多聚体。这些水解产物对很多固体表面产生强烈吸附。水基悬浮液中的粒子表面大多带负电，上述带正电的水解产物的吸附有效地减小了粒子的表面电荷并造成聚沉。絮凝剂则多是水溶性高分子，最常用的是聚丙烯酰胺及其部分水解产物，它们的长链能同时吸附在两个或更多的粒子上，将固体粒子聚在一起而沉降，现已广泛用于矿泥沉降、造纸、土壤结构改良、污水处理、采油与钻井等许多方面。其它如聚丙烯酸类、聚苯乙烯季铵盐、聚乙烯基吡啶季铵盐、顺丁烯二酸/醋酸乙烯酯共聚物、聚丙烯酸二甲胺基乙酯季铵盐、丙烯酰胺-乙（丙）烯磺酸共聚物、苯胺-甲醛缩聚物、氨基葡聚糖、纤维素-丙烯酰胺接枝共聚物等，均可作为絮凝剂使用。与无机聚沉剂相比，高分子絮凝剂具有效率高、过滤快的优点，而且可以进行选择性絮凝。

7.2.3.　乳状液

工业上常需要将乳状液破坏以达到油水分离的目的，原油脱水、污水处理、奶油提取等都与此过程有关。破乳的方法可以分成物理法与化学法。物理法包括离心分离、泡沫分离、蒸馏、过滤或电破乳等方法。电破乳法常用于油包水型乳状液的破乳。工业上常用高压交流电破乳（电场强度在 2000V/cm 以上）。高压电场使极性的乳化剂分子在电场中同步转向，从而能削弱它所形成的保护膜的强度。与此同时，水滴在电场作用下极化并相互吸引，结果排成一串。当电场升至某个数值时这些小水滴聚结成大水滴，在重力作用下分离。常用的化学破乳法是用破乳剂。破乳剂也是一种表面活性剂，有相当高的表面活性，它容易吸附在油水界面上，将原来起稳定作用的乳化剂顶替走，但它本身又不能起稳定作用，从而导致油水分离。

7.2.4.　泡　沫

在蒸馏、发酵、涂布、印染、造纸等操作中泡沫的产生会妨碍生产的进行。消泡的物理方法可采用高速离心、超声波处理以及交替冷却与加热或反复加压减压等，但目前用的最广泛的消泡方法是化学法，即加入消泡剂。消泡剂常常能在液膜表面上迅速展开，带走表面下的一层液体，使液膜的局部厚度薄至破裂点以下，造成泡沫破坏。乙醚、硅油、低碳醇等即通过这一方式消泡。某些消泡剂，例如磷酸三丁酯，能大大降低液膜的表面粘度，从而削弱了液膜的抗扰动能力，降低了泡沫的稳定性，达到消泡的目的。

参考文献

[1] Everett, D. H., *Pure & Appl. Chem.*, **31**(4), 604(1972).

[2] Veale, C. R., "Fine Powders", John Wiley & Sons, Inc., New York, 1972.

[3] Beddow, J. K., "Particulate Science and Technology", pp. 77～166. Chemical Publishing, New York, 1980.

[4] Raabe, O. G., in Liu, B. Y. H. (ed.), "Fine Particles", p. 57, Academic Press, New York, 1975.

[5] Kerker, M., *Adv. Colloid Interf. Sci.*, **5**, 105(1975).

[6] Kuczynski, J., Thomas, J. K., *J. Phys. Chem.*, **89**, 2720 (1985).

[7] Ekimov, A. et al., *Solid State Commun.*, **56**, 921(1985).

[8] Borrelli, N. et al., *J. Appl. Phys.*, **61**, 5399(1987).

[9] Herro N, et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, **112**, 1322(1990).

[10] Wang, Y. Herron, N., *J. Phys. Chem.*, **92**, 4988(1988).

[11] Zsigmondy, R., *Z. Physik. Chem.*, **56**, 65(1906).

[12] Matijevic, E., *Acc. Chem. Res.*, **14**, 22(1981).

[13] Matijevic, E., *Annu. Rev. Mater. Sci.*, **15**, 483(1985).

[14] Vanderhoff, J. W. et al., in Goldfinger, G. (ed.), "Clean Surfaces", p. 15, Marcel Dekker, Inc., New York, 1970.
[15] Homola, A., James, R. O., *J. Colloid interf. Sci.*, **59**, 123 (1977).
[16] Eliseva, V. I. et al., "Emulsion Polymerization and its Applications", pp. 153～224, Consultants Bureau, New York, 1976.
[17] Ugelstad, J., El-Aasser, M. S., Vanderhoff, J. W., *J. Polym. Sci., Polym. Letter Ed.*, **11**, 503(1973).
[18] Fleischer, R., Price, P., Walker, R., *Rev. Sci. Inst.* **34**, 510 (1963).
[19] Hwang, S. T., Kammermeyer, K., "Membranes in Separations" in Weissberger, A. (ed.), "Techniques of Chemistry", vol. 7, pp. 471～477, John Wiley & Sons, Inc., 1975.
[20] Silverman, L., Billings, C. E., First, M. W., "Particle Size Analysisk in Industrial Hygiene", pp. 196～234, Academic Press, New York, 1971.
[21] Kerker, M., "The Scattering of Light and Other Electromagnetic Radiation", Academic Press, New York, 1969.
[22] Small, H., *J. Colloid Intyerf. Sci.*, **48**, 147(1974).
[23] Pecora, R. (ed.), "Dynamic Light Scattering", pp. 85～179, Plenum Press, New York, 1985.
[24] Brunauer, S., Emmett, P. H., Teller, E., *J. Amer. Chem. Soc.*, **60**, 309(1938).
[25] Langmuir, I., *J. Amer. Chem. Soc.*, **40**, 1361(1918).
[26] A·W·亚当森著，顾惕人译，"表面的物理化学"，416～418页，科学出版社，北京，1985。
[27] Brunauer, B. et al., *J. Colloid Interf. Sci.*, **24**, 451(1967).
[28] Ritter, H. L., Drake, L. G., *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **17**, 782(1945).
[29] Lowell, S., Shields, J. E., "Powder Surface Area and Porosity", 2nd ed., pp. 97～120, Chapman and Hall, New York, 1984.
[30] Allen, T., "Particle Size Measurement", pp. 221～246, Chapman and Hall, London, 1975.
[31] P. C. Hiemenz 著，周祖康等译，"胶体与表面化学原理"，5页，北京大学出版社，1986。
[32] Hunter, R. J., "Zeta Potential in Colloid Science", pp. 33～46, Academic Press, London, 1981.
[33] Deryaguin, B. V., Landau, L. D., *Acta Physicochim. USSR*, **14**, 633(1941).
[34] Verwey, E. J., Overbeek, J. Th. G., "Theory of the Stability of Lyophobic Colloids", Elsevier, Amsterdam, 1948.
[35] Napper, D. H., "Polymeric Stabilization of Colloidal Dispersions", pp. 197～182, Academic Press, London, 1983.
[36] Guth, E., Simha, R., *Kolloid Zh.*, **74**, 266(1966).
[37] Gogarty, W. B., Surkalo, H., *J. Petrol. Technol.*, **24**, 1161 (1972).
[38] Jastrzebski, Z. D., "The Nature and Properties of Engineering Materials", 2nd ed., John Wiley & Sons. Inc., New York, 1977.
[39] Jain, R. K., Lind, R. C., *J. Opt. Soc. Amer.*, **73**, 647(1983).
[40] Widder, K. J. et al., *Proc. Soc. Exp. Biol. Med.*, **58**, 141 (1978).
[41] Gardner, C. K., in Meares, P. (ed.), "Membrane Separation Processes", Chapter 14, Elsevier, Amsterdam. 1976.
[42] 吴云鹏、梁子钧著，"生物流变学"，220～307页，高等教育出版社，北京，1988。
[43] Prince, L. M., in "Emulsion and Emulsion Technology", part 1, pp. 125～177, Marcel Dekker, New York, 1974.
[44] Friberg, S. E. et al., *J. Colloid Interf. Sci.*, **29**, 155(1969).
[45] Bikermann, J. J., "Foams", pp. 263～305, Springer Verlag, New York(1973).
[46] Iler, R. K., "The Chemistry of Silica", pp. 331～336, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1979.
[47] Furlong, D. N., Sasse, W. H. F., *Aust. J. Chem.*, **36**, 2163 (1983).
[48] Kimura, K., Bandow, S., *Bull. Chem. Soc. Japan*, **56**, 3578 (1983).
[49] Thomas, J. M., *Pure & Appl. Chem.*, **60**, 1517(1988).
[50] Ueno, A. Suzuki, H., Kotera, Y., *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I*, 79, 127(1983).
[51] Arshady, R., *Colloid Prdym. Sci.*, **270**, 717(1992).
[52] Palmer, K. N., "Dust Explosions and Fires", pp. 374～390, Chapman and Hall, London, 1973.

jiaobeifen
焦棓酚 Pyrogallol
见烷基酚。

jiaoluqi
焦炉气 Coke Oven Gas
见煤的焦化。

jiaotan
焦 炭 Coke
见煤的焦化。

jiaoyousha

焦油砂　Tar Sand

王剑秋　石油大学（北京）

1. **概述**…… 495
2. **资源**…… 495
3. **性质**…… 496
3.1. 特性与结构…… 496
3.2. 含油率的测定…… 497
3.3. 焦油砂中的有机质…… 497
3.4. 焦油砂的矿物质…… 498
4. **开采**…… 499
5. **油砂沥青的提取**…… 499
5.1. 抽提分离…… 499
5.1.1. 热水抽提…… 499
5.1.2. 冷水分离…… 500
5.1.3. 溶剂抽提…… 500
5.2. 热解制取油砂沥青…… 500
5.2.1. 流化干馏…… 500
5.2.2. 鲁奇-鲁尔盖斯炉干馏…… 500
5.2.3. Taciuk 回转炉…… 501
5.3. 地下干馏…… 501
6. **油砂沥青加工**…… 501
7. **焦油砂工业及经济**…… 502
8. **环保**…… 502
9. **开发与展望**…… 503
参考文献…… 503

1. 概　述

焦油砂（tar sand）也称油砂（oil sand）或沥青砂（bituminous sand），焦油砂矿藏几乎遍及全世界，通常与石油矿藏同一地区。焦油砂是砂粒或岩石被又重又粘的沥青所浸润，不能以一般重油开采方法取得原油，焦油砂中所含的油（也称油砂沥青）一般为6～10%，可用热水抽提、溶剂抽提或直接热解取得油砂沥青，全世界焦油砂资源折算为原油（油砂沥青）的量约400Gt，大于天然石油[1]。焦油砂将是经济的石油代用能源[2]。世界上最大的矿藏是加拿大阿萨巴斯卡矿区，其焦油砂贮量占世界第一位，并具有大规模的工业生产，1990年生产能力已达到10Mt，能满足本国所需液体燃料的三分之一[3~7]。委内瑞拉也有工业生产，美国有中试装置[8~9]。

中国青海、新疆、内蒙古、四川等地也有焦油砂矿藏[10]，但未见详细贮量的报道，对焦油砂的利用的研究工作，近年才有所开展。

2. 资　源

世界上最大的焦油砂矿是加拿大西部的沉积盆地，以阿萨巴斯卡（Athabasca）的焦油砂闻名于世，其它还有和平河（Peace River）、冷湖（Cold Lake）等，也已开发利用，总贮量约为世界贮量的75%，俄罗斯的焦油砂矿藏分布较广，多数矿藏尚未评价。主要的产地是伏尔加-乌拉尔盆地，其它还有西伯利亚等盆地，美国的焦油砂布及16个州，主要的是犹他州（Utah）、阿拉斯加州

表1　世界焦油砂贮量

国　别	矿藏数	贮量，Mm^3（折算为油）
加拿大	7	186 752.5
委内瑞拉	4	158 989.2
前苏联	10	88 559.7
美　国	53	5 467.6
马达加斯加	2	3 942.9
意大利	4	2 250.5
扎伊尔	1	306.0
阿尔巴尼亚	1	39.0
秘　鲁	1	10.5
特立尼达和多巴哥	1	9.5
罗马尼亚	1	4.0

表2 焦油砂矿藏特性

性质	加拿大 Cretaceous							委内瑞拉		美国
	Athabasca Wabiskaw/McMurray	Peace River Bluesky-Gething	Cold Lake A Grand Rapids	Cold Lake B Clear Water	Cold Lake C McMurray	Wabasca A Grand Rapids	Wabasca B Wabiskaw	Morichal	Jobo	各种矿藏
证实贮量,Mm^3	132 000	15 000	26 000	6 400	5 400	10 500	8 000	800	1 400	
深　度,m	0～610	450～790	300	410	450	90～330	200～670	1060～1220	1030～1170	0～975
平均厚度,m	27	14	11	11	9	12	7	68	14～52	4～150
矿藏温度,℃	10	17		13	10	10		56	54～64	
矿藏压力,100MPa		3 650		3 030				9 410		
原始油饱和度,%	44～98	45～88	76	73	69	69	64	83	76～88	35～82
孔隙率,%	39	25～31	34～40	38～46	30～36	27～30	19～32	30～31	30～31	17.5～35
浸透率,μm^2	≤500	≤100		≤300		≤350		50～400	150	1.2～600

(Alaska)、得克萨斯州(Texas)、加里福尼亚州(California)等。委内瑞拉也有工业规模的开采，如摩莱卡(Morichal)等[11～14]。世界各国焦油砂贮量见表1[15]。

世界各地矿藏特性差别较大，焦油砂矿的沥青含量，焦油砂矿藏的覆盖厚度、埋藏深度、伸展面积，是评价矿藏资源时应该考虑的主要因素，主要焦油砂矿藏的特性见表2[16]。

3. 性　质

3.1. 特性与结构

焦油砂由砂粒、水和沥青组成，油砂沥青的密度通常大于 1g/cm³，粘度超过 10 000mPa·s(cP)，流动性极差，所以不能以打井开采原油的方法获取油砂沥青。焦油砂与油页岩的主要不同点在于焦油砂中的沥青大部分溶于有机溶剂，而油页岩中的油母，是三维聚合物，分子量大，不能溶于有机溶剂。焦油砂与重质油矿藏的主要不同点在于后者所含重质油，略有流动性，以一般打井的方法，能采出10%左右的石油。

焦油砂通常约含有80～90%的无机质(砂、矿物、粘土等)、3～6%的水、6～20%的沥青，是稠粘的半固体，约含80%的碳元素，还有少量的氮、硫，以及微量金属，如钒、镍、铁、钠等[17,18]，中国新疆克拉玛依焦油砂，含无机物91.3%，水0.77%，沥青质8.3%，内蒙古二连分别为89.3%，1.41%，9.9%❶，典型的阿萨巴斯卡焦油砂结构如图1所示[19]。

该地砂粒的主要组成是圆形的或略带尖角的石英，每一个砂粒被水薄膜所湿润，沥青层包围在水薄膜的外层及充填空间，填满空间的还有原生水及少量的空气或甲烷。

自阿萨巴斯卡焦油砂的显微结构研究表明[20～26]，对于高品位的焦油砂，存在于砂粒表面水膜中的水约为2～3%(重量)，水膜的厚度约为0.01μm，此膜由带负电荷的沥青和砂子的相互排斥，稳定的存在于砂粒表面。低品位的焦油砂，由于粉尘呈团被水饱和，其含水量随粉末增加而直线上升。焦油砂的粒径分布见表3[27]。

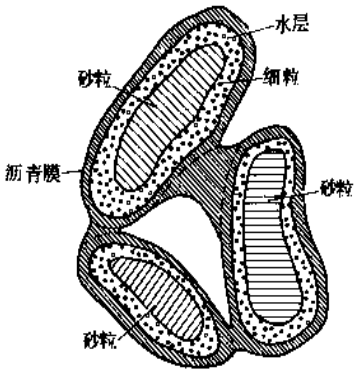


图1 焦油砂结构示意图

表3 焦油砂粒径分布(阿萨巴斯卡矿区)

粒　径，μm	含量，%(重量)
<105	6.94
105～147	2.55
147～208	26.17
208～295	48.64
295～417	12.58
417～595	1.91
>595	1.21

由表3可见，粒径在147～417μm之间的约占87%。

❶ 资料来自石油大学1992年分析数据(待发表)。

3.2. 含油率的测定

焦油砂中含油率的测定，即油砂沥青含量的测定，是评价焦油砂资源的重要因素，目前加拿大以化学方法测定含油率是应用改良式索氏抽提法，在测定含油率的同时，测得含水量。此法以甲苯为溶剂，分析仪器见图 2[28]。

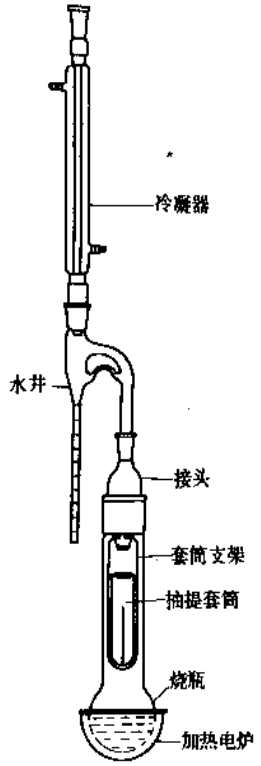


图 2　抽提器

试样置于套筒内，悬挂在烧杯中央，溶剂液面之上。以电炉加热，溶剂循环回流，直至抽出液呈无色。水随回流到水井中，可以体积或重量计量，沥青溶解在溶剂中自套筒中抽出，经过滤（除去粉尘），取出 5ml 置于已称重的滤纸上，在空气中待溶剂挥发后，剩下沥青，称重计量，固体砂粒在套筒中，干燥后称重。

3.3. 焦油砂中的有机质

焦油砂中的有机质，即为油砂沥青，也称作沥青（bitumen），可溶于有机溶剂，虽然其元素组成与天然石油相仿，但由于分子量更大，而更复杂，约含有数千种化合物，根据目前的分析水平，尚不能完全分成单个化合物予以鉴定，各国油砂沥青的性质见表 4[28]。

油砂沥青组成[30~36]如下。饱和烃主要是烷基环烷烃，由一元至五元环组成为主，六元环较少。

芳香烃主要由单环、双环和三环芳香烃结构组成。

胶质由 2～4 元环的环萜硫醚，以及与其相应的亚砜、二环和二环类萜酸、咔唑、喹啉、酮、吖啉等组成。

除了直链、支链、饱和及不饱和烃，还有氧、氮、硫等杂原子化合物及微量元素。

中国油砂沥青与加拿大的相比较，新疆油砂沥青饱和烃含量很高，沥青质的含量很低，硫含量很少，质量较好。二连油砂沥青的饱和烃和芳香烃含量都不高，而胶质沥青质之和高达 78.3%，硫含量也较高，轻组分极少。

表 4　沥青的性质

性　质	加　拿　大				委内瑞拉		美　国	中　国②	
	Athabasca Wabiskaw/ McMurray	Pace River Bluesky·Gething	Cold Lake Clear Water	Wabasca Gread Rapids	Morichal	Pilon	不同矿藏	新　疆 克拉玛依	内蒙古 二　连
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
密度，g/cm³	1.00～ 1.014	1.007～ 1.014	0.986～ 1.014	0.979～ 1.014	1.061	1.011	0.96～1.12		
运动粘度，Pa·s									
15℃	5×10^3	200	100	8×10^3			10×10^3～ 200×10^3		
38℃						62.25			
60℃	3.7	0.1	0.1	2.0		5.53			
100℃	1.0								
倾点，℃	10				0	20			
元素分析，%（重量）									
C	83.1	82.2	83.7	83.0			84.5④	86.05	80.80
H	10.6	10.1	10.5	10.3			11.3	11.21	9.80
S	4.8	5.6	4.7	5.5	2.1	3.7	0.86	0.45	4.23
N	0.4	0.1	0.2	0.4	0.53		1.14	<0.3	<0.3

续表

性　质	加　拿　大				委内瑞拉		美　国	中　国②	
	Athabasca Wabiskaw/ McMurray	Pace River Bluesky Gething	Cold Lake Clear Water	Wabasca Gread Rapids	Morichal	Pilon	不同矿藏	新　疆 克拉玛依	内蒙古 二　连
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
O	1.1	2.1	0.9	0.8			2.20	1.99	4.91
C/H	7.8	8.2	7.9	8.1			7.5	7.69	8.22
分子量	570～620	520	490	600					
烃类组成，%（重量）									
饱和烃	22		33					41.98	13.94
芳香烃	21		29					14.71	7.77
胶质	39		23					37.9	54.39
沥青质	18	19.8	15	18.6	10.8	8.6		6.2	23.9
金属，ppm（重量）									
钒	250		240	210	250	390	70①		
镍	100		70	75	65	106	96		
残炭，%（重量）	13.5		12.6		14.0	14.1			
蒸馏温度，℃									
初馏点	260		170	275				278	
5%	285		255	330				322	402
10%	320		300	370				363	454
30%	425		405					481	546
50%	530		555						

注：数据除注明外来源于参考文献 [15]，p. 612。

① 数据来自美国 Westen Reseach Institute 1985 年 1 月的报告：Thomas，K. P.，"The Determination of The Major Elements and Trace Metals Present in Bitumen from Sereral Tar Sand Deposits".

② 石油大学 1992 年分析数据（待发表）。

3.4. 焦油砂的矿物质

焦油砂颗粒大的可达 1000μm，小的可小于 2μm。小于 44μm 的大部分是砂屑和粘土。阿萨巴斯卡焦油砂矿物中，99%是石英和粘土，其余 1%是钙铁化合物。加拿大和中国的焦油砂矿物组成分别如表 5[37]和表 6 所示。

对于阿萨巴斯卡油砂，矿物是以石英为主，而重矿物中，主要是金红石（TiO_2），工业上，特别是颜料工业上，要求金红石不含有害成分（氧化钙，或氧化镁的含量不超过 0.1%），在抽提沥青的同时，可以回收金红石，在开发油砂资源，也发展了钛工业[38]。

表 5　加拿大阿萨巴斯卡焦油砂矿物组成

矿　物	含量，%（重量）
SiO_2	98.4
Al_2O_3	0.8
Fe_2O_3	0.1
CaO	0.2
MgO	0.2
TiO_2	0.1
ZrO_2	痕迹

表 6　中国焦油砂的矿物组成，%（重量）

组　成	内蒙古二连	新疆克拉玛依
碎屑		
石英	22.5	26.1～27
长石	45～49.5	17.4～22.5
岩屑	18～22.5	38.3～44.1
云母	<1	0.87～0.90
合计	90.0	87～90
胶结构		
非粘土矿物	2.7	3～3.5
粘土矿物		
蒙脱石	6.0	0.45～0.63
伊利石	0.4	0.65～0.91
高岭土	0.5	2.6～3.6
绿泥石	0.3	1.3～1.8
小计	7.3	5～7
合计	10.0	10～13

注：资料来自石油大学分析数据（待发表）。

由于中国焦油砂矿物组成中长石占很大比例，因此不易与沥青分离。

4. 开　采

焦油砂矿藏，有的地面露头，有的埋入地下几 hm，当焦油砂层厚达 30～45m，其覆盖层厚度不超过 45m，宜露天开采；对于埋藏较深的，可用高压喷射钻孔的方法。

加拿大 Syncrude 公司对阿萨巴斯卡焦油矿露天开采过程如图 3 所示[39]。



图 3　阿萨巴斯卡焦油砂开采过程

先剥离约 35m 厚的表土，这些废弃物可用作修堤坝，或充填矿坑，Syncrude 公司有 4 台挖掘机，每年共采掘 100Mt 焦油砂，焦油砂层厚 42m，挖出的焦油砂放置成堆，由大型轮斗机，送到运输带，再经破碎，预处理，而后送往抽提装置。

关于露天开采，有几个必须考虑的因素。

(1) 剥采比（废弃物/焦油砂）

对于大矿　约为 1∶1～1.5∶1

对于小矿　约为 2.5∶1～3∶1

(2) 低品位焦油砂的舍弃　对于加拿大的阿尔伯特油田，含油率小于 6%，一般不予开采。但如覆盖在含油率较高的矿藏上的，则含油率在 4%以上也应该利用，因为在开采时，必须剥离这部分。

(3) 开采设备的选择　由于焦油砂坚韧，设备的磨损较大，并且受到温度的影响，在夏天，加拿大阿尔伯特和美国犹他的焦油砂，变得又软又粘，粘着输送带；但到了冬天，像岩石一样坚硬。阿尔伯特的焦油砂，由于亲水性而结冰，变成很大的硬块，易使输送带和其它设备损坏。这些都是选择设备时，必须考虑的问题。

此外，还有地下水力开采[40]，即应用高压水通过喷嘴喷射打碎大块焦油砂，送到地面，再以一般的抽提方法，提取油砂沥青。水可以循环使用。这在开采其它矿藏已较成熟，但用以开采焦油砂，尚属初试。

5. 油砂沥青的提取

焦油砂开采后，可以在地面用抽提分离或热解的方法制取油砂沥青，也可以不经开采而就地处理，即地下干馏，就地通入空气，燃烧热解，使沥青成为气相，冷凝后回收。

5.1. 抽提分离

5.1.1. 热水抽提

焦油砂热水抽提的效果与焦油砂中的矿物质、粉尘，开采后的存放时间[41]及焦油砂结构及沥青性质有关。

油砂沥青的粘度[42]随温度提高而降低（见图 4），油砂沥青和水的密度随温度升高而降低，而且密度差在 80℃时为最大（见图 5）。因此，热水抽提的温度约 80℃，并控制 pH 值约为 8，以阻止已分离的沥青再与砂核相结合。此法对于油包水的油砂结构（即水层在沥青与砂核之间）最合适。加拿大阿尔伯特焦油砂属此结构，所以热水抽提工艺，在加拿大已有工业规模生产。

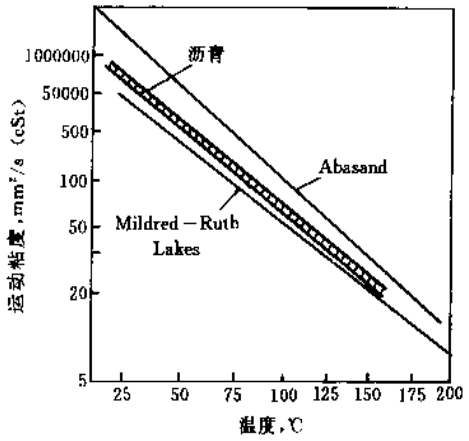


图 4　粘度随温度的变化

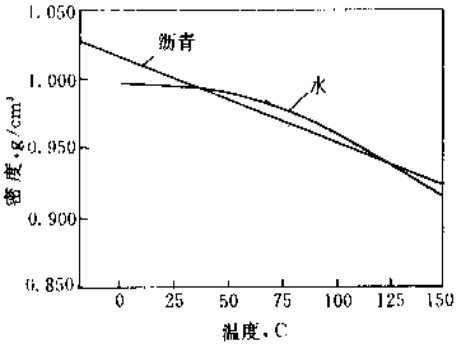


图 5　密度随温度的变化

油砂热水抽提的示意流程如图 6 所示[43]。

焦油砂自进料斗加入反应鼓，再加入蒸汽、碱液调和到砂含量为 70%，温度为 82～83℃，pH 值为 8.0～8.5，然后通过振动筛，除去大块物料，焦油砂和水混合物到达初级分离室，在此油泡飘浮到顶部形成泡沫，砂粒自底部排出，中间部分到澄清室，自分离室和澄清室出来的泡沫加入石脑油，经二级离心分离，除去粉末和

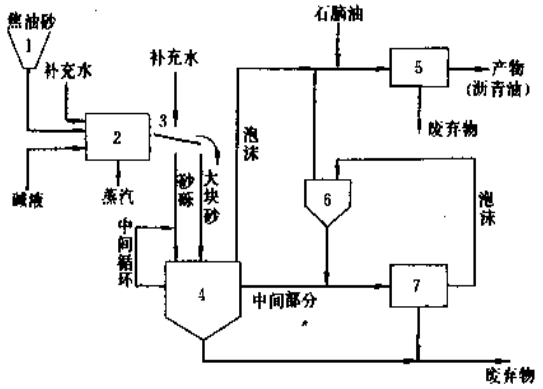


图6　热水抽提过程原理图

1—进料斗；2—反应鼓；3—振动筛；4—初级分离室；5—离心分离机；6—泡沫澄清槽；7—澄清室

水。石脑油循环使用，所取得的沥青油进一步加工，用水量与焦油砂的比例为1∶1。

5.1.2. 冷水分离[44]

为了节省能源，利用冷水分离，但要先加轻油[16]。加拿大矿业部曾建立了90kg/h连续装置，进料中沥青和煤油的重量比为1∶1，水是油砂的2～3倍，pH值是9～9.5，砂中的粘土有很大的影响，能促使乳化，使油水难以分离。曾做过阿萨巴斯卡油砂的冷水分离试验，其产物的重量比约为油73%，矿物质2%，水25%。

此外，也可不加溶剂进行冷水分离[40]，其目的是除去部分砂子，作为进一步流化焦化的原料，使用20℃的水，约0.75～3t/t油砂。在转鼓中混合，约可除去80%的砂子，其产物的重量比约为油58%，矿物质27%，水15%。

5.1.3. 溶剂抽提[45～49]

可以减少污水，提高油砂的回收率。实验室和中型研究的报道很多，如甲苯、煤油、脂肪酸混合物、庚烷及石脑油-甲醇双溶剂抽提。例如美国Amoco公司，建立了间歇式实验装置，抽提美国犹他东部含油5～10%的Sunnyside油砂。以庚烷为溶剂，只有1.1%油砂沥青不能溶解，能溶解的沥青仅损失0.3%[45]。溶剂抽提一般包括四个步骤，首先是焦油砂与循环使用的溶剂相混合，溶剂与沥青的重量比约为0.5；而后为三段逆流溶剂抽提，每次约30min，将沥青全部自焦油砂抽出；最后二个步骤是溶剂回收，从油砂沥青中直接蒸出溶剂以及从固体中回收溶剂，这是过程经济合理的关键一步。

5.2. 热解制取油砂沥青[49,50]

众所周知，油页岩和煤热解（干馏）制取焦油，已有成熟经验。焦油砂也可以热解取得油砂沥青，且其热解温度较油页岩和煤为低，约450℃分解完毕。焦油砂与油页岩热解分析对比见表7、表8和表9[50]。

表7　焦油砂与油页岩的元素分析

矿　物	水	灰	C	H	O	N	S	CO_2
	%		% (干基)					
卡罗拉多油页岩	0.5	60.5	17.5	2.4	1.0	0.55	0.90	17.1
阿萨巴斯卡焦油砂	2.9	89.1	8.3	0.9	1.2	0.10	0.45	0.04

表8　焦油砂与油页岩Gray-King①分析比较

矿　物	焦	焦油	热解水	气体
	% (重量)		% (干基)	
卡罗拉多油页岩	79.9	14.8	0.8	3.2
阿萨巴斯卡焦油砂	90.5	8.4	0.5	0.8

① 系用10kg试样，以回转炉干馏。

表9　Gray-King的气体组成分析，%（干基）

矿　物	H_2	O_2	N_2	CH_4	CO	CO_2
卡罗拉多油页岩	41.0			26.3	7.1	25.6
阿萨巴斯卡焦油砂	11.0			10.1		78.9

因此用于油页岩的干馏工艺，一般也可用于焦油砂。

5.2.1. 流化干馏[51]

流化干馏在美国和加拿大都有小型装置，系流态化的干馏炉和燃烧炉组成。

焦油砂进入反应炉被燃烧后的热砂加热到480℃，产生的油气进入冷凝器回收，残渣（焦）附着在砂粒表面，由空气吹入燃烧炉，温度约为800℃，在此燃烧掉附着在砂粒的残渣（焦），然后部分热砂粒回到反应炉提供所需的热量，部分（约20～40%）废弃，热解产物——油、气，经冷凝后得到油砂沥青。

5.2.2. 鲁奇-鲁尔盖斯炉干馏

鲁奇-鲁尔盖斯炉干馏[52～54] (Lurgi-Ruhrgas) 流程见图7。

焦油砂与循环的热砂在螺旋混合器3中加热反应，然后进入沉降分离罐4，气相产物（包括油气和粉尘）进入旋风分离器5，经冷凝回收系统，分出气体、水和油。沉降罐的大部为焦油砂残渣，下落后由空气输送，在提升管中燃烧后到达贮罐2，作为热载体，进入螺旋混合器，该装置已对多种焦油砂进行了中型试验。

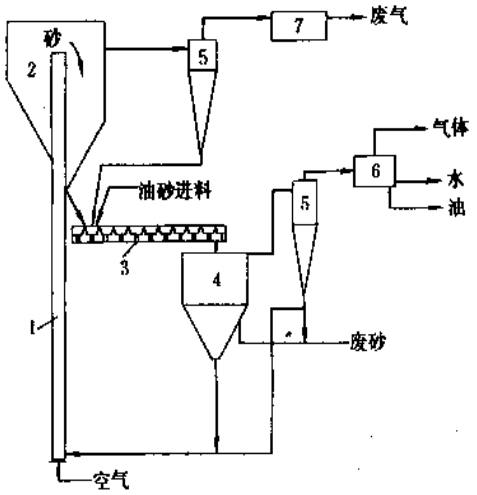


图 7　鲁奇-鲁尔盖斯炉

1—燃烧提升管；2—热载体砂贮罐；3—螺旋混合器；4—沉降分离罐；5—旋风分离器；6—冷凝回收系统；7—废热回收系统

其优点：油气在高温区停留时间短，因此二次裂解少，油收率高，设备紧凑，不需大量的水，适合于气候干燥地区，同时污水量少，对环保有利。

其缺点：大量热固体物料循环，设备磨损较严重，其次是废弃了部分热砂子，使热效率有所降低，因此，宜利用这部分热量预热空气，将是有利的。

5.2.3.　Taciuk 回转炉[55,56]

Taciuk 工艺也是以热砂为固体热载体，加热油砂，制取油砂沥青的装置，由加拿大 Taciuk 于 1977 年创造。十余年来，经间歇式小试（4kg，20kg 装料），到连续式中试（2～6t/h），最近达到 10t/h。其工艺如下。

图 8 为圆筒形回转炉，炉直径 3.35m，长 13.8m，转速 3r/min。回转炉分内圆筒和外圆筒，互相联成整体。内圆筒内的前半部分为预热段（干燥段），后半部分为反应段（干馏段），外圆筒与内圆筒之间形成环隙柱状空间，其后半部为燃烧区。从反应段出来的附有半焦的废油砂进入燃烧区燃烧，生成高温废砂进入反应段，作为热载体加热已预热的油砂，燃烧区产生的废热烟气进入环隙柱状空间的前半部，以预热内圆筒内的焦油砂。预热段终端干燥温度约为 280℃，反应段温度约为 600℃。外圆筒燃烧区温度为 750～800℃。烟气自预热区出炉温度约为 300℃，经旋风除尘，布袋除尘及水洗（可加脱二氧化硫剂）后，出口温度为 50℃。干馏段排出含油气体，进入油洗回收系统，最后有间冷器，总油收率为铝甑实验的油收率的 94%。Taciuk 炉的密封和机械结构较复杂，现在尚属中型装置。该炉型还可以处理油页岩等，只要干馏后，尚有 3%的有机残留物（焦炭等），可用于燃烧发热，则热量能平衡。

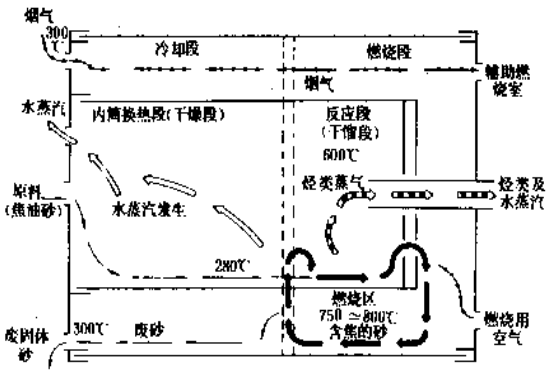


图 8　Taciuk（油砂干馏）方法

5.3.　地下干馏[57～63]

目前世界上只有 10%的焦油砂能露天开采[51]，其它需打井采掘，则开采费用高。地下干馏不需采掘油砂，而以不同的布局打井，通入空气，就地燃烧部分焦油砂供热，使焦油砂所含沥青温度升高到 100～200℃，沥青粘度减低，而从生产井通道流出，地下处理的沥青回收率小，仅 50%，目前尚处于试验阶段，见图 9[59]。

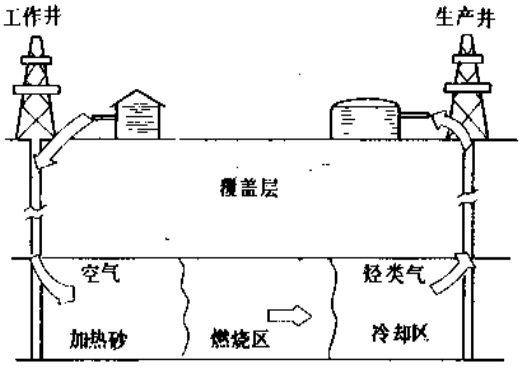


图 9　地下干馏

也有用喷射蒸汽/热水，喷入地下，以提高温度和压力，喷射几个星期到几个月，再从生产井中回收沥青，重复 9～12 次，以尽可能多地回收油砂沥青，但收率仅 20%。

为了更好地探索地下干馏的过程，各国开展了油砂热性能及燃烧反应动力学的研究[60～63]。

6.　油砂沥青加工[47,64～67]

无论是低温抽提或中温干馏，所得到的油砂沥青皆呈黑色、粘稠（干馏所得沥青略轻些），其轻组分极少，

小于300℃仅约2%，密度比水大，残炭约高达13%，碳氢比高约10，其加工途径可以是焦化或加氢裂化（LC-fining过程）。

因此用于稠油加工的工艺均可应用，如流化焦化、延迟焦化、加氢裂化等。从热水抽提后的油砂沥青进一步加工为合成原油的流程框图如图10所示。

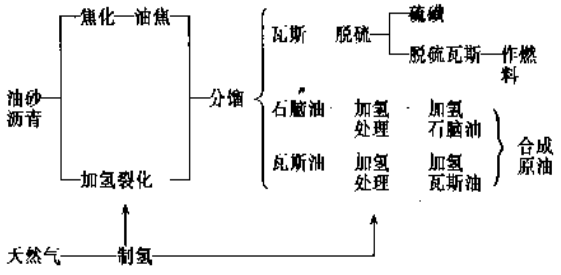


图10　油砂沥青加工为合成原油的流程框图

把10Mt油砂沥青分成两部分，8Mt进入流化焦化，在535℃下焦化，可得8%燃料气、20%轻油、60%瓦斯油及10%焦炭。另一部分约2Mt，加氢裂化。石脑油及瓦斯油分别经加氢处理，混合得合成原油。加氢过程所用氢气，由天然气蒸汽转化得到，焦化气及加氢尾气经硫磺回收后作燃料用。合成原油性质见表10。

表10　合成原油性质

项　目	数　据
密度，g/cm³	0.8831
运动粘度，mm²/s	
49℃	3.223
100℃	1.378
馏程，%	
28～198℃	20
198～331℃	40
331～380℃	15
>380℃	22
杂质含量，ppm	
硫	1120
氮	586
碱	73

7. 焦油砂工业及经济[68～71]

目前有两个工业化的大规模焦油砂工厂，均在加拿大的阿尔伯特省，阿萨巴斯卡矿区。

（1）Syncrude油砂工厂　该厂位于阿尔伯特省的McMurray。建于1978年，先后投资40亿加拿大元，规模巨大，年产合成原油8.50Mt，矿区面积达66km²，焦油砂覆盖层较浅，剥离面厚19m，焦油砂平均厚达42m，露天开采，已剥离区为4200m×7500m×60m深，剥离比为0.64∶1，一般含油砂沥青10～11%，焦油砂利用的低限是大于7%，矿区有4个工作面，由4台巨型挖斗机（一个挖斗60～68m³），挖出后，由皮带运送至热水抽提装置。

焦油砂混以热水，再加入烧碱液，混合比例为1∶0.5∶0.03～0.09，在80℃下，用空气吹，使水将焦油砂中的沥青抽出，砂子沉下后分离，再用石脑油将沥青稀释，降低其密度，使沥青与水分开，从而得到油砂沥青。

Syncrude工厂每天开采处理300～400kt焦油砂，可制取沥青20万桶，大约1t多油砂可生产1桶油砂沥青。1987年生产油砂沥青10Mt。

油砂沥青加工为合成原油的流程如图10所示。

（2）Syncor油砂工厂　前身为加拿大油砂公司（GCOS，Great Canadian Oil Sand，Ltd），建于60年代。1967年从阿萨巴斯卡焦油砂生产出第一桶合成原油，使烃类生产开辟了一个新途径。该厂也是露天开采焦油砂矿，热水抽提。年产合成原油3.65Mt，其工艺流程与Syncrude相同，但前者采用延迟焦化，后者采用流化焦化。

1m³油砂生产0.21m³（1.33桶）沥青，经加工生成：

焦炭	15kg
硫磺	5kg
合成原油	127kg
燃料气	18m³

加拿大合成原油的生产成本每桶15加拿大元，其中：

焦油砂开采	5加拿大元
热水抽提	2加拿大元
沥青加工改质	2加拿大元
公用工程（水、电、汽）	1.5加拿大元
工资、管理费及其它	4.5加拿大元

所以当市场原油价格为17～18加拿大元/桶，合成原油生产还是赢利的。

Syncrude和Suncor两座工厂从焦油砂生成的合成原油，送往Scotford炼厂，进一步加工，其生产流程为合成原油经常压蒸馏拔头得石脑油20%，去加氢精制，再连续重整，重整油经溶剂抽提，甲苯脱烷基制取苯。常压塔底的重油经加氢裂化，得到车用汽油、喷气燃料、柴油等。

焦油砂工业建设的周期长、投资大，如果焦油砂的品位高，又能露天开采，则生产合成原油进一步加工成油品和化学品，在国际市场上是有竞争力的，加拿大的焦油砂工业就是实例。

8. 环　保[72,73]

焦油砂工业的环境保护问题，并不十分严重，焦油砂矿藏开采和其它大规模露天矿生产相类同，有庞大的

机械设备和大量的固体物料输送。最大的问题是采矿后土地的回填恢复，在加拿大也有用作蓄水池，用于工业生产过程。

油砂沥青硫含量约 4～6%，大部分在加工时已除去。生产过程中若形成二氧化硫雾沫，尚能符合排放标准。

热水抽提制取沥青过程，则污水处理是需要解决的，大量的带油的碱性污水及尾砂池中有金属和有机物，其表面有层油膜，不宜直接排放。

9. 开发与展望[74～76]

焦油砂矿藏遍于世界各地，贮量丰富，折合成油大于世界石油可采贮量，是重要的石油补充能源。目前在加拿大已形成不可忽视的产量，委内瑞拉、美国、墨西哥等都有工业化或中型装置，当前焦油砂工业发展缓慢，但不久的将来随着世界经济复苏和天然石油日趋减少，必然会有进一步的发展。

焦油砂工业的发展与贮量、矿藏特性及品位有密切关系。焦油砂的加工技术，以热水抽提方法已成熟，但其它方法，特别是就地加工，还须进一步提高。由于焦油砂工业的投资较大，目前发展趋向于建设规模较小的装置，例如委内瑞拉等拟建设 3000～8000m³/d 装置。但有工业基础的加拿大则在进一步较大规模的发展。虽然发展焦油砂工业有一定的困难，但技术不断进步，油价及供需因素的影响，将促使这一巨大资源的开发利用。

参考文献

[1] Decora, C., Qian Jialin et al., "Final Report of the Technical Panel on Oil Shale and Tar Sands", in "United Nations Conference on New and Renewable Source of Energy", Geneva, 1981.

[2] Ramon Omana, "Highlights of the Fourth International Conference on Heavy Crude and Tar Sands", in "1988 Eastern Oil Shale Symposium," pp. 69～73, Kentucky, 1988.

[3] 彭德洪、钱家麟等，"加拿大油页岩油砂及重油加工技术考察报告"石油化工对外技术交流第三期，中国石化总公司科技情报研究所编印，北京(1990)。

[4] Meyers, Robert A., "Handbook of Energy Technology and Economics", p. 396, John Wiley & Sons, New York, 1983.

[5] Sinor, Jerry E., "Oil Sands", in "Pace Synthetic Fuels Report", vol. 29 no. 4 pp. 3 (1～59), The Pace Consultants Inc., Niwot, Colorado, USA, 1992.

[6] Baughman, Gary L., "Synthetic Fuels Data Handbook", 2ed ed., p. 259, Cameron Engineers Inc., Denver, USA, 1978.

[7] Wihgtmen, D. et al., "Geology of the Alberta Oil Sands Deposits", in Hepler, Loren G., Hsi Chu (eds), "Technical Handbook on Oil Sands, Bitumens and Heavy Oil", pp. 3～6, Alberta Oil Sands Technology and Research Authority, Edmonton, Canada, 1989.

[8] "Energy Policy and Forecasts", in Sinor, Jerry E., "Pace Synthetic Fuels Report", vol. 25, no. 1, pp. 3～13, The Pace Consultants Inc. Niwot, Colorado, USA, 1988.

[9] Thompso, G. J. et al., 李永存译，"炼制重质原油和合成原油的工艺条件及经济分析"，载于《第十二届世界石油会议报告论文集》，第三分册，14～27 页，烃加工出版社，1989 年。

[10] 王剑秋，"油砂"，载于上海市能源研究会主编《能源技术手册》，229～232 页，上海科学出版社，上海，1989 年。

[11] Meyer, Richard F., "Resources of Heavy Oil and Natural Bitumen World Wide", in "Fourth UNITAR UNDP International Conference on Heavy Crude and Tar Sands", pp. 277～307, Edmonton, Canada, 1988.

[12] Ranney, M. W., "Oil Shale and Tar Sands Technology", p. 24, Noyes Data Corporation, New Jersey, USA, 1979.

[13] Stewart, G. A., "Athabasca Oil Sands", in Meyer, R. F., Steel, C. T. (eds), "The Future of Heavy Crude Oils and Tar Sands", pp. 197～203, McGraw-Hill Inc., New York, 1979.

[14] Mossop, G. P. et al., "Geology of Alberta's Oil Sands and Heavy Oil Deposits" 同[13] pp. 208～222.

[15] "Kirk-Othmer", 3rd ed., vol. 22, p. 601, 1982.

[16] 同[15], p. 603.

[17] Uden, Peter C. et al., "Organometallic Complexes in Domestic Tar Sands", in "173rd Meeting of the Amercian Chemical Society", New Orleans, Louisiana, 1977.

[18] 同[4], p. 406.

[19] 同[5], p. 609.

[20] Koichi Takamura, "Microscopic Structure of Athabasca Oil Sands", *Can. J. of Chem. Eng.* **60**(8), 538(1982).

[21] Sobolt, Wladel T., "NMR Line Shape-Relaxation Correlation Analysis of Bitumen and Oil Sands", *Fuel*, **64**(5). 583～590 (1985).

[22] Bowman, V. E., "Molecular and Interfacial Properties of Athabasca Tar sands", in "The 7th World Petroleum Congress Proceedings", vol. 3, pp. 583～604, Mexico City, 1967.

[23] Donaldson, Erie C., "Oil-Water-Rock Wettability Measurement", in "Symposium on Chemistry of Enhanced Oil Recovery", Atlanta Meeting, pp. 110～122, 1981.

[24] Hall, A. C. et al., "Stability of Aqueous Wetting Films in Athabasca Tar Sands", *Soc. of Petro. Engineers J.*, 249～258, April, (1983).

[25] Leja, J., Bowman, C. W., "Application of Thermo-Dynamics to the Athabasca Tar Sands", *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, **46**, 479～481, Dec. (1968).

[26] Anderson, William G., "Wettability Literature Survay-Part 2: Wettability Measurement", *J. of Petro. Tech.*, (11), 1246～1262(1986).

[27] Phillips, Colin R., 同[21], p. 682.

[28] Syncrude Canada Ltd., "Oil, Water, Solids Determination Procedure by Extraction", Nov. 1989.

[29] 同[15], p. 612～613。

[30] Strausz, O. P., "Bitumen and Heavy Oil Chemistry", 同[7], pp. 35～66.

[31] Strausz, O. P., 刘晨光译, "Alberta 油砂沥青的结构研究", 载于《AOSTRA-大学研究报告译文汇编(一)》7～12页, 石油大学出版社, 山东东营, 1991年。

[32] Bulmer, J. T, 盛家平译, "重油改质分析技术", 载于《中国-加拿大国际稠油技术讨论会论文集》, 634～639页, 深圳, 石油勘探开发科学研究院, 1987年10月。

[33] Reynolds, J. G., "Programmed Temperature Pyrolysis Comparing Kentucky Tar Sands and Aphaltenes from Laboratory and Pilot Plant Extracted Bitumen", 同[2], pp. 9～19.

[34] Bunger, James W. et al., "Compound Types and Properties of Utah and Athabasca Tar Sand Bitumems", *Fuel*, **62**(4), 438～444(1983).

[35] Thomas, K. P. et al., "Composition of Oils Produced During an Echoing, In-situ Combustion of an Utah Tar Sand", *Fuel*, **62**(4), 438～444(1983).

[36] Branthavor, J. F., "An Investigation of Waxes Isolated from Heavy Oils Produced from Northwest Asphalt Ridge Tar Sands", *Liquid Fuels Tech.*, **1**(2), 127～146(1983).

[37] Philiips, Colin, R. et al., 同[21], **64**(5), 680(1985).

[38] Martier, P. H. 等, 顾福生译, "利用选矿方法处理阿萨巴斯卡油砂", 载于《第十届世界石油会议报告论文集》, 第七分册, 309～318页, 石油工业出版社, 北京, 1980年。

[39] Syncrude Canada Ltd., "Facts and Figures", Edmonton, Canada, 1989.

[40] 同[8], pp. 3～(24～26).

[41] Sanford, E. C., "Interrelationship Between Oil Sand Fine Solids, Process Aids, Mechanical Energy and Oil Sand Age after Mining", *Can. J. of Chem. Eng.*, **61**(8), 554～667 (1983).

[42] 同[15], p. 614.

[43] 同[10], 231页。

[44] 同[12], p. 619.

[45] "Amoco Considers Solvent Extraction Process for Sunnyside Tar Sands", 同[8], pp. 3～(28～31).

[46] Chang Yut Cha et al., "Recovering Oil from Tar Sands Using the ROPE Process", 同[2], pp. 31～40.

[47] Babcok, R. E., "Solvent Extraction of Beneficiated Southern Tar Sands by the Wood-Beaver Process-an Update", 同[2] pp. 41～50.

[48] 同[12], p. 377.

[49] Vorndran, L. D. L. et al., "Bitumen Separation for Experimental Use", *Can. J. of Chem. Eng.* **58**(10), 580～587 (1980).

[50] 同[12], p. 376.

[51] 同[4], p. 412.

[52] 同[4], p. 413.

[53] Rammler, R. W., "The Production of Synthetic Crude Oil from Oil Sand by Application of the Lurgi-Ruhrgas", *Can. J. of Chem. Eng.*, **48**(8), 553～559(1970).

[54] Weiss, H. J., "Coking of Oil Sand, Asphaltenes and Residual Oils in the LR-Process", in "Fourth UNITAR/UNOP International Conference on Heavy Crude and Tar Sands", pp. 181～189, Venezuela, 1989.

[55] Komery, D. P., "Advancements in Development of the AOSTRA Taciuk Processor", in "Heavy Oil Sands Technical Symposium", pp. 1～10, Calgary, 1988.

[56] Taciuk, "Development Status of Austrian Oil Shale Processing Using the Taciuk Processor", in "Fourth Australin Workshop on Oil Shale", pp. 1～13, Brisbane Australia, Dec. 1987.

[57] Yurko, W. J. et al., "AOSTRA Underground Mining for In-situ Recovery of Bitumen and Rotating Kiln Technology for Processing Mined Oil Sand and Oil Shale", 同[2], pp. 55～59.

[58] Richard Mungen, "Recovery of Oil from Athabasca Oil Sands and from Heavy Oil Depasits of Northern Alberta by In-situ Method", in "Proceedings of Ninth World Petroleum Congress", pp. 29～39, Tokyo, 1975.

[59] Dorrence, Sam M., "Status of Tar Sands Conversion Process Technology and Residuals Management", in "Proceedings of the First Symposium on Management of Residuals from Synthetic Fuels Production", pp. 55～78, Denver, May, 25～27, 1976.

[60] Phillipds, Colin R., "Enthalpies of Pyrolysys and Oxidation of Athabasca Oil Sards", *Fuel*, **61**(7), 639～646(1982).

[61] Lindberg, William R. et al., "Measurement of Specific Heat, Thermal Conductivity and Thermal Diffusivity of Utah Tar Sands", *Fuel*, **64**(1), 80～86(1985).

[62] Phillips, Colin R. et al., "Kinetic Models for the Thermal Cracking of Athabasca Bitumen", *Fuel*, **64**(5), 675～691 (1985).

[63] Yoshiki, Karen S. et al., "Kinctics of the Thermo-Oxidtive and Thermal Cracking Reactions of Athabasca Bitumen", *Fuel*, **54**(11), 1591～1598(1985).

[64] Hyrdman, A. W. 等, 王绍贤译, "如何选择适合需要的改质工艺", 同[32], 654～667页。

[65] Thomas, K. P., "Potential and Uses of Oil Production by Wet Forward Combustion of Asphalt Ridge Tar Sand", in "Report of Western Research Institute", Laramie, 1987.

[66] Pruden, B. B., "Recent Technology Advances in the Canmet Hydrocracking Process", 同[2], pp. 61～68.

[67] Vincent, R. S., 等, 胡明安译, "坎米(CANMET)加氢裂化工艺", 同[32], 641～653页。

[68] Radvayi Helga, "Information Transfer and Its Relevance to Oil Sands and Heavy Oil Technology", 同[13].

[69] Bawman, C. W., "Technological Hurdles for Oil Sands and

Heary Oil Development,同[13].
[70] 同[8],pp. 3～17,3～22,3～(35～55).
[71] Oliver,W. L. 顾起雄译,"油砂加工技术及经济评价",同[38],297～308页。
[72] 同[12],p. 23.
[73] Brian Farnand,"Microfiltration Dewatering of Desited Tailings Pond Sludge",同[2],p. 51～54.
[74] Burns Thomas G.,杨华琮译,"世界石油的供需问题——2000年展望",同[9],41～48页。
[75] Haynes, A. R., "Imperial Oil Limited to the Canadian Association of Petroleum Landmen",同[8],pp. 3～(13～16).
[76] George, J. Stosur, "The Future of Heavy Oil and Tar Sands Technology, A look at the Turn of the Century",同[2], pp. 75～80.

jiaoma xianwei

蕉麻纤维 Abaca Fiber

见纤维 1. 天然纤维。

jiaoban

搅 拌 Stirring

见混合。

jiaomu
酵　母　Yeasts

匡达人　中国科学院上海细胞生物学研究所

1. **概述**…… 508
1.1. 历史沿革…… 508
1.2. 酵母分类…… 509
1.3. 酵母的形态、结构、组成、代谢与生长 …… 510
1.4. 细胞周期、生活史、生长及繁殖…… 511
1.5. 遗传学…… 511
1.5.1. 核遗传物质…… 512
1.5.2. 胞质遗传物质…… 517
1.5.3. 遗传学研究方法…… 517
1.6. 基因表达…… 518
1.6.1. 转录…… 518
1.6.2. 转译…… 518
2. **工业用重要酵母**…… 518
2.1. 酿酒酵母（啤酒酵母）…… 518
2.1.1. 啤酒发酵…… 518
2.1.2. 酵母代谢产物…… 519
2.2. 面包酵母…… 520
2.3. 葡萄酒酵母…… 521
2.4. 蒸馏酒精酵母…… 521
3. **用于生产单细胞蛋白（SCP）的酵母** …… 522
3.1. 生产SCP的原料 …… 522
3.2. 生产SCP用的酵母 …… 522
3.2.1. 酿酒酵母…… 522
3.2.2. 伪丝酵母…… 522
3.2.3. 克鲁维酵母…… 522
3.2.4. 向甲基酵母…… 522
4. **重要的酵母产品**…… 522
4.1. 调味产品…… 523
4.1.1. 酵母抽提液…… 523
4.1.2. 自溶液…… 523
4.1.3. 低核酸含量的酵母蛋白质…… 523
4.1.4. 富集5′-核苷酸的抽提物 …… 523
4.2. 来自酵母的酶…… 524
4.2.1. 蔗糖酶…… 524
4.2.2. 乳糖酶…… 524
4.2.3. 菊糖酶…… 524
4.3. 营养酵母…… 524
4.3.1. 维生素…… 524
4.3.2. 酵母蛋白…… 525
4.3.3. 矿物酵母…… 525
4.4. 药用和化妆品用酵母产品…… 526
4.4.1. 皮肤呼吸因子…… 526
4.4.2. 聚糖…… 526
4.4.3. 辅酶A-合成蛋白复合物 …… 526
4.5. 来自酵母的着色剂…… 526
4.6. 其它酵母代谢产物…… 527
4.6.1. 高级醇…… 527
4.6.2. 醛和酮…… 527
4.6.3. 脂肪酸和其它有机酸…… 527
4.6.4. 酯类…… 527
4.6.5. 连二酮…… 527
4.6.6. 硫化物…… 527
4.6.7. 甘油…… 527
5. **酵母与石油工业**…… 527
5.1. 石油开采…… 527
5.2. 生产有机酸…… 527
5.3. 生产SCP …… 528
5.4. 其它产品…… 528
6. **酵母与环境保护**…… 528
参考文献…… 528

1. 概 述

酵母菌是一类微生物，它们的起源不同，又没有一个共有的专一的特征，因此要给它们下一个确切的定义是相当困难的。酵母与类酵母包括真菌中的3个亚纲，即子囊菌酵母（*Ascomycetes*）、担子菌酵母（*Basidomycetes*）和半知菌酵母（*Deuteromycetes*）。由此可见它们的形态差异很大，并不是系统发育上的一个整体。在早期，酵母菌这个词体现着它们的外观和所起的作用。"Yeast"一词来自希腊语 Zestos，意即"沸腾"，是指酵母菌在发酵时产生 CO_2 而形成泡沫的现象。现在已达成一致认识：酵母是真核生物（*Eukaryote*，相对于原核生物 *Prokaryote*）中植物界（相对于动物界）藻菌植物亚界（*Thallobionta*，相对于胚子植物 *Embryophycota*）中的单细胞真菌（*Eucomycota*）。每个细胞只有一个核，每个核内含有不止一条染色体，它的无性繁殖为芽殖（budding）或裂殖（fission）。酵母与霉菌同属于真菌，但酵母不能进行光合作用，不同于藻类；酵母菌体大而具有细胞核，且不能自主运动，不同于细菌；酵母具有坚硬的细胞壁，不同于原生动物。

在全部500种酵母中，研究得最多的只有2种，即酿酒酵母（*Saccharomyces cerevisiae*）和粟酒裂殖酵母（*Schizosaccharomyces pombe*）。研究酿酒酵母比较多是因为它在工业上的重要性，而市场上予以供应，最近酿酒酵母又成为基因工程生产外源蛋白的主要宿主，对它的重要性就更加深了一层。而对粟酒裂殖酵母的兴趣，则集中在生物学基础研究上，例如它的裂殖无性繁殖方式，使它成为研究真核生物细胞分裂周期的一个通用模型。然而粟酒裂殖酵母被忽略的一面却是：这也可用于基因工程宿主系统，而且最终可能证明，它是更典型的真核生物，比酿酒酵母更适合于外源蛋白的生产。

工业上用得最多的是酿酒酵母和产朊伪丝酵母（*Candida utilis*）及克鲁维酵母属（*Kluyveromyces*）少数几个种和伪丝酵母属的其它种。

酵母与人类的关系悠久、广泛而且密切，与工、农、医各业关系极深。人类利用酵母大致有以下几个方面：

（1）利用酵母细胞本身作为营养食品或饲料添加剂；

（2）利用酵母代谢产物，如高级醇、醛、酮、有机酸、酯、硫化物及甘油等；

（3）利用酵母的酶，例如蔗糖酶、乳糖酶、葡糖酶等；

（4）利用酵母进行生物转化或修饰，例如脱氢、氧化、还原、羟化、脱羧、脱氨、缩合、磷酸化等；

（5）利用酵母处理环境中及工、农、医各业中的三废，化废为宝，化害为利，例如石油工业中的脱蜡、降低石油凝固点、生产单细胞蛋白（single cell protein，SCP）等，又如造纸工业废水中亚硫酸钠的利用；

（6）自从基团工程问世以来，酵母又是生产外源蛋白的优良载体受体系统；

（7）利用酵母模型研究当代生物学的重大课题：代谢与生长、分化与发育、遗传与变异、遗传疾病以及癌症的病因与防治等；

（8）自从酵母人工染色体（yeast artificral chromosome，YAC）构建成功之后，人类就有可能破译自己基因组的3×10^9bp（碱基对）的全部序列和10万个基因的组编与功能，从而为防治各种遗传疾病，研究癌症病因与防治，并有目的地在酵母中生产甚至现在还不知道其存在与其功能的重要生物活性物质打下扎实基础。

今天，酵母与人类日常生活基本上已经分不开了。

1984年将酵母分为60属[1]，其中真正用于生产的尚为数不多。所以酵母资源的利用还有很大潜力。

酵母主要是腐生生物，寄生的极少。

有害酵母不多，例如引起脑膜炎的新隐球酵母（*Cryptococcees neoformans*），引起鹅口疮、阴道炎、气管炎、肺炎、心内膜炎的白色伪丝酵母（*Candida albicans*），引起皮肤癣风病的正圆瓶形酵母（*Pityrosporum orbiculore*）等，还有少数引起植物疾病的酵母。

1.1. 历史沿革

中国早在公元前12世纪即有酱和醋的酿造，建国后在河南郑州发掘了商代（公元前1766～公元前1122年）酿造工场遗址，而且甲骨文中也有很多关于酒的记载。所以中国酿造业至少是始于公元前12世纪以前，一种说法是6000～7000年前中国已经进行"曲蘖酿酒"。北魏（公元500年）贾思勰所著《齐民要术》一书中关于制造调味品，酱、豉、饴及酒的方法的记载，是世界上利用微生物酿造的最早的经典著作。

6000年前埃及生产一种叫 Boozah 的酸啤酒。公元前1200年埃及建立酿酒和制作面包的工艺技术（这时中国已有蒸馏酒精饮料的记载），然后传到希腊和罗马。公元前3000年巴比伦用大麦酿酒。因此可以说，酵母是最古老的人工培育生物之一。

尽管人类与酵母的关系如此悠久，但对酵母在发酵中所起的作用却是近200～300年来才慢慢了解的。

第一个看见酵母细胞的是荷兰人 Anthony Leeuwenhock（1632～1723），他于1680年用他自制的所谓"显微镜"（放大180倍）在啤酒发酵液中看到圆形小颗粒。

19世纪中叶，生机论者（vitalist）与机械论者（mechanist）对"发酵"争论极为尖锐，前者认为发酵是活细胞的生物学过程，后者认为发酵是靠一种原子运动来分解糖分子的。20世纪初期，现代"细胞"概念出现：细胞是一个能自我繁殖的有生命的实体，它制造无生命的生物催化剂——酶，这些酶是细胞产生能量以及合成过

程中所必需的。这个概念基本上调解了生机论者与机械论者的观点。

虽然对酵母的了解是最近几个世纪的事，但是由于它在工业应用上的重要性，促使人们对它的研究高速深入地发展，使它成为真核生物中研究得最深入的生物。在微生物中，它是最早成为科学研究对象的。

与其它微生物一样，人类利用酵母的历史可以分为几个阶段。

(1) 天然发酵阶段：从史前到 19 世纪末。在酵母的特性尚未被认识前，人类已经利用食品中自然携带的菌种在生产发酵制品，不过纯属家庭式或作坊式的手工业生产，产品质量不稳定。直到 9 世纪末，酿酒才发展成一种工业。

(2) 利用纯种培养技术阶段：1905 年后。继巴斯德之后，荷兰人 Erail Itansen (1842～1909) 及法国人 Robert Koch (1843～1910) 建立了单菌落纯种培养、分离、纯化及无菌操作等技术。这是一大跃进，使产品质量渐趋稳定。这是发酵技术的第一个转折点。

(3) 通气搅拌发酵阶段：1940 年后。通气搅拌首先用于青霉素生产，需氧菌发酵的工业化规模扩大。所以通气搅拌可以说是发酵技术的第二个转折点。

(4) 代谢控制发酵阶段：1957 年后。1956 年日本用生物素缺陷菌株进行谷氨酸发酵生产。这是根据氨基酸生物合成途径，用人工诱变，使发酵可以在有控制的营养条件下进行。

(5) 开拓发酵原料阶段：1960 年后。粮食是传统发酵原料，而世界人口日增，粮食已远不够用，急需开辟新原料，而且要将新原料转化成食品 (SCP)。这些新原料包括石油中的杂质 (如甲醇、甲烷、石蜡等)，植物中的纤维素、淀粉，动物中的基丁质、废蛋白，工业中的三废 (如造纸厂废水中的亚硫酸钠，食品厂、抗生素厂、皮革厂等的下脚料) 等等，用来转化成 SCP，既清除了废物，又生产了可以补充粮食的 SCP。目前已建成规模达 3000m³ 的连续发酵罐。

(6) 基因工程阶段：70 年代末期后。不同科的生物有性交换遗传物质是很困难的。但是 70 年代开始的 DNA 体外重组技术能将任何 DNA 重组在一起，到受体细胞中表达，完全打破了属、科、目、纲、门、界的限制，甚至真核生物基因可以在原核细胞中表达，反之亦然，使自然界的生物能生产它本身没有的物质，造福人类。用酵母进行基因工程生产，尤为有利。

(7) 利用酵母了解人类自己的基因组成时代：1986 年后。这是 YAC (yeask artificial chromosome) 时代。人类用 YAC 来了解自己，保卫自己，甚至改造自己。

1.2. 酵母分类[1,2]

酵母早期分类的依据着重于形态，其它指标很少，于是酵母品种越分越多。单凭少数指标作为依据来对酵母进行分类是不全面又不完善的，分类依据应该包括形态、生活史、孢子形态与形成、核酸同源性 (DNA 杂交)、交配能力、生理数据、电泳核型 (electrophoretic kargotype)[3~5]及染色体 DNA 序列[6]。表 1 是酵母分类总表 (1984 年)[1]。

表 1　酵母分类表 (1984 年)[1]

真菌	
Fungata	
一、子囊菌亚门 *Ascomycotina*	
半子囊菌纲 *Hemiascomycetes*	
内孢霉目 *Endomycetales*	
蚀精霉科 *Spermophthoraceae*	
球囊酵母属 *Coccidiascus*	1
* * 梅奇酵母属 *Mitschaikowia*	6
针孢酵母属 *Nematospora*	1
酵母科 *Saccharomycetaceae*	
裂殖酵母亚科 *Schizosaccharomycoideae*	
* * * 裂殖酵母属 *Schizosaccharomyces*	4
拿逊酵母亚科 *Nadsonioideae*	
* * 有孢汉逊酵母属 *Hanseniaspora*	6
* 拿逊酵母属 *Nadsonia*	3
* * 类酵母属 *Saccharomycodes*	1
威克酵母属 *Wickerhamia*	1
油脂酵母亚科 *Lipomycetoideae*	
油脂酵母属 *Lipomyces*	5
酵母亚科 *Saccharomycetoideae*	
神食酵母属 *Ambrosiozyma*	4
节囊酵母属 *Arthroascus*	1
固囊酵母属 *Citeromyces*	1
掷孢酵母属 *Clavispora*	1
兔粪酵母属 *Cyniclomyces*	1
* 德巴利酵母属 *Debaryomyces*	9
* * 德克酵母属 *Dekkera*	2
小季酵母属 *Guilliermondella*	1
* * 汉逊酵母属 *Hansenula*	30
* 伊萨酵母属 *Issatchenkia*	4
* 克鲁维酵母属 *Kluyveromyces*	11
洛德酵母属 *Lodderomyces*	1
管囊酵母属 *Pachysolen*	1
孢实酵母属 *Pachytichospora*	1
* * 毕赤酵母属 *Pichia*	56
* * * * 酵母属 *Saccharomyces*	7
S. cerevisiae	
S. dairensis 大连酵母	
S. exiguus 少孢酵母	
S. klupveri 克鲁弗酵母	
S. serrazzii	
S. telluris 地生酵母	
S. unisporus 单孢酵母	

续表

复膜孢酵母属 *Saccharomycopsis*	7
许旺酵母属 *Schwanniomyces*	1
厚膜酵母属 *Sporopachydermia*	2
半球厚膜酵母属 *Stephanoascus*	1
***有孢圆酵母属 *Torulaspora*	3
拟威克酵母属 *Wickerhamiella*	1
温酵母属 *Wingea*	1
***接合酵母属 *Zygosaccharomyces*	8
共33属，183种	
二、担子菌亚门 *Basidomycotina*	
黑粉菌目 *Ustilaginales*	
线黑粉科 *Filobasidaceae*	
雪球酵母属 *Chionosphaera*	1
拟线黑粉酵母属 *Filobasidiella*	1
线黑粉酵母属 *Filobasidium*	3
形成冬孢子酵母菌 *Teliospore-forming yeast*	
白冬孢酵母属 *Leucosporidium*	6
红冬孢酵母属 *Rhodosporidium*	9
锁掷酵母属 *Sporidiobolus*	4
银耳目 *Tremellales*#	
链担耳科 *Sirobasidiaceae*	
链担耳属 *Sirobasidium*	1
针扣担耳属 *Fibulobasidium*	1
银耳科 *Tremellaceae*	
胶膜耳属 *Holtermannia*	1
银耳属 *Tremella*	9
共10属，36种	
三、半知菌亚门 *Deuteromycotina*	
芽生菌纲 *Blastomycetes*	
隐球酵母科 *Cryptococcaceae*	
针芽孢酵母属 *Acicuoconidium*	1
**酒香酵母属 *Brettanomyces*	9
***伪丝酵母属 *Candida*	196
*隐球酵母属 *Cryptococcus*	19
***克勒克酵母属 *Kloeckera*	6
鳞斑酵母属 *Malassezia*	2
卵孢酵母属 *Cosporidiella*	1
发夫酵母属 *Phaffia*	1
*红酵母属 *Rhodotorula*	8
八叠酵母属 *Sarcinosporon*	1
裂芽酵母属 *Schizoblastosporion*	1
梗孢酵母属 *Sterigmatomyces*	6
合轴酵母属 *Symploniomyces*	1
*丝孢酵母属 *Trichosporon*	15
*三角酵母属 *Trigonopsis*	1
掷孢酵母科 *Sporobolomycetaceae*	
布勒弹孢酵母属 *Bullera*	6
掷孢酵母属 *Sporobolomyces*	7
共17属，281种	

续表

总计60属，500种

注：属名前*的数目说明该属的重要性，属后的数字表示该属拥有的种的数目。

#：严格说来，银耳目不属于酵母或类酵母

1.3. 酵母的形态、结构、组成、代谢与生长

单个酵母细胞的形状通常是圆形或椭圆形的，大小不固定，长轴4～12.5μm，短轴3～7μm，体约为40μm³，重约10pg，密度约1.03～1.1g/cm³。

酵母细胞胞壁机械性能坚固，占细胞固体总重的20～30%，含有碱溶性β-葡聚糖（β-glucau）、碱不溶性葡聚糖及糖蛋白。葡聚糖分子以β-(1-3)或β-(1-6)键相连，用以调节化学物质进出细胞。壁外包有一层粘性物质，像细毛状的结构，它与细胞絮凝作用有关。

细胞膜厚150nm，功能是摄取外界营养，并排出代谢产物。

酵母细胞核外有核膜，膜上有小孔，孔径为0.085μm。核内含有的遗传物质占细胞总DNA的90%。

细胞质中有液泡，内含水解酶及其它化学物质。细胞质中的线粒体直径约0.2μm，内含DNA，占细胞总DNA的5%；内含细胞色素（cytochrome），司呼吸作用。在缺氧情况下，线粒体退化，但是恢复通气后，线粒体又能重建。细胞质中还有脂肪球、RNA（占细胞固体总重的7～12%）、糖元、海藻糖（trehalese，一种非还原性双糖）及糖酵解途径中的酶系。

酵母的主要碳源和能源是碳水化合物（通常是糖。糖利用的先后次序是葡萄糖、果糖、蔗糖、麦芽糖和麦芽双糖）、有机酸、醇，还有几种特殊的碳氢化合物（烃）。酵母的氮源通常是以NH_4^+、尿素、氨基酸的形式供应的，但是酵母不能吸收硝酸态氮。

酵母含有机物质占干细胞的90～97%，含无机物质占3～10%。有机物质中，蛋白质占32～75%，核酸占6～8%，碳水化合物占27～63%，脂肪占2～15%，还有维生素。

无机物质含量占灰分百分比为：P_2O_5，51.09%；K_2O，38.66%；Na_2O，1.82%；MgO，4.16%；CaO，1.69%；SO_3，0.57%；SiO_2，1.6%；FeO，0.66%。

对实验室和许多工业培养酵母来说，市场上供应的酵母萃取物（yeast extract）就能提供足够的上述全部需要的营养物，只要外加蛋白水解液（提供氨基酸）及葡萄糖就行了。

酵母代谢以发酵代谢与呼吸代谢两种形式进行。大部分酵母是严格的需氧生物（*aerobes*），仅微弱地发酵。强发酵酵母，如酿酒酵母，在缺氧状况下生长得相当好，只是产量低一些。以耗糖量计算，在有氧时，酵母产量相当高，因为氧抑制葡萄糖的利用率。然而在有氧状况下，

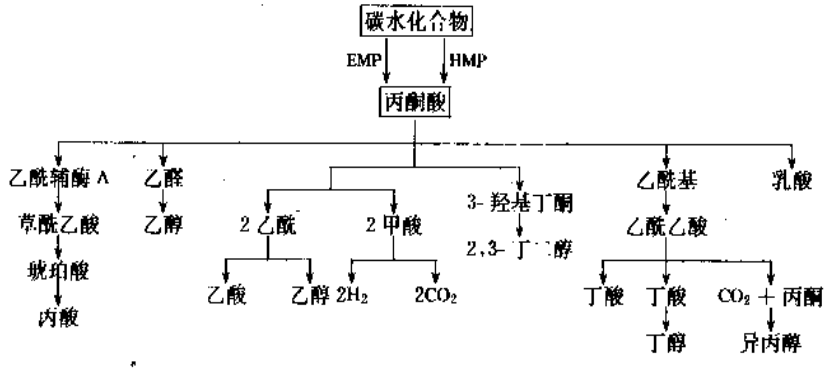


图1　碳水化合物代谢的发酵产物[7]

EMP=embden-meyerhof-parnass pathway，EMP代谢途径；

HMP=heyose monophosphate pathway，己糖单磷酸代谢途径

如果葡萄糖浓度超过阈值0.1～0.2%，就生成乙醇。这就是反向巴斯德效应或克雷布特里效应（Crabtree effect），或称葡萄糖抑制或代谢降解物阻遏，即发酵作用抑制呼吸作用。因为呼吸，酶和线粒体的形成受到抑制。如图1所示。

酵母和其它微生物类似，在缺氧代谢途径中利用葡萄糖合成各种醇和有机酸。在酿造工业中酵母发酵的主要产品就是乙醇，是从丙酮酸经过乙醛形成乙醇的。丙酮酸则是在EMP（embden-meyerhof-parnass）途径及相关的己糖单磷酸（HMP）途径中形成的。无论哪种途径，无氧发酵都是从1mol葡萄糖得到2mol乙醇和2mol CO_2，并净得2mol ATP，为无氧生长提供能量。这个从糖到乙醇和CO_2的缺氧途径就是酵母发酵的特点。发酵的底物通常是葡萄糖、果糖、半乳糖、麦芽糖、乳糖、纤维双糖、蔗糖及三糖等。

呼吸或氧化途径产生的能量多于无氧途径。1mol葡萄糖通过三羧酸循环和有关氧化途径完全氧化成CO_2，可以产生38mol ATP。而且有氧呼吸比无氧发酵能利用的底物更广泛，还包括五碳糖（伪丝酵母属各个种）、乙醇（酿酒酵母属各个种）、甲醇（汉逊酵母属和毕赤酵母属）、链烷（解脂复膜孢酵母属）等。

呼吸与发酵的化学反应与能量产生可概括为：

有氧呼吸

$$C_6H_{12}O_6+6O_2+38ADP+38Pi \longrightarrow 6CO_2+6H_2O+38ATP+2822kJ$$

无氧发酵

$$C_6H_{12}O_6+2ADP+2Pi \longrightarrow 2C_2H_5OH+2CO_2+2ATP+209kJ$$

底物葡萄糖中有96%形成乙醇、CO_2和H_2O，只有2.5%生成副产物，1.5%合成新的酵母细胞。

营养成分中只要有一种受到限制，就停止对数生长。这些限制因素也包括O_2，而O_2是难于供应饱和量的，因为O_2的溶解度很低。

1.4.　细胞周期、生活史、生长及繁殖

酵母的无性繁殖大都是芽殖（budding），但裂殖酵母及拟内胞酵母则是裂殖（fission）。芽殖时，母细胞核移至芽孢（母细胞表面长出的小突起），核开始分裂，其中一份进入新形成的芽中，芽长大后，从母细胞脱离出来，留给母细胞一个出芽疤痕。静止期最老的细胞最多可有12～15个疤痕，这也是一个母体出芽最多的次数。

裂殖酵母和拟内胞酵母裂殖时，纵向形成胞壁而无缢痕（constriction）。这个新的纵向隔膜分裂，形成2个胞壁，于是2个细胞分开来。

酵母有性繁殖的基础是：①核融合，2个亲细胞（a型和α型）的核融合在一起；②减数分裂，核染色体的减数分裂。

子囊菌纲酵母的有性繁殖在细胞内形成孢子，细胞就充作孢子囊。一般来说，每个孢子囊内有4个（有时是8个或更多个）孢子。有性繁殖分为单倍体（一套染色体）时期和二倍体（两套染色体）时期，两个时期交替存在。

酵母的细胞周期与其它真核生物一样，分为M期（核分裂期）与S期（合成期），在两个时期之间，S期之前为G1期，之后为G2期。在营养条件良好时，以两侧出芽或裂殖方式增殖下去（图2）[8]，称为无性繁殖。

如果营养条件不良，则不同性别（a型及α型）的细胞接合，减数分裂，形成1～4个孢子，包在孢子囊内，受到保护，以对付不良环境，此为有性繁殖。到条件合适时，孢子萌发，以单倍体形式增殖下去，或接合成二倍体增殖下去（图3）[9]。

1.5.　遗传学

酵母的遗传物质，在核内有染色体DNA，在细胞质内有线粒体DNA、2μm环DNA及杀伤质粒ds RNA。

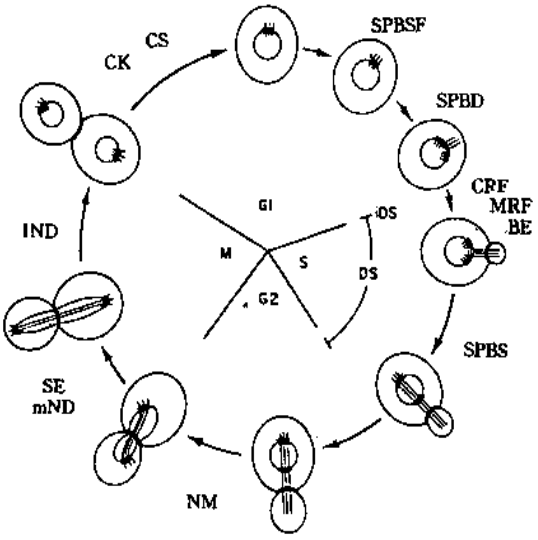


图 2 酿酒酵母细胞分裂周期[6]

SPBSF=spindle-pole-body satellite formation，纺锤体极体卫星形成；

SPBD=spindle-pole-body duplication，纺锤体极体复制；

CRF=formation of the chitin ring，基丁质环形成（芽与母细胞间的粗线）；

MRF=formation of the microfilament ring，微丝环形成；

BE=bud emergence，出芽；

iDS=initiation of chromosomal DNA synthesis，染色体 DNA 合成起始；

DS=chromosomal DNA synthesis，染色体 DNA 合成；

SPBS=spindle-pole-body separation，纺锤体极体分离；

NM=nuclear migration，核迁移；

mND=medial stage of nuclear division，核分裂中期；

SE=spindle elongabion，纺锤体延伸；

lND=lste stage of nuclear division，核分裂晚期；

CK=cytokinesio，细胞质分裂；

CS=cell separation，细胞分离

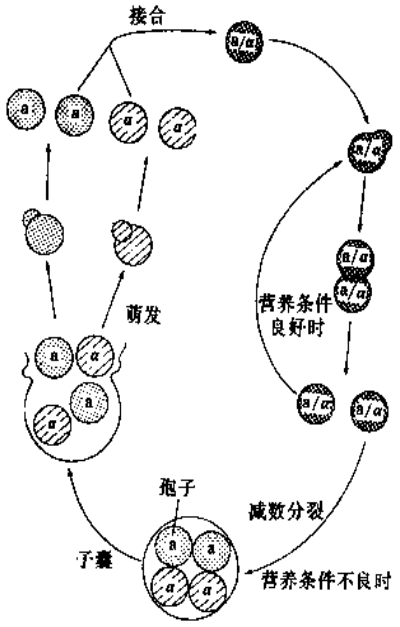


图 3 酿酒酵母的生活史[9]

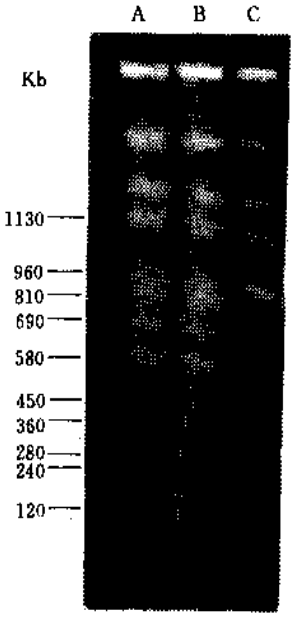


图 4 酿酒酵母电泳核型图

A—AB1380（pYAC4 的受体菌）；

B—HY1（即以 AB1380 为受体菌，外加一条含人基因的 YAC，长度为 120Kb）；

C—A364A

1.5.1. 核遗传物质

现在已经发现酿酒酵母有 16 个着丝粒（centromere，CEN），所以酵母至少有 16 条染色体。但是因为酵母基因组 DNA 仅是大肠杆菌基因组 DNA（4×10^6bp）的 4 倍（14×10^6bp），却被分为 16 条，所以每一条都很小，在光学显微镜下不容易判别其核型（karyotype）。PFGE 问世以后，才得到酵母的 PFGE 核型（图 4）。

酵母染色质上的核小体（nucleosome）的结构与高等真核生物一样，即 DNA 缠绕在组蛋白 H2A、H2B、H3 及 H4 的八聚体之外，核小体与核小体之间的连接 DNA 则以 H1 覆盖。

酵母的单倍体、二倍体的生长都同样旺盛。用单倍体很容易获得突变株，并可用这些突变株从事生产。

通过杂交，分析遗传连锁，得到各条染色体的遗传图（图 5）[10]。通过限制性核酸内切酶（restriction

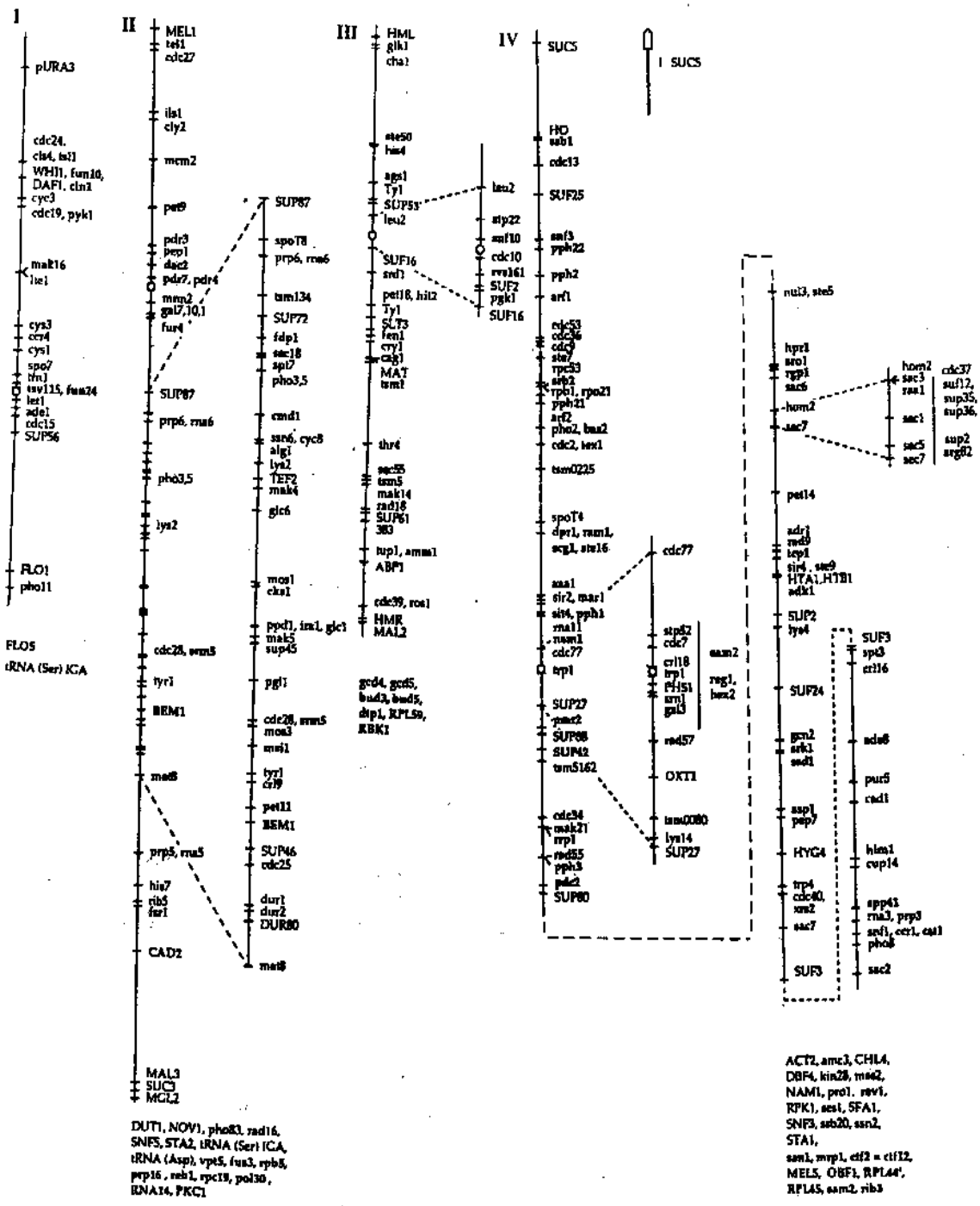


图 5a　酿酒酵母的遗传图（之一）[14]

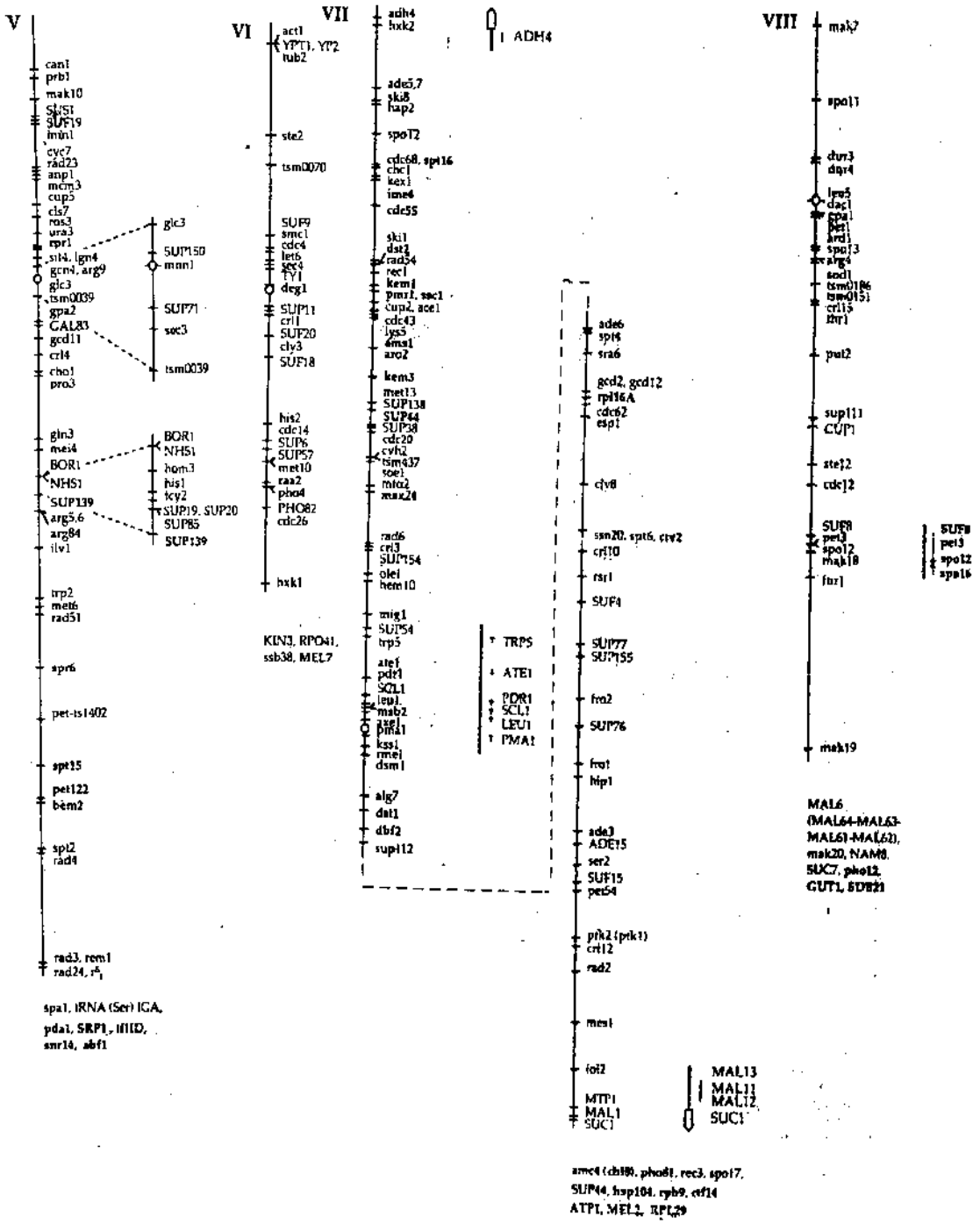


图 5b 酿酒酵母的遗传图（之二）[18]

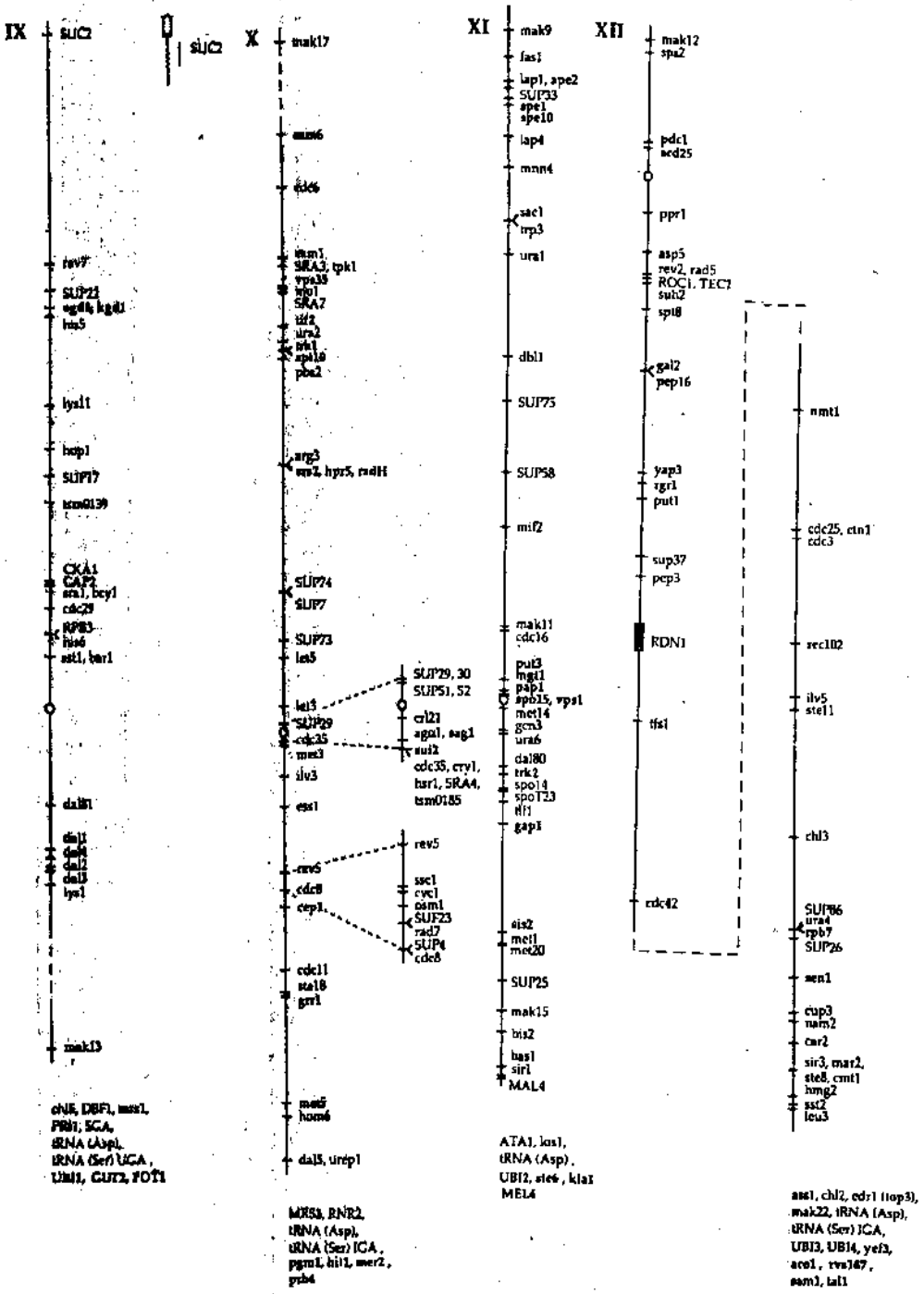


图 5c　酿酒酵母的遗传图（之三）[15]

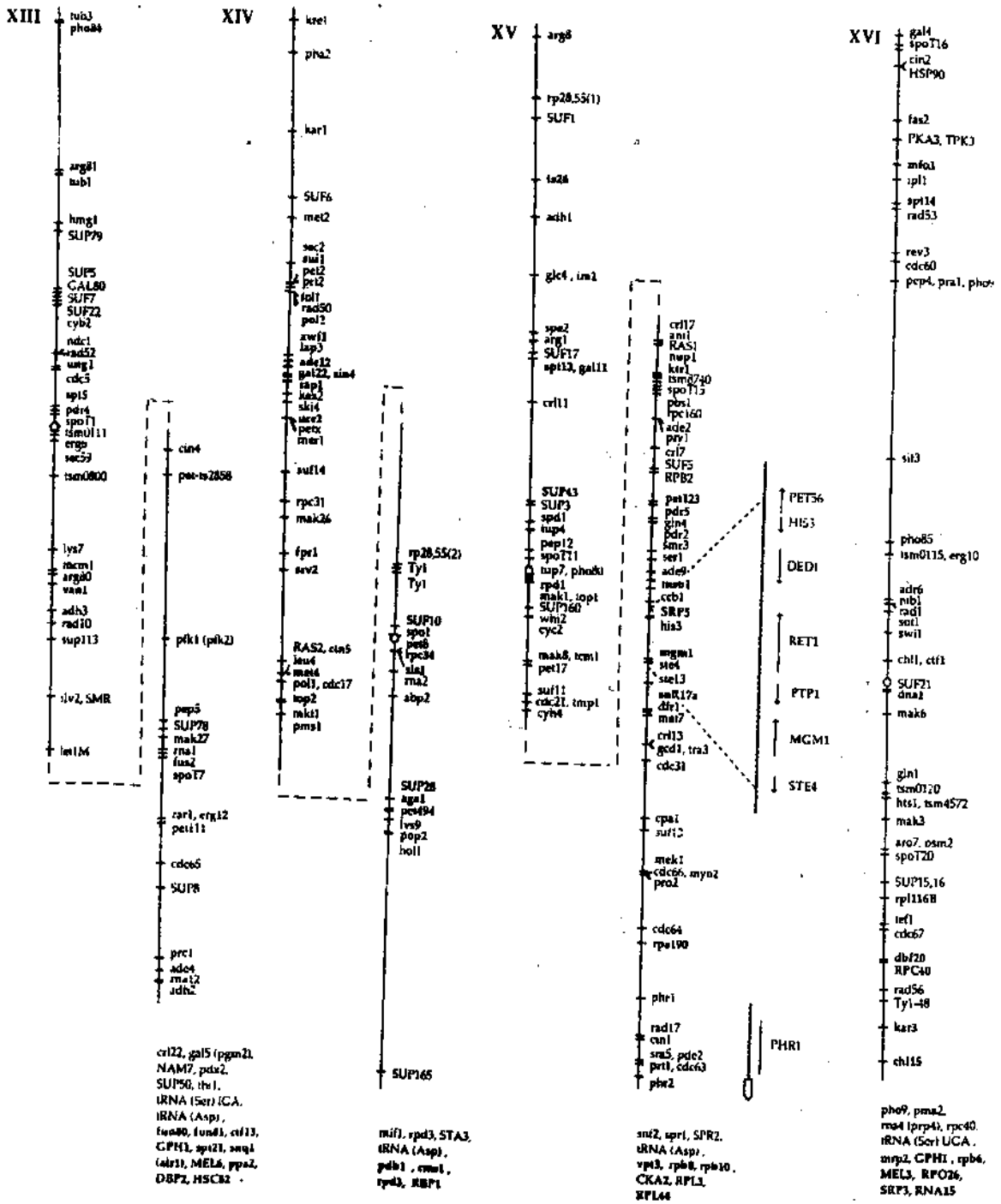


图 5d 酿酒酵母的遗传图（之四）[18]

endonuclease）酶切得到各染色体的物理图，最后达到各条染色体的核苷酸的全部测序。中国对酵母Ⅴ号染色体的物理图谱也有所研究[18]。酵母Ⅲ号染色体的全部测序已经完成[6]。随着新技术的不断涌现，酵母全部染色体 DNA 测序的完成，已不是遥远的未来，而是近几年内的事。这为人类了解自己基因组的结构打下了扎实的基础。

1.5.2. 胞质遗传物质

在酵母细胞质中存在 3 种遗传物质：①线粒体 DNA（mitochoudrial DNA，mt DNA），存在于所有酵母菌株中；②2μm 环（2μm circle）DNA，存在于某些菌株中；③杀伤质粒（killer plasmid，ds RNA），存在于某些菌株中。

1.5.2.1. mt DNA　线粒体是酵母细胞的一个细胞器　mt DNA 约含 75Kb，长 25μm，分子量为 50Md，是环状双链 DNA（ds DNA），含 72%AT，每个单倍体细胞约有 50 拷贝，占细胞总 DNA 的 15%（图 6）[19]。

因为酵母线粒体存在于细胞质内，没有核膜保护，而且线粒体基因组没有染色质样的包装，所以特别容易受有毒物质，如致癌、致歧、致突变物质的侵害，因此酵母为检测这些物质提供一个灵敏的模型。

1.5.2.2. 2μm 环[20]　2μm 环是 6.3Kb 双链 DNA（ds DNA）酵母质粒。每个单倍体细胞含 50～100 拷贝的 2μm 环，约为细胞总 DNA 的 1～2%。2μm 环是可有可无的，所以在某些酵母细胞中不存在 2μm 环。经过遗传杂交后，2μm 环作为细胞质因子，在减数分裂时，以 4∶0 分离。

经过变性又复性的 2μm 环在电镜下呈哑铃状（图 7），即由两个大小不同的 2 个序列独特区形成两个单链铃（大小为 2744bp 及 2346bp），另有 2 个反向重复区，复性后形成哑铃的双链柄，长度为 599bp。

2μm 环存在两种分子异构体，即 A 型和 B 型。这是在 2 个反向重复序列之间发生的、重组引起的（见图 7）。进行重组，需要 A 蛋白（FLP 基因）。

利用 2μm 环上的复制起点（origin of replication，ORI），已经构建了各式各样的表达型载体，以游离形式高拷贝地存在于宿主细胞质中。

1.5.2.3. 杀伤质粒　杀伤质粒是线状 ds RNA，这种真菌病毒（mycovirus）与哺乳动物的逆转录病毒类似，存在于某些酵母中。其中研究得比较深的是 I 型杀伤病毒，即 KI 病毒。

杀伤质粒在啤酒发酵中用来抵抗外来杂菌侵害，在富集酵母缺陷型突变株方面是一个有力的手段。

1.5.3. 遗传学研究方法

1.5.3.1. 杂交　可用显微操作器（micromanipulator）将一株酵母的单个孢子和另一株酵母的单个孢子放在一起，于是两个孢子发生接合作用（conjugation）而形成杂交种。杂交种也可在同一属不同种的孢子间接合而生成。曾用这一技术大大改良了面包酵母。

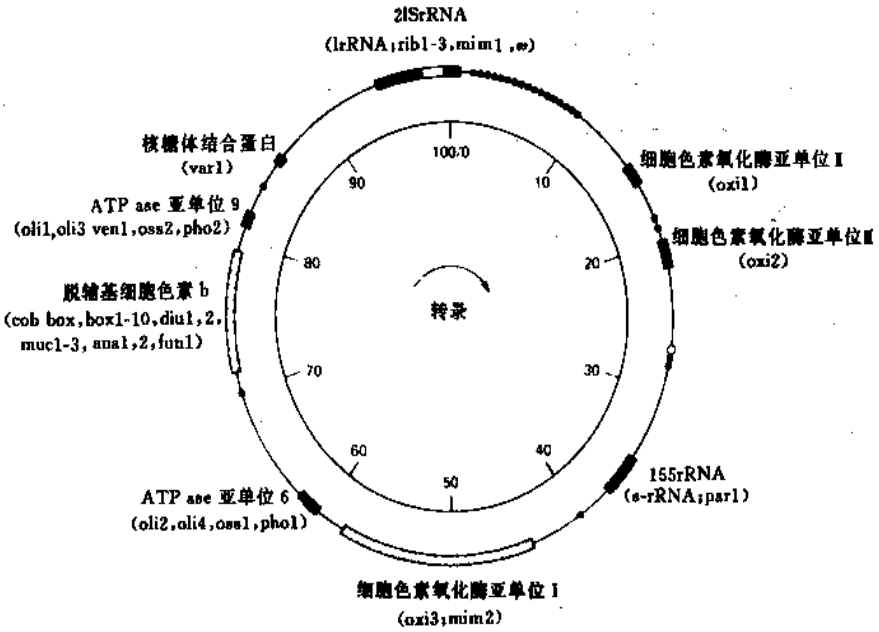


图 6　酿酒酵母线粒体某因组的通用基因图及物理图（对某一种酵母的特有线粒体来说可能有差异）[19]

内圈代表物理图，100/0 是单一 SalI 切点，总长 75Kb 或 25μm。外圈代表各基因位置。黑框代表编码蛋白和 rRNA 的连续基团，白框是 ω⁺ 株中 21S rRNA 基团的一个内含子，斜线框代表充满内含子的 cob-box 及 oxi 基团。黑点是 tRNA 基团（17 个在 l-rRNA 与 oxi 之间，另外 8 个分散在它处），但 $tRNA^{met}$ 是白点。每个基因下面的括号内是基因名称，其后紧跟着该基因连锁的遗传位点。除 $tRNA^{Trp}$ 外，全部 mt 基因的转录与转译方向都是顺时针的

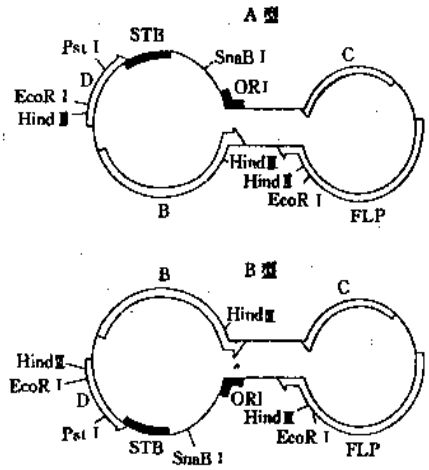


图 7 2μm 环的两种异构体：A 型及 B 型

实心带为顺式因子，空心带为基因

1.5.3.2. 原生质体融合 (protoplast fusion) 或细胞融合 (cell fusion) 两个细胞的胞壁被酶解后，形成两个原生质体，使本来不能交配的菌株可以融合，但不稳定，会产生多倍体及非整数倍体。二倍体和四倍体都能产生孢子。曾经用这个方法将杀伤性能，发酵乳糖、木糖及糊精的能力，乙醇及渗透压的耐受性等转移给酿酒酵母。这种原生质体融合可以在酿酒酵母及克鲁维酵母 2 属的各种间进行，也可在伪丝酵母及毕奇酵母 2 属的各株间进行。

1.5.3.3. 胞质融合 (cytoduction) 这种融合只有胞质融合而没有核融合，因为在 KAR1 基因发生了突变。KAR1 基因编码的蛋白影响了纺缍体功能，它的核不能与受体核融合，使得子代细胞质可以来自交配的双亲，而细胞核却只能来自受体一方。这样可以赋予子代以新的供体优良性能而不损害受体菌（工业菌）长期积累的优良属性，对改良品种、促进遗传分析都是有力的手段。虽然没有核融合，但往往发现单条染色体从一个核转移到另一个核里。胞质融合的子代叫胞质融合体 (cytoductant) 或异胞质体 (beteroplaasmon) 或胞质杂交体 (cybrid)。

1.5.3.4. 突变 一个正常面包酵母群体中，通常有 1% 的呼吸缺陷型突变细胞，它们缺少 1 个或几个呼吸酶。它们可以发酵生长，在琼脂中形成小菌落。

在工业生产中可以用 X 射线、紫外光照射，或用化学药品如亚硝基胍 (nitrosoguanidine) 诱发突变。

1.6. 基因表达

酵母中的基因表达也包括转录 (transeription) 和转译 (translation)，前者是以 DNA 为模板合成 RNA，后者是以 RNA 为指导合成蛋白质。

1.6.1. 转 录

以 DNA 为模板转录成 RNA，和其它真核生物一样，需要 3 种 RNA 聚合酶，即 RNA 聚合酶 Ⅰ、Ⅱ 和 Ⅲ。酶 Ⅰ 负责转录 rRNA，酶 Ⅱ 负责转录蛋白编码基因成为 mRNA，酶 Ⅲ 负责转录 tRNA 及 5S rRNA。tRNA 和 rRNA 都是终产物。只有 mRNA 还要转译成终产物蛋白质。

1.6.2. 转 译

酿酒酵母的 mRNA 是典型的真核生物型。根据公认的扫描模型，含有 40S 核糖体亚单位的复合物与 mRNA 的 5′-非转译区 (5′-untranslated region，5′-UTR) 的 5′-端结合，向下游扫描，直到第一个 AUG，然后在此停止，于是 60S 亚单位及其所附各因子又与该复合物结合，开始延长。酵母 mRNA 的转译对 5′-UTR 序列无绝对的要求，5′-UTR 的长度也不影响转译效率。

转译终止是通过释放因子 (release factor，RF) 来实现的。RF 与核糖体结合，这时肽转移酶将多肽从最后一个 tRNA 释放出来，然后 RF 从核糖体分解开来，作为核糖体新一轮转译用。

2. 工业用重要酵母[21]

2.1. 酿酒酵母（啤酒酵母）

酿酒酵母 (brewer's yeast) 又称啤酒酵母，是酿造啤酒用的主要酵母[22]（参见啤酒）。

啤酒酵母都是 *Saccharomyces* 属 *S. cerevisiae* 种的不同菌株。用不同的菌株及不同的发酵工艺，可以生产不同风味的啤酒。

近代啤酒发酵都是用的纯种，在最后一步大发酵罐之前，都采取严格的无菌操作。

纯种保存在冷冻、干燥的牛奶管或 20% 甘油管中，日常用的菌种则保存在斜面上，培基是麦芽汁。第一次酿造啤酒时，纯种要从牛奶管或甘油管中接种至斜面，再由斜面接种至 10ml 试管，逐级扩大。

2.1.1. 啤酒发酵

酿造啤酒时是通入空气的，但由于糖浓度太高，呼吸酶系如细胞色素系列酶系受到阻遏，所以并不进行呼吸，而是进行发酵。

发酵是一项复杂的生化变化过程，主要是酵母利用麦芽汁中的碳源、氮源、维生素和无机盐以及随空气通入的 O_2，生成乙醇和 CO_2 及一系列副产物，如醇、醛、酯、酮和硫化物。这些产物决定了啤酒特征性的典型风味、色泽、泡沫及稳定性。

啤酒发酵分为以下两个阶段。

(1) 主发酵或称前发酵 在主发酵前，酵母大量繁

殖，绝大部分可发酵糖被发酵，酵母的一些主要代谢产物也在这个期间完成。主发酵期的温度较后发酵期高，在发酵室进行。主发酵分为上面发酵和下面发酵两种。上面发酵是酵母被发酵产生的 CO_2 包裹，上浮至发酵液上层形成一种酱色泡沫层 (yeast head)，发酵结束后很容易将其撇去。下面发酵是酵母分散悬浮于发酵液中，发酵结束后就沉于发酵罐底部。两种发酵所用酵母菌株不同，工艺不同，所产生啤酒的风味也不同，各具特色。但根据 1984 年分类法，这两种不同的菌株同属酿酒酵母种 (*Saccharomyces cerevisiae*)[1]。

(2) 后发酵　主发酵后的发酵液称为嫩啤酒或新啤酒 (green beer)，其口味尚不成熟，还不适于饮用。必须经过后发酵，啤酒才成熟，给出特征性风味。后发酵温度较低 (2～5℃)，时间较长 (可达数月之久)，在密闭贮酒室内进行。

2.1.2. 酵母代谢产物

在发酵过程中酵母发酵了可发酵糖，同化了氨基酸和嘌呤、嘧淀后，主要代谢产物是乙醇和 CO_2。但是还有一些代谢副产物对啤酒的风味影响很大，简介如下。

(1) 高级醇　高级醇是啤酒发酵代谢副产物的主要组分，其中 50% 是异戊醇 (2-甲基丁醇)，还有异丁醇和正丙醇等。而影响啤酒风味的是异戊醇和 α-苯基乙醇。高级醇合成途径见图 8。

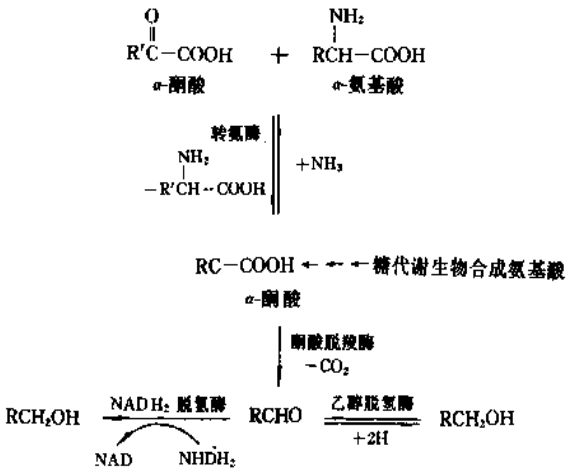


图 8　啤酒发酵时高级醇合成途径

不同酵母菌种生成的高级醇的差别很大，所以，酵母品种的选择很重要。

(2) 醛和酮　啤酒发酵时产生的醛类主要是乙醛，由丙酮酸脱羧而成。在主发酵前期，乙醛大量形成，而后含量很快下降。通风、升压、增加接种量、提高 pH 值等措施都能促进乙醛形成，而升温则降低乙醛生成量。啤酒中乙醛含量过高时，给人以不愉快的辛辣腐烂的青草味。乙醛与双乙酰、硫化氢并存时，就构成啤酒的生青味。所以要尽量去除乙醛。其它醛类含量很低，它们是高级醇的前体，随着啤酒的成熟而逐渐减少。

啤酒中的酮类主要是丙酮，含量甚微，不影响啤酒风味。它来自乙酰乙酸，是异丙醇的前体。

(3) 脂肪酸和其它有机酸　这些物质都能降低麦芽汁的 pH 值。

啤酒发酵中产生的脂肪酸是 C_2～C_{18} 之间的直链脂肪酸，主要是乙酸，下面发酵的啤酒中乙酸含量比上面发酵的高一倍。它是由乙醛氧化而来，其关键中间产物是乙酰辅酶 A (RCO-SCoA，一种高能化合物)，由此形成偶数脂肪酸。奇数脂肪酸则是由丙基同系物衍生而来。其它直链脂肪酸，按它们在啤酒中的含量排次如下：C_8，C_6，异构 C_5，异构 C_4，C_4，C_{10} 等。快速发酵 (升温、搅拌、通风、提高接种量) 可以降低脂肪酸含量。

(4) 酯类　在啤酒中酯类含量虽少，但对啤酒风味的影响却很大。它们是在主发酵期间，由酰基辅酶 A (RCO-SCoA) 和醇类缩合而成的，见图 9。

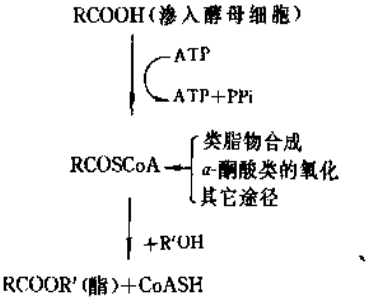


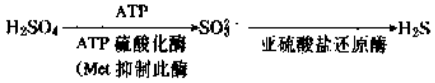
图 9　由酰基辅酶 A 和醇缩合成酯的简图

(5) 连二酮　连二酮在啤酒中有两种，即双乙酰 (又称丁二酮) 及 2，3-戊二酮。前者含量过高会使啤酒出现馊饭味、生青味，故应尽量减少其含量。后者在啤酒中含量很低，对啤酒风味不起什么作用。连二酮合成途径见图 10。

(6) 硫化物　挥发性硫化物对啤酒风味影响很大，其微量变化都会影响啤酒质量。非挥发性硫化物对啤酒风味影响虽小，但它们却是挥发性硫化物的前体。

① SO_2：SO_2 有杀菌、抗氧化及增酸等作用，有时是有意识地在发酵液中加入 SO_2，但成品酒中又不允许 SO_2 过量存在。

② H_2S：通过对 SO_4^{2-}，SO_3^{2-}，S 的还原作用及对含硫氨基酸的代谢作用而生成



$$CH_2CHCOOH \xrightarrow[\text{(Met 抑制此酶)}]{\text{半胱氨酸脱巯基酶}} CH_3COCOOH + NH_3 + H_2S$$
半胱氨酸　　丙酮酸

③ 二甲硫 (dimethyl sulfide, DMS, 又称甲硫醚)：是麦芽香气成分之一，对啤酒风味影响很大。其形成路线见图 11。

啤酒的风味可以因为污染了细菌或野生酵母而败坏。最常见的败坏细菌是产乳酸菌、产乙酸菌以及发酵单孢菌属 (*Zymomonas*) 各品种。所谓野生酵母是指发酵用的纯株之外的一切品种。其它普通的腐败酵母有糖化酵母、毕赤酵母属、伪丝酵母属和酒香酵母属。正在发酵中的纯种酵母也影响啤酒风味，因为它能部分吸附酒花中的苦味物质。

2.2. 面包酵母

面包酵母 (baker's yeast) 都是酿酒酵母。自古以来，面包师就用酵母来发酵生面团，以改进烘焙食品的风味和稳定性。酵母发酵的副产品 CO_2 被包在生面团里，加热后膨胀，使面包成品像蜂窝一样。

繁殖酵母所用糖源，最早是大麦汁，后来用赤糖糊 (back strap) 及糖蜜 (molasses)，20 世纪 30 年代后普遍利用糖罗卜和甘蔗糖蜜的混合物来生产酵母。

发酵温度为 30℃，pH 值 4.5～6.5，培养时间为12～20h。发酵工艺为分批培养法 (fed-batch culture)，过去称为 Eulauf 工艺。酵母生长时放热，所以要有冷却设备。

发酵的每一步都要像培养纯种一样彻底灭菌，但最

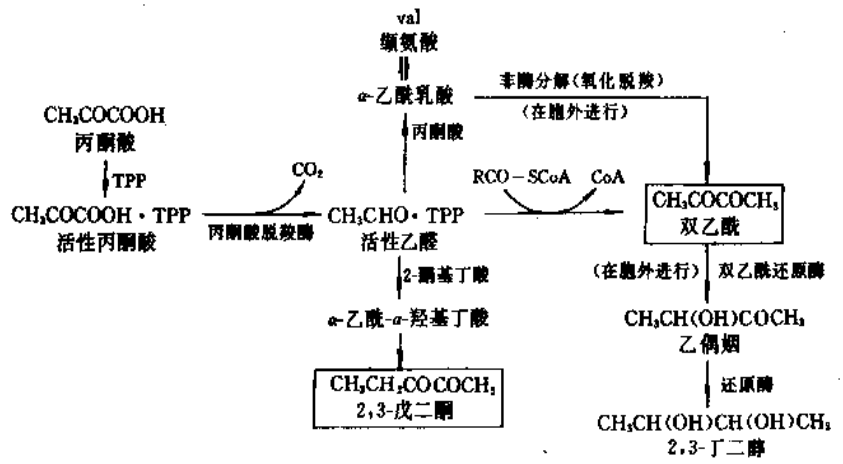


图 10　连二酮合成途径

TPP-CO-carboxylase，thiamine pyrophosphate (辅羧酸，即硫胺类焦磷酸盐，分子式 $C_{12}H_{21}O_8N_4P_2SCl$)

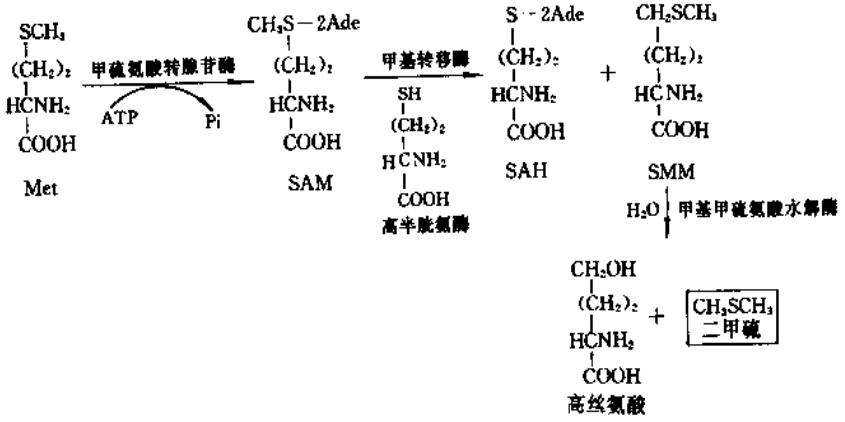


图 11　二甲硫合成途径

SAM—*S*-adenyl methionine (*S*-腺苷甲硫氨酸)，内有高能键，是 CH_3 供体；

SAH—*S*-adenyl homocysteine (*S*-腺苷高半胱氨酸)；

SMM—*S*-methyl methionine (*S*-甲基甲硫氨酸)

后的终产品发酵罐的灭菌可以粗一些。污染的主要品种是乳酸菌、乳酸粉孢（*Oidium lactis*）、野生酵母、大肠杆菌等，但没有沙门氏菌（*Salmonella*）。

面粉中的微生物包括大量的乳酸菌（主要是植物乳杆菌 *Lactobacillus plantarum*，短乳杆菌 *L. brevis*，发酵乳杆菌 *L. fermenti*）。在以往的几个世纪里，面包发酵是由酵母和细菌混合发酵。苏打饼干至今还是用混合发酵法。酵母在面包烘焙中的作用有三：充当发酵剂、提供风味和使面团成熟。

酵母发酵是产生风味的核心，风味来自发酵的副产品，如高级醇、酯类、醛类及羰基化合物等。但面包与酒精饮料不同，面包的风味是由这些发酵副产品与面团其它组分作用而产生的。有相当一部分面包风味是烤黄时来自面包皮。

2.3. 葡萄酒酵母

葡萄酒的质量与风味取决于原材料的成分、发酵工艺和发酵后的改变。传统上产葡萄酒大国都依靠自发发酵，即发酵是由葡萄本身或酿造用器皿上已有的微生物来启动的。用自发发酵法生产的葡萄酒的风味往往是比较完美、丰满的。

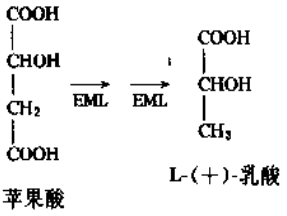
引起自发发酵生产葡萄酒的酵母（wine yeast）有 18 个属，150 多个种，分为 3 类：①没有多大影响的；②可以进行正常葡萄糖发酵的；③引起腐烂的。发酵的进展、成品的质量要看正常酵母是否占压倒多数，这又与气候、葡萄园环境、葡萄和葡萄汁的操作处理以及酒窖的卫生有关。

在葡萄汁发酵过程中，早期以非产孢酵母为主，后期则完全被产孢酵母取代。发酵先由对乙醇耐受力低的酵母起始，例如柠檬型克勒克酵母（*Kloeckera apiculata*）、季也蒙有孢汉逊酵母（*Hanseniaspora guillermondi*）、星形球拟酵母（*Torulopsis stellata*）、伪丝酵母中的一些品种及罗斯酵母（*Saccharomyces rosei*）。这些酵母又被对乙醇忍受力高的酿酒酵母取代，因为产生的乙醇浓度可高达10～20%。发酵结束时，以酿酒酵母和贝酵母（*S. bayanus*）为主。

本世纪初才开始使用有选择的纯种培养，纯种是酿酒酵母和贝酵母。纯种培养的优点是：絮凝程度合适，不产生气泡，发酵速度快，不产生 H_2S 和 SO_2。可以选择能产生某些风味物质的菌株，但是没有一个理想的可以产生所要求的全部性质的菌株。

50 年代才开始商业生产压缩葡萄酒酵母或活性干葡萄酒酵母（active dry wine yeast，WADY），生产方法与面包干酵母类似：使葡萄酒酵母在碳水化合物含量有限的条件下有氧生长，然后干燥成活性干酵母（active drg yeast，ADY），含量为（20～30）$\times 10^{9\sim11}$/g 干物质。

冷饮酒的生产，因为葡萄汁含有高浓度的苹果酸，所以酒的 pH 值很低，质量也差。用苹果酸-乳酸联合发酵法可减少酒的酸性，因为可用乳酸菌将强酸（苹果酸）转为弱酸（乳酸），从而改进酒的质量和稳定性。苹果酸-乳酸联合发酵对生产红葡萄酒很有益，但不大用于生产白葡萄酒。如果葡萄汁中苹果酸浓度不高，就不必用这种发酵法。这种发酵是利用细菌复合酶系，称为苹果酸-乳酸酶系（malolactic enzymes，EML）。此酶系不含乳酸脱氢酶，而且是由 NAD 激活的：



苹果酸　　L-(+)-乳酸

与啤酒发酵一样，如果葡萄汁中感染了有毒酵母株（killer yeast），也会降低发酵活性。

生产葡萄酒必须将葡萄汁发酵到相当高浓度的乙醇，同时产生杂醇油（fusel oil）和其它类似物，给予各种葡萄酒以独特的风味。

2.4. 蒸馏酒精酵母

蒸馏酒精厂对酵母菌株的依赖不很强，一个重要原因是酒精厂可以通过控制蒸馏装置的各种条件来调节蒸馏产物的最后风味。这些酒精饮料包括白兰地、威士忌、杜松子酒（gin，一种荷兰酒）和伏特加。还有一种作为液体燃料的工业酒精，已经大量生产。

蒸馏酒精饮料的生产是将从谷物或水果汁来的糖加以发酵，然后蒸馏。酒精蒸馏厂的酵母是由酿酒酵母选出的菌株。很多厂家采用他们自己选出的菌株。酵母繁殖从纯种斜面开始，分级繁殖，接种量为胶液体积的 3～4%。

发酵 pH 值是 4.8～5.0，不能低于 4.0。温度的设置要使最终温度低于 30℃。时间为 2～5 天。发酵后期的限制因素是淀粉转化成可发酵糖。发酵结束时，乙醇浓度为 7～9%。

酒精发酵最普通的污染源是乳酸菌。乳酸酵母（S. lactis）可产生过量的挥发性脂肪酸。某些乳杆菌能转化甘油成 β-羟基丙醛，在蒸馏时又破坏成丙烯醛，它使酒精饮料有一种辛辣腐烂气味。

果汁（葡萄汁除外），主要是苹果汁，其发酵与葡萄酒生产类似。

专供酒精厂发酵用的酵母，是对乙醇有高产率和高耐受力的。这种酵母在市场上已有供应，往往是以蒸馏酒精活性干酵母（distiller's active dry yeast，DADY）形式出售。

3. 用于生产单细胞蛋白（SCP）的酵母

用酵母作为食品的直接来源始于1910年，那时将用剩的啤酒酵母烘干作为食品。两次世界大战时，德国曾生产酿酒酵母及伪丝酵母作为食品及饲料。

60年代以来，从工业上用单细胞微生物开发新蛋白质资源成为国际瞩目的研究课题。1966年美国麻省理工学院的C. L. Wilson首先将这种产品命名为单细胞蛋白(single cell protein，SCP)。但也有人主张将整个微生物细胞量叫做微生物生物量（microbial mass），而把从中分离出来的蛋白质称为SCP。

SCP之所以受到重视，是因为它有以下特点：

（1）生长繁殖迅速，生产能力可达2～6kg/（m^3·h），比高等动植物快得多；

（2）可在大发酵罐中培养，不占大面积耕地；

（3）不受季节变化及旱涝灾害的影响；

（4）营养价值高，含有40～80%粗蛋白质，氨基酸组成齐全，配比良好，此外还含有丰富的B类维生素；

（5）可利用的原料范围广泛，除可发酵单糖和寡糖外，还包括淀粉、纤维和工农业废弃物，也可利用有机及无机矿物资源；

（6）用水量少。

60年代人们用甲烷、甲醇、乙醇、乙酸等为原料培养石油酵母，那时石油及其制品是量大价廉又易得的工业原料。70年代，以正烷烃和甲醇为原料的年产60～100kt的工厂相继建成。后来由于石油危机而受挫折。近来SCP的研究方向是：

（1）原料从矿物产品转向可再生的植物资源；

（2）从单纯生产SCP提供饲料蛋白，转为与消除环境污染、促进资源的多层次利用、改善生态系统循环等互相结合；

（3）从单一生产蛋白饲料转为生产食用蛋白，或将SCP综合利用，副产RNA、辅酶Q10等高产值产物。

3.1. 生产SCP的原料

生产SCP的原料，除直接利用可发酵糖外，还有：①甲烷；②甲醇；③糖蜜（molasses）；④亚硫酸废液（亚硫酸法纸浆生产流程中排出的废液）；⑤淀粉；⑥木质纤维素；⑦发酵废液（发酵生产中获得产物后废弃的液体）。

3.2. 生产SCP用的酵母

生产SCP所用的酵母菌株随不同碳源而异，主要是啤酒酵母、产朊伪丝酵母、热带伪丝酵母、脆壁克鲁维酵母、汉逊酵母、毕赤酵母、球拟酵母、德巴利酵母、红酵母、醭酵母及向甲醇酵母。

3.2.1. 酿酒酵母

酿酒酵母生长用的碳源来自甘蔗和/或甜萝卜糖蜜（用其中的己糖），此外还需要某些维生素B如B1、B6，肌醇，泛酸，这些都存在于甘蔗和甜萝卜中。但是酿酒酵母不能利用戊糖和乳糖。

3.2.2. 伪丝酵母

伪丝酵母与啤酒酵母不同：第一，它能利用己糖、戊糖、乙醇及许多有机酸；第二，它的生长不需要外加氨基酸及维生素B，但要添加磷酸和NH_4^+分别作为磷源和氮源，并且可以利用磷酸与NH_4^+的比例来调节pH值。为了控制污染，要保持氨水连续进料，以使pH值在4.5左右，并保持发酵罐内高浓度的酵母。

常用于生产SCP的伪丝酵母有产朊伪丝酵母、热带伪丝酵母和解脂伪丝酵母。

3.2.3. 克鲁维酵母

克鲁维酵母与啤酒酵母不同，它能利用乳糖，因为它具有乳糖透性酶（loctose permease）及胞内β-半乳糖苷酶（β-galactosidase）即乳糖酶（lactase），而啤酒酵母没有这两个酶。制造奶酪的废液乳清（whey）中含有4%的糖，其中75%是乳糖，可以用来培养能利用乳糖的酵母以生产SCP。

虽然有多种酵母能利用乳糖，但用来生产食用SCP的酵母主要是克鲁维酵母，例如脆壁克鲁维酵母和乳酸克鲁维酵母。

3.2.4. 向甲基酵母

向甲基酵母（methylotrophic yeast）能利用甲醇为唯一碳源、利用甲胺为唯一氮源而生长。最早是日本的Ogata等于1969年发现的[23]。向甲基酵母包括以下几类：①多形汉逊酵母（*Hansenula polymorpha*）；②巴斯德毕赤酵母（*Pichia pastrois*）；③松毕赤酵母（*Pichia pinus*）。

向甲基酵母能在甲醇中生长，而甲醇是炼油工业的副产品，所以用石油工业副产品生产的SCP就可以作为食品添加剂的成分之一。这些酵母都可在发酵罐里高密度生长，这就可以缩小发酵罐体积，简化细胞及发酵产物的收获，以提高经济效益。

4. 重要的酵母产品[7,24～27]

18世纪末酿造业工业化后，多余的酵母变成了废物，只好撒在农田当肥料。19世纪末发现酵母高含蛋白，后来又发现它还富含维生素B复合物。于是英国和德国就首先开始在食品市场上供应来自酵母的营养物及调味品。

4.1. 调味产品

4.1.1. 酵母抽提液

酵母抽提液（yeast extract，YE）是酵母细胞内的物质，特别是蛋白质，经水解（用它自身的酶，这时酵母虽已死亡，但水解酶还有活性）成为可溶性后的浓缩物。近几十年来，YE成为众所周知的产品，因为它既是天然调味剂，又能在培基中促进微生物生长。从脂壁克鲁维酵母、产朊伪丝酵母及酿酒酵母都可得到YE。酿造业多余的酵母比专为此培养的酵母成本低。但是酿酒酵母从发酵中带来的苦味（酒花树脂）牢牢吸附在酵母细胞表面，去除成本很高。然而这样的酵母的YE产量高，风味也与来自专为YE培养的酵母不一样。

影响YE风味和被人们接受程度的因素有酵母的品种与出现状态、杂质的存在、抽提与加工条件、加工过程中的污染情况等。

YE生产工艺可分为以下几个基本步骤：①将酵母洗净；②使之变为可溶性；③去除颗粒物质；④澄清、净化；⑤浓缩；⑥干燥。

用来生产YE的酿造酵母必须具有高活性，污染、酒花苦味和不必要的苦味物质都应该保持在最低限度。

不同酿造厂出来的酵母成分不一样，尤其是含氮量不同，所以根据含氮量来选择酵母是关键的。大多数YE生产厂家都使用不同酵母的混合物，以获得稳定的终产物。

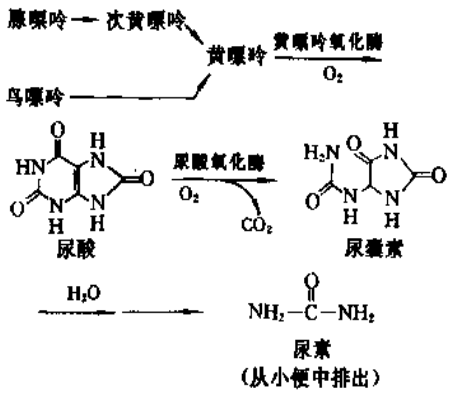
YE生产有3条路线，即自溶法、质壁分离法（plasmalysis）和水解法。

4.1.2. 自溶液

酵母自溶后的混合液称为自溶液（autolysate），其中除可溶部分外，还含有颗粒物质，主要是胞壁。生产YE时要将颗粒物质分离掉，但生产自溶液时不要求加以分离，而是将整个自溶产物浓缩干燥出售。其风味虽然次于YE，但被广泛用于调味品配方，主要是利用其吸水性，将食品中的水分吸去，这是因为自溶液中含有胞壁成分，它能吸水。

4.1.3. 低核酸含量的酵母蛋白质

酵母含蛋白质约40～55%，但是酵母的高核酸含量使它作为人类的食品就不合适了。因为人类和灵长类生物都没有尿酸氧化酶（urate oxidase），核酸降解产物以尿酸形式贮积在体内而引起关节炎、痛风或尿道结石等症，所以酵母要进入人类食谱必须先去除核酸。但是其它哺乳类动物都有尿酸氧化酶，能将尿酸转化为尿囊素（allantoin），从小便中排出，所以酵母仍不失为优良饲料。



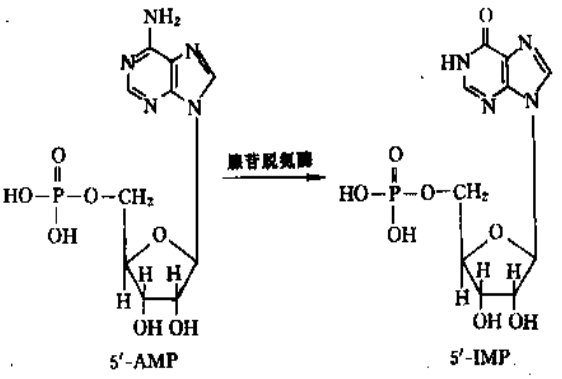
酵母核酸主要是RNA（2.5～15%），而DNA含量不高（0.03～0.52%）。产朊伪丝酵母含10～15%RNA，酿酒酵母含6～11%RNA。

提取低核酸含量蛋白质的方法是：用高压匀浆，或用球磨机等破坏细胞壁，释放细胞质，然后用碱抽提，用酸调pH值至微酸，用核酸酶水解核酸，再在更低的pH值下沉淀蛋白质。这种酵母蛋白的核酸浓度很低。在溶液中的核酸降解产物则可以作为增进风味的产品用。

4.1.4. 富集5′-核苷酸的抽提物

酵母富含RNA，生产RNA的成本也低，所以酵母是供应RNA以生产5′-NMP（N代表任何4种核苷）的首选生物。1960年日本用酶解RNA的方法生产5′-IMP和5′-GMP两个助鲜剂，所用酶来自细菌，而RNA就是来自酵母。

收获酵母的时间最好是对数期，因为这时蛋白合成最旺盛，RNA含量因而也最高。酵母本身含有的核酸酶可以将RNA酶切成3′-NMP或核苷，但这些水解产物并不提供鲜味。但可用外源酶水解RNA成为5′-NMP，其中有两个（5′-IMP及5′-GMP）是食品工业中的重要助鲜剂，另两个（5′-CMP及5′-UMP）可用作生产贵重药物的原料。



在一般自溶条件下（pH值5～6.6，温度45～55℃），

50～80%的胞内RNA仍然以天然状态存在。所以将自溶后的酵母细胞加热至90～100℃，共1～3h，就可容易地将胞内RNA抽提出来。

5′-GMP是助鲜剂。5′-IMP也有助鲜作用，但不如5′-GMP强。5′-IMP可以用曲霉（aspergillus）的脱氨酶（adenylic deaminase）脱氨而成。

4.2. 来自酵母的酶[28]

酵母是真核微生物，具有原核微生物和高等真核生物赖以生存的全套基本酶系统，还具有酵母特有的酶系统如杀伤因子（killer factor）和2μm环的合成与功能发挥用的酶系，有性接合繁殖、孢子产生及胞壁合成等几个系列酶谱，而且不同菌种、不同菌株还具有菌株专一的酶系。这里介绍具有工业生产意义的几个酶。

4.2.1. 蔗糖酶

蔗糖酶（invertas）可以用啤酒酵母生产。但它不是被酵母分泌至培基的，而是存在于周质空间（periplasmic space），所以必须自溶（它不受短暂自溶破坏）后，过滤，用甲醇、乙醇或异丙醇沉淀而获得。商业蔗糖酶是以一种富集蔗糖酶的干粉形式或液体（加50%甘油作为稳定剂）形式出售。

蔗糖酶将蔗糖水解为葡萄糖和果糖，将蜜三糖（melitriose，即棉子糖raffinose）水解成果糖和蜜二糖（melibiose）。所以用此酶可以生产高级糖蜜及奶糖。

4.2.2. 乳糖酶

乳糖酶（lactose）存在于脆壁克鲁维酵母、乳酸酵母及产朊伪丝酵母等酵母中。被批准为食用酵母的脆壁克鲁维酵母是这个酶的好来源，适于工业生产。乳糖酶能水解乳糖为可发酵糖，即半乳糖和葡萄糖。

从脆壁克鲁维酵母生产乳糖酶的方法，与从面包酵母生产蔗糖酶的方法类似：短暂自溶后，过滤，从滤液中沉淀乳糖酶。产品在市场上以浓缩液体形式供应。

4.2.3. 菊糖酶

果糖作为甜味剂很受欢迎。果糖的来源过去一直是用蔗糖酶水解蔗糖成为葡萄糖和果糖，或用葡萄糖异构酶（木糖异构酶）将部分葡萄糖转化为果糖，不能做成果糖干粉，也得不到高浓度果糖。果糖的最佳来源应该是果聚糖（fructan或fructosan）。

果聚糖在自然界常见的有菊糖（inulin）和左旋糖（levan）。菊糖存在于菊科植物和牛蒡属植物中，目前认为菊芋（*helianthus tuberosus L.*）是菊糖的最佳来源。

从菊糖生产超高浓度果糖浆（ultra high fructose syrup）的方法中，酶解比酸解优越，因为酶解法不产生色素和副产品。菊糖水解酶（inulase）有两种：①内切酶，酶解产物为寡聚果糖；②外切酶，酶解产物为单糖，即果糖。制备果糖所需的酶是外切酶。

菊糖水解酶主要分布于以下几个酵母菌株中：①脆壁酵母（*Saccharomyces fragilis*）；②乳酒伪丝酵母（*Candida kefyr*）；③脆壁克鲁维酵母（*Kluyveromyces fragilis*）；④多形毕赤酵母（*Pichia polymorpha*）。此外，萨地伪丝酵母（*C. saltmenticensis*），马克斯克鲁维酵母（*K. maxianus*），还有几种德巴利酵母如*Debargomyces Cantarellii*及*D. phaffi*，都能诱导菊糖酶。

菊糖酶的最佳来源则是脆壁克鲁维酵母。

4.3. 营养酵母

许多世纪以来，已经广泛使用酵母作为人类餐桌上各种食品，证明了它作为天然食品的价值。只要在安全限量内进食，酵母确实是优质氨基酸和维生素的来源。

4.3.1. 维生素

酵母所含维生素以维生素B复合物为主，包括：

（1）吡啶、嘌呤、嘧啶的水溶性衍生物：例如维生素B1、B2、B6，烟酸，叶酸；

（2）卟啉-核苷酸复合物：例如维生素B12；

（3）氨基酸-羧酸化合物：例如生物素（又称维生素H），泛酸。

这些复合物所起的作用是：①作为酶激活剂或辅酶；②作为酶反应中的氧化还原剂；③参与核酸合成；④作为线粒体试剂。

一个人日进食核酸最高安全量是2g，而干酵母中的核酸含量为10%，则一个人一天最多可以进食20g干酵母。20g干酵母的B族维生素含量见表2。

表2 干酵母中B族维生素含量表[29]

维生素	A 含量 mg/20g干酵母	B 日进食最高安全量 mg	(A/B)×100 %
B1	2.4	1.5	160
B2	0.80	1.7	47
烟酸(B5)	6.00	20.0	30
吡哆素(B6)	0.56	2.0	28
泛酸(B3)	1.40	10.0	14
生物素	0.026	0.3	9
叶酸(B11)	0.260	0.4	65
B12	0.00002	0.006	0.3

由表2可见，日服20g干酵母，其维生素B复合物含量能满足日常需要量。但是酵母中缺少维生素A，B12，C，D，E及K，所以还应该补充这些维生素。

酿酒酵母的某些菌株富含麦角甾醇（ergosterol），占干酵母的7～10%，经过紫外光照射可以转变为维生素D2（参见维生素）。

有些类酵母（yeast-like）生物，如棉阿舒囊霉（*Ashbya gossypii*）高产维生素B2，现正用于饲料配方中。

隐球酵母属（*Cryptococcus*）及红酵母属（*Rhodotorcla*）这二属酵母及接合菌纲（*Zygomycetes*）的三孢布拉霉（*Blakeslea trispora*）都能合成β-胡萝卜素（β-carotene）。

4.3.2. 酵母蛋白

干酵母的N_2含量为7～9%，由此计算出其蛋白质含量为40～50%（去除12～15%的核酸）。另外还含5～9%灰分，2～6%油脂。酵母蛋白质的氨基酸含量见表3。

表3　常用酵母的氨基酸含量，%[24]

氨基酸	产朊伪丝酵母[30]	马克斯克鲁维酵母[31]	酿酒酵母[32]
丙氨酸	5.5		
精氨酸	5.4		5.0
门冬氨酸	8.8		
半胱氨酸	0.4		1.6
谷氨酸	14.6		
甘氨酸	4.5		
组氨酸	2.1	2.1	4.0
异亮氨酸*	4.5	4.0	5.5
亮氨酸*	7.1	6.1	7.9
赖氨酸*	6.6	6.9	8.2
甲硫氨酸*	1.4	1.9	2.5
苯丙氨酸*	4.1	2.8	4.5
脯氨酸	3.4		
丝氨酸	3.7		
苏氨酸*	5.5	5.8	4.8
色氨酸*	1.2	1.4	1.2
酪氨酸	3.3	2.4	5.0
缬氨酸*	5.7	5.4	5.5

注：*表示必需氨基酸。

由表3可见，酵母蛋白富于赖氨酸，而贫于含硫氨基酸。

体重70kg的男子每天允许进食蛋白量是65g。干酵母每天安全进食量为20g，内含蛋白量为10g，是65g的1/6不足。由此可见，尽管酵母含有全部8种必需氨基酸，且富含赖氨酸，是一种优质蛋白，但它缺少含硫氨基酸，相对来说又含有比较多的核酸，所以总的来说比不上动物蛋白和植物蛋白。但它仍不失为优良的饲料添加剂。

4.3.3. 矿物酵母

干酵母的矿物质或灰分的含量约为8%，其中主要是K和P，其次是Ca、Mg、S，见表4。

表4　干酵母矿物质含量[21,22]

微量成分	mg/g干酵母	痕量成分	ppm（干酵母）
Na	0.12	Cu	8.0
Ca	0.75	Se	0.1
Fe	0.02	Mn	8.0
Mg	1.65	Cr	2.2
K	21.00	Ni	3.0
P	13.50	V	0.04
S	3.90	Mo	0.04
Zn	0.17	Sn	3.0
Si	0.03	Li	0.17

与其它食品相比，每天进食20g干酵母所含无机盐的量实在有限。但是近来人们开始意识到铬和硒对动物和人类营养的重要性，简述如下。

4.3.3.1. 富铬酵母　酵母中的有效铬成分是Cr^{3+}复合物，叫做葡萄糖耐受因子（glucose tolerance factor，GTF）。人体Cr^{3+}含量随年龄增长而下降，从而容易患晚年糖尿病[33]。GTF的作用机理还不清楚，它可能是胰岛素的辅助因子，促进胰岛素与细胞膜上的受体结合[34]。在体外试验中，GTF能促进脂肪组织和肌肉摄取并利用葡萄糖。人进食酵母也得到同样效果。GTF还可以降低血浆中的甘油三酯和胆固醇浓度。因此，人们渐渐开始接受酵母的有益作用。

4.3.3.2. 富硒酵母　硒的重要性体现在它与维生素E密切相关[35]。元素硒、亚硒酸盐及硒酸很难被机体吸收，所以不起什么作用。但是有机硒在控制某些疾病方面，其作用数倍于亚硒酸盐。

硒是谷胱甘肽过氧化物酶（glutathione peroxidase）的一个重要成分。这个酶的重要作用是在过氧化物攻击细胞膜之前就将其破坏。它利用谷胱甘肽（GSH）来还原各种氢过氧化物

$$ROOH+2GSH \xrightarrow{\text{谷胱甘肽过氧化物酶}} ROH+H_2O+GSSG$$

维生素E对膜的作用与这个酶类似，也即防止膜脂的自我氧化所造成的破坏，即氧化降解。

硒化合物作为添加剂用来培养某些食品酵母，以生产食品级产品，使之含有有机硒，易于被机体摄取和同化，而没有无机硒的毒性。1985年Nagodawithana和Gutmanis培养成功一种食用酵母，它富含细胞内硒，而无元素硒，已被采用作为人的营养补充剂[36]。

酵母除合成Met、Cys、高半胱氨酸（homocysteine）和胱硫醚（cystathionine）以外，还能分别合成相对应的硒

代甲硫氨酸、硒代半胱氨酸、硒代高半胱氨酸和硒代胱硫醚。Korhola 发现硒存在于所有可溶性酵母蛋白中，主要存在形式是硒代甲硫氨酸[37]。

4.4. 药用和化妆品用酵母产品

4.4.1. 皮肤呼吸因子

40年来有一种酵母衍生的产品被用来作为痔疮药，因为它有愈合创伤的作用。这种抽提物的活性成分叫做皮肤呼吸因子（skin respiratory factor，SRF），也称为活酵母细胞衍生物（live yeast cell derivative，LYCD）。SRF 的生物活性与皮肤的氧耗有关，从而对创伤愈合有重要影响。SRF 能促进创伤的上皮形成和血管生成，于是在化妆品和药用工业方面受到重视。

早在 1943 年就开始生产 SRF 粗制品[38]。市场上供应的产品有粉剂、糊剂和粒剂。

第一个临床试验是 1980 年美国食品和药物管理局（FDA）发表的结果[39]。在治疗烧伤病人皮肤移植时发现，用含 SRF 的药胶处理皮肤受体和供体，其创伤愈合都比不含 SRF 的快。

4.4.2. 聚 糖

酵母胞壁聚糖（glycan）可以从完整活酵母或自溶后的残渣中取得。它能吸水，能浓缩含水食品，使之变粘成奶油状，并有脂肪样口感，而且对人类没有营养价值，因此可以作为低脂肪低热量食品，如色拉调味品、代乳酪、冰淇淋等[40,41]。

在酵母工业里，glycan 专指碾碎的、洗涤过的、经巴氏灭菌后的面包酵母细胞壁。它主要由葡聚糖(glucan)、甘露聚糖（mannan）及基丁质（chitin）组成，还有少量的蛋白质、核酸、脂肪等。

β-葡聚糖分为两类，小部分碱溶性物质是非纤维状的葡甘露聚糖（glucomannan），大部分是碱不溶性物质。这两种葡聚糖形成微丝网络，以保持酵母独特的细胞形状（见图 12）。

4.4.3. 辅酶 A-合成蛋白复合物

癌症的早期诊断方法之一是在癌症病人血清中检测 B 蛋白水平，B 蛋白的存在是癌症的早期指示[42]。从面包酵母制备的辅酶 A-合成蛋白复合物（coenzyme Asynthesizing protein complex，CoA-SPC）能与 L-半胱氨酸、D-泛酸和 ATP 作用，形成活性结合蛋白，而后与 B 蛋白结合。用标记的 L-半胱氨酸或 D-泛酸或 ATP，就可以早期诊断癌症病人的 B 蛋白水平。

CoA-SPC 分子量约 200000，是不溶性复合物，可以从自溶后的酵母颗粒部分得到。但是其中除 CoA-SPC 外，还有蛋白、细胞碎片等，所以纯化很困难。CoA-SPC 的纯度可用 t-因子的纯度来表示[43]。

4.5. 来自酵母的着色剂

国际上对从天然原料中开发食品着色剂（colorant）很感兴趣。虽然自然界中只有很少带色素的酵母。但可用它们作为天然色素的来源。来自酵母的色素有一个优点，即其质和量可以不受自然各种因素（气候、土壤、温度、湿度等）变化的影响。

红色酵母中最有名的属（*Genere*）是隐球酵母属、红酵母属、红冬孢酵母属、锁掷酵母属和掷孢酵母属，它们含有色素，如 β-胡萝卜素、α-胡萝卜素、丹酵母烯（torulene）及其它色素。最近从树木渗出液中发现一种半知酵母亚门丝孢菌纲（*Hyphomycetes*）的 *Phaffia* 属的酵

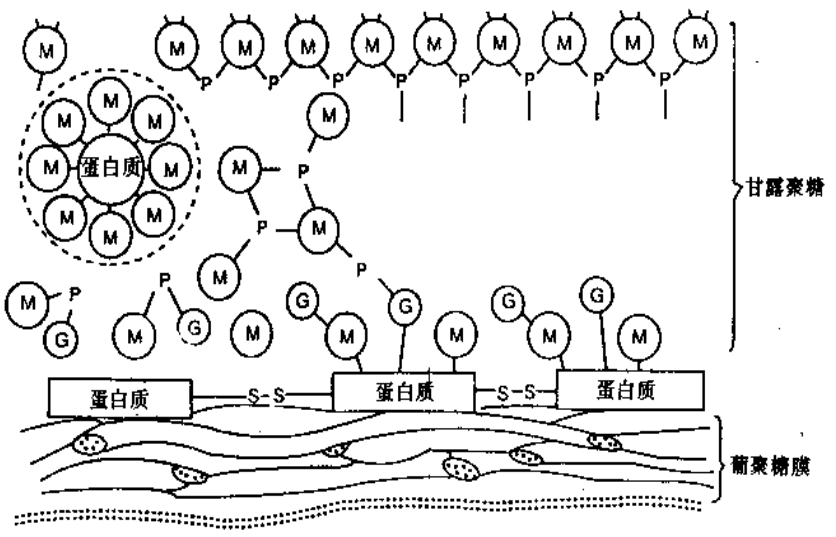


图 12 酵母细胞壁的结构

母，叫做 *Phaffia rhodozyma*，菌落呈橙红色，含有胡萝卜素类衍生物虾黄质（astaxanthiue，即 3，3′-dihydroxy-4，4′-diketo carotene）。这一色素也存在于动物界，如海产无脊椎动物的外骨架，龙虾、蚌等的肉中。但是酵母虾黄质与龙虾虾黄质的 3R 及 3R′的手性相反（即末端环已环上的羟基不同），不过这并不影响它作为龙虾食品的配方成分。

虾黄质异构体的结构见图 13[24]。

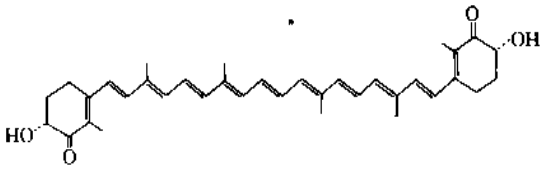


图 13　虾黄质的结构与手性（3R，3R′异构体）[24]

酿酒酵母和粟酒酵母的 ade⁻突变株也形成红色菌落。这是由于代谢不能进行到底以合成腺嘌呤，而大量积累代谢中间产物，即多核糖基氨基咪唑（polyribosylaniensimidazole）分子上联结了多种氨基酸，赋于红色。

4.6.　其它酵母代谢产物

4.6.1.　高级醇

见“2.1.2. 酵母代谢产物”。

4.6.2.　醛和酮

见“2.1.2. 酵母代谢产物”。

4.6.3.　脂肪酸和其它有机酸

见“2.1.2. 酵母代谢产物”。

4.6.4.　酯　类

见“2.1.2. 酵母代谢产物”。

4.6.5.　连二酮

见“2.1.2. 酵母代谢产物”。

4.6.6.　硫化物

见“2.1.2. 酵母代谢产物”。

4.6.7.　甘　油

第一次世界大战前，甘油全部是从天然油脂皂化而来。第一次世界大战中，用糖发酵法生产甘油盛极一时。1960 年发现木兰球拟酵母只产甘油而不产其它副产物。1986 年用固定化酿酒酵母生产甘油浓度达 29.5g/L，1989 年浓度达 85g/L。1990 年用耐高渗透压毕赤酵母生产甘油，浓度达 86g/L。中国从 60 年代开始用耐高渗透压的酵母生产甘油。

可以用来生产甘油的酵母菌株有啤酒酵母、蜂蜜酵母（*S. mellis*）、鲁氏酵母（*S. rouxii*）、葡萄酒酵母（*S. vini*）、木兰球拟酵母（*Torulopsis magnoliae*）、土壤球拟酵母（*T. terrestris*）、易变球拟酵母（*T. versatilis*）、变易三角酵母（*Trigonopsis variabilis*）、产酸接合酵母（*Zygosaccharomycos acidifaciens*）、味噌接合毕赤酵母（*Zygopichice miso*）。

发酵工艺方法有以下几种。

（1）亚硫酸钠法　这是连续发酵生产甘油的传统方法，反应温度 30～35℃，时间 2～3d。亚硫酸钠是乙醛固定剂，使乙醛被固定，不生成酒精而生成甘油。其产率对糖约为 50%。反应式如下：

$$C_6H_{12}O_6 \longrightarrow C_3H_5(OH)_3+CH_3CHO+CO_2$$

（2）用耐高渗透压酵母碱性发酵　甘油渗透压极高，如果酵母不耐高渗透压，生产的甘油浓度就不可能太高，使产量受到限制。培养基呈碱性时，酵母活性酶系不同，而适合于生成甘油和乙酸。反应式如下：

$$2C_6H_{12}O_6+H_2O \longrightarrow 2C_3H_5(OH)_3+CH_3COOH+C_2H_5OH+2CO_2$$

5.　酵母与石油工业

酵母与石油工业的关系，有以下几个方面。

5.1.　石油开采

单靠自然排放力的第一次采油，其采油量仅为原贮藏量的 25%。为了回收地下残存的 75%原油，就需采用注水、注气的第二次采油，但采油量仍然只是贮藏量的 30～35%，因此又要有第三次采油。第三次采油的方法，有物理方法和化学方法，两者都是人为地改变油层的压力、温度、粘度等参数以达到多采原油的目的。另外，还有利用微生物的二次、三次采油。

微生物采油分为两种：一种是利用微生物黄单胞菌（xanthomonas）生产的黄原胶（xanthan）来增加原油的流动性；另一种是直接利用微生物来改变油层参数。

5.2.　生产有机酸

利用石油发酵生产有机酸，所用原料都是正烷烃。

（1）α-酮戊二酸　所用酵母为解脂伪丝酵母，在 pH 值 5 下进行。

（2）柠檬酸　原料是 C_{10}～C_{16}烷烃，酵母用解脂伪丝酵母或涎沫伪丝酵母（*C. ezglaooides*），培养 6d。转化率为 50%。

（3）脂肪酸　原料是 C_{11}～C_{18}正烷烃，酵母用伪丝酵母。

（4）长链二羧酸　这是耐冷性可塑剂，也是合成香

的原料。酵母用热带伪丝酵母和毕奇酵母。生产的最长的二羧酸是C_{16}。可将正烷烃转化成相应的二羧酸，产率高（12.7～61.5g/L），容易提取，副产物只有CO_2。中国科学院北京微生物研究所用热带伪丝酵母突变株，原料用C_{10}～C_{18}生产相应的二羧酸，产率达4.02～6.46%。中国科学院植物生理研究所用C_{15}得到相应的二羧酸，产量达109g/L，高于日本最高纪录。转化率近70%。

5.3. 生产SCP

如果汽油供应充足且价廉，而传统蛋白（动植物蛋白）成本很高时，就可以用来自石油工业的碳氢化合物（如烷烃）作为底物生产SCP。用正烷烃培养酵母，收率为0.88～1.11（每单位重量正烷烃酵母产率），远高于以糖为底物的得率（0.48～0.50）。

以来自石油工业的碳氢化合物作为底物生产SCP的主要障碍是，不容易获得没有残留碳氢化合物的洁净的SCP。

参见“3. 用于生产单细胞蛋白（SCP）的酵母”。

5.4. 其它产品

如用α-羟基腈（C_3～C_7）为底物，用白球拟酵母（Torulopsis candida）为菌种，可以得到160mg/L的L-α-羟基酸，产率为75%。

6. 酵母与环境保护

自然界的碳和氮经过动植物的同化变成多糖、多肽、多核苷酸及脂肪等，每年约5×10^{11}t。动植物死亡后，经微生物分解成CO_2和NH_3，又返还给大地，以此维持自然界碳和氮的循环，保持生态平衡。随着工业的发展，城市生活污物和工业废物大量排放，生态平衡受到破坏，加重并超过了微生物的负担。污物分为有机污物和无机污物，处理污物用的微生物又是多种多样的。下面介绍用酵母处理有机污物。

早期环保工作的主要任务是净化环境，只要使污物达到排放指标即可。例如好氧活性污泥法和厌氧的沼气发酵法，都是将各种污物、各种微生物混合起来，不但降低了COD（化学需氧量）和BOD（生化需氧量），达到可排放的标准，后者还能提供沼气能源和沼气肥料，因此受到普遍欢迎。

后来发现，有些有机污物是贵重产品包括SCP的廉价原料，应该回收。于是考虑选择专一的原料（污物），用专一的微生物来利用这种原料以生产合格的高级产品，作为药物、试剂、食品或饲料，而不是将各种污物混合在一起，用混合菌种来进行复杂的降解。例如制造SCP，就要考虑有机污物是无毒的，净化污物用的微生物是安全可食的。又如前文讨论的工业发酵废液，只是工业污物的一部分，另外还有来源于屠宰场、饲养场、皮革厂及食品工业（如肉类、鱼类、禽蛋类及水果罐头厂等）等的污物，即污物不只含有碳水化合物，也有富含蛋白质、维生素和酶类的污物。碳水化合物要降解成可发酵的糖，蛋白质要分解成可利用的氨基酸，都需要选择专一地分解某底物的酵母，以达到用能力各异的酵母利用并转化不同的污物而得到专一产品的目的。

微生物是多功能的，有些微生物放出有害物质，又有些微生物能利用有害物质。随着科技的发展，有害物质都可能被微生物转化成为无毒而有用的物质，例如某些酵母就有利用氰化物和酚的能力。

参考文献

[1] Kreger-van Rij, N. J. W. (ed.), "The Yeasts: A Taxonomic Study", Elsevier, B. V., Amsterdam, 1984.

[2] 张纪忠主编，《微生物分类学》，428页，复旦大学出版社，上海，1990年。

[3] Schwartz, D. C., Cantor, C. R., *Cell*, **37**, 67～75 (1984).

[4] Carle, G. F., Olson, M. V., *Nucl. Acids Res.*, **12**, 5647～5664 (1984).

[5] 朱怡文，实验生物学报，**21**(1)，24～33(1988)。

[6] Oliver, S. et al., *Nat*, **357**(6373), 38～46(1992).

[7] "Kirk-Othmer", 3rd ed., vol. 24, pp. 771～806, 1984.

[8] Strathern, J. N., Jones, E. W., Broad, J. R., "The Molecular Biology of the Yeast Saccharomyces", vol. 1, p. 99, 1982.

[9] Watson, J. D. et al., "Molecular Biology of the Gene", 4th ed., vol. 1, 1987.

[10] 陈上怡、徐洪基，《酵母遗传学》，科学出版社，北京，1989年。

[11] Arora, D. K., Elander, R. P., Mukerji, K. G. (eds), "Handbook of Applied Mycology", vol. 3, Marcel Dekker Inc., N. Y., 1992.

[12] 同[11], vol. 4.

[13] Mortimer, R. T., Contopoulou, C. R., King, J. S., in Broach, J. R., Pringle, J. R., Jones's, E. W. (eds), "The Molecular and Cellular Biology of the Yeast Saccharomyces —— Genome dynamics, Protein synthesis, and Energetics", vol. 1, pp. 737～752, CSHL Press, 1991.

[14] *Yeast*, **8**(10), 817～902(1992).

[15] Rose, M. D., Winston, F., Hieter, P., "Methods in Yeast Genetics", p. 198, Cold Spring Harbor Laboratory, 1990.

[16] Spencer, J. F. T., Spencer, D. M., Bruce, I. J., "Yeast Genetics —— A Manual of Methods", Springer-Verlag, 1989.

[17] 同[13], vol. 1.

[18] Zhu, Y. W., Kuang, D., *Cell Research*, **2**(1), 25～34(1992).

[19] Wiseman, A., "Genetically-Engineered Proteins and Enzymes from Yeasts: Production Control", Ellis Horwood, N. Y., 1991.

[20] 同[13], pp. 297～331.

[21] 尹光琳、战立克、赵根楠主编，《发酵工业全书》，552页，中国医药科技出版社，北京，1992年。

[22] 管敦信主编,《啤酒工业手册》,上、中、下册,轻工业出版社,北京,1982～1985 年。

[23] Ogata, K., Nishikawa, H., Ohsugi, M., *Agric. Biol. Chem.*, **33**, 1519～1520(1969).

[24] Arora, D. K., Mukerji, K. G., Marth, E. H. (eds), "Handbook of Applied Mycology", vol. 3, Marcel Dekker Inc., New York, 1991.

[25] Penttilä, M., Enari, T.-M., "Genetic Engineering of Industrial Yeasts", in Cheremisinoff, P. N., Ferrante, L. M. (eds). "Biotechnology: Current Progress", vol. 1, pp. 123～202, 1991.

[26] Boze, H., Moulin, G., Galzy, P., *CRC Biotechnol.*, **12**(1,2), 65～86(1992).

[27] Stewart, G. G., Russell, I., Klein, R. D., Hietsch, R. R., "Biological Research on Industrial Yeasts", 3 vols, CRC Press, Boca Raton, Florida, 1987.

[28] Ogrydziak, D. M., *CRC Biotechnol.*, **13**(1), 1～55(1993).

[29] Struhl, K., *Mol. Cell Biol.*, **6**, 3847～3853(1986).

[30] Amoco Food Co., "Torutein Product Bulletin", Chicago, Illinois, 1974.

[31] Bernstein, S., Plantz, P. E., "Ferments Whey into Yeast", *Food Eng.*, **49**(11), 74～75(1977).

[32] Reed, G., Nagodawithana, T. W., "Yeast Technology", 2nd ed., p. 387, Van Nostrand Reinhold, N. Y., 1990.

[33] Doisy, R. J., Streeter, D. H. P., Freiber, J. M., Schneider, A. J., in Prasad, A. S. (eds), "Chromium Metabolism in Man and Biochemical Effects in Trace Elements in Human Health and Disease", vol. 2, pp. 79～104, Academic Press, New York, 1976.

[34] Mertz, W., Toepfer, E. W., Roginski, E. E., Polansky, M. M., "Present Knowledge of the Role of Chromium", *Fed. Proc.*, **33**, 2275～2280(1974).

[35] Cantor, A. H., Langevin, M. L., Noguchi, T., Scott, M. L., "Efficacy of Selenium in Selenium Compounds and Feed Shells for Prevention of Pancreatic Fibrosis in Chicks", *J. Nutr.*, **105**, 106～111(1975).

[36] US 4530846(1985), Nagodawithana, T. W., Gutmanis, F..

[37] Korhola, M., Vainio, A., Edelmann, K., "Selenium Yeast", *Annals of Clinical Res.*, **18**, 65～68(1986).

[38] US 2320478(1943), Sperti, G..

[39] Trunkey, S., "Anorectal Drug Products for Over-the-counter Human Use", *Establishment of a Monograph*(US Food and Drug Administration), **45**, 35652(1980).

[40] Sidoti, D. R., Landgraf, G. M., Khalifa, R. A., "Functionol Properties of Baker's Yeast Glycan", The 33rd Annual Meeting of the Institute of Food Technologists, Miami, FL, 1973.

[41] Phaff, H. J., "Cell Wall of Yeasts", *Ann. Rev. Microbiol.*, **17**, 15～30(1963).

[42] US 4160817(1979), Bucovaz, E. T., Morrison, J. C..

[43] US 4284552(1981), Bucovaz, E. T., Morrison, J. C., Whybrew, W. D., Tarnowski, S. J..

jiejing

结　晶　Crystallization

王静康　天津大学化学工程系

1. **基本概念**…… 532
1.1. 晶体…… 532
1.1.1. 晶体的几何结构——晶习…… 532
1.1.2. 晶体的粒度分布…… 533
1.2. 溶解度和溶液的过饱和…… 533
1.2.1. 溶解度…… 533
1.2.2. 溶液的过饱和…… 534
1.3. 相图分析…… 536
1.3.1. 一组分系统…… 536
1.3.2. 双组分系统…… 536
1.3.3. 三组分系统…… 538
1.3.4. 多组分系统…… 538
1.3.5. 晶习转化…… 538
2. **结晶机理与动力学**…… 540
2.1. 晶核…… 540
2.1.1. 初级成核…… 540
2.1.2. 二次成核…… 540
2.2. 结晶成长…… 541
2.2.1. 结晶成长速率…… 541
2.2.2. 与粒度相关的结晶成长…… 543
2.2.3. 结晶生长分散现象…… 543
2.3. 结晶成核与成长的内在联系…… 543
2.4. 添加剂(或杂质)对结晶的影响…… 543
3. **结晶方法与设备**…… 543
3.1. 溶液结晶…… 543
3.1.1. 冷却结晶…… 544
3.1.2. 蒸发结晶…… 544
3.1.3. 真空绝热冷却结晶…… 545
3.1.4. 连续结晶器…… 545
3.1.5. 连续结晶与间歇结晶比较…… 548
3.1.6. 结晶收率…… 548
3.1.7. 结晶系统的设计…… 548
3.2. 熔融结晶…… 550
3.2.1. 单级熔融结晶过程…… 550
3.2.2. 多级熔融结晶过程…… 550
3.2.3. 连续塔式结晶过程…… 552
3.3. 升华结晶…… 553
3.4. 沉淀结晶…… 553
3.4.1. 沉淀的形成与"老化"行为…… 553
3.4.2. 多种沉淀结晶过程…… 554
3.5. 其它结晶过程…… 554
4. **结晶过程控制**…… 554
4.1. 连续结晶过程控制…… 554
4.2. 间歇结晶过程控制…… 554
4.3. 结晶包藏与结块现象的防止…… 555
4.3.1. 结晶包藏…… 555
4.3.2. 结晶结块…… 555
5. **工业应用**…… 556
参考文献…… 556
基本参考文献…… 559

结晶是固体物质以晶体状态从蒸气、溶液或熔融物系中析出的过程。作为一种高效的分离、提纯的方法，结晶不但已用于大规模生产蔗糖、食盐、尿素等产品，而且亦被广泛用于石油化工中有机混合物的分离，医药的精制，染料、农药的分离、提纯等。在现代高新技术领域，如生物技术中蛋白质的制取，特种电子材料及超细晶体的生产，超纯物质的净化等也都离不开结晶技术。80年代以来，国际上工业结晶技术及其应用进展较快；熔融结晶技术在国内亦已起步[1~17]。

结晶与蒸馏、萃取、吸收等其它分离过程相比，能量消耗较低，一般只是蒸发热的$\frac{1}{3}$~$\frac{1}{10}$。操作温度也较低，操作相对安全。对于许多难分离的物系，如同分异构体混合物，共沸物系及热敏物系等，使用其它分离方法难以奏效，却能以结晶法实现分离。

1. 基本概念

为了阐明结晶过程的机理和方法，首先说明几个基本概念，即晶体、溶解度、溶液的过饱和和有关的相图分析。

1.1. 晶　体

晶体是内部结构的质点（原子、离子或分子）作三维有序规则排列的固态物质。如果晶体生长环境良好，则可形成有规则的多面体外形，称为结晶多面体。由于晶体中每一宏观的质体的内部晶格均相同，保证了晶体的物理性质和化学性质在宏观方面的均一性，显现为完整晶体的高纯度。但对于一个晶体，晶体的几何特性及物理效应一般说来常随方向的不同而表现出数量上的差异，并赋于晶体以特殊性能。

1.1.1. 晶体的几何结构——晶习

构成晶体的微观质点在晶体所占有的空间中按一定的几何规律排列，该几何规律是三维空间点阵，亦称为空间晶体格子。最简单的一种晶体分类法是把晶体按其晶格空间结构，分为7个晶系，如图1所示，图中虚线为3个晶轴。用晶面与晶轴相交的截距的倒数，即晶面指数来标志特定的晶面。实际结晶体形态可以属于单一晶系，亦可能是两种晶系的过渡体。晶体形态比较复杂，如图2所示。在该图中还标出了各晶面的晶面指数。

晶习是指在一定的环境中，结晶的外部形态。对于不同的物质，所注晶系可能不相同。对于同一种物质，当所处的物理环境（如温度、压力等）改变时，晶系也可能变化。例如硝酸铵由低温缓慢升温时，在熔融之前，历经不同5种晶系如下：

$$\text{熔融液} \xrightleftharpoons[169.9℃]{} \text{立方晶体} \xrightleftharpoons[125.2℃]{} \text{斜棱晶体} \xrightleftharpoons[84.2℃]{} \text{长方晶体} \xrightleftharpoons[32.3℃]{} \text{长方晶体} \xrightleftharpoons[-18℃]{} \text{不等边长方体}$$

即使基本晶系不变，宏观形态即晶习也可能不同，以六棱柱晶为例，可以是短粗形、细长形，或带有六角的薄片状，甚至呈多棱针状。

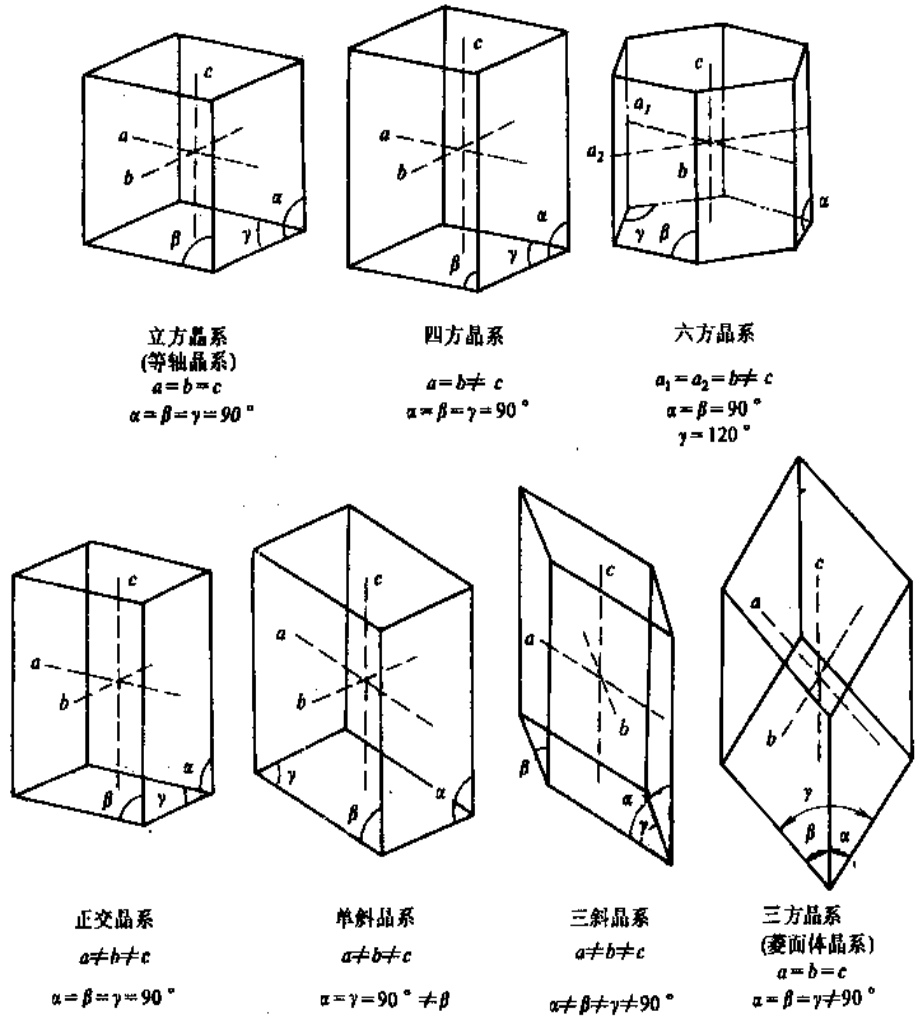


图1　7个晶系

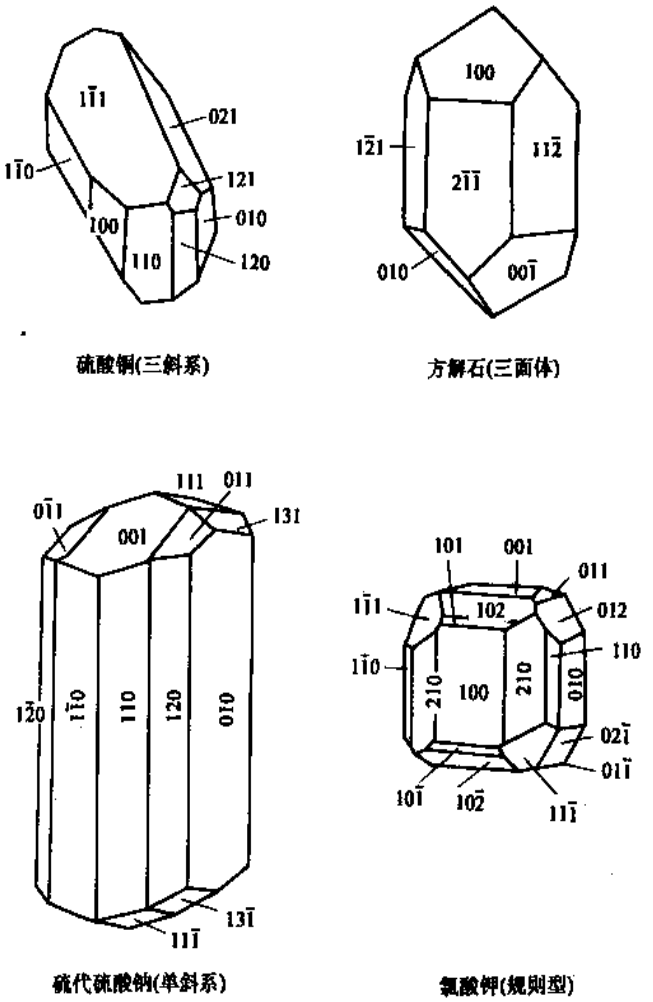


图 2　一些结晶体的晶形

1.1.2.　晶体的粒度分布

晶体的粒度分布是产品的一个重要质量指标，不同的产品用途常要求不同的产品晶体粒度分布指标（crystal size distribution，CSD）（见颗粒技术）。

将晶体样品经过筛析，根据筛析结果，可将晶体样品标绘为筛下（或筛上）累积重量或筛析质量密度百分率与筛孔尺寸的关系曲线，如图 3 所示，藉此曲线可表达晶体粒度分布。筛析质量密度对应于单位筛孔尺寸粒子的重量。较常用的简便方法是以平均粒度与变异系数来描述粒度分布。“平均粒度”（medium size，M.S.）为相当于筛下累积重量比为定值（常取 50%）处的筛孔尺寸值。“变异系数”（coefficient of variation，C.V.）值为一统计量，与高斯分布的标准偏差 σ 相关，计算式为：

$$C.V. = \frac{100(PD_{84\%} - PD_{16\%})}{2PD_{50\%}} \qquad (1)$$

式中 $PD_{\%(m)}$ 为筛下累积重量百分数，为%（m）的筛孔尺寸。

对于一个晶体样品，M.S. 大，代表总的平均粒度大，C.V. 值大，表明其粒度分布范围广；相反，C.V. 值小则表示晶体粒度趋于均匀一致。

应用筛分法可测出准确的粒度分布，但所需晶体样品多，操作时间长。目前已开发出几种物理光学仪器（如扫描电镜法，激光散射法以及电导电阻测定法等），可用以测定晶体的粒度分布，并且具有样品少，测定快的优点。

1.2.　溶解度和溶液的过饱和

结晶是从溶液中析出固体的过程。显而易见，固体在液体中的溶解度与选择的结晶过程关系密切。溶液的过饱和又直接关系到工业结晶的条件。

1.2.1.　溶解度[18~20]

结晶过程产量决定于结晶固体与其溶液之间的相平衡关系，通常可用固体在溶剂中的溶解度来表示这种相平衡关系。图 4 是某些无机物盐类在水中的溶解度在常

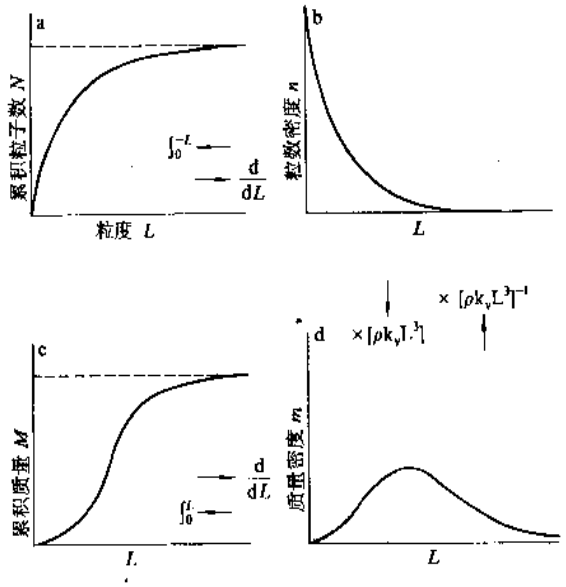


图 3　不同形式粒度分布曲线

a. 累积粒子数 N 与粒度 L 关系曲线

b. 粒度密度 n 与粒度 L 关系曲线

c. 累积质量 M 与粒度 L 关系曲线

d. 质量密度 m 与粒度 L 关系曲线

ρ 为晶体密度，k_V 为形状因子，

图中的 3 对箭头，分别表示 a，b；b，d 和 c，d 之间纵座标的转换关系

压下随温度变化的曲线。由该图可见，这些物质溶解度曲线特征有不同的类型，有的随温度的升高而迅速增大，如 NaAC，$CuSO_4 \cdot 5H_2O$ 等；有的随温度升高以中等速度增加，如 KCl，$NaNO_3$ 等；有的如 NaCl，$KFe(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ 则随温度升高只有微小的变化；还有一些物质，如 $CaSO_4$，Na_2SO_4 等溶解度随温度上升而下降；还有若干形成水合物的晶体，在溶解度曲线上有折点（变态点），如 Na_2SO_4 及其水合物 $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ 等。物质溶解度这些特征对于选择结晶工艺方法起决定性的作用。例如对溶解度随温度变化敏感的物质适用变温结晶方法分离；对于溶解度随温度增高而变化缓慢的物质，就适合选用蒸发结晶工艺提取等。

物质的溶解度在压力恒定条件下，是温度函数，它们的经验表达式为：

$$\lg X = A + (B/T) + C\lg T \tag{2}$$

式中　X——溶质浓度；

T——绝对温度，K；

A、B、C——应用溶解度数据回归的经验常数。

这是一般的情况，对于分散在溶剂中的溶质粒子充分地小至 μm 级时，则溶解度大为超过平衡溶解度，不仅是温度，而且是粒度的函数，相关表达式为：

$$\ln\left[\frac{C(r)}{C^*}\right] = \frac{2My}{\nu RT\rho r} \tag{3}$$

式中　$C(r)$——粒度半径为 r 的溶质溶解度，mol/100g 水；

C^*——正常平衡溶解度；

R——气体常数，8.3J/（mol·K）；

ρ——固体密度，kg/m^3；

M——溶质分子质量，kg/mol；

y——结晶界面张力，J/m^2；

ν——1mol 电解质形成离子的物质的量，mol。

对于非电解质 $\nu=1$。应该注意的是，工业上的溶液极少为纯物质溶液，除温度外，结晶母液的 pH 值，及可溶性杂质等也有可能改变溶解度数值，所以引用手册数据时，须慎重。必要时，应重新测定。

1.2.2.　溶液的过饱和

溶液含有超过饱和量的溶质，称为过饱和溶液。将一个完全纯净的溶液在不受任何扰动（无搅拌，无震荡）及任何刺激（无超声波等作用）条件下，徐徐冷却，就可以得到过饱和溶液[21]。但超过一定限度后，澄清的过饱和溶液就会开始析出晶核，Wilhelem Ostwald 是第一个观察到过饱和现象的。他称这种不稳定状态区段为“不稳区”。标帜溶液过饱和而欲自发地产生晶核的极限浓度曲线称为超溶解度曲线。溶解度平衡曲线与超溶解度曲线之间区域为结晶的介稳区[22]。在介稳区内溶液不会自发成核。在图 5 中划出了这几个区域。丁绪淮又创造性地发展了介稳区的概念[5]，他系统研究了在工业结晶过程中的过饱和现象，证明超溶解度曲线与溶解度曲线有所不同，一个特定物系只存在一根明确的溶解度曲线，而超溶解度曲线的位置要受多种因素的影响，例如有无搅拌，搅拌强度大小，有无晶种、晶种大小与多寡，冷却速率快慢等等，如考虑这些因素，图 5 中超溶解度曲线应是一簇曲线 $C'D'$，其位置在 CD 线之下，而与 CD 的趋势大体一致。

工业结晶过程要避免自发成核，才能保证得到平均粒度大的结晶产品。只有尽量控制在介稳区内结晶才能达到这个目的。所以只有按工业结晶过程条件来测定出超溶解度曲线，并圈出介稳区才更有实用价值。

过饱和度有许多表征方法，常用的是：浓度推动力 ΔC，过饱和度比 S，相对过饱和度 σ 等[23~27]。这些表示法定义如下：

$$(1)\ \Delta C = C - C^* \tag{4}$$

$$(2)\ S = C/C^* \tag{5}$$

$$(3)\ \sigma = \Delta C/C^* = (C - C^*)/C^* = S - 1 \tag{6}$$

式中　C^*——饱和浓度（任何一种浓度表示法）；

C——过饱和浓度（与 C^* 相同的任何一种浓度表示法）。

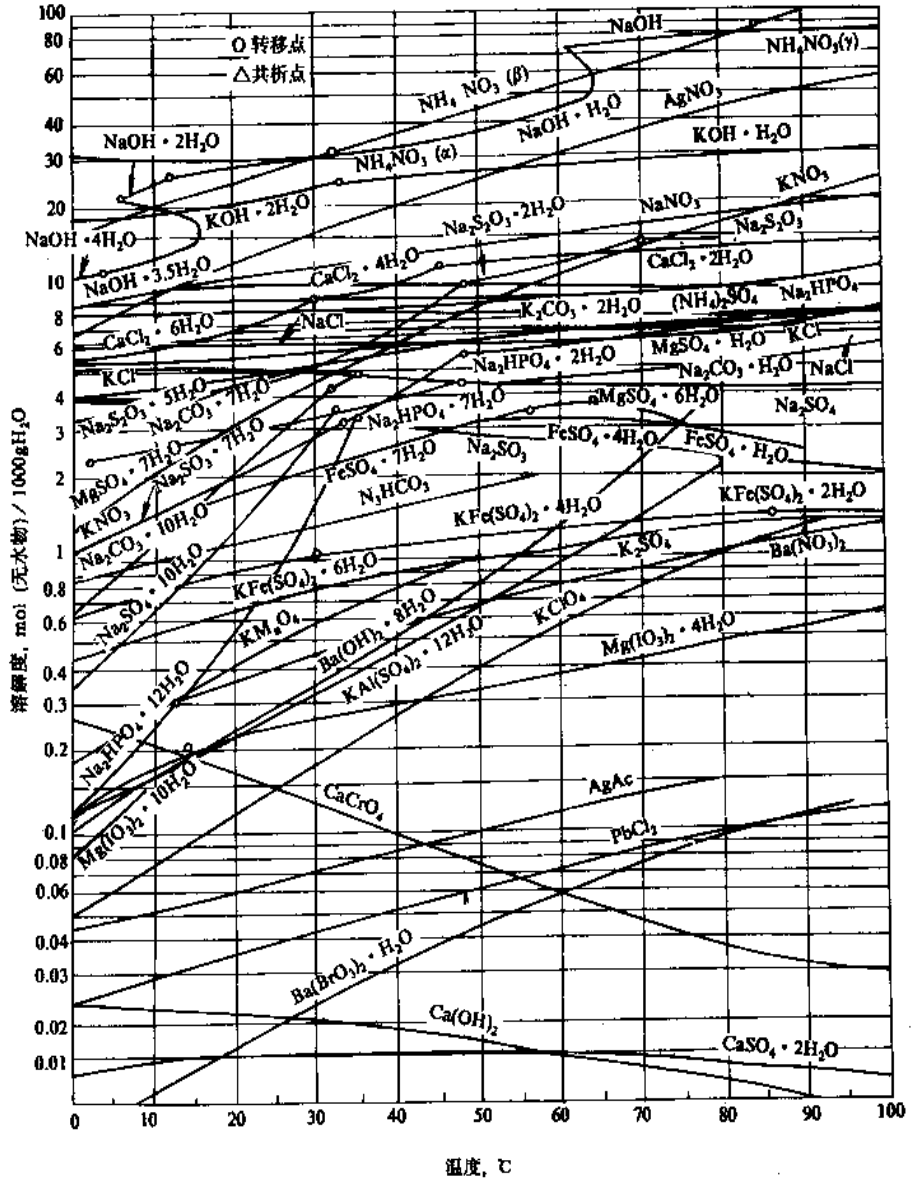


图 4　无机盐类在水中的溶解度

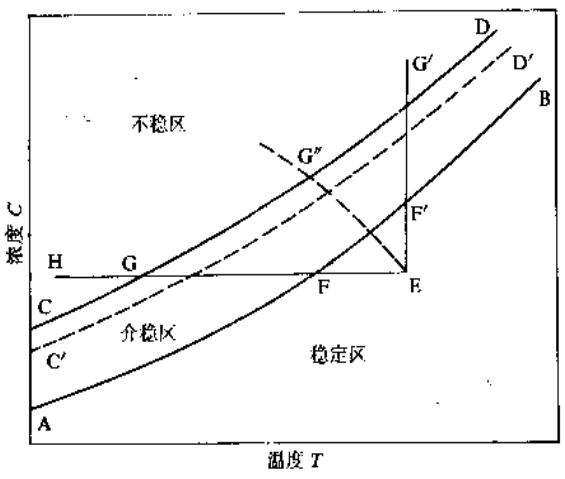


图 5　溶液的过饱和与超溶解度曲线

表 1　浓度过饱和度的不同表示法

浓度表示方法	C	C^*	ΔC	S	σ
g/kgH_2O	116	109	7.0	1.06	0.06
g/kg 溶液	104	98.3	5.7	1.06	0.06
g/L 溶液（=kg/m³ 溶液）	113.3	106.1	7.2	1.07	0.07
mol/L 溶液（=kmol/m³ 溶液）	0.650	0.608	0.042	1.07	0.07
K_2SO_4的分子分率	0.0119	0.0112	0.0007	1.06	0.06

各种过饱和度的表示法的数值对所用的浓度单位非常敏感，当涉及水合物变化就更大些，必须注意单位换算。例如，K_2SO_4（分子量174）在20℃时平衡饱和度C^*=109kg K_2SO_4/1000kg H_2O，这时密度为1.08kg/m³。若过饱

和浓度 $C=116g\ K_2SO_4/1000g\ H_2O$，在20℃时密度为1.09kg/m³，按不同表示法计算出过饱和度如表1所示。

溶液的过饱和度是析出结晶的推动力，是决定结晶成核及成长速率的关键因素。ΔC 一般用浓度差来表示，对于溶解度与温度相关的结晶物系，也可以用温度差来表示。分析图5由超溶解曲线 CD 或 C'D'，可得到相应条件下的最大允许（或极限）过饱和度 ΔC_{max} 值或最大允许（或极限）温度过冷度 Δt_{max}，它们的换算公式为：

$$\Delta C_{max}=\left(\frac{dc^*}{dt}\right)\Delta t_{max} \qquad (7)$$

式中 $\frac{dc^*}{dt}$ ——计算点在平衡溶解度曲线上的斜率。

过饱和度的测定，一般可应用平衡溶解度测定方法，即浓度分析法关联溶液物理性质（如折射率、电导率、粘度、密度等）的物理化学测示结果求取，但工业结晶过程物理环境较复杂，晶核析出点难以捕捉，难以应用这一般测定法。目前在中间试验及生产控制中，常常应用准确的流量、温度等测示手段，并辅以化学分析方法，进行物料及热平衡计算，再对照产品粒度分析值来推算实际过饱和度，以作为操作条件查定及再设计的依据。

1.3. 相图分析

工业结晶过程是一个复杂的多相传热、传质过程，它的最大生产能力是由热力学相平衡数据确定。对于溶液结晶和熔融结晶过程，相图分析亦可指导确立最佳化的结晶工艺方案（见相平衡）。

1.3.1. 一组分系统

升华结晶过程，可视为一组分系统的结晶过程，图6表示了水、冰和水汽的相平衡曲线，三曲线交点 B（0.6kPa，0.01℃）是三相平衡点。升华曲线 AB 给出了冰的蒸汽压力，汽化曲线 BC 记录了水的蒸汽压，而熔化曲线 BD 则反映了压力对冰的熔点的影响。与大多数的一组分系统相反，冰的熔点随压力升高而下降。

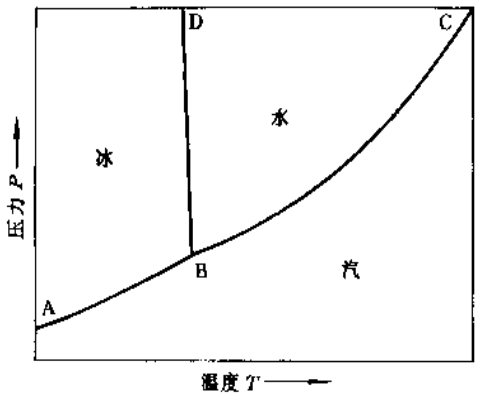


图 6　水的相图曲线

1.3.2. 双组分系统

对于双组分系统，在恒压操作时该系统的相图可以在温度和浓度座标中绘制，由一个溶质及一个溶剂组成的简单溶液体系，是双组分体系，只是溶剂一般不结晶析出。如果双组分系统中的双组分都可分别析出，它们的几种相图如图7～图10所示。大部分有机物系属于这类体系。

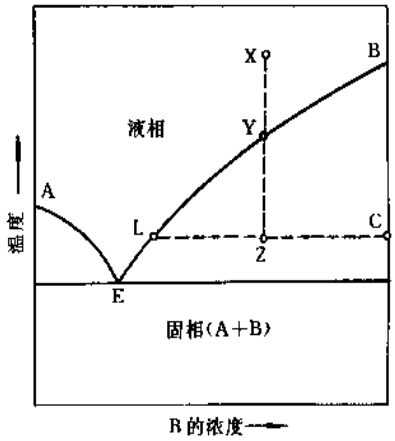


图 7　低共熔双组分相图

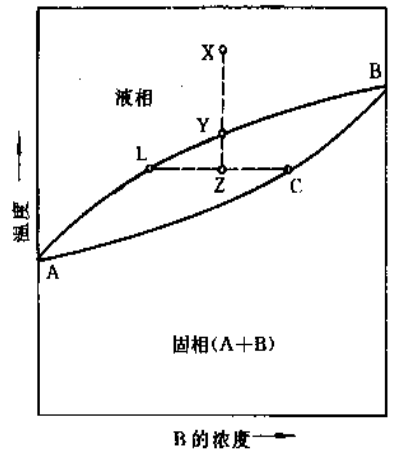


图 8　固体溶液型相图

（1）低共熔物系　图7是低共熔物系典型的相图，在系统中能形成具有最低结晶温度的“低共熔物”系（eutectic system），它是 A 和 B 按一定比例混合固体。点 A 是纯物质 A 的结晶固化温度，点 B 是物质 B 的结晶温度。曲线 AE 和 BE 是 A 和 B 不同组成混合物结晶温度。在 AEB 曲线之上，A、B 混合物仅能以液相，即熔融态存在。如果有一个熔融混合物自 X 点沿垂直线 XZ 冷却，则首先在 Y 点出现结晶 B，从理论上讲，B 是纯组分。进一步冷却，更多的 B 结晶，达到过点 E 的水平线时物系完全固化。E 点称为低共熔点。在冷却过程中，液相组成连续延 BE 曲线变化。例如混合物自 X 冷却至 Z 点时，结晶

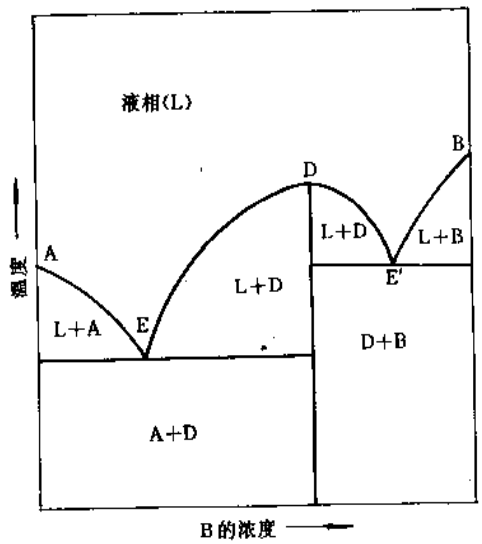


图 9　生成同成分熔点型溶剂化物相图

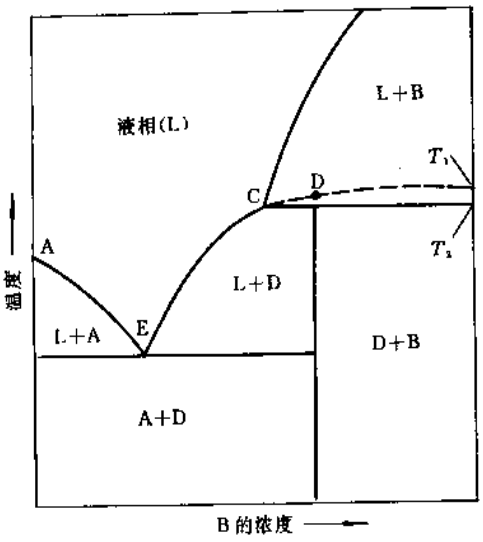


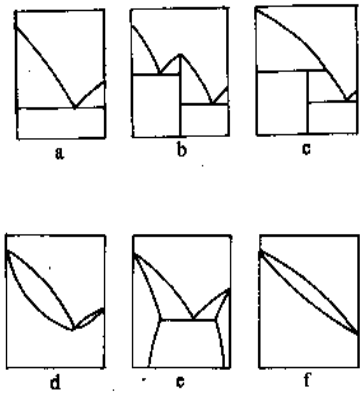
图 10　生成异成分熔点型溶剂化物相图
双组分 A、B 能形成异成分熔点型化合物 D
L—液相，E—低共熔点，T_1—D 分解温度，T_2—D 理论熔点

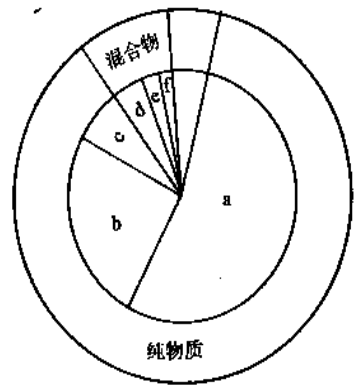
C 是纯 B，而液相 L 则是 A 和 B 混合物，组成为 L_1。固相 C 与液相 L 的质量比例为 LZ 比 ZC，服从所谓的杠杆定律。位于 AE 曲线上方组成的混合物系，沿垂直线冷却情况完全与上述情况类似，主要区别在于开始结晶固体是纯 A，而不是纯 B。

低共熔点 E 是二曲线交点，具有相应组成的液相在此点全部以同样组成形成固体混合物。很多有机化合物混合物、合金、耐火混合物等都属于这种物系。

(2) 固溶体　固溶体是指由两个或更多组分，以分子级大小紧密掺合的混合物。固溶体物系比低共熔物系更难分离。图8是固溶体物系的典型相图。图中 A 点与 B 点表示纯 A 和纯 B 的结晶温度。上曲线表示在冷却时，不同组成的 A 和 B 的混合物开始结晶的温度，即液相结晶线；下曲线是指在加热情况下，A 和 B 混合物开始熔融的温度曲线，即固相熔化线。X 点组成的混合液，冷却至 Y 点开始结晶。在 Z 点温度处，该混合物分配在具有 C 组成的固相混合物以及具有 L 组成的混合液相。固、液相的相对重量比也是遵照杠杆定律，为 LZ 比 ZC。应注意到 C 固相结晶物不是纯物质而是固溶体。要想得到纯一结晶物，必须经过反复的再结晶精制步骤。由此可见，与低共熔物系相比较，固溶体物系的分离不能是一级结晶，而必须是多级结晶方可奏效。

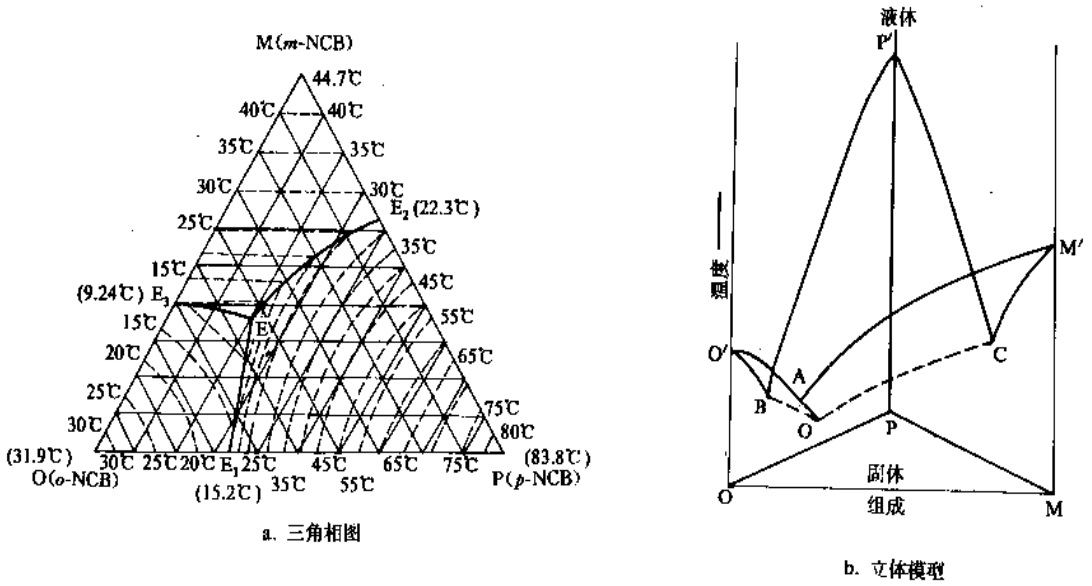
(3) 生成溶剂化化合物　类似于在水溶液中能形成水合物一样，对于由溶剂和溶质组成的双组分物系，亦可能生成一种或多种溶剂化化合物。如果此化合物能与同样组成的液相以一种稳定平衡关系共存，也就是说固相溶剂化化合物可熔化为同样组成的液相，它的熔点即称为同成分熔点；反之，即称为异成分熔点。图9和图10分别为具有这两种情况的生成溶剂化化合物双组分物系的典型相图。图11为双组分有机物系的6种典型结晶相图，也适用于许多冶金物系。





各类相图所占比例

图 11　有机物系几种典型的结晶相图



a. 三角相图　　b. 立体模型

图 12　三组分低共熔体系的相平衡

常见无机盐，如氯化钙六水合物的行为类似同成分熔点化合物；硫酸钠十水化合物，醋酸钠的三水化合物等为异成分熔点的水合物[28~31]。

1.3.3.　三组分系统

三组分系统的相平衡有4个自变量，即温度、压力和三组分中任意两个组分的浓度。一般讨论常压体系，压力因素可忽略，所以可以用具等温线的三角相图来描述三组分相平衡，或者用一个温度-浓度立体模型来表示。图12的a和b分别绘出了这两种相图并引用了邻、间、对硝基氯苯典型物系为图例。图中O、M、P分别代表邻、间、对硝基氯苯。立体模型图11中O′、M′、P′分别为O、M、P 3种物质的熔点，图中3个垂直的三棱柱面分别为3个低共熔物系O-M，O-P和M-P的双组分相图，相应的3个低共熔点为A (9.24℃；57.5%O；42.5%M)，B (15.24℃；66.9%O；33.1%P)，和C (22.3℃；61.2%M；33.8%P)。3个棱柱内AD曲线显示了增加组分P对双组元低共熔物O-M共熔点A的影响，BD和DC也分别反应了增加第三组分对原双组分低共熔点的影响。点D (6.1℃；42.5%O；36.6%M；20.9%P) 是三组分液固平衡共存的低共熔点，在这点温度与浓度下，液相固体形成三组分的固体混合物。在这个立体模型中液固平衡曲面AO′BP′CM′A (过低共熔点D) 之上区域为液相区，该曲面之下区域为固相区。

图12b是图12a的投影图，为三角相图，3个顶点代表3个纯组分，相应为P、O、M化合物，点A、B、C为相应双组分共熔物的低共熔点，点D为三组分低共熔点。图12a中温度坐标，在此图中以等温线来标出。立体投影图的液固平衡曲面，投影在这个图中以AD、BD、CD线及3个顶点表征。

常见的三组分物系除了有机混合物外，还有两个固体溶质的水溶液物系，但后者相变行为却有许多不同的类型。图13给出了一个简单的NH_4Cl-NaCl-H_2O物系的相图。对于这物系即不形成水合物，两个盐也不会生成复盐加合物。

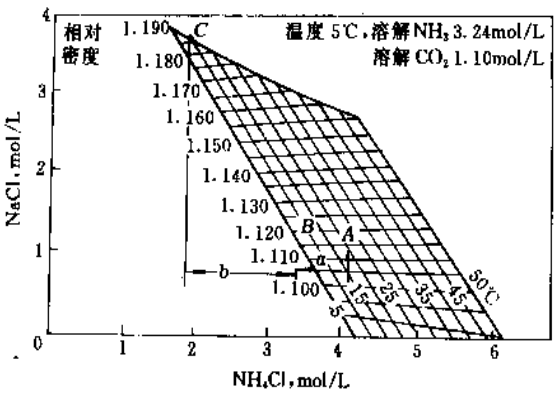


图 13　三元系统氯化铵冷盐析相图

AB—冷析结晶；*BC*—盐析结晶

1.3.4.　多组分系统

当组分增多时，相变行为也愈加复杂，很难以用简单的图示予以说明。限于篇幅，有关多组分相平衡及结晶行为请参考专著[32~37]。

1.3.5.　晶习转化

一个物质因晶格排列不同，可能存在有多种晶形或晶习，称为多晶现象[38~41]。晶习不同也往往导致物理性质的差异。例如碳就有两种晶习：石墨为六方晶系，金

钢石为正方晶系。一般在指定的压力与温度条件下，只有一种晶习是稳定的，所有其它的晶习有向此种晶习转变的趋向。某些多晶物质的晶习转变是迅速的，并具有可逆性，这类物质晶习可以互变，称为对映晶形多晶物系。如具有5种晶习的硝酸氨，在不同温度下晶习可自动相互转变。另外一类物质，它的不同晶习晶体不能彼此转化，如石墨与金刚石即晶习不能转变的单变晶形多晶物系。

图14是具有2种晶习 α 和 β 的对映晶形多晶物系的相图。AB 是 α 晶习晶体的平衡蒸汽压力曲线，BC 是 β 晶体的平衡蒸汽压力曲线，CD 是液体的平衡蒸汽压力曲线。B 点是在特定的温度 t_0、压力 P_0 时 α 晶体与 β 晶体平衡共存点，亦是两种晶形的转化点。点 C 是 β 晶体的熔点，亦是汽、液、固三相共存的平衡点。

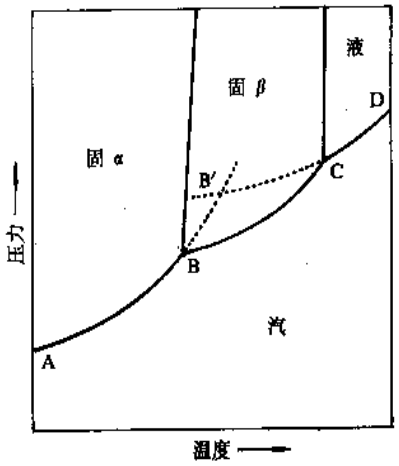


图 14　对映晶形多晶形相图

图15是具有2种晶习 α 和 β 的单变晶形多晶物系的相图。AB 和 BC 曲线是 α 晶体固汽平衡和熔化后液汽平衡曲线。A′B′是 β 晶体固汽平衡曲线。α 晶体与 β 晶体固汽平衡曲线并不相交，所以没有晶体转化点。

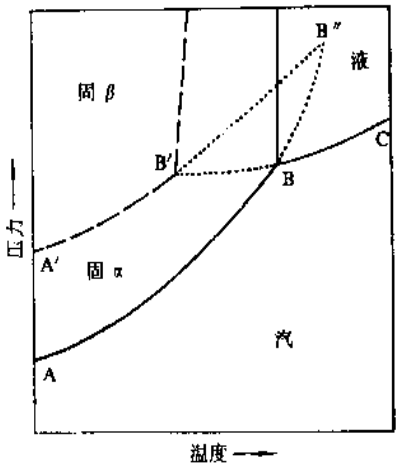
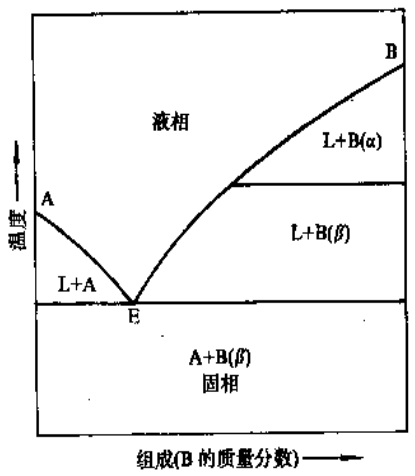


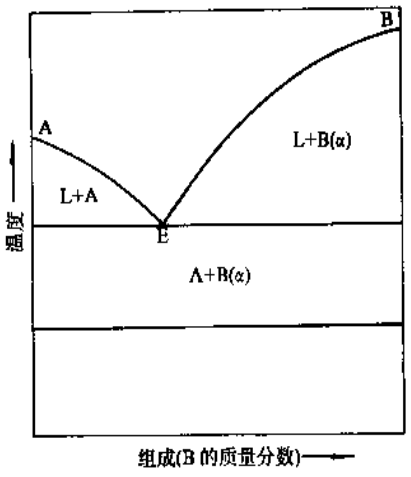
图 15　单变晶形多晶形相图

当结晶物系中存在有多晶习物质，而且晶习之间能够转化时，会导致结晶过程复杂化。图16a 与图16b 绘出了一个由 A 和 B 组分构成的双组分低共熔体的相图。其中组分 B 有两种对映晶形的多晶态 α 和 β。在图16a 中，多晶转化温度高于低共熔点。图16b 中多晶转化温度低于共熔点，是一种纯粹的固相晶形转化。

在工业结晶过程中，为了满足用户最终的使用目的，有时需要固定晶习的产品，所以对于晶习转化及其条件必须注意，并予以控制。除了结晶环境外，添加剂的加入，常常也可改变晶习，参见2.4.节。



a. 转化温度高于低共熔点



b. 转化温度低于共熔点

图 16　双组分系统多晶转化

2. 结晶机理与动力学

结晶过程中晶核的生成和成长的核心问题是结晶机理与动力学。

2.1. 晶　核

在饱和溶液中新生成的结晶微粒称为晶核。关于晶核形成模式大体分为初级成核(无晶体存在下的成核)和二次成核（有晶体存在下的成核）两类[42~44]，如图17所示。

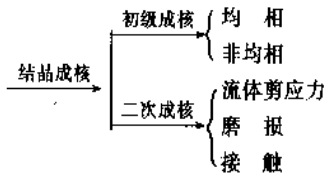


图 17　晶核形成模式

在工业结晶过程中，一般二次成核被控制为晶核主要来源。只有在超微粒子制造中，依靠初级成核过程爆发成核。晶核的大小粗估为 μm 至数十 μm 的数量级。

2.1.1. 初级成核

按照饱和溶液中有无自生或者外来的微粒又分为非均相与均相初级成核（homogeneous nucleation）两类[45~49]。

在工业结晶器中均相初级成核条件比较少，它是指在完全清净的饱和溶液中，由于分子、原子或离子构成运动单元，互相撞碰结合成晶胚线体，晶胚可逆地解离或生长，当生长到足够大，能与溶液建立热力学平衡时就可称之为晶核。这种成核速率 B_P 可以 Arrhenius 反应速率形式表达：

$$B_P=A\exp\left[\frac{-16\pi\gamma^3v^2}{3k^3T^3(\ln S)^2}\right] \tag{8}$$

式中　A——指数因子；

v——摩尔体积，cm³/mol

k——Boltzmann 常数；

T——绝对温度，K；

S——比饱和度；

γ——表面张力，J/m²。

分析式可以看出当比饱和度 S 超过某一临界值后成核速率将急骤增加，并且予示了在任一饱和度水平成核可能性幅度。

由于真实的溶液系常常难以避免来自外加入的晶种或大气中的灰尘或其它外来物质粒子的干扰，这种情况下的初级成核称为“非均相成核”(heterogeneous nucleation)。这些外来物质微粒可诱导晶核的生成，在一定程度上降低了成核势垒。所以非均相成核可以在比均相成核低的过饱和度下发生[7,50]。

在工业结晶中，式（8）的应用价值较少，一般使用简单的经验关联式来表达过饱和度 ΔC 与初级成核速率 B_P：

$$B_P=K_P\Delta C^a \tag{9}$$

式中　ΔC——过饱和度；

K_P——速率常数；

a——成核指数；

K_P 和 a 的数值由具体系统的物理环境和流体力学条件而定，一般 $a>2$。

相对二级成核速率，初级成核速率大得多而且对过饱度变化非常敏感而难以控制在一定的水平，这也就是，除了超细粒子制造外，一般工业结晶过程要力图避免发生初级成核的原因所在。

2.1.2. 二次成核

在已有晶体存在条件下形成晶核为“二次成核”(secondary nucleation)[51,52]。这是绝大多数结晶器工作时的主要成核机理。由于结晶产品要求具有指定的 CSD 而二次成核速率是决定 CSD 的关键因素之一，所以控制二次成核速率是实际工业结晶过程最重要的操作要点。

二次成核机理比较复杂，至今尚未认识得非常清晰。在图17所示内容中，近年来认为其中起决定性作用的机理是流体剪应力成核及接触成核。剪应力成核即指当饱和溶液以较大的流速流过正在生长的晶体表面时，在流体边界层存在的剪应力能将一些附着在晶体元上的粒子扫落，而成为新的晶核。接触成核是指当晶体与其它固体物接触时所产生的晶体表面的碎粒成核。在工业结晶器内接触成核可能有晶体与搅拌浆之间撞碰成核；晶体与结晶器表面或挡板撞碰成核；以及晶体与晶体之间碰撞成核等。这种成核几率又大于剪应力成核[53~55]。

在工业结晶界，常使用经验表达式来描述二次成核速率 B_S 如下：

$$B_S=K_bM_T^jN^l\Delta C^b \tag{10}$$

式中　B_S——二次成核速率，个/m³s；

K_b——与温度相关的成核速率常数；

M_T——悬浮密度，kg/m³；

N——表示系统搅拌强度量（转速或周边线速等），s⁻¹或 m/s；

ΔC——过饱和度。

常指数 j，l 及 b 是受操作条件影响的因子。与一初级成核相比较，二次成核所需的过饱和度较低，所以在二次成核为主时，一次成核可忽略不计。结晶过程中，总成核速率 B^0即单位时间单位体积溶液中新生核数目，可表达为：

$$B^0=B_b+B_s \tag{11}$$

实际在结晶过程中，结晶成核与成长是连续发生的。结晶成长速率 G 也是过饱和度函数，如下：

$$G=K_g\Delta C^g \tag{12}$$

式中 g——成长指数。

在一般工业结晶过程中，一般控制为二次成核，B^0近似为 B_s，B 的简化表达式亦取 B_s 表达式，在外部输入能量相对稳定时为：

$$B^0=KM_T^j\Delta C^m \tag{13}$$

式中 m——成核指数。

将式（12）代入式（13）：

$$B^0=K_nM_T^jC^i \tag{14}$$

式中 $K_n=K/K_g^i$，$i=n/g$。K_n 为温度 T 与外部输入能量（如搅拌强度等）的函数。

按照结晶行为特征，结晶物系可分为两类，第Ⅰ类物系是指在结晶成核成长过程中剩余过饱和度始终较大物系；第Ⅱ类物系是指一旦过饱和度产生结晶成核、成长速度很快，无剩余过饱和度物系。如蔗糖溶液属于第Ⅰ物系，它的溶液粘度高，密度大，传递质量的阻力也较大，在过饱和度存在时，晶核形成也较难，为了促使结晶进行，常必须外加物理场（如超声波场等）赋与能量以加速发生晶核或者按需要加入定量的晶种。常见盐类等水溶液物系为Ⅱ类物系，为了得到足够大的主粒度结晶产品，必须认真控制过程中的结晶成核速率 B，欲控制成核速率，应注意维持结晶母液稳定的过饱和度，而且不宜过高，尽量降低外部能量的输入，必要时可使用细晶消除的措施。对于成核速率过高而难以控制系统，亦可考虑加入有效添加剂方法或改变结晶母液的 pH 值以降低成核速率。

表2列出了某些物系结晶成核、成长速率。关于结晶成核及成长速率的测定方法可参考有关文献[56,57]。

2.2. 结晶成长

一旦晶核在溶液中生成，溶质分子或离子会继续一层层排列上去而形成晶粒。这就是结晶成长。在化学工程中常引用的是较简单的结晶成长二步过程学说[56,57,59~62]。按这学说，晶体成长第一步为溶质扩散，即待结晶的溶质借扩散穿过紧晶体表面的一个静止液层，由溶液中转移至晶体表面；这两步为表面反应，即到达晶体表面的溶质嵌入晶面，使晶体长大。在不同的物理环境下，这两步骤中的任一步都可能是过程的控制步骤，图18表示出其中3种主要模型。

2.2.1. 结晶成长速率

大多数溶液结晶过程为溶质扩散控制的结晶成长型，由传递理论推导出结晶线性生长速率 G 为：

$$G=k_g\Delta C \quad (L>0.1\mu m) \tag{15}$$

$$G=k_g\Delta C/L \quad (L\leqslant 0.1\mu m) \tag{16}$$

式中 ΔC——过饱和度；

L——结晶主粒度。

表 2　成核及生长动力学参数[58]

$G\propto\Delta C^i$

$B^0\propto M_T^j\Delta C^m$

$B^0\propto M_T^jG^i$

物　系	温度，℃	i	m	j	i
$KAl(SO_4)_2\cdot12H_2O$	27～30	1.7	3.3		1.94
	32	1.25～1.62			
	28	1.25		1	1.8
$KAl(SO_4)_2/C_2H_5OH$	26.5			1	1.25
	26.5				1
K_2SO_4	20～60	2	7.6		3.8
	20	2	8.3		4.15
	20～40	2			
	32.2	0.99	0.56	1.13	0.57
$MgSO_4\cdot7H_2O$	18～26	2.29			
	29	2.5			
$NiSO_4\cdot6H_2O$	35～50	1.26			
$(NH_4)_2SO_4$	45～60	1.0	4.9		4.9
$(NH_4)_2SO_4/CH_3OH$	26.5			0.98	
	26.5			1.0	4.0
KCl	12～30				2
KNO_3	11～40				1.3
	18.5			0.5	2.06
	20.5			0.5	3.1
$K_2Cr_2O_7$	15.3	1.7	0.9	0.53	0.53
柠檬酸-水合物	16～24	0.65	0.54	0.84	0.83
脂肪酸甘油脂	−6.5～10	1.6	0.5		0.31
NaCl	26.5				2.4
$NaCl/C_2H_5OH$	26.5				9
$Na_2S_2O_3\cdot5H_2O$	30	1	3.8		3.8
	30	1	3.7		3.7

注：G—结晶成长速率；B—结晶成核速率；M_T—悬浮密度；ΔC—结晶的过饱和度。i，j，m，l 分别为上述公式所表现的结晶动力学幂指数参数。

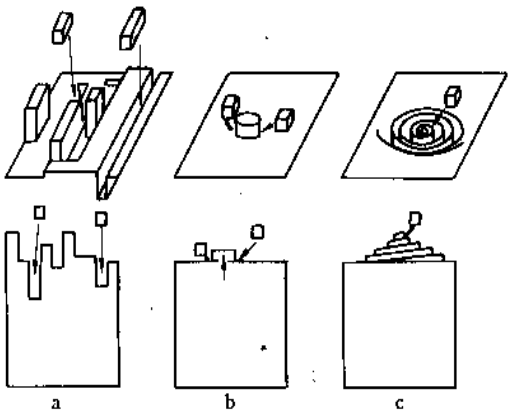


图 18 结晶成长模型

a. 连续成长型；b. 生长传递型；c. BCF 型

对于表面反应控制的结晶成长速率，按照螺旋错位生长型（burton-caberra-frank model，BCF）模型推导出表达式为：

$$R=A\Delta C^{P}\tanh B/\Delta C \tag{17}$$

式中 R——以沉积溶质质量计算的结晶成长速率，kg/(m²·s)；

A、P、B——特征常数；

ΔC——过饱和度。

在高过饱和度情况下，式（15）可简化为：

$$R=E\Delta C \tag{18}$$

式中 E——特征常数。

对于溶质扩散与表面反应两步必须同时考虑的结晶成长过程，结晶成长速率应是两步速率的叠加。在工业结晶中，常使用经验式：

$$G=K_g\Delta C^{g} \tag{19}$$

式中 G——以晶体线性成长计算的结晶成长晶率；

K_g——与具体物系及过程物理环境相关的成长速率常数；

g——幂指数。

对于表面反应步骤速率为过饱和度一次函数的情况，可以推导出二步叠加的结晶线性成长速率理论表达式，即：

$$G=K_g\Delta C \tag{20}$$

以上所述的以沉积溶质量计算的结晶成长速率 R 与以晶体线性成长计算的结晶成长速率 G，二种表示法的换算关系为：

$$R=\frac{1}{A}\frac{\mathrm{d}m}{\mathrm{d}t}=\frac{3\alpha\rho G}{\beta} \tag{21}$$

式中 $m=\alpha\rho L^3$——晶粒质量；

α——体积因子；

β——表面形状因子；

A——晶粒表面，m²；

L——结晶主粒度，m 或 μm。

式中 α 和 β，对于球晶和正方体晶形符合：$\frac{6\alpha}{\beta}=1$。在一些文献中常出现晶面线生长速率 v，相当 $G/2$。表 3 列出某些物系结晶成长速率 G，对大多数物系，结晶成长都服从 ΔL 定律。McCabe 首先证明了晶体的生长速率与原晶粒的初始粒度无关的规律，并命名为 ΔL 定律。式 18 描写了符合 ΔL 定律结晶速率关联式[63]。一些盐类的平均线生长速率见表 3。

表 3 一些盐类的平均线生长速率[64]

（过饱和度 $S=C/C^*$，C 与平衡溶解度 C^* 的单位为 kg/kg H_2O，$G=2v$，$v=G/2$）

结晶物质	C	S	v	
			m/s	μm/h
$(NH_4)_2SO_4\cdot Al_2(SO_4)_3\cdot 24H_2O$	15	1.03	1.1×10^{-8}	39.6
	30	1.03	1.3×10^{-8}	46.8
	30	1.09	1.3×10^{-7}	360
	40	1.08	1.2×10^{-7}	432
NH_4NO_3	40	1.05	8.5×10^{-7}	3060
$(NH_4)_2SO_4$	30	1.05	2.5×10^{-7}	900
	60	1.05	4.0×10^{-7}	1440
	90	1.01	3.0×10^{-8}	108
$NH_4H_2SO_4$	20	1.06	6.5×10^{-8}	234
	30	1.02	3.0×10^{-8}	108
	30	1.05	1.1×10^{-7}	396
	40	1.02	7.0×10^{-8}	252
$MgSO_4\cdot 7H_2O$	20	1.02	4.5×10^{-8}*	162
	30	1.01	8.0×10^{-8}*	288
	30	1.02	1.5×10^{-7}*	540
$NiSO_4\cdot(NH_4)_2SO_4\cdot 6H_2O$	15	1.03	5.2×10^{-9}	18.72
	25	1.09	2.6×10^{-8}	93.6
	25	1.20	4.0×10^{-8}	144
$K_2SO_4\cdot Al_2(SO_4)_2\cdot 2H_2O$	15	1.04	1.4×10^{-8}	50.4
	30	1.04	2.8×10^{-8}	100.8
	30	1.09	1.4×10^{-7}	504
	40	1.03	5.6×10^{-8}	201.6
KCl	20	1.02	2.0×10^{-7}	720
	40	1.01	6.0×10^{-7}	2160
KNO_3	20	1.05	4.5×10^{-8}	162
	40	1.05	1.5×10^{-7}	542
酒石酸-水结晶	25	1.05	3.0×10^{-8}	108
	30	1.01	1.0×10^{-8}	36
	30	1.05	4.0×10^{-8}	144

续表

结晶物质	C	S	v	
			m/s	μm/h
蔗糖	30	1.13	1.1×10^{-8}	396
	30	1.27	2.1×10^{-8}	756
	70	1.09	9.5×10^{-8}	342
	70	1.15	1.5×10^{-7}	542
K_2SO_4	20	1.09	2.8×10^{-8}	1008
	30	1.18	1.4×10^{-7}	504
	30	1.07	4.2×10^{-8}	152
	50	1.06	7.0×10^{-8}	252
KH_2PO_4	50	1.12	3.2×10^{-7}	1152
	30	1.07	3.0×10^{-8}	108
	30	1.21	2.9×10^{-7}	1044
	40	1.06	5.0×10^{-8}	180
NaCl	40	1.18	4.8×10^{-7}	1728
	50	1.002	2.5×10^{-8}	90
	50	1.003	6.5×10^{-8}	234
$Na_2S_2O_3\cdot5H_2O$	70	1.002	9.0×10^{-8}	324
	70	1.003	1.5×10^{-8}	54.2
	30	1.02	1.1×10^{-7}	396
	30	1.08	5.0×10^{-7}	1800

2.2.2. 与粒度相关的结晶成长[65~68]

实践证明，对于某些物系如钾矾水溶液等，晶体成长不服从 ΔL 定律，明显是晶粒粒度的函数。对于与粒度相关成长的经验表达式为：

$$G(L)=G^0(1+\gamma L)^b \tag{22}$$

式中 b——一般小于 1 的参数；

γ——参数，是物系及操作状况的函数；

G^0——晶核成长速率，μm/s；

L——主粒度，μm。

许多晶核的初始成长速率强烈地随粒度而变化，适合用上式描述。

2.2.3. 结晶生长分散现象[10~17,69~72]

Janse 和 Randolph 都发现有在同一过饱和度下，相同粒度的同种晶体却以不同速度生长的现象，称为结晶生长分散。晶核成长常常呈现这种行为。有关发生机理至今仍不清楚。在超微粒子生产中要注意这个现象。

2.3. 结晶成核与成长的内在联系

在工业结晶器中，结晶的成核与成长不是相互独立的，而是相互关联的，并且受结晶系统其它参数的影响。图 19 表示出了这个复杂的内在联系。

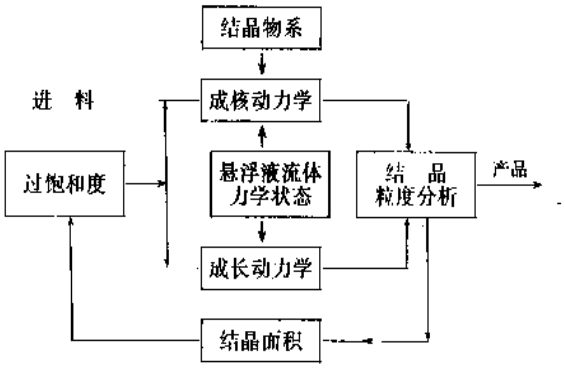


图 19　成核与成长的内在联系

2.4. 添加剂(或杂质)对结晶的影响

对于许多结晶物系，如果在结晶母液中加入微量杂质(或添加剂)，浓度仅为千分之一或者更少，即可显著改变结晶行为，其中包括相图的改变，粒度分布的改变与晶习的改变等[73~75]。例如三价离子，如 Cr^{3+}、Fe^{3+}、Al^{3+} 是很有效的晶习改变剂，它们的用量仅需 100ppm 左右。表面活性剂和某些有机物质在工业上亦被用于改变某些结晶物系的结晶行为。

各种杂质能改变结晶行为的机理，一般认为有两种。一种是杂质只存留于溶液中不参与溶质结晶，只是集中于晶体表面附近，可能导致表面层发生变化，因而影响结晶行为；另一种机理是媒晶剂不但存于母液中，而且被吸附于晶体表面，进入晶格，当溶质分子欲与晶格连接之前，首先必须更替晶面上所吸附的杂质，因而影响了晶面成长速率，导致晶习改变等[5]。

3. 结晶方法与设备

根据结晶的不同条件，可分为溶液结晶、熔融结晶、升华结晶和沉淀结晶等不同的结晶方法，并采用相应不同的设备。

3.1. 溶液结晶

按照结晶过程过饱和度产生的方法特征，溶液结晶主要可分为 6 种基本类型，如表 4 所示，在本节主要介绍前 3 种类型，后几种类型参见后面几节。

对于结晶物质如按其溶解度曲线分类，大致可分为 3 种类型(见表 5)。对于不同类型的物质，适于运用不同类型的结晶形式。对照表 5 及图 20 中第 1 类，其溶解度随温度变化较大，适于冷却结晶。第 2 类物质其溶解度随温度变化较小，适于蒸发结晶。至于溶解度随温度变化的速度介于上两类之间的物质，适于采用真空结晶方法。类似于蔗糖的那些剩余过饱和度较高的情况可结合采用上

表 4　溶液结晶的基本类型

结晶类型	产生过饱和度的方法
冷却结晶	降低温度
蒸发结晶	溶剂的蒸发
真空绝热冷却结晶	溶剂的闪蒸与蒸发
沉淀结晶	由于反应产生过饱和度
其它沉淀结晶	由于外加物质以降低溶解度
加压结晶	改变压力,降低溶解度

3 种形式的结晶过程。表 4 中的第 3 类物质其溶解度随温度的增加而降低,可以采用蒸发溶剂的方法结晶,但要注意避免溶液与加热之间大的温差(见图 20)。

表 5　按溶解度特征对某些物质分类表

溶解度曲线的形式	物　质（举　例）
类型 1	KNO_3、$NaNO_3$、NH_4NO_3、$CaSO_4$、$Na_2SO_4\cdot10H_2O$ 糖等
类型 2	KCl、NaCl、$(NH_4)_2SO_4$、K_2SO_4、对苯二甲酸等
类型 3	Na_2SO_4、$ZnSO_4$、H_2O、$CaSO_4$、$MgSO_4\cdot H_2O$、$FeSO_4\cdot H_2O$ 等

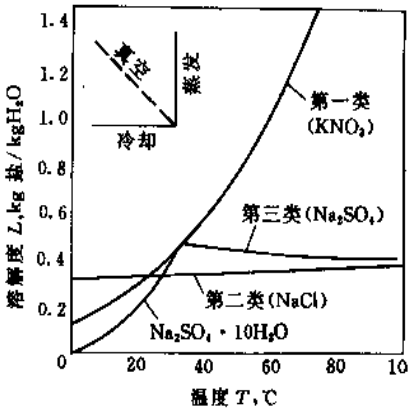


图 20　不同类型的溶解度曲线

3.1.1.　冷却结晶

冷却结晶是依靠降低温度，产生过饱和度而产生结晶。

最简单的冷却结晶器是无搅拌的结晶釜，热的结晶母液置于釜中甚至是开放的容器中，几小时甚至几天，自然冷却结晶，所得晶体纯度较差，容易发生结块现象。设备所占空间较大，容时生产能力较低。由于这种结晶过程设备造价低，安装使用条件要求不高，在某些产品量不大，对产品纯度及粒度要求又不严格情况下，至今仍在应用。

(1) 间接换热冷却结晶　图 21 与图 22 是目前应用较广的带搅拌的与外循环式釜式结晶器的形式。冷却结晶过程所需的冷量可由夹套换热或通过外换热器传递取得。具体选用图 21 与图 22 形式结晶器的原则主要取决于换热量大小的需求,图 22 外循环式操作可以强化结晶器内均匀混合，欲提高换热速率，可按需要加大换热表面，但必须选用合适的循环泵，以避免悬浮颗粒晶体的磨损破碎。操作方式可以是连续式或间歇操作。

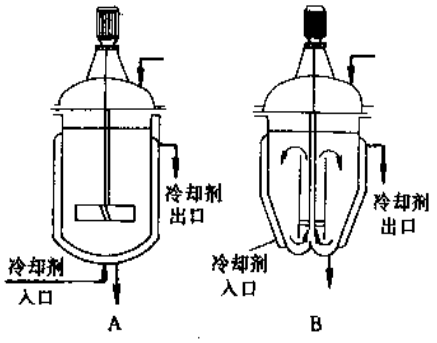


图 21　MSMPR（混合悬浮混合出料）结晶器

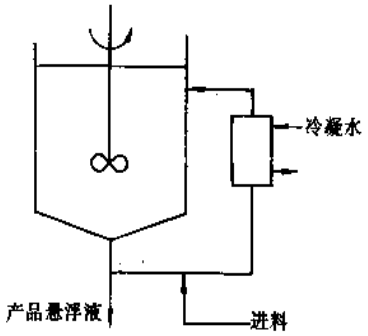


图 22　外循环式冷却结晶器

(2) 直接冷却结晶过程　上述结晶器冷却结晶的致冷方式都是通过一个冷却表面间接致冷，它的缺点在于冷却表面结垢及结垢导致的换热效率的下降。直接接触冷却结晶没有这个问题。它的原理是依靠结晶母液与冷却介质直接混合致冷(见图 23)。常用的冷却介质是液化的碳氢化合物等惰性液体，如乙烯、氟里昂等，借助于这些惰性液体的蒸发汽化而直接致冷。选用这种操作的注意事项主要是结晶产品不存在冷却介质污染问题以及结晶母液中溶剂与冷却介质不互溶或者虽互溶但易于分离。目前在润滑油脱蜡，水脱盐及某些无机盐生产中使用了这个过程。结晶设备有简单釜状、回转式、湿壁塔式等多种类型[76~78]。

3.1.2.　蒸发结晶

依靠蒸发除去一部分溶剂的结晶过程称为蒸发结

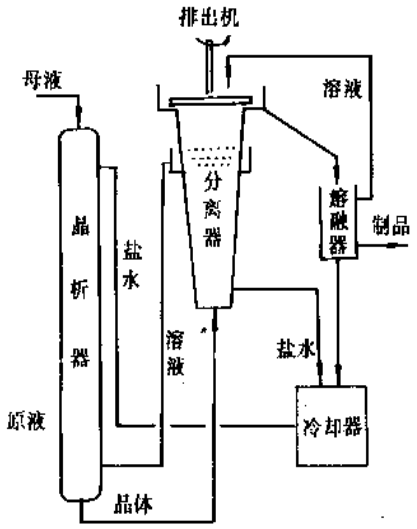


图 23　冷媒直接接触型晶析装置

晶。它是使结晶母液在加压、常压或减压下加热蒸发浓缩而产生过饱和度。晒盐是目前最简单的应用太阳能蒸发结晶过程。蒸发法结晶消耗的热能较多，加热面结垢问题也会使操作遇到困难，目前主要用于糖及盐类的工业生产。为了节约能量，糖的精制已使用了由多个蒸发结晶器组成的多效蒸发，操作压力逐效降低，以便重复利用二次蒸汽的热能。很多类型的自然循环及强制循环的蒸发结晶器已在工业中得到应用[79,80]。

图 24、图 25 为具有内部循环路线的结晶器，溶液循环的推动力可借助于泵、搅拌器或蒸气鼓泡热虹吸作用

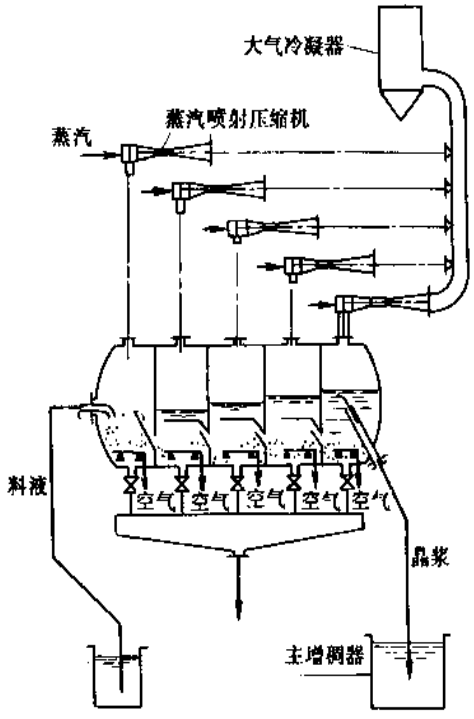


图 24　蒸发结晶器

产生，溶液循环速度决定了结晶区的过饱和度和全部流动速度。蒸发结晶也常在减压下进行，目的在于降低操作温度，以减小热能损耗。

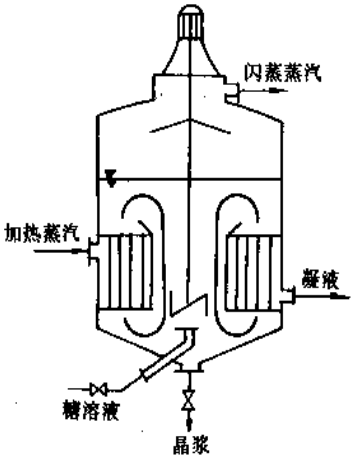


图 25　带有机械搅拌的制糖蒸发结晶器

3.1.3.　真空绝热冷却结晶

真空绝热冷却结晶是使溶剂在真空下闪急蒸发而绝热冷却，实质上是同时依靠浓缩与冷却两种效应来产生过饱和度。这是 50 年代以来更多采用的结晶方法。其特点是主体设备结构相对简单，无换热面，操作比较稳定。不存在内表面严重结垢及结垢清理问题。真空操作压力一般可低至 0.095MPa 或者更低。常采用多级蒸汽喷射泵及热力压缩机来产生真空。在大型生产中，为了节约能耗也常选用由多个真空绝热冷却结晶器组成的多级结晶器。

3.1.4.　连续结晶器

在世界的工业中已经应用了许多具体构造不同的连续结晶器。它们的主要构形可概括为 3 类：强制循环类型，流动床类型及导流筒加搅拌浆类型。

(1) 强制外循环型结晶器　美国 Swenson 公司开发的强制外循环型 Swenson 真空结晶器，见图 26，它由结晶室、循环管、循环泵组成，并配备有蒸汽冷凝器。部分晶浆由结晶器的锥形底排出后，经循环管，靠循环泵输送，沿切线方向重新返回结晶室，如此循环往复，实现连续结晶过程。这种结晶器亦可用于蒸发法，间壁冷却法结晶，但在循环管中段需加入一个供加热或冷却使用的换热器。这种类型的结晶器的产品平均粒度较小，粒度分布较宽。已被用于生产氯化钠、尿素、柠檬酸等产品，平均粒度约为 0.1～0.84mm。

(2) 流化床型结晶器　图 27 为 Oslo 流化床型真空结晶器[81]，它在工业上曾得到较广泛的应用，其主要特点是过饱和度产生的区域与晶体生长区分别置于结晶器

的两处，晶体在循环母液中流化悬浮，为晶体生长提供了较好的条件，能够生产出粒度较大而均匀的晶体，中国主要用于 NH_4Cl 的生产。与真空型结晶器相比，它没有汽化室，而在循环管路上增设列管式冷却器，母液单程通过管方向循环。热浓的料液在循环泵前加入，与循环母液混合后一起经过冷却器冷却而产生过饱和度，操作要点在于要使这个过饱和度在介稳区内以避免自发成核。产品悬浮液由结晶器锥底引出。这种型式结晶器缺点与强制外循环式结晶器类似，即必须选用性能优良的循环泵，否则循环晶浆中的晶粒与循环泵的高速叶轮碰撞会产生大量的二次成核，产生较多细晶，使 C.V. 值变大。

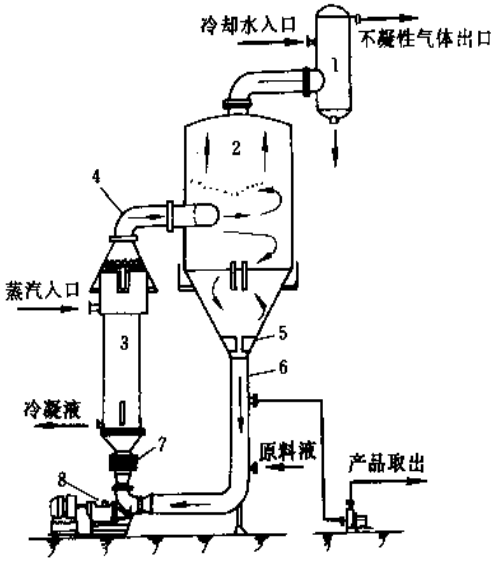


图 26　强制循环 Swenson 真空结晶器

1—大气冷凝器；2—真空结晶器；3—换热器；4—返回管；5—漩涡破坏装置；6—循环管；7—伸缩接头；8—循环泵

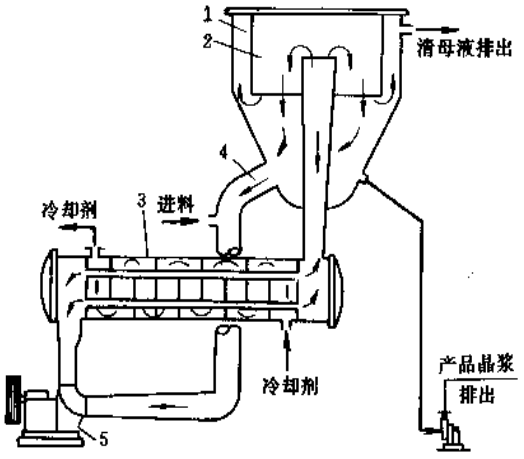


图 27　Oslo 流化床型冷却结晶器

1—结晶器；2—筒形挡板；3—冷却器；4—循环器；5—循环泵

(3) 带有导流筒并具有搅拌桨的真空结晶器　图 28 为美国 Swenson 公司在 50 年代开发出的具有导流筒及挡板的真空结晶器(简称 DTB 型，即 draft tube & buffered type 结晶器)[64]。这种结晶器可用于真空绝热冷却法、蒸发法、直接接触冷冻法以及反应法等多种结晶操作。它的优点在于生产强度高，能产生粒度达 600～1200μm 的大粒结晶产品，已成为国际上连续结晶器的最主要形式之一。

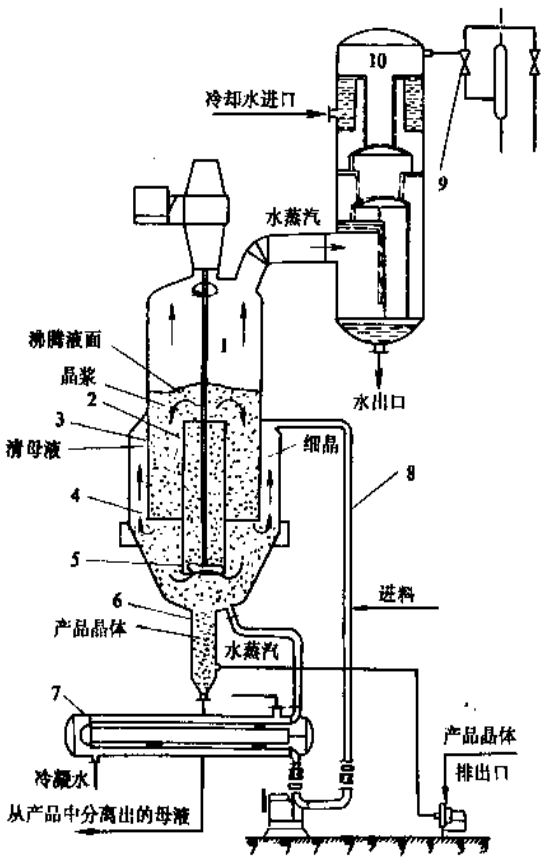


图 28　Swenson DTB 型结晶器

1—结晶器；2—导流筒；3　环形挡板；4—澄清区；5—螺旋桨；6　淘洗腿；7—加热器；8　循环管；9—喷射真空泵；10—大气冷凝器

DTB 型结晶器属于典型的晶浆内循环结晶器，由于设置了内导流筒及高效搅拌器，形成了内循环通道，内循环速率很高，可使晶浆重量密度保持至 30～40%水平，并可明显地消除高饱和度区域，器内各处的过饱和度都比较均匀，而且较低（一般过冷度<1℃），因而强化了结晶器的生产能力。DTB 型结晶器还设有外循环通道，用于消除过量的细晶，以及产品粒度的淘洗，保证了能生产粒度分布范围较窄结晶产品，可充分满足用户对产品结晶不同粒度分布的要求。这种结晶器目前在世

界上已广泛用于化工、食品、制药等多种工业部门，还应注意的是由于一般用户对结晶产品粒度上限要求不是很严格，所以工业所引用的 DTB 型结晶器常不需淘洗腿部分，结构如图 29 所示，操作更为简便。

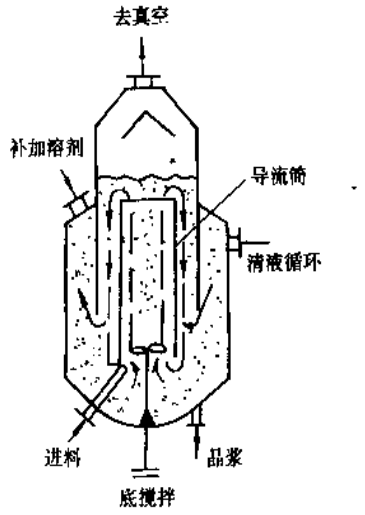


图 29　带下搅拌无淘洗腿 DTB 型结晶器

日本 70 年代开发的双螺旋桨(double-propeller)结晶器简称 DP 结晶器，如图 30 所示[82]。DP 结晶器在导流筒外侧的环隙中也设置了一组螺旋桨叶，它们的安装方位与导流筒内的叶片相反，还可向下推送环隙中的循环液。在维持结晶器内部相同的内循环液速的条件下，DP 结晶器可较大幅度地降低搅拌器的功率消耗，因而可在很大程度上降二次成核速率(它正变于功率输入项)，而使晶体产品平均粒度增大，DP 结晶器缺点在于它的大螺旋桨的制造比较复杂，要求精确而且要耐腐蚀，动平衡性能好。

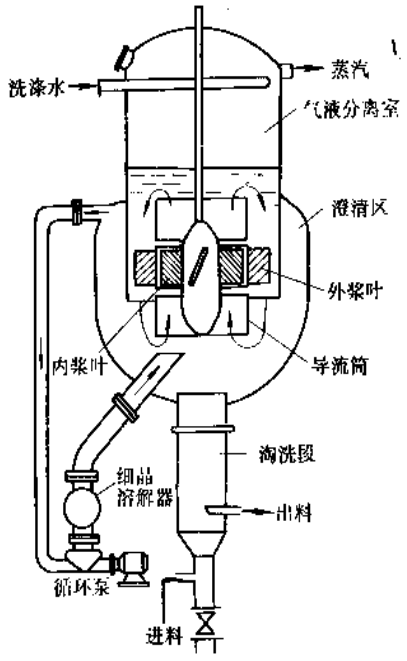


图 30　DP 结晶器

图 31 所示的 Standard-Messo 湍流结晶器在 60 年代末期工业化[83]，它有两个同心的圆形导流管。外管上端与器壁相连，可称为喷射管，内管为中央导流管。晶浆由顶部伸入的螺旋桨搅拌器所驱动，在上方形成初级循环，并在结晶器下部形成次级循环。分析这两个通道可以看出，有一部分晶体，特别是较大晶体在次级循环中悬浮生长而不进入初级循环，这对粒度控制很有利，优于其它结晶器，结构复杂是这种结晶器的缺点，此外结疤可能性也较大。

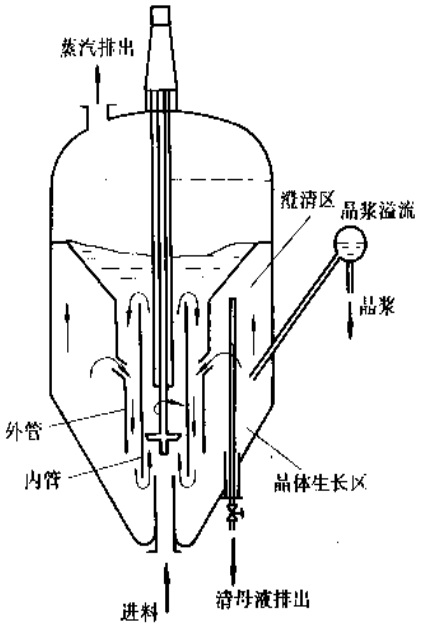


图 31　Standard Messo 湍动结晶器

(4) 多级结晶过程　在连续的大规模工业结晶生产中，多级结晶也是很重要的[84]。如数万吨级 KCl 的生产，在世界上不同国家中采用了 4～8 级的多级结晶器，与单级结晶器相比优点为：

(a) 能耗低；

(b) 各级平均温差低；

(c) 产品粒度分布窄；

(d) 各级流体动力学状态易控制；

(e) 操作可靠性增加。

图 32 给出了可用于多级结晶的不同形式的流程。由图可见，可分为顺流、逆流、并流 3 种类型。顺流形式主要用于，随结晶和杂质浓度增加温度敏感性也增加的溶液物系。图 32a 为两个顺流的可能流程。逆流流程宜采且在粘度对温度较敏感的溶液物系，见图 32b。对于原料是浓溶液的体系宜用并流安排，如图 32c 所示，可使溶液

均一地分配在各个结晶器内。在这种情况下每一级放出的物料可进一步再处理。

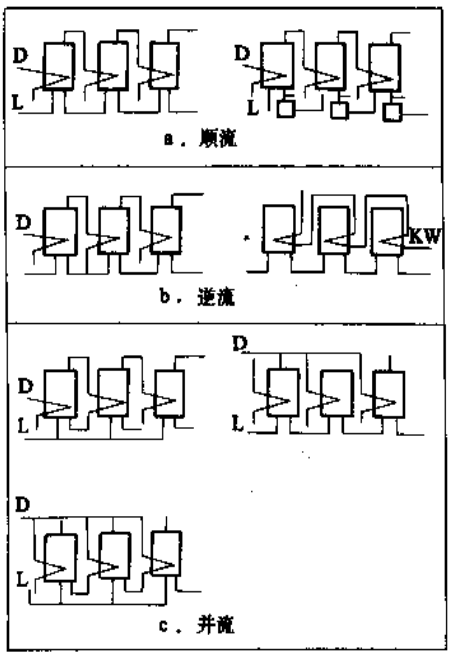


图 32　多级结晶器的不同安排

D—蒸出馏分；L—冷凝液；KW—冷却介质

3.1.5.　连续结晶与间歇结晶比较

虽然连续结晶操作，也象其它单元操作连续化一样，具有许多优点，当结晶生产规模大到一定水平时也必须采用连续操作。但是对于许多较大规模结晶过程却至今宁愿采用分批间歇操作，这是因为间歇结晶过程具有独特的长处，如设备相对简单，热交换器表面上结垢现象不严重等等，最主要的是对于某些结晶物系，只有使用间歇操作才能生产出指定的纯度、粒度分布及晶形的合格产品[85~87]。间歇结晶与连续结晶过程相比较，它的缺点是操作成本比较高，不同批产品的质量可能有波动，即操作及产品质量的稳定性较差。但间歇结晶操作产生的结晶悬浮液，可以达到热力学平衡态，比较稳定。连续结晶过程生产出的结晶悬浮液是不可能完全达到平衡态，只有放入一个产品悬浮液的中间贮槽中等待它达到平衡态，如果免去这一步，有可能在结晶出口管道或其它部位继续结晶，出现不希望有的固体沉积现象。

在制药行业应用间歇结晶操作，便于批间对设备进行清理，可防止批间污染，而保证药品的高质量，同理对于高产值低批量的精细化工产品也适宜采用间歇结晶操作。对于连续结晶过程操作一段时间后常会发生不希望有的自生晶种的情况，因而也必须经常中断操作，进行洗涤才能保证过程的正常运行。间歇半连续结晶过程兼具了间歇操作与连续操作双方的优点，已被工业界较广泛采纳。

3.1.6.　结晶收率

对于简单的冷却或蒸发法结晶过程的收率 Y 可根据溶解度相图数据来估计，对于水溶液物系有：

$$Y=\frac{W[C_1-C_2(1-V)]}{1-C_2(R-1)} \tag{23}$$

式中　C_1，C_2——初始溶液浓度及最终溶液浓度（无水盐/水），kg/kg；

V——蒸发移出的水分（水/初始溶液），kg/kg；

R——相对于无水盐的盐的水合物摩尔比；

Y——结晶收率，kg；

W——初始水的质量，kg。

如果欲将式(23)应用于真空绝热冷却结晶过程，式中 Y 值必须用下式计算：

$$Y=\frac{qR(C_1-C_2)+C_p(t_1-t_2)[1+C_2(R-1)]}{\lambda[1-C_2(R-1)]qRC_2} \tag{24}$$

式中　λ——溶剂蒸发潜热，J/kg；

q——产品的结晶潜热，J/kg；

t_1——溶液初始温度，℃；

C_p——溶液的比热，J/（kg·K）；

C_1 和 C_2 的意义与单位同上式。

由于在后续洗涤、过滤与干燥步骤中，不可避免地会有一些损失，所以实际收率会略低于计算值。

3.1.7.　结晶系统的设计

由于工业结晶的过程是一个较复杂的过程，与其它化工过程相比其理论进展较慢，长期以来结晶器的设计还主要依赖于经验。直到70年代以后，随着对结晶成核、成长的研究以及对非均相流体力学、传热传质等研究的深化，才促使结晶器设计由完全依赖经验逐渐向半理论、半经验阶段发展。工业结晶器的数学模型和模拟放大是目前国际结晶界主要研究课题之一。

针对不同类型的结晶器，已提出很多数学模型[88~102]。其中主要有3个学派：美国 M. A. Larson 和 A. D. Randolph 学派；日本的豊倉賢、中井资学派；欧洲的 J. Nyvlt 学派。他们的理论在设计应用上都有局限性，但对指导与分析工业结晶的操作仍有一定作用。

(1) 粒数平衡模型[88~93] (population balance) 关联的设计模型　Larson 和 Randolph 的结晶器设计的数学模型是由总体粒数平衡概念出发，应用结晶成核与成长经验公式与物料平衡方程联立求出结晶器稳态方程与动态方程的解，导出了不同停留时间的结晶器通用方程，进而解出了间歇结晶器与连续结晶器的一些设计模型，如已提出的“混合悬浮混合取出（mixed slurry and mixed prod-

uct removal，简称 MSMPR）型结晶器设计基本公式为：

$$G=\left[\frac{27M_T^{1-j}}{2L_D^4k_vk_t\rho}\right]^{\frac{1}{i-1}} \tag{25}$$

具有细晶消除的 DTB 型结晶器设计基本公式为：

$$G=\left[\frac{27M_T^{1-j}}{2L_D^4k_vk_t\rho\exp(-3L_{cr}(R-1)/L_D)}\right]^{\frac{1}{i-1}} \tag{26}$$

式中 G——结晶成长率，m/s；

M_T——悬浮密度，kg/m³；

L_D——主粒度（$L_D=3G\tau$），m；

L_{cr}——结晶切割粒度，m；

ρ——晶体密度，kg/m³；

R——消晶循环比；

k_v、k_t——常数；

i，j——结晶动力学幂指数参数。

（2）豊倉賢设计模型[94~96]　豊倉賢提出了以结晶操作特性因子概念为基础的设计理论[39]。在公式推导中应用了结晶成核与成长的经验式，并假定了成长指数 $g=1$，导出了输送层型（包括 DTB 型）、混合槽型、分级层型（包括 Krystal-Oslo 型）结晶器设计计算式。例如对于加晶种的混合槽型结晶器有效体积 V 可按下式计算：

$$V=AF \tag{27}$$

$$A=PL_D/k_ak_0MV^*(\Delta C)^2 \tag{28}$$

$$F=\varphi\left(X_1^2+\frac{2}{3}X_1+\frac{2}{9}\right)\Big/\left[\left(1-\frac{1}{\varphi}\right)\left(X_1^2+X_1^2+\frac{2}{3}X_1+\frac{2}{9}\right)\right] \tag{29}$$

式中 P——生产速率，kg/h；

L_D——主粒度，m；

k_a——面积形状因子；

M——结晶物质分子量；

V^*——体积，m³/kmol；

ΔC——溶液入口处的过饱和度，kmol/m³ 溶剂；

φ——无量纲过饱和度；

X_1——无量纲粒度；

F——结晶操作因子；

A——设计特性因子。

在 1975 年第六届国际结晶会议上，豊倉賢又提出了结晶器图解设计方法[40,41]，引起结晶界的关注，该法的特点是按照结晶器数学模型公式计算出结晶器生产强度 P/ρ_cV、主粒度 L_D、成核速率 B（即图中的 F_v）、成长速率 G（即图中的 $dL/d\theta$），空隙率 ε 之间的相互关系通式，并绘图表示出来，如图 33 所示[6]。因此对于一定的结晶系统，只要由实验求出其 B 和 G，即可应用此图求出结晶器有效体积，对结晶器进行放大设计。

（3）Nyvlt 设计模型[97~99]　在欧洲以 Nyvlt 为代表的结晶学派也一直在对结晶器的设计模型进行研究。他们由简单的粒度与质量平衡出发，应用主粒度概念，结晶成核、成长动力学方程式导出了包含一个系统常数 B^* 的基本设计模型

$$\left(\frac{L_D}{L_N}\right)^{1+(3g/n)}\left(1-\frac{m_0}{m_c}\right)\left[1-\frac{m_0}{m_c}\left(\frac{L_D}{L_N}\right)^3\right]^{-g/n}-4.5\left(\frac{L_D}{L_N}\right)^{(3g/n)-2}\left(1-\frac{m_0}{m_c}\right)\left[1-\frac{m_0}{m_c}\left(\frac{L_D}{L_N}\right)^3\right]^{-g/n}=3B^*M_T^{1-(cg/n)}m_c^{(g/n)-1} \tag{30}$$

$$B^*=4.5^{g/n}k_Gk_a/3k_v\rho k_N^{g/n}L_N \tag{31}$$

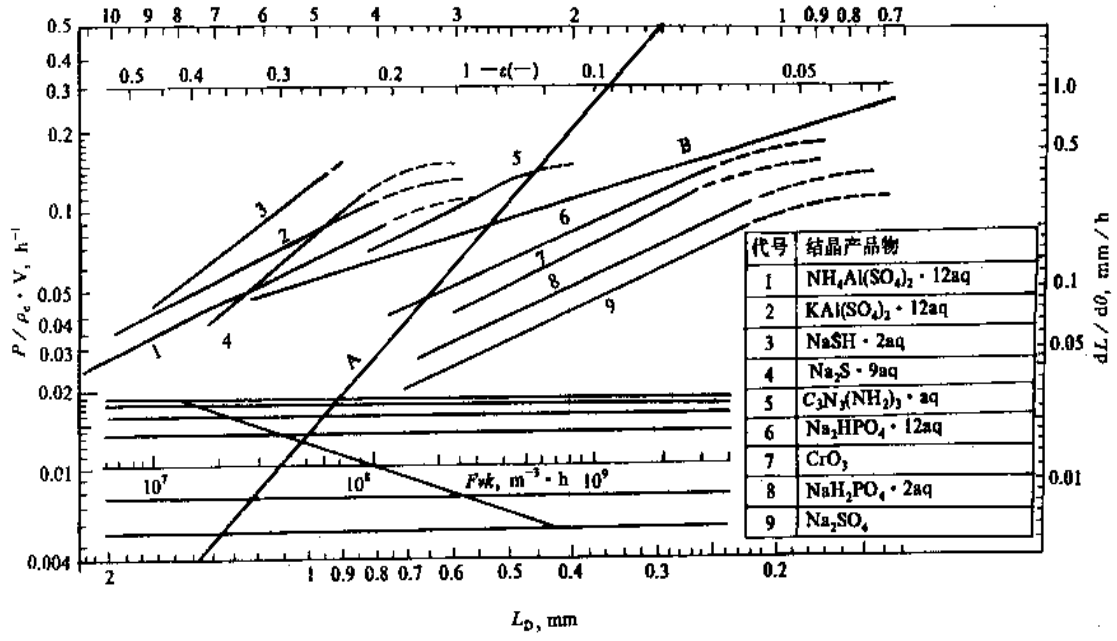


图 33　豊倉賢结晶器的图解设计法

式中 L_D——主粒度，μm；

L_N——初生结晶平均粒度，m；

L_0——加入晶种平均粒度，m；

m_0——晶种进料速度，kg/s；

m_c——结晶生成速度，kg/s；

ρ_c——结晶比重，kg/m³；

M_T——悬浮密度，kg/m³；

n——结晶质量成核速率表达式中的幂指数参数；

g——结晶质量成长速率表达式中的幂指数参数；

k_N，k_G——分别为成核速率常数，成长速率常数；

k_a，k_v——分别为面积形状因子，体积形状因子。

Nyvlt 已将此式应用于 MSMPR 型等结晶设计中。并由此式出发对多级结晶器进行了最佳化，提出了多级模型[42~46]。

上述 3 种模型，以 Larson 和 Randolph 发展的粒数衡算模型应用最广泛，除了结晶器设计外，它已被用于结晶过程分析、结晶动力学测示数据回归及结晶过程动态分析等方面[100~102]。

3.2. 熔融结晶

所谓熔融体是指处于晶析点附近温度的液体或液体混合物。熔融结晶是指用冷却方法由熔融体液相混合物中沉析出结晶固相的过程。这个结晶固相的组成不同于液相混合物的组成[103,104]。

熔融结晶过程遵循的热力学相图可参见 1.3. 节。如前所述，固体溶液与低共熔混合物熔融体的结晶行为完全不同，对于低共熔混合物一级结晶理论上可沉积出纯组元物质，对于固体溶液却只能沉积出多元固体混合物。

3.2.1. 单级熔融结晶过程

熔融结晶的基本的操作模式为以下两种：

(a) 在冷却表面上从静止的或者滞流的熔融体中徐徐地沉析出结晶层；

(b) 在具有搅拌的容器中从熔融体中快速结晶而析出晶体粒子，该粒子悬浮于熔融体之中。

(1) Proabd 精制器[105] Proabd 精制器的结晶过程属于第一种操作模式，是间歇冷却过程。在结晶釜内熔融体在翅片换热管（管内运行冷却介质）表面上逐渐结晶析出，剩余母液中杂质含量不断增多，直到全部结晶组元析出为止。然后停止冷却介质，改用热介质流体通过换热管内，又使晶体缓慢熔化，最初熔化液中杂质含量高而舍弃，待熔化液中所需组元的浓度达到所需组成后再作为产品放出。图 34 是这种精制器示意流程图。

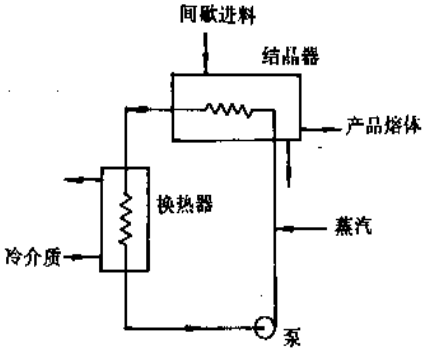


图 34 proabd 精制器

(2) 旋转鼓式结晶器 图 35 表示了两种形式的旋转鼓式结晶器，它也属于第一种操作模式。熔融体送入槽内，空心圆鼓部分浸入熔融体内，冷却剂通过转鼓轴心输入与流出转鼓空腔。当转鼓转动时，在转鼓冷却表面部分形成结晶层，随后结晶层又被刮刀移出[106,107]。

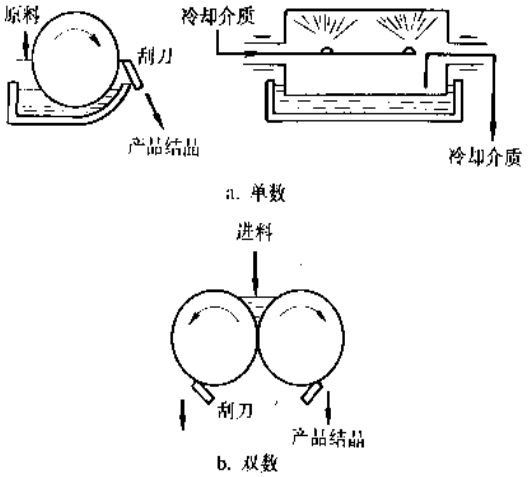


图 35 旋转鼓式结晶器

(3) 具有刮刀的热交换器式结晶器 这个结晶过程属于第二类操作模式。它的基本结构是由带有夹套的圆柱形管构成的热交换器形的结晶器，在管内装配有刮刀。在进行结晶时管子可以以慢速转动。在这种结晶器下方排出的结晶母液中含有细小的晶体(约 10μm)，所以对后续分离要求较高。这种结晶器已被用于滑润油的脱蜡及很多有机物系的分离（如萘、对二甲苯、氯苯等）。

3.2.2. 多级熔融结晶过程[104]

应用单级熔融结晶过程进行分离，常常难以达到最终产品所需的纯度要求。往往要求采用多级结晶过程，多

级结晶过程有两种操作模式。

(1) 多次重复进行结晶、熔融、再结晶的重结晶操作，只要结晶操作重复的次数足够多，肯定可得到所需的产品。

(2) 完成一级结晶后，用纯的液态物质对晶体进行逆流洗涤，以达到晶体的纯化。

如果熔融体内杂质含量高，也就是说结晶目的产物含量低的情况下，一般选用第一种操作模式。对于固体溶液的熔融物系的分离是必须考虑第一种操作模式的。对于熔融体内杂质含量低的物系适合采用第二种操作模式。许多工业结晶过程实际上是将二种操作模式结合起来实施的。

已开发出许多熔融结晶工业过程[103~111]，它们主要优点是：

(a) 节能，与其它分离方法如精馏、萃取吸收等相比较，结晶法能耗低，因熔融潜热一般只是精馏所需的蒸发潜热的$\frac{1}{3}\sim\frac{1}{7}$。

(b) 对于一些难分离的物系如沸点相近的同分异构物体系，共沸物系以及热敏物系等，用其它分离方法难以奏效，使用熔融结晶方法却能得到高纯或超纯的产品。

例如：Sulzer & Brother Ltd. 近年来开发了 Sulzer MWB 多级结晶过程，已经有效地用于有机混合物大规模的工业分离（如氯苯、硝基氯苯、脂肪酸等）[111]。无论是低共熔混合物或固体溶液物系都可采用这个过程分离。该过程如图 36 所示。

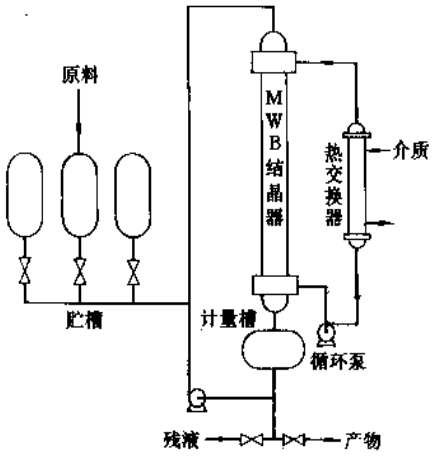


图 36　MWB 结晶装置

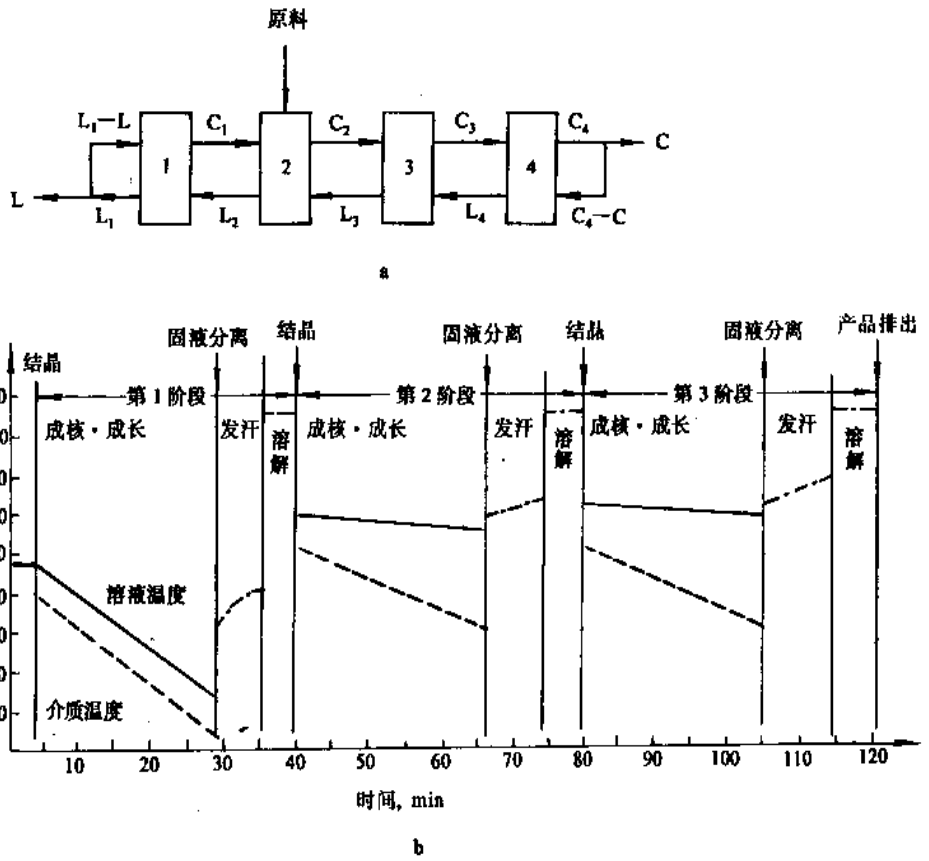


图 37　MWB 结晶装置的操作模式

它的主体设备为一个立式管式换热器式的结晶器，结晶母液循环于管方，冷却介质和加热介质转换运行于壳方。结晶首先发生在冷却表面上，然后再发汗、熔融、结晶，重复进行，直至完成多级结晶过程。图37表示了MWB结晶过程操作模式[111]。

3.2.3. 连续塔式结晶过程

已经工业化的熔融结晶过程，大多应用塔式结晶器，实现了由低共熔混合物或固体混合物中分离出高纯的产物，并避免经过多次重复结晶使用多种形式的塔式结晶装置。熔融物系以液体形式进料，高纯产品亦以液体状态由塔中输出，固液交换的传热传质过程全部在塔内进行。在塔内同时进行着重结晶，逆流洗涤。发汗过程，从而达到分离提纯的目的。

自1945年美国Phillips公司Arnold首先根据精馏塔的原理提出连续多级逆流分步结晶塔的设想以后，引起世界各国科学家的重视，不断涌现出各种结构形式的塔式结晶装置。如50年代中期美国Phillps公司提出的活塞式结晶塔和脉冲式结晶塔等等[112~115]。

在所开发的这些塔式结晶装置中，已有四种结晶装置应用于特定物系，实现了大规模工业化的结晶分离。

(1) Brodie提纯器[116]　该装置1971年开发，1979年定型的单合生产能力达700～1100kg/h。已用于生产各种纯态的有机化合物，如精萘等。图38是工业化的Brodie提纯器的示意图，它由回收段、精制段、提纯段和熔融段组成。回收段和精制段是水平放置的，外有冷却夹套，内有刮带式螺旋输送器。提纯段是垂直安装的，内有低速搅拌桨，用来防止晶体结块及液体沟流。该设备的缺点是操作难度较大、开车周期较长、设备生产能力较低、对设备的维修能力要求也较高。

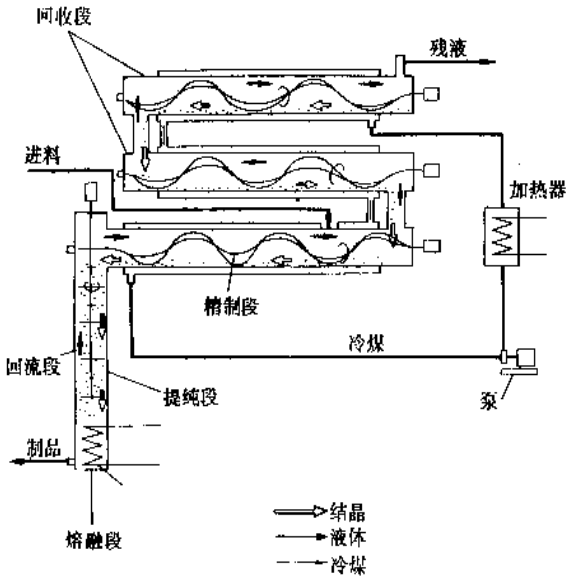


图38　Brodie结晶提纯器

(2) 吴羽化学工业会社的KCP型工业结晶装置[117]　图39是KCP工业结晶装置的示意图，该装置由结晶器，过滤器，螺旋输送器及提纯塔4个主要部分组成。1964年开发成功后主要用于混合二氯苯的分离。该装置的主要制造难度在提纯塔，塔内装有两根旋转方向相反的螺旋搅拌桨，螺旋桨一方面使塔内的晶体被粉碎，另一方面向上输送晶体，使晶体与回流液进行有效的接触，完成重结晶与逆流洗涤的过程。精制塔上部的操作温度保持在晶体的熔点附近，保证了高纯产品的生成。该装置能耗较低，适合于高纯有机物的分离。

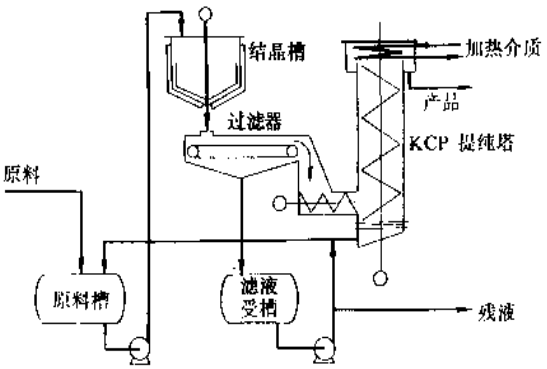


图39　KCP结晶装置

(3) TSK (Tsukishima Kikai)逆流冷却结晶装置[118]　如图40所示，该装置由3个塔组成，前二塔为二级结晶器，后一塔为提纯器。前二塔结构类似，塔内有带刮刀的转桶、带刮刀的搅拌器，在结晶过程中同时起刮晶、搅拌及输送的作用。在一、二塔底又设有悬浆泵，将悬浮液输送至下一塔顶液、固离心分离器中，然后液体返回，固体送入下一塔中继续进行结晶或在提纯塔进行提纯。提纯塔为晶体填充床式，由提纯段与熔融段所组成，中

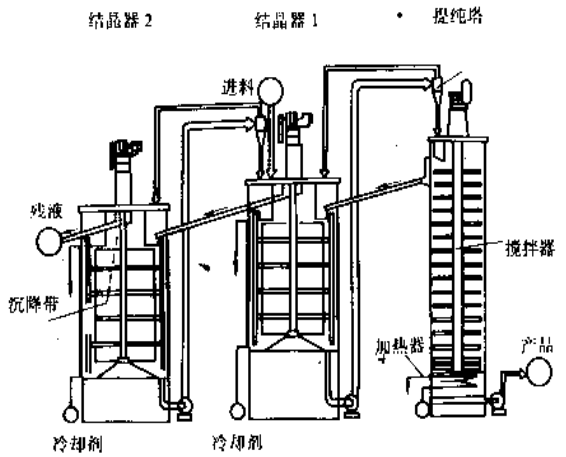


图40　TSK逆流冷却结晶装置

心有长轴搅拌器，晶体填充层的高度是通过控制熔融段的熔化速率和前二塔结晶速率来实现的。搅拌桨的作用是使晶体填充床层处于疏松状态，以促进再结晶与逆流洗涤的进行。该装置能耗较低，能分离出高纯产品。其缺点在于操作难度和控制难度均比较大，且其运转件及高效固、液离心装置对维修要求也比较高。该装置已用于大规模生产对二甲苯等有机产品。

3.3. 升华结晶[119]

升华结晶是由蒸气直接结晶的过程。这个过程已在工业上应用作某些物质净化的手段（见表 6）。这个过程由图 41 的平衡曲线决定。图中交点 T 的位置十分重要，若 T 点发生在高于大气压的地方，此固体在正常情况下不熔融，直接发生固态的气化，再冷却凝聚为固体。否则只能进行拟升华过程，即“固体→液体→蒸气→固体”过程。

表 6　升华结晶法净化精制的一些物质

氯化铵	萘
蒽	β-萘酚
邻氨基苯甲酸	邻苯二酸酐
蒽醌	邻苯二酰亚胺
苯并蒽醌	苯二酚
苯甲酸	水杨酸
钙	硫
樟脑	对苯二酸
氯化铬	三氯化钛
氯化铁	百里酚
碘	六氯化铀
镁	四氯化铬

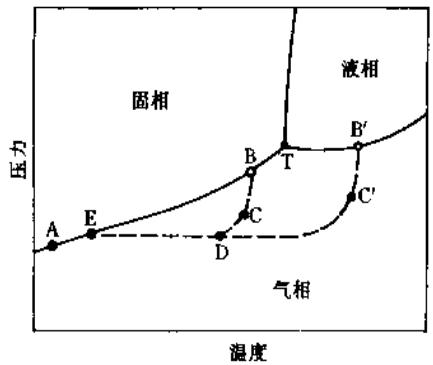


图 41　“真”和“拟”升华结晶循环

ABCDE 为真升华循环路线，AB′C′D′E′为拟升华循环路线

这种升华过程一般分为 3 类：简单型、真空型及夹带型。这些种类型的区别仅在于实现第一步“固体→蒸气”推动力的不同。而由“蒸气→固体”这一步皆靠冷却而凝聚。所谓夹带型也称载体型，即靠外加惰性气体的吹入帮助完成固体气化过程，其常用流程如图 42 所示。

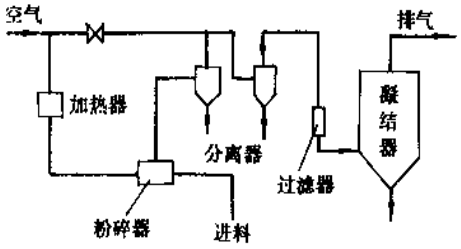


图 42　一个典型的连续升华结晶操作单元

3.4. 沉淀结晶

在工业上，沉淀过程被广泛用于制取油漆、涂料、颜料、医药及光学试剂等。制取超细的结晶粉末、热敏物质等也离不开沉淀方法。

关于沉淀的定义至今仍没有明确统一的说法，似乎可以将它视为很快速的结晶过程。虽然它是一个不可逆的过程，大多情况是藉助于化学反应生产难溶（或不溶）的物质，但当初始的温度和压力等物理环境改变时，生成的物质也常常有一定的溶解度。实际上沉淀与结晶有很多共同点，并服从同样的规律[120~130]。

3.4.1. 沉淀的形成与“老化”行为

沉淀的形成如同结晶一样也是由 3 步组成[126~130]：

(a) 形成过饱和度；

(b) 生成晶核；

(c) 晶核的成长为可分辨的大小。

在沉淀形成过程中微小晶粒会凝聚成晶簇[127~130]，进而“老化”（或称熟化）而改变粒度分布。所谓“老化”，即分散在饱和溶液中的固体小颗粒再溶解，溶质再沉积在大的颗粒上。因而小的粒子消失，大颗粒愈长愈大[121~126]。导致这种现象的原因是系统中的固相倾向向表面自由能最小的方向发展。“老化”现象会改变粒度分布，系统温度的波动会加速老化的进程。老化的速度很大程度上取决于粒子的大小及溶解度，对于扩散控制的成长动力学，线性成长速度可近似表示为：

$$dr/dt \cong \gamma v^2 DC^* /3\nu RT, ^2 \qquad (32)$$

式中　r——粒子粒度，μm；

D——扩散系数；

γ——表面张力，J/m²；

v——摩尔体积，m^3/mol；

ν——离子数目，个。

鉴于老化速度通常较慢，又可能是表面反应控制，所以实际速度小于按上式计算值。

在工业上，运用气体或液体之间进行化学反应沉淀出固体产品来制备的化学物质很多[131~137]。有的借助于放出的反应热来驱赶体系中的溶剂。特别在产生有回收价值的废气的工业中可用此法。例如由焦炉气中回收NH_3，就应用NH_3与H_2SO_4反应结晶产生$(NH_4)_2SO_4$的方法。在生物化学领域如制药、食品添加剂等也广泛应用沉淀法制取产品[138]。

往沉淀溶液中添加某些物质，可较大程度地降低溶质在溶剂中的溶解度致使结晶，这种方法称盐析结晶[139~143]。水析结晶也属于这个范畴，只要控制加水量，就可从与水共溶的有机溶剂中分离其中某种溶质。

工业沉淀操作大多比较简单，主要是反应试剂在一定物理环境下的快速混合，沉淀过程中大多采用间歇操作或间歇半连续操作。选择一个有效的混合器或混合反应设备非常重要，大多选用具有高效搅拌的容器或者小一点的连续混合器。

3.4.2. 多种沉淀结晶过程

萃取结晶、乳化结晶、加合结晶等等均属沉淀结晶过程。如分离碳氢异构体或沸点相近的混合物时，可采用萃取结晶法[144]。它的特点是往二元体系中加入第三组分来改变其固-液相平衡曲线，然后选用再结晶方案达到上两组分的分离。例如用此法可分离间位、对位甲酚混合物以及间位、对位二甲苯混合物等用简单结晶法无法分离的体系。这种流程比一般结晶过程复杂。

依靠分步结晶的方法由溶液或熔融液中净化有机物，在某些情况下大规模操作有些困难，溶剂消耗也较大。乳化结晶法可克服这些缺点。它是将水的乳化液冷却，其中的杂质以一种低共熔混合物形式保留在乳液中，欲提纯的有机物则可结晶出来[145,146]。有机物在水中的乳化可借助于适当的非离子剂以及如同马铃薯淀粉胶类的保护胶来稳定胶体。例如在萘的提纯中5~6个乳化结晶循环可产生较纯的萘，产率70%。

对于能形成低共熔物的A和B的混合物用常规的结晶方法较难分离，亦可运用加合结晶方法来分离[145]。这种结晶法的步骤如下：向物系如入X，AX以一种络合物形式沉淀出来，而B则留在溶液中，最后用加热法或溶剂再溶解再结晶的方法由AX络合物中分离出欲提纯的产物A。X即为加合结晶中的加合物。例如用尿素和硫脲作为加合物的加合结晶法已经完成链烷烃和直链烯烃的分离。

等电点结晶法已运用于味精生产中谷氨酸的工业分离，特点是在准确控制溶液的pH值时进行的反应结晶。

3.5. 其它结晶过程

还有加压结晶、喷射结晶、冰析结晶等结晶过程。加压结晶是靠加大压力改变相平衡曲线进行结晶的方法[147,148]，已受到工业界重视，装置见图43。喷射结晶类似于喷雾干燥过程，是很浓的溶液的溶质和熔融体固化的一种方式。严格地说喷射固化的固体并不一定能形成很好的晶体结构，其固体形状很大程度上取决于喷口的形状。高聚物熔融纺丝牵伸过程也形成部分结晶结构，即属于这种类型。冰析结晶特点在于使用冷却方法移走溶液的热量使溶剂结晶而不是溶质结晶。它由浓缩的溶液中分离结晶，用纯溶剂洗涤结晶，再将结晶溶剂熔化以制取较纯的溶剂。这过程已用于海水的脱盐[76]，水果汁的浓缩以及咖啡的萃取等。目前主要用于水溶液系统，冰析目标是水的移出。一般分为直接接触冰析、间接冰析与真空冰析过程3种。详见综论文献[149~152]。

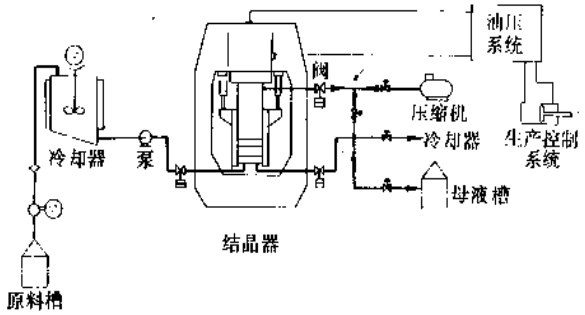


图43　加压结晶装置

4. 结晶过程控制

为了得到粒度分布特性好、纯度高的结晶产品，工业上应用了仪表控制和计算机辅助控制于工业结晶过程。

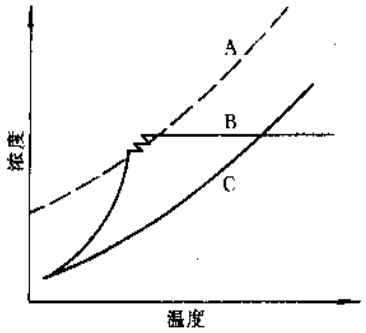
4.1. 连续结晶过程控制[153~160]

连续结晶过程中除了需稳定控制住结晶温度、压力、进料及晶浆出料速率以及结晶器液面，以保证结晶过程的过饱和度稳定，在介稳区内操作以防止大量的二级及初级成核外，还需注意对连续结晶不稳态行为进行控制，以尽可能地消除结晶粒度分布的固有的有限循环振荡[155]。

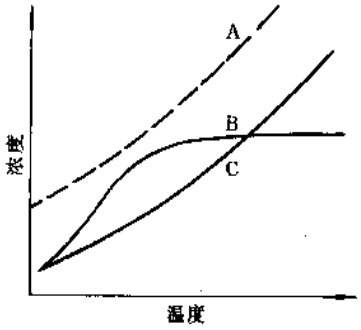
4.2. 间歇结晶过程控制[161~164]

在间歇结晶过程中，为了得到高质量（粒度分布优良与高纯度）的结晶产品，需要仔细地加入晶种，并实现程序控制。对于不加晶种溶液实现迅速的冷却结晶，必然穿过介稳区，自发成核，释放的结晶潜热又使溶液温

度略有上升，冷却后又产生更多的核，以致难以控制结晶成核及成长的过程，这种效应表示于图 44 及图 45。



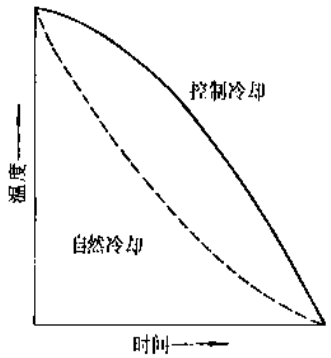
a. 不加晶种，迅速冷却



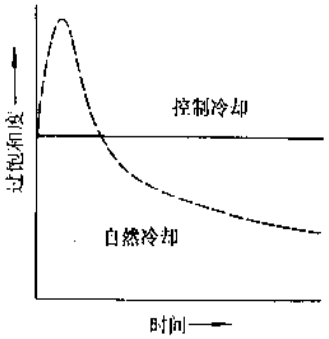
b. 加晶种，缓慢冷却

图 44　加晶种的冷却结晶

A—超饱和曲线；B—溶液冷却曲线；C—溶解度曲线



a. 温度曲线



b. 过饱和曲线

图 45　自然冷却结晶与控制冷却结晶

图 44 描写了加晶种并缓慢冷却结晶过程的行为。结晶是在介稳区内进行，避免了自发成核，晶种的结晶成长速率也得以控制。按照规定的结晶产品主粒度 L_p 以及所需的结晶产率 Y，可粗略按式 (33) 计算出所需的晶种（粒度为 L_{S}）加入质量 M_{S}。在制糖行业中已广泛应用了这种加晶种的操作。

$$M_{\mathrm{S}}=YL_{\mathrm{S}}^3/(L_p^3-L_{\mathrm{S}}^3) \tag{33}$$

为了控制产品粒度，还需控制结晶过程中的冷却曲线或蒸发曲线。不控制的自然冷却过程，在过程的前期会出现过饱和度峰值，如图 45b 所示，不可避免地要发生自发成核，引起产品结晶粒度分布的恶化。要维持在介稳区内结晶成长，需按最佳冷却曲线（或最佳蒸发曲线）进行结晶操作。欲求取在不同操作条件下的最佳冷却（或蒸发）曲线，需经过极复杂的计算。下述的简单关系式可供估算最佳冷却曲线：

$$\theta_t=\theta_0-(\theta_0-\theta_f)(t/\tau)^2 \tag{34}$$

式中　θ_0，θ_f 和 θ_t ——在结晶过程开始，最后及任一时刻 t 时的温度，℃；

τ ——全部的间歇操作周期。

4.3.　结晶包藏与结块现象的防止

4.3.1.　结晶包藏[165~168]

结晶的包藏是指在结晶内包含有固体、液体或气体杂质的现象。在工业结晶的生产中，由于含有杂质的母液往往不能彻底地脱除，而被包藏在晶体中，使晶体不纯。在晶体产品存贮时，一旦某些破碎的晶体中包藏的少量液体流出时，会引起结块。为了避免固体杂质的包藏，在进行结晶时应尽量防止尘土或其它固体杂质进入系统。结晶时也要避免急骤的搅拌或沸腾，因为它们会导致空气或气体在结晶中的包藏。结晶成长过快是引起包藏的主要原因。所以应避免结晶过程中产生过高的过饱和度。

4.3.2.　结晶结块

在贮存或运输晶体产品过程中，某些晶体物质常常会结成块状，给产品的应用带来很大的不方便。影响结块的因素较多，主要是粒度、粒度分布及晶习。均匀整齐的粒状晶体的结块倾向小，即使发生了结块现象，由于单位接触点少，结块也易破碎。粒度参差不齐的粒状晶体，由于大晶粒之间的空隙充填着较小的晶粒，使单

位体积中接触点增多，故结块倾向较大，结成的块也不易破碎。片状的、枝状的、不规则柱状晶体都具有结块特性。此外，贮存环境下的大气湿度、温度、压力及时间等，则是影响结块的外部因素。

工业上防止晶体产品结块的方法有3种。一是彻底干燥晶体产品，并在湿度低的干燥空气中包装、贮存于不漏气的容器或包装中，尽可能地防止贮存时受大的压力。第二是在工业结晶过程中仔细控制，使晶体产品粒度适宜。三是使用防结块添加剂，常用的有惰性型防结块剂，如滑石粉、硅藻土等；还有表面活性剂型防结块剂，如用脂肪胺作为氯化钾的防结块剂，十五烷基磺酰氯作为碳酸氢铵化肥的防结块剂等都已取得良好效果；还可将这二种类型防结块剂联合使用[169]。

5. 工业应用

工业上应用结晶过程极为广泛，表7列出了一些化学工业生产过程中常用的结晶方法。

表7 化学工业一些产品生产中采用的结晶方法

工艺过程	常用的主要结晶方法
1. 化肥生产	
① 氮肥生产	溶液结晶，反应(沉淀)结晶，盐析结晶等
硝酸铵，硝酸钙，硝酸钠，硝酸钾，硫酸铵，尿素等	
② 磷肥生产	溶液结晶，反应(沉淀)结晶
过磷酸钙，磷酸氢钙，磷酸等	
③ 钾肥生产	溶液结晶
氯化钾，硝酸钾，氯化铵等	
2. 纯碱和碳酸盐生产	溶液结晶，反应(沉淀)结晶
碳酸氢钠，碳酸钾等	
3. 盐类生产	溶液结晶
硫酸铁，硫酸铜，硫酸钠，硫酸钾	
钡盐，锂盐，铬盐，镁盐，锰盐，溴盐，碘盐，有机金属化合物等盐类生产及试剂	
4. 食品生产	溶液结晶，熔融结晶
糖如食糖及单糖等	
食盐	
食品添加剂如山梨醇、柠檬酸、麦芽糖醇、香豆素、味精等	溶液结晶，熔融结晶
5. 农药生产	
所有固态农药生产中都应用结晶方法	溶液结晶，熔融结晶，萃取结晶，反应(沉淀)结晶等
6. 有机化合物生产	熔融结晶，升华结晶，溶液结晶，加压结晶，反应(沉淀)结晶等
① 管链烷烃如十六烷，异辛烷，石蜡等	
② 有机酸如柠檬酸，对苯二甲酸等	
③ 芳香族化合物，如氯苯，硝基苯等衍生物	
④ 萘及萘的衍生物如 α，β-甲基萘等	
⑤ 蒽及其衍生物	
7. 生化制药工业	溶液结晶，萃取结晶，反应(沉淀)结晶等
所有药物提纯，如抗菌素类等，又如蛋白质提取等	

参考文献

[1] Jancic, S. J., Grootscholten P. A. M., "Industrial Crystallization", pp. 1～25, Reidel, Dordecht, 1984.

[2] 王静康、张远谋，石油化工，13(10)，669～676(1984)；13(11)，727～732(1984).

[3] 王静康，化学工程，20(2)，57～63(1992).

[4] Mersmann. A. (eds), "Proceedings of the 1. 1th Symposium on Industrial Crystallization", pp. 1 ～ 15, Garmisch Partenkirchen, FRG, 1990.

[5] 丁绪淮、谈遒，"工业结晶"，pp. 26～71，化学工业出版社，北京，1985.

[6] de Jong, E. J., *Int. Chem. Eng.*, **24**, 419～431(1984).

[7] Garside, J., *Chem. Eng. Sci.*, **40**(1), 3～26(1985).

[8] 王静康、秦文军编辑，"中国化工学会首届工业结晶学术报告会论文集"，pp. 1～18，天津大学，天津，1990.

[9] Chowdhary, J., *Chem. Eng.*, April 25, 24～31(1988).

[10] Matz, G., *Chem-Ing-Tech.*, **52**(7), 562～570(1980).

[11] Arkenbout, G. J., "Separation and Purification Methods," **7**(1), 99～134, (1978).

[12] Wey, J. S., *Chem. Eng. Commun.*, **35**, 231～252, (1985).

[13] Mullin J. W. ,(ed.),"Industrial Crystallization"75,pp. 3～17,Plenum Publishing,London,1976.

[14] de jong, E. J. , Jancic S. J. ,(eds.),"Industrial Crystallization 78",pp. 405～425,North Holland,Amsterdam,1979.

[15] Jancic, S. J. , de Jong E. J. ,(eds.),"Industrial Crystallization 81",pp. 1～5,North Holland,Amsterdam,1982.

[16] Jancic, S. J. , de Jong E. J. ,(eds.),"Industrial Crystallization 84",pp. 3～17,Elsevier,Amsterdam,1984.

[17] Jancic, S. J. , de Jong E. J. ,(eds.),"Industrial Crystallization 87",pp. 1～4 Elsevier,Amsterdam,1988.

[18] Stephen, H. , Stephen T. , "Solubilities of Inorganic and Organic Complounds",pp. 1～89,Pergamon,London 1963.

[19] Broul M. , Nyvlt K. , Sohnel O. , "Solubilities in Binary Aqueous Solutions",pp. 1～35,Academia,Prague 1981.

[20] Seidell A. ,in Linke W. F. ,(ed.),"Solubilities on Inorganic and Metal Organic Compounds",pp. 1～48,4th ed. ,vol. 1, Van Nostrand,New York 1958,vol. 2,pp. 11～50 Am. Chem. Soc. ,Washington,D. C. ,1965.

[21] Wilhelm Ostwald, Z. *Phys. Chem.* (Leipzig), **34**, 493～503 (1900).

[22] Miers, H. A. , Isaac, F. , *J. Chem. Soc.* , **89**, 413～454 (1906).

[23] Mullin, J. W. , Sohnel, O. , *Chem. Eng. Sci.* ,**32**,683～686 (1977).

[24] VanLeeuwen C. and Blomen L. J. M. J. ,*J. Crystal Growth*, **46**,96(1979).

[25] Sohnel O. and Garside J. ,*J. Crystal Growth*,**54**,358(1981).

[26] Jurgen, G. G. , Anderson, T. E. and Prausnitz,J. M. ,*Ind. Eng. Chem.* Fundam,**17**(4)269～273(1978).

[27] 金克新,化工进展,**4**,11～14(1986).

[28] Feilchenfeld,H. ,Sarig,S. ,*Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* **24**,130～133(1985).

[29] Kimura,H. ,*J. Cryst. Growth*,**73**,53～62(1985).

[30] Gronvold,F. ,Meisingeset, K. K. , *J. Chem. Thermodyn*,**14**, 1083～1098(1982).

[31] Findlay, A. , Campbell A. N. , "The Phase Rule and its Applications",pp. 1～25,9th ed. ,Longmans. London,1951.

[32] Ricci J. E. "The Phase Rule and Heterogeneous Equilibrtum",pp. 1～15,Van Nostrand,New York,1951.

[33] Null H. R. ,"Phase Equilibrium in Process Design",pp. 1～18,Wiley-Interscience,New York,1970.

[34] Nyvlt J. ,"Solid-Liquid Phase Equilibrium",pp. 1～23,Academic,Prague,Elsevier,Amsterdam,1977.

[35] Hormeyer H. , *Ger. Chem. Eng.* , (*Engl. Transl.*)**6**,277～281 (1983).

[36] Kusik C. L. ,Meissner, H. P. , Field, E. L. , *AIChE J.* ,**25**, 759～762(1979).

[37] Sander, B. , Rasmussen, P. ,Fredenslund,A. ,*Chem. Eng. Sci.* ,**41**,1197～1202(1986).

[38] Nancollas,G. H. ,Reddy,M. M. ,Tsai,F. ,*J. Cryst. Growth*, **20**,125～134(1973).

[39] Nancollas, G. H. , Reddy, M. M. , *Soc. Pet. Eng. J.* April, 117～123,1974.

[40] Cardew, P. T. , Davey, R. J. ,Ruddik,A. J. ,*J. Chem. Soc. Faraday Trans.* ,**2**(80),659～668(1984).

[41] Cardew, P. T. , Davey,R. J. ,*Proc. R. Soc. London Ser. A*, **398**,415～428(1985).

[42] Strickland-Constable R. F. , "Kinetics and Mechanism of Crystallization",pp. 1～48,Academic Press,London,1968.

[43] Zettlemoyer A. C. ,(ed.),"Nucleation",pp. 1～16,Marcel Dekker,New York,1969.

[44] Garside,J. ,Davey,R. J. ,*Chem. Eng. Commun.* ,**4**,393～424 (1980).

[45] Ubbelohde A. R. ,"Melting and Crystal Structure"pp. 1～39, OUP,Oxford,1965.

[46] Garten, V. A. , Head, R. B. , *Philos. Mag.* , **8**,1793～1803 (1963);**14**,1243～1253(1966).

[47] Walton A. G. ,in ref. [43]pp. 225～230.

[48] Mullin, J. W. , Leci, C. L. , *Philos. Mag.* ,**19**,1075～1077 (1969).

[49] Larson,M. A. ,Garside,J. ,*Chem. Eng. Sci.* ,**41**,1285～1289 (1986).

[50] Walton A. G. , "The Formation and Properties of Precipitates". pp. 1～45,Interscience,New York,1967.

[51] Estrin J. , "Preparation and Properties of Solid State Materials",pp. 4～38, (Edited by Wilcox W. R.),vol. 2, Marcel kekker,New York,1976.

[52] Botsaris G. D. ,in ref. [13],pp. 3～7.

[53] Garside J. and Davey R. J. ,*Chem. Engng. Commun.* ,**4**,393～398(1980).

[54] Garside J. and Shah M. B. ,*Ind. Engng Chem. Process Design.* , **19**,509～514(1980).

[55] Garside J. ,Rusli I. T. and Larson M. A. ,*AIChE J.* ,**25**,57～63(1979).

[56] Tengler,T. ,Mersmann,A. ,*Ger. Chem. Eng.* ,(Engl. Transl.) 7,248～259(1984).

[57] Wohlk W. , "Meßanordnungen zur Bestimmung von kristallwachstumsgeschwindigkeiten,"Fortschr. Ber. VDIZ. 3 (71),p1,(1982).

[58] Mersmann,A. B. ,Beer,W. F. and Seifert,*Ger. Chem. Engr.* , **2**,1～6(1979).

[59] Burton,W. K. ,Cabrera,N. ,Frank,F. C. ,*Philos. Trans. R. Soc. London Ser. A.* ,**243**,299～358(1951).

[60] Nielsen,A. E. ,J. *Cryst. Growth*,**67**,289～310(1984).

[61] Pamplin B. R. ,(ed.),"Crystal Growth",2nd ed. ,p1, Pergamon Press,Oxford,1980.

[62] Kaldis,E. ,Scheel,H. J. ,"Crystal Growth and Materials", p1,North-Holland,Amsterdam,1977.

[63] McCabe W. D. ,Smith,J. D. ,"Unit Operations of Chemical Engineering",pp. 96～138. 3rd. Ed. McGraw-Hill(1976).

[64] 同[13],pp. 1～168.
[65] White,E. T. ,Bendig,L. L. ,Larson,M. A. ,*AIChE Symp.* ,**68**(121),41～47(1976).
[66] Jones,A. G. ,Mullin,J. W. ,*Chem. Eng. Sci.* **29**,105～118(1974).
[67] Ianse,A. H. ,de Jong,E. J. ,in ref.[13],pp. 145～154.
[68] Garside,J. ,Jancic,S. J. ,*AIChE J.* **22**,887～894(1976).
[69] Rusli I. T. ,Larson M. A. and Garside J. ,*AIChE Symp. Ser.* ,193,**76**,52～57(1980).
[70] Davey R. J. ,Ristic R. I. and Zizic B. ,*J. Cryst. Growth*,**47**,1～8(1979).
[71] Garside J. and Ristic R. I. ,*J. Cryst. Growth*,**61**,215～221(1983).
[72] Gilmer. G. H. ,Bennerma,P. ,*J. Cryst. Growth.* **13/14**,142～153(1972).
[73] Bourne,J. R. ,Davey,R. J. ,*J. Cryst. Growth*,**36**,278～286(1976).
[74] 王静康,欧阳胜利,张远谋,化工学报,**41**(5),525～532(1990)。
[75] Davey,R. J. ,in ref. [14],pp. 169～184.
[76] Deicha G. , "Lacunes des Cristeaux et leurs Inclusions Fluides",pp. 15～46,Masson Paris,1955.
[77] Barduhn,A. J. ,*Chem. Eng. Prog.* **71**(11),80～87(1975).
[78] Mullin,J. W. , Williams, J. R. , *Chem. Eng. Res. Dev.* ,**62**,296～302(1984).
[79] Finkelstein,E. ,*J. Heat Recovery Syst.* ,**3**,431～437(1983).
[80] 同[5],pp. 55～59.
[81] Bamforth, A. W. , "Industrial Crystallization",pp. 142～163,Leonard Hill. London,1965.
[82] 河西达夫,"月岛式 DP 型晶出装置",别册化学工业,**18**(2),58～65(1974).
[83] Messing,T. ,*Brit. Chem. Engng.* ,**14**,641～645,1969.
[84] 王静康,周爱月,张远谋,天津大学学报,**3**,55～64(1985)。
[85] Robinson,J. ,Boberts,J. E. ,*Can. J. Chem. Eng.* ,**35**,105～112(1957).
[86] Abbeg,C. F. ,Balakrishnam,N. S. ,in ref[13],pp. 88～94.
[87] 王静康,计算机与化工,**1—2**,13～24(1986)。
[88] Larson,M. A. ,"Crystallizer Design",in ref[16],pp. 309～402.
[89] Larson,M. A. ;Wolff,P. R. ,*Chem. Eng. Process Symp. Ser.* ,**67**,(110),96(1971).
[90] Larson,M. A. ,*Chem. Eng.* ,**85**(4),90(1978).
[91] Larson,M. A. ;Garside,J. ,*Chem. Eng. Jour.* ,313～318(1973).
[92] Randolph,A. D. ,*AIChE Symp.* ,*Ser.* **76**(193),pp. 18～23,1980.
[93] Randolph, A. D, et al. ,*Ind. Eng. Chem. Process Design.* ,**20**(3),496～502(1981).
[94] 豊倉賢,クシカルエンジニヤリング,**11**(16),22～27(1966).
[95] Toyokura,K. ,*Krgst. Tech.* ,**8**(5),567(1973).
[96] Toyokura,K. ,in ref. [14],pp. 357～361.
[97] Nyvlt,J. ,Mullin,J. W. ,*Chem. Eng. Sci.* ,**25**,131～137(1970).
[98] Nyvlt,J. ,Skrivanek,J. ,*Collect. Czechosl. Chem. Commun.* ,**33**,1988(1968);**38**,1815～1821.
[99] Nyvlt,J. ,in ref. [15],pp. 165～170.
[100] 王静康,张远谋,化工进展,**4**,15～18,1986。
[101] 张远谋,王静康,天津大学学报,(2),1～11(1985)。
[102] 王静康,王永利,天津大学学报,(1),42～47(1990)。
[103] 王静康,化工进展,(2),14～17,1991。
[104] Bennett,R. C. ,Fiedelman,F. ,Randolph,A. D. ,*Chem. Eng. Prog.* ,**69**(7),86～93(1973).
[105] Molinari J. G. D. , in M. Zeif, W. R. Wilcox (eds.), "Fractional Solidification", pp. 393 ～ 400, Dekker, New York,1967.
[106] Gelperin, N. I. , Nosov, G. A. , *Sov. Chem. Ind.* (*Engl. Transl.*)**9**,713～717(1977).
[107] Ponomorenko, V. G. , Potebnya, G. F. , Bei, V. I. , *Theor. Found. Chem. Eng.* , (*Engl. Transl.*)**13**,724～729(1980).
[108] Wintermantel,K. ,*Chem. Ing. Tech.* , **58** (6), 498～499(1986).
[109] Atwood,G. R. ,*AIChE Symp.* ,**65**,(95),112～121(1969).
[110] Rittner,S. ,Steiner,R. ,*Chem. Ing. Tech.* ,**57**(2),91～102(1985).
[111] Fischer, O. , Jancic, S. J. , Saxer,K. ,in ref. [12],pp. 153～157.
[112] Gates, W. C. , Powers J. E. , *AIChE J.* ,**16**,648～655(1970).
[113] Henry, J. D. , Powers,J. E. ,*AIChE J.* ,**16**,1055～1063(1970).
[114] Гельперин, Н. И. ,НосоВ,Г. А. Зимницкан,П. В. ,Кокс и химия,**1**,31～37(1982).
[115] 王静康等,中国专利. 89102177.9。
[116] Brodie,J. A. ,Mech. *Chem. Trans. Inst. Engrs. Australia* **7**(1),37～44(1971).
[117] 営原克之、清水忠造,クシカルエンジニヤリング,**28**(2),28(1983).
[118] Takegami,K. ,Nakamaru,N. ,Morita,M. ,in ref. [12],pp. 143～146.
[119] Faktor,M. M. ,Garrett,I. ,"Growth of Crystals from the Vapor",pp. 3～15,Chapman and Hall,London,1974.
[120] Lewin,S. ,"The Solubility Product Principle",pp. 1～25,Pitman,London,1960.
[121] Matz, G. , *Ger. Chem. Eng.* (*Engl. Transl.*)**8**, 255～265(1985).
[122] Winzer,A. ,Emons,H. H. ,in ref. [13],pp. 163～171.
[123] Nakai,T. ,Nakamura,H. ,in ref. [14],pp. 75～79.
[124] Nyvlt,J. ,in Smith A. L. ,(ed.),"Particle Growth in Sus-

pensions". pp. 131～159 Academic Press, London, (1973).
[125] Skrivanek, J., Zacek, S., Hostomsky, J., Vacek, V., in ref. [13], pp. 173～185.
[126] Von Smoluchowski, M., *Z. Phys. Chem.*, (*Leipzig*) **92**, 129～168(1918).
[127] Tadros, T. F., *Adv. Colloid Interface. Sci.*, **12**, 141～150 (1980).
[128] Karabelas, A. J., *AIChE J*, **22** 765～769(1976).
[129] Patterson, I., Kamal, M. R., *Can. J. Chem. Eng.*, **54**, 623～625(1976).
[130] Baker, C. G. J., Bergougnou, M. A., *Can. J. Chem. Eng.*, **52**, 246～625(1974).
[131] Von Weimarn, P. P., *Chem. Rev.*, **2**, 217～235(1926).
[132] Chlopin, V., *Zeit. Anorg. Allg. Chem.*, **143**, 97～117(1925).
[133] Doerner, H. A., Hoskins, W. M. *J. Am. Chem. Soc.*, **47**, 662～675(1925).
[134] Stevenson, D. G., *Trans. Inst. Chem. Engrs.*, **42**, 316～322 (1964).
[135] Gordon, L., Salutsky, M. L., Willard, H. H., "Precipitation from Homogeneous solution", pp. 1 ～ 31, Wiley- Interscience, New York, 1959.
[136] Cartwright, P. F. S., newman, E. J., Wilson, D. D., *Analyst* (*London*) **92**, 663～679(1967).
[137] Alfassi, Z. B., *Sep. Sci. Technol.* **14**, 155～161(1979).
[138] 马誉澈《抗菌素》, pp. 1～256, 人民卫生出版社, 北京, 1965.
[139] Hoppe, H., *Chem. Process Eng.* (*London*) **49**(12), 61～63 (1968).
[140] Fernandez-Lozano, J. R., *Ind. Eng. Chem. Process Design.*, **15**, 445～449(1976).
[141] Alfassi, Z. B., Mosseri, S., *AIChE J.*, **30**, 874～876 (1984).
[142] Fernandez-Lozano, J. R., Wint, A., *Chem. Eng.*, (*London*) **349**, 688～690(1979).
[143] Garrett, D. E., *Chem. Eng. Prog.* **54**(12), 65～68(1958).
[144] Dikshit, R. C., Chivate, M. R., *Chem. Eng. Sci.*, **25**, 311 (1970); **26**, 719～723(1971).
[145] In ref. [80].
[146] 黄通国, 陈树德, 精细化工, **5**, 20～24(1987)。
[147] Murituki, M., *Ind. Chem. Eng.*, **20**, 394～401(1980).
[148] 守時正人, クシカルエンジニヤリング, **27**(10), 45～52(1982).
[149] Van Pelt, W. H., *Food Eng.*, Nov. 77～79(1975).
[150] Thijssen, H. A. C., in Spicer, A., (ed.), "Advances in Preconcentration and Dehydration of Foods" pp. 35～91, Wiley-interscience, New York, 1974.
[151] Heist, J. A., *AIChE Symp. Ser.* **77**(201), 259～272(1984).
[152] Omran, A. M., King, C. J., *AIChE J.*, **20**, 799～801 (1974).
[153] Beckman J. R. and Randolph A. D., *AIChE. J.*, **23**, 510 (1977).
[154] Ishii T. and Randolph A. D., *AIChE. J.*, **26**, 507(1980).
[155] 王静康, 薛履中, 天津大学学报, **2**, 106～116(1985)。
[156] Rousseau R. W. and Howell T. R., *Ind Engng Chem. Process Design.* **21**, 606～611(1982).
[157] Randolph A. D. and Low C. C., in ref. [15], pp. 29～35.
[158] Hashemi R. and Epstein M. A. F., *AIChE. Symp. Ser.*, **215** (78), 81～86(1982).
[159] Randolph A. D., White E. T. and Low C. C., *Ind. Engng. Chem. Process Design.*, **20**, 496(1981).
[160] Bennett R. C., Randolph A. D., "Paper presented at Int. Conference on Potash Technology", Saskatoon, Canada 1983.
[161] 王静康等, 化工学报, **41**(4), 467～473, (1985)。
[162] Nyvlt J., in ref. [13], pp. 335.
[163] Jones A. G., "Tailoring of Crystal Growth (Edited by Garside J.)", No. 2, pp. 15～21, I. Chem. E. N. W. Branch Symp. Ser. 1982.
[164] Larson M. A. and Garside J., *Chem. Eng.*, (*London*) June, 318～322, (1973).
[165] Deichn, G., "Lacunes des Cristeaux et leurs Inclusions Fluides", Masson, Paris 1955.
[166] Powers, H. E. C., *Sugar Technol. Rev.* **1**, 85～190(1970).
[167] Wilcox, W. R., Kuo, V. H. S., *J. Cryst. Growth*, **19**, 221～229(1973).
[168] Senol, D., Myerson, A. S., *AIChE Symp.*, **78**, (215), 37～41(1982).
[169] Phoenix, L., *Brit. Chem. Eng.*, **11**, 33～38(1966).

基本参考文献

1. Mullin, J. W., "Crystallization", 2nd ed., Butterworths, London, 1972.
2. Randolph, A. D., Larson, M. A., "Theory of Particulate Process, Analysis and Techniques of Continuous Crystallization", Academic Press, New York, 1988.
3. Myerson, A. S., "Handbook of Industrial Crystallization" Butterworth-Heinemann, New York, 1992.
4. Хамский, Е. В., "Кристаллизация в химической промышленности", Издательство《Химия》, Москва, 1979.
5. 青山吉雄, 豊倉賢, "別冊化学工業32-5, 設計·操作シリーズ No. 3晶析"化学工業社, 東京, 昭和63年.
6. Nyvlt, J.; Sohnel, O.; Matuchova, M.; Broul, M. "The Kinetics of Industrial Crystallization", Academic, Prague, 1985.

jiere xiaoyan ji
解热消炎剂 Antipyretics and Anti-Infiqmmatory Agents 见镇痛、退热、消炎剂。

jin'gangshi
金刚石 Diamond 见碳 2. 金刚石。

jin'gangwan
金刚烷 Adamantane 见烃。

jin he jinhuahcwu

金和金化合物　Gold and Gold Compounds

吴瑞林　昆明贵金属研究所
江明津　昆明贵金属研究所

1. **金** …… 562
1.1. 赋存 …… 562
1.1.1. 分布 …… 562
1.1.2. 矿物 …… 562
1.1.3. 储量 …… 562
1.2. 性质 …… 563
1.2.1. 物理性质 …… 563
1.2.2. 化学性质 …… 563
1.3. 开采 …… 564
1.3.1. 脉金矿开采 …… 564
1.3.2. 砂金矿开采 …… 564
1.4. 选矿 …… 564
1.4.1. 重选法 …… 564
1.4.2. 浮选法 …… 564
1.5. 提取 …… 564
1.5.1. 混汞法 …… 564
1.5.2. 氰化法 …… 565
1.5.3. 炭浆法和炭浸法 …… 565
1.5.4. 树脂矿浆法 …… 565
1.5.5. 硫脲法 …… 566
1.6. 冶炼与精炼 …… 566
1.6.1. 火法冶炼 …… 566
1.6.2. 火法精炼 …… 566
1.6.3. 酸法精炼 …… 566
1.6.4. 电解法精炼 …… 566
1.7. 再生回收 …… 566
1.7.1. 阳极泥的冶炼 …… 567
1.8. 熔铸及加工 …… 567
2. **金合金** …… 567
2.1. 二元合金 …… 567
2.2. 三元合金 …… 569
2.3. 多元合金 …… 569
3. **金化合物** …… 569
3.1. 无机化合物 …… 569
3.1.1. 氧化物 …… 569
3.1.2. 氢氧化物 …… 569
3.1.3. 氯化物 …… 569
3.1.4. 氯化物及四氯合金（Ⅲ）酸及其盐 …… 570
3.1.5. 溴化物 …… 570
3.1.6. 碘化物 …… 570
3.1.7. 氰化物及氰金酸盐 …… 570
3.1.8. 亚硫酸根络合物 …… 571
3.1.9. 硫代硫酸根络合物 …… 571
3.1.10. 硫氰酸根络合物 …… 571
3.2. 有机化合物 …… 571
3.2.1. 碳化物 …… 571
3.2.2. 菲啰啉络合物 …… 571
3.2.3. 三苯基膦络合物 …… 571
3.2.4. 簇状化合物 …… 571
4. **规格与分析方法** …… 571
4.1. 质量标准与规格 …… 571
4.2. 分析方法 …… 571
4.2.1. 定性分析 …… 572
4.2.2. 定量分析 …… 572
5. **安全与环境保护** …… 573
5.1. 毒性与安全 …… 573
5.2. 环境保护 …… 574
6. **经济状况** …… 574
7. **用途** …… 574
7.1. 货币储备及奖章 …… 574
7.2. 饰品材料 …… 574
7.3. 牙科材料 …… 575
7.4. 焊料 …… 575
7.5. 电接触材料 …… 575
7.5.1. 断开接触材料 …… 575
7.5.2. 滑动接触材料 …… 575
7.6. 导电材料 …… 575
7.7. 电阻材料 …… 575

7.8. 测温材料 …… 576
7.9. 弹性材料 …… 576
7.10. 超导材料 …… 576
7.11. 镀层 …… 576
7.12. 浆料 …… 576
7.13. 医药 …… 576
7.13.1. 诊断及治癌 …… 576
7.13.2. 抗风湿性关节炎 …… 576
7.13.3. 其它医药 …… 576
参考文献 …… 577
基本参考文献 …… 579

1. 金

金 [7440-57-5]，Au，原子量 196.96654 (3)，为亮黄色具有金属光泽的贵金属，质软而密度大，延展性好，抗腐蚀性强。由于它色泽悦目，易于加工，且不会锈蚀或失去光泽，因而成为最早引人注目的金属之一。

金的元素符号来源于拉丁文 aurum，意为“光辉的黎明”。

金可能是人类认识和利用得最早的金属之一。早在古代的中国和埃及就已把金用于装饰和医药，约在公元前 300 年埃及的药方集中，就记载有炼制类似纯金的含金配方。在中国商代以前就有了金的淘冶和加工方法，于河北省藁城县出土的商代中期遗址的文物中就有金箔[1]，迄今所知最早的错金铜器是春秋中期的栾囊缶。中国还是最早使用鎏金工艺的国家[2]，战国时期已有鎏金的青铜器物，如辉县固围村出土的车饰[3]。在晋代，著名的炼丹家葛洪所著《抱朴子》中的“黄白”篇就是专论金、银的冶炼加工。梁朝的陶弘景曾记载“水银能消化金、银使成泥，人以镀物也”[3,4]。到唐宋时期，金、银器的加工工艺也取得了新的成就，如咸阳出土的唐代缠枝花飞禽执壶等。明末清初的科学家宋应星所著《天工开物》[5]就记载着中国有关金银的产区、开采、冶炼及试金石等许多知识和技术成就。

1.1. 赋 存

1.1.1. 分 布

金在地球中的平均丰度为 800ppb，其中在地壳的丰度为 3.5ppb。分布在火成岩中的丰度为 0.1～20ppb，其中绝大多数在 1～6ppb。各类沉积岩中金的含量变化范围比较大，最小的为 0.1ppb，最大的可达 2500ppb，全部沉积岩含金量的平均值为 40.3ppb。金在变质岩中的含量变化很大，几何平均值为 3ppb，与火成岩相当，而略低于沉积岩。

在金矿床中，金趋向富集于硫化物、砷化物、锑化物和硅酸盐类矿物之中，含量通常可达 10^3～10^5ppb。黄铁矿和毒砂普遍含金，一般认为它们是载金矿物。然而在某些矿床中，方铅矿和闪锌矿可以作为富金的指示矿物。

海水、河水、湖水、泉水及地下水中都含有数量不同的金。在海水中金以胶体溶液的状态存在，金含量一般在 1×10^{-6}～4×10^{-6}g/m³ 之间。但是世界各海域海水中的含金量都不同，有的海域高达 0.02g/m³。

此外，在自然界中金还以其它形式存在。例如，人类的头发和牙齿的含金量分别为 43ppm、1～3ppm，鱼肉的含金量为 0.012ppm。一种叫木贼草的植物，其植株可含有 60ppm 的金，因此它是金矿床的指示性找矿标记。完全由镍铁质构成的陨石，含金量可达 4ppm，以硫铁为主要成分的陨石平均含金量为 0.5ppm。月球物质中的金含量比地球相应的物质低，比陨石更低。

1.1.2. 矿 物

自然界中，部分金可以独立矿物的形式存在。

目前已发现的金矿物和含金矿物有 98 种，如自然金、银金矿、金银矿、钯金矿、锑金矿、铱金矿、铂金矿、银铜金矿、碲金矿、黑铋金矿、金锇铱矿、锑金铂矿及硒金银矿等，常见的约有 20 多种，其中以自然金和金银互熔系列最为常见，而具有工业价值的只有 10 多种。

金矿物的分类尚未统一，按其成分不同可分为天然游离金属、天然合金、金属互化物、硫化物、碲化物及锑化物等。

1.1.3. 储 量

金矿床可划分为脉金矿床、砂金矿床和伴生金矿床三大类，在世界总储量中所占的比例约为 70∶15∶15。其中脉金矿床按其成因可划分为变质碎岩型、变质热液型、岩浆热液型、火山热液型和热水溶滤型。

金矿资源在世界各个地区、各个国家的分布很不均衡。在一个国家内，金矿资源也趋于集中分布在若干地区内。南非地区面积不大，却占有全世界约 50%的金矿储量，该地区的 Witwatersrand 含金盆地面积只有 5 万平方公里，却集中了全世界 40%左右的金矿资源。包括目前尚无经济价值的矿床资源在内，世界金储量估计约为60kt，其中 20%为伴生资源，其储量分布情况见表 1。

表 1　主要产金国家和地区的黄金储量

国家和地区	南非	前苏联	加拿大	美国	澳大利亚	加纳
储量,t	15000	6620	5000～6000	3000～4000	200～300	70
品位,g/t	12～15	5～8	12	10～12	36～69	9～12

国家和地区	菲律宾	日本	墨西哥	巴西	尼加拉瓜	其它	总计
储量,t	400	200	1000	40	20	25000	51550～58650
品位,g/t	3～6	5.7	7～20	10	6～7	8～10	

1.2.　性　质

1.2.1.　物理性质

金在元素周期表中属 IB 族（铜族）元素，原子序数为 79，其价电子层结构为 $5d^{10}6s^1$。金的化合价通常为 1 价和 3 价。在自然界中，已知的只有一种稳定同位素 ^{197}Au，另外有 21 种以上的不稳定同位素，其中半衰期最长的是 ^{195}Au，为 183d；最短的是 ^{193m}Au，只有 3.9s，最常用的是 ^{198}Au 和 ^{199}Au。这些同位素可用中子、质子、重氢核、α 粒子和 γ 射线轰击稳定同位素 ^{197}Au 或 Pt、Ir、Hg 等靶子制得。

金的特点是密度大，导电性和导热性仅次于银和铜。金的延展性极强，可塑性也好，在现代技术的条件下，纯金可加工成厚度为 0.23×10^{-3}mm 的金箔，并且可将 1g 金拉成长达 3420m 以上的细丝。金易于与汞作用而汞齐化。表 2 给出了金的某些物理性质。

1.2.2.　化学性质

金在化学元素周期表中虽和银、铜是同族元素，但其化学性质与之相似之点并不多，却和铂族金属十分接近。除了在原子状态以外，金是不与空气、水、氧、氮、氢、硫和硒作用的，但在高温时能与碲反应并生成 $AuTe_2$ [12006-61-0]，尤其是在潮湿的气氛中能与卤素反应。金是很强的正电元素，Au^{3+}/Au 体系的标准电极电位具有较高的正值（+1.5V），这是金在大多数酸中难以溶解以及从金化合物中容易还原为金属的原因[6]。金与强碱溶液及一切纯酸（硒酸除外）都不起作用。但有氧化剂——硝酸盐、次氯酸盐、氯酸盐或过氧化物等存在下，盐酸和硫酸才能溶解金。在高温下，浓硝酸和硫酸能溶解极少量的金。当有氧气存在下，碱金属的氰化物易溶解金。金能溶于液态溴、溴水以及溴的乙醚溶液中。碘的碘化钾溶液在冷态下也能溶解金。有氧存在下，金也会被硫代硫酸钠以及碱金属的多硫化物溶液所浸蚀。

金的另一特性是能生成溶胶，即胶体。金的水溶胶有红色、蓝色或紫色。通常是将丹宁、甲醛或苯肼等还原剂加于金溶液中而制得[7]。

表 2　金的物理性质

性　质	数　值
原子半径,nm	0.144
离子半径,nm	
Au^+	0.137
Au^{3+}	0.085
晶系	面心立方
晶格常数(25℃),nm	0.4078
原子间距,nm	0.2884
原子体积(20℃),cm^3/mol	10.2
熔点,℃	1064.43
沸点,℃	2860
密度(20℃),kg/m^3	19.32
维氏硬度,MPa	
铸态	330～350
冷加工 60%	600
退火态	250～270
电沉积	1100～1200
切变模量,MPa	28200
压缩模量,MPa	174600
弹性模量(1173K 退火),MPa	77470
泊松比	0.42
抗拉强度(573K 退火),MPa	123.6～137.3
伸长率,%	
铸态	30
冷加工 60%	4
退火态	39～45
摩尔熔化热,J/mol	1.27×10^4
摩尔汽化热(298K),J/mol	3.653×10^5
比热容(298K),J/(kg·K)	128.8
热导率(273K),W/(m·K)	311
霍尔(Hall)系数(295K),(Ω·cm)/T	6.97×10^{-13}
电阻率(0℃),Ω·cm	2.06×10^{-6}
电阻温度系数(0～100℃),$℃^{-1}$	4.1×10^{-3}
线膨胀系数(0～100℃),$℃^{-1}$	14.16×10^{-6}
热中子俘获截面,barn	98.8
对铂热电势(1000℃),mV	17.09
磁化率(23℃)	-28.0×10^{-6}
熵(298K),J/K	47.33
标准电极电位,V	
$Au^{3+}+3e=Au$	1.50
$Au^++e=Au$	1.68
蒸汽压,Pa	
1064℃	0.002
1319℃	0.1
1616℃	10
1810℃	100
2360℃	10000

金易与多种金属(如银、铜等)形成合金。金很耐腐蚀和抗暗晦,并把这种特性赋于了大多数的金合金,尤其是含金量为50%(原子)的金合金。虽然金耐有机酸的腐蚀,但用于首饰中的金合金却能由于汗渍而引起暗晦并失去光泽。元素硫和硫化氢能引起金基合金制成的首饰和触头暗晦,此现象对含金量低的合金尤为明显。环境温度和湿度的升高,会使金银和金铜合金的抗暗晦能力明显地降低。

1.3. 开 采

1.3.1. 脉金矿开采

19世纪末,世界上多数的砂金矿已基本采尽,脉金矿已成为提金工业的主要原料,但在原生脉金矿床中,厚大矿体的金矿却不多。大多数工业上重要的脉金矿床属于热熔型。金矿床的一种特别类型称为含金砾岩,世界上最大的金矿床即南非地区的 Witwatersrand 矿就属于此种类型,这种独特的脉矿在近100年间提供了世界采金量的大部分。

脉金矿的开采方法通常分为地下采矿和露天采矿两种方法。由于一般脉矿储量小、矿脉薄且矿体形态复杂多变,埋藏较深,所以大多采用地下采矿法。地下采矿方法有空场采矿法(亦称自然支护采矿法)、人工支护采矿法和崩落采矿法三大类,其中用得较多的方法有留矿法、充填法、全面法和联合采矿法等。近年来,由于重视矿石回收及应用机械化充填和革新回采工艺等原因,充填法的使用逐年有上升的趋势。

1.3.2. 砂金矿开采

砂矿中的金粒呈游离状态,不需用耗电量大、费用高昂的破碎和磨矿工序。用简单、高效率的水洗砂法就可以将金分离出来,使含金低至0.1g/t的砂金矿床也可以开采。

按使用采矿机械的不同,露天开采分为采金船开采、水力机械开采、工程机械化开采和手工开采等。各种方法的适用条件不同且各有优缺点。目前,在砂金矿床的开采中广泛使用采金船,它是一种飘浮在水上的采选联合装置,是一艘集挖掘、洗选、尾矿排放及动力、供水、移动和定位等设备于一身的平底船。它具有生产能力大、生产率高、成本低等优点,适用于低于地下水位的、宽阔的河谷砂金矿床。

1.4. 选 矿[8~14]

无论是脉金矿或砂金矿,也无论是何种选矿方法,在进入选别设备之前都必须完成几项准备作业。砂金矿的原矿砂中常含有泥质(粘土)需用水浸泡和水力冲洗、机械搅动,使泥质碎散并进行筛分。脉金矿开采出的矿石是大块的,选前要破碎与筛分、磨矿与分级,有时还需手选和洗矿。这些工序是使含金矿物颗粒主要是自然金颗粒完全或部分暴露以利于选矿和湿法冶金。

1.4.1. 重选法

人类最早采用的选金方法就是重选法,它是根据各种矿石密度的不同而进行分离富集的选矿方法。主要用于砂金矿的选矿。至今还被普遍采用。

大多数含金矿石中都含有一定数量的粗粒游离金,用其它方法处理难以回收。因此,在工艺过程开始时用重选法预先分离,以减少金的损失。只有当金的粒度很细,利用重选设备回收困难时才考虑其它选矿方法。重选法选金,应先将矿粒按粒度分为若干粒级,按粒级选用合适的重选设备及合理的流程。目前,主要使用的重选设备有淘汰机、固定溜槽、机械溜槽、摇床、圆筒选矿机及离心盘选机等。

1.4.2. 浮选法

目前,浮选法已成为处理金矿石的重要工艺,金的回收率可达90%以上,适用于选别10~500μm的金矿粒。当入选的金矿粒粒径<10μm时,需采用特殊的浮选法,如絮凝浮选法、荷载体浮选法等。

在原生金矿床中,金矿物常与黄铁矿、黄铜矿、方铅矿、闪锌矿及毒砂等硫化矿物共生,它们都是易浮矿物并能形成稳定的矿化泡沫,是金矿物理想的载体矿物。通过浮选而得到金精矿。

为了得到合格的精矿和较高的浮选回收率,浮选作业又分为粗选、精选和扫选。对多金属含金矿石,又分为混合浮选和优先浮选等。目前,国内外使用的浮选设备主要有机械搅拌式浮选机、棒型浮选机和浮选柱等。

1.5. 提 取

1.5.1. 混汞法

混汞法是一种古老的提金方法,主要用来回收矿石中呈游离状态或已单体解离的粗颗粒自然金。它只适于提取粒径为0.03~0.15mm的大颗粒金,并要求金粒表面洁净和未被妨碍金与汞相接触的物质所污染。混汞法提金的回收率不高,根据矿石性质的不同,其值在20~80%之间,所以它一般作为选金过程中的一道工序,配合浮选法、重选法、氰化法组成联合流程,金的回收率可达90%以上。混汞法分为内混汞法和外混汞法,中国砂金矿山较为普遍地用内混汞法从重砂精矿中提取金。少数岩金矿山为回收粗粒单体金采用摇矿机进行内混汞作业,多数岩金矿山则采用外混汞法作为浮选或氰化作业之前的辅助作业。

汞膏的处理包括洗涤、压滤、蒸馏3个主要步骤,最

后得到海绵金和汞。海绵金的含金量一般为60～80%，经熔炼后获得金银合金锭以供精炼。

由于有复盖层和低品位的金矿较多且劳动强度大、汞齐损失和汞蒸气的危害等原因，在现代黄金生产中已很少采用混汞法。

1.5.2 氰化法[15～24]

氰化法是当今世界上从矿石中提取细粒金的主要回收方法。传统的氰化法提金工艺主要有浸出、洗涤和置换三个工序。用含氧的氰化物溶液从矿石中溶解金的基本化学反应为：

$$4Au+8NaCN+O_2+2H_2O\longrightarrow 4NaAu(CN)_2+4NaOH$$

KCN、NaCN、NH_4CN 和 $Ca(CN)_2$ 等氰化物均可用于溶解金，工业上常用0.05～0.1%的氰化钠溶液。氰化过程中存在机械损失和化学损失，为了减少化学损失必须在氰化液中加保护碱（氢氧化钾、氢氧化钠或石灰）。矿浆的pH值一般控制在10～11，除特殊工艺外，温度保持在15～25℃。

在工业生产中，按矿石氰化浸出金的方式和使用设备的不同将氰化浸出法分为：

(1) 渗滤氰化法　渗滤氰化是在渗滤浸出槽中进行，将待浸出的矿石装满浸出槽，加入氰化液，让其自然渗滤过矿石层而浸出金。此法适于处理多孔、渗透性好的矿石。优点是设备简单、耗电量低和投资少。主要缺点是金的浸出率不高，一般为70～80%。

(2) 搅拌氰化法　与上法相比，搅拌氰化法是更有效的方法。矿石经细磨后金暴露较好，强烈的搅拌使 CN^- 离子和溶解氧分子加速向金粒表面扩散，同时也加速了渗氧过程。搅拌氰化法的作业过程包括浸前浓缩和搅拌浸出两个工序。此法用来处理粒度<0.3mm的含金原矿、混汞尾矿、浮选精砂和含金泥矿，具有机械化程序高、浸出时间短、浸出率较高等优点。目前，绝大多数提金工厂都采用此法生产，并和重选法回收粗粒金相结合。

(3) 堆浸法　堆浸法是将含金矿石破碎到适当的粒度（一般为5～20mm），在不透水的专门场地上堆放，用碱性氰化物溶液喷淋，溶液通过矿石层慢慢渗滤浸出金。它实质上是渗滤氰化法的变种。适合堆浸的矿石须具有下列特性：有良好的渗透性和孔隙度、金的粒度较细、表面洁净、少含酸性组分和杂质矿物、不含粘土和细泥。堆浸过程包括堆浸场地的建造、碎矿和“制粒”、筑堆和喷淋浸出等工序。其中筑堆是整个工艺最关键的部分，矿石堆积量可达100～200kt。堆浸法多用作处理氧化矿石、含金品位低的表外矿石、剥离废石、老尾矿和有色金属冶炼厂和化工厂的含金烧渣等。方法的特点是工艺简单、基建投资少和生产成本低，但金的浸出回收率不高，一般不超过50～70%。对含金品位低和储量不大的矿床，堆浸是一种最合算的方法，因而被广泛采用。

在氰化处理后，得到由含金溶液（贵液）和固体浸渣（氰化尾矿）组成的矿浆。同时采用分离和洗涤作业将两者分开使溶解的金最大限度地回收到贵液中。向贵液中加入锌粉（丝），将金以及银、铜、铁等置换出来，形成含有多种金属的混合物——金泥。

对于用常规氰化流程（结合重选及混汞法回收粗金）处理时不能得到足够高的金回收率，或者个别工艺作业（磨矿、氰化处理、脱水、从溶液中沉淀金等）费用较高的含金矿石或精矿都称为难处理矿石。这些矿石有微粒浸染金矿石、含铜矿石、碳质矿石、碲化物矿石、含锑矿石、粘土矿石及含铁金矿石等几种类型。含金矿石的难处理往往是由两个或多个因素造成，因此工艺流程常常带有联合流程的特点。但是，目前氰化法仍然是从难处理矿石中提取金的主要方法，而浮选法在工艺流程中也起着重要的作用[25～30]。

为了使氰化法提金获得更满意的技术经济效果，人们在改进氰化条件和进行氧化预处理两方面作了大量的工作。改进的氰化法主要有强化氰化、加压氰化和炭浸氰化，目前已获得工业应用的氧化方法有焙烧、化学氧化、加压氧化和细菌氧化等。

1.5.3. 炭浆法和炭浸法[31～37]

炭浆法实质上是氰化法提金的一种，也是以氰化物浸出金为基础的。它是将活性炭加入氰化矿浆中，将已溶解的金吸附到活性炭上，再从活性炭上提金。主要工艺流程由氰化浸出、活性炭吸附、载金炭解析、贵液中金的电解沉积和解析炭的再生等工序组成。

在浸出槽中加入活性炭，使浸出与吸附同时进行，称为炭浸法。此法浸出槽使用数目少，浸出和吸附快，特别是对含砷、锑、铜等杂质的矿石和耗氧金矿石使用炭浸法比炭浆法更为优越。

1.5.4. 树脂矿浆法[38～46]

树脂矿浆法和炭浆法一样，都是先进的无过滤提金技术，同属于氰化法提金的范畴。在氰化矿浆中，所生成的金、银和其它伴生金属的氰化络阴离子以及游离的 CN^- 离子都能和阴离子交换树脂发生离子交换反应。树脂矿浆法提金工艺流程主要由氰化矿浆中金的吸附、载金饱和树脂上金的解吸、硫脲贵液中金的回收和树脂再生等工序组成。

树脂矿浆法已成功地用于从粘土矿石、碳质金精矿、金银矿石、贫硫石英脉金矿石等中提取金。用树脂矿浆法处理焙烧黄铁矿精矿氰化矿浆、极细粒氧化矿的矿泥、含有机物的矿浆和含炭碳难处理矿石要比炭浆法优越得多。

1.5.5. 硫脲法[41~45]

硫脲法提金是一种以硫脲浸出为基础的湿法处理金银矿石的方法。它是在硫酸介质中加入氧化剂，通过硫脲与金、银生成阳离子络合物使矿石中的金、银溶解。其工艺流程一般有矿石中金和银的硫脲浸出、含金和银的浸出液与浸渣的分离、从溶液中回收金和银、硫脲溶液的再生和净化四个工序。

目前，硫脲法提金还处于研究和发展中。其缺点是硫脲易氧化分解、耗量大、价格较高以及不适宜处理与酸起反应的矿物。与氰化法相比，硫脲法的主要优点是硫脲毒性小，溶金速度快，对矿石中不利于氰化的杂质（铜、砷、锑等）不敏感，对贵金属有较好的选择性，溶液的再生及净化工序简单等。因此，硫脲被认为是具有工业价值最有前途的溶剂。

1.6. 冶炼与精炼

1.6.1. 火法冶炼

由氰化法得到的金泥、混汞法得到的海绵金、钢棉或碳纤维作阴极得到的电积金、硫脲金泥、硫酸烧渣金泥、重砂或自然金块，都需要经过火法冶炼除去杂质后产出粗金（或金银合金），然后再进一步电解精炼得到纯金。

由于炼金原料的成分、数量不同，火法冶炼所采用的设备、工艺条件与流程也不同，但基本原理、基本步骤大同小异。熔炼时必须在原料中加入熔剂，在炼金炉内于1250~1300℃进行熔炼。形成的炉渣浮在金属融体的上面，使金银合金（简称合质金）与杂质分离。炉渣中含有的金、银，则需另作处理。在熔炼金的过程中，造渣是其中的关键，对金、银的回收率起决定性作用；渣型的选择也极为重要，一般采用具有较合适硅酸度的酸性炉渣。熔剂的配料主要根据炼金原料的性质和主要成分来确定。

火法冶炼金的回收率通常可达98~99%。冶炼氰化金泥得到的金银合金含杂质较多，金含量一般不超过50%；冶炼海绵金产出的合金通常含金50~70%；冶炼砂金精矿则可获得含金量高达80~95%的合金；冶炼阳极泥产出的合金实质上是粗银。

1.6.2. 火法精炼

传统的火法精炼包括氯化精炼、硝石氧化熔炼、食盐氯化熔炼、硫磺共熔法和辉锑矿共熔法等。由于劳动强度大、生产效率低、原材料耗量大、产品纯度又不高及质量不稳定等原因，目前已很少采用。

1.6.3. 酸法精炼

(1) 硫酸浸煮法 在160~180℃下将金银合金用浓硫酸反复浸煮，使其中的银和铜等以硫酸盐的形态溶解，以达到分离提纯金的目的。这种方法适合金含量<33%，铜和铅的含量分别小于10%和0.25%的物料。这样得到的浸出渣含金量可达95%以上，若经洗涤、烘干后，再用硝石、骨灰作熔剂，在埚中进行熔铸，可获得成色平均约为99.5%的金锭，较高者可达99.7~99.9%。

(2) 硝酸分银法 基于银能溶于硝酸而金不溶解这一性质，将金银合金中的金和银分开。此方法要求金含量<33%，否则应将金银合金先熔化并补加银。金不溶物经洗净、烘干后，加硝石于坩埚中熔炼造渣，即可得到纯度为99.7~99.85%的金锭。

(3) 王水分金法. 用王水溶解金银合金，金溶解而银呈氯化银沉淀，而达到分离的目的。方法适用于含银量低于8%的粗金。过滤出氯化银沉淀后，用二氧化硫、草酸或氯化亚铁等使滤液中的金还原成为海绵金沉淀再经过滤、洗净和熔铸，金的纯度可在99.9%以上。

1.6.4. 电解法精炼

目前，在工业生产中电解精炼法是使用最广，最为完善的精炼方法。通常它包括银电解精炼和金电解精炼两部分。

金电解精炼的规模通常都不大。将金银合金经银电解后的阳极泥（含银不超过10%）加入熔剂进行火法冶炼后熔铸成粗金阳极板，以纯金板作阴极，分别悬挂于电解槽内，含金的盐酸溶液作电解液，在槽电压0.4~1.0V，阴极电流密度200~700A/m²，液温50~70℃进行电解。电解金的纯度一般高于99.95%。

1.7. 再生回收[46~51]

按含金废料生成的特点和回收方法的某些共性可将其分为如下10大类：废液类、合金类、烧渣类、极泥类、渡金类、贴金类、粉尘类、垃圾类、催化剂类和生活用品类。

对上述不同类型的含金废料，金的回收方法也不同。即使对同属一类的含金废料，也要根据其成分和加工方法等因素的不同而采用不同的回收方法。含金废液一般采用电解法和金属置换法；渡金废料则采用火法熔退法和化学退镀法。

从贴金废料中回收金的方法，视其基底材料的不同，有煅烧法、电解法、浸蚀法等；而从大物件上取下贴金可用浮石块小心地刮擦贴金。

对各种含金废料应同时考虑其中金和其它有用金属或非金属的回收和利用，以及防止给环境造成污染。

1.7.1. 阳极泥的冶炼[52~56]

阳极泥是冶炼铜、铅、镍等有色金属时的副产品。从其中回收金、银是金生产的重要方法之一。阳极泥的物质组成极复杂，它取决于电解金属阳极板的成分以及进行电解的条件。

工业上大多采用传统的火法-电解工艺流程处理铜阳极泥，主要流程是：首先通过硫酸化焙烧；将得到的烧渣（焙砂）用稀硫酸浸出，使铜进入溶液，金银留在浸出渣中，以达到脱铜、脱硒的目的，然后将浸出渣火法熔炼出贵铅（铅金银合金），将贵铅进行氧化精炼（灰吹）以除去杂质产出金银合金，最后用电解精炼法产出电银、电金。

铅阳极泥的处理一般不须脱铜，直接熔炼产出贵铅。若与铜阳极泥混合处理时，只须将脱铜后的阳极泥与干燥后的铅阳极泥一道进行还原熔炼和氧化精炼，产出金银合金，然后再分别进行银和金的电解精炼。

火法虽然工艺成熟、适应性强，但金属回收率低、工艺流程长以及存在环境污染等诸多缺点，目前已较为普遍地采用全湿法流程。其流程是将铜阳极泥经低温氧化焙烧和稀酸浸出，再对浸出渣进行氯化浸出以分离出金，浸出液以草酸还原得到金粉，铸成阳极进行电解精炼，可制得纯度大于99.9%的电金，同时从草酸还原母液中回收铂和钯，从氯化浸出渣中回收银。

1.8. 熔铸及加工

通常在石墨或三氧化二铝制成的坩埚中熔融纯金（或各合金组元的纯金属），用木炭或硼砂作为保护剂覆盖金属熔体，并在大气或二氧化碳气氛中进行，有时也用真空熔炼浇铸成锭。

金（或金合金）的半成品和制件主要用压力加工的方法制成。轧制和拉拔是常采用的工艺。板、带、条材采用平辊轧制法生产。10μm以上的箔材一般用冷轧法制取。以叠轧法生产箔材的厚度可达1μm。小于1μm的箔材是在特殊的金属衬套内轧制。厚度为0.1～1μm的金箔采用古老的手工锤锻的方法生产，至今世界上仍然用此法生产金箔，俗称为“羊皮金”。金的扁带（展平条材）用轧制线材的方法生产。

一般采用多道拉拔工艺生产裸线的线径只能达到12μm。如制取更细的金丝时，则采用包复铜皮后进行拉伸，再用浸蚀方法去掉包层即可制得1～12μm的金丝。

2. 金合金

金的合金，在某些情况下可以获得金属本身所不具备的性质，如超导性、铁磁性及不同色调的颜色等。

最重要的金合金是由金和周期表中同族元素（银、铜）和邻族元素（镍、钯、铂，其次是锌、镉、汞）所构成。银、铜、镍、钯、铂这些金属和金一样为面心立方晶体的结构，配位数为12，金属原子半径很相近，所以易于形成连续固溶体。而锌、镉、汞这些金属为六方晶体结构，致使它们与金形成的合金系比较复杂。

金合金和纯金的实际应用主要决定于所需颜色、硬度、耐蚀性、熔点和相对价值。

2.1. 二元合金[57~61]

图1给出了一些重要的二元金合金相图。

最常用的二元金合金有以下系列。

（1）Au-Ag系　无论是在液态或是固态，金和银都是无限互溶的。液相线和固相线间隔窄。在一定温度下合金相中晶格指数变化不大，且与成分无关。该合金机械性能随成分发生变化。电阻温度系数最大值出现在50～60%（原子）银处，而电阻率最大值在50%（原子）金处。合金比纯金有较大的线膨胀系数。

（2）Au-Cu系　凝固时生成连续固溶体。含有约20%铜的合金熔点最低为910℃。低于400℃缓冷时生成有序相Cu_3Au[60748-60-9]、CuAu[12006-51-8]和$CuAu_3$[12044-96-1]，这时合金的电阻率下降，强度和硬度显著增大，变脆而难于加工。但在转变温度以上淬火得到的合金容易加工。

（3）Au-Ni系　凝固时生成连续固溶体。含约18%镍的合金，熔点最低为950℃。当温度降低时，单一的固溶体分解成富金和富镍的两相固溶体，合金的电性能、机械性能、磁性能和耐蚀性能等都有所改变。

（4）Au-Pd系　含钯的金合金在所有温度范围内都能生成连续固溶体。固相线和液相线极为靠近，但近年来认为固态Au-Pd合金会发生短程有序-无序转变。在60～65%（原子）钯的合金中，硬度和强度达到了极大值。室温下，电阻率和电阻温度系数在含钯50～55%（原子）的合金中分别达到最大值和最小值。在0～100℃范围内对铂有负的热电势。

（5）Au-Pt系　在低于固相线的所有浓度范围内形成连续固溶体，在30～45%（原子）金之间的固相线斜率很小，在固态下具有很宽的相互溶解区，而在60%（原子）金处互溶的最低温度已高达1252℃，由此决定了热处理方法和物理机械性能之间的关系。

（6）Au-Zn系　在有限的程度上金与锌形成固溶体，此体系相图很复杂，存在着大量的金属间相和固态下的转变。

（7）Au-Cr系　此体系的特点与Au-Zn合金很相似。

（8）Au-Hg系　金含量约小于10%时，在室温下合金是液体。对于较高的金含量则有很多金属互化物产生。室温下一般足以形成金汞齐。

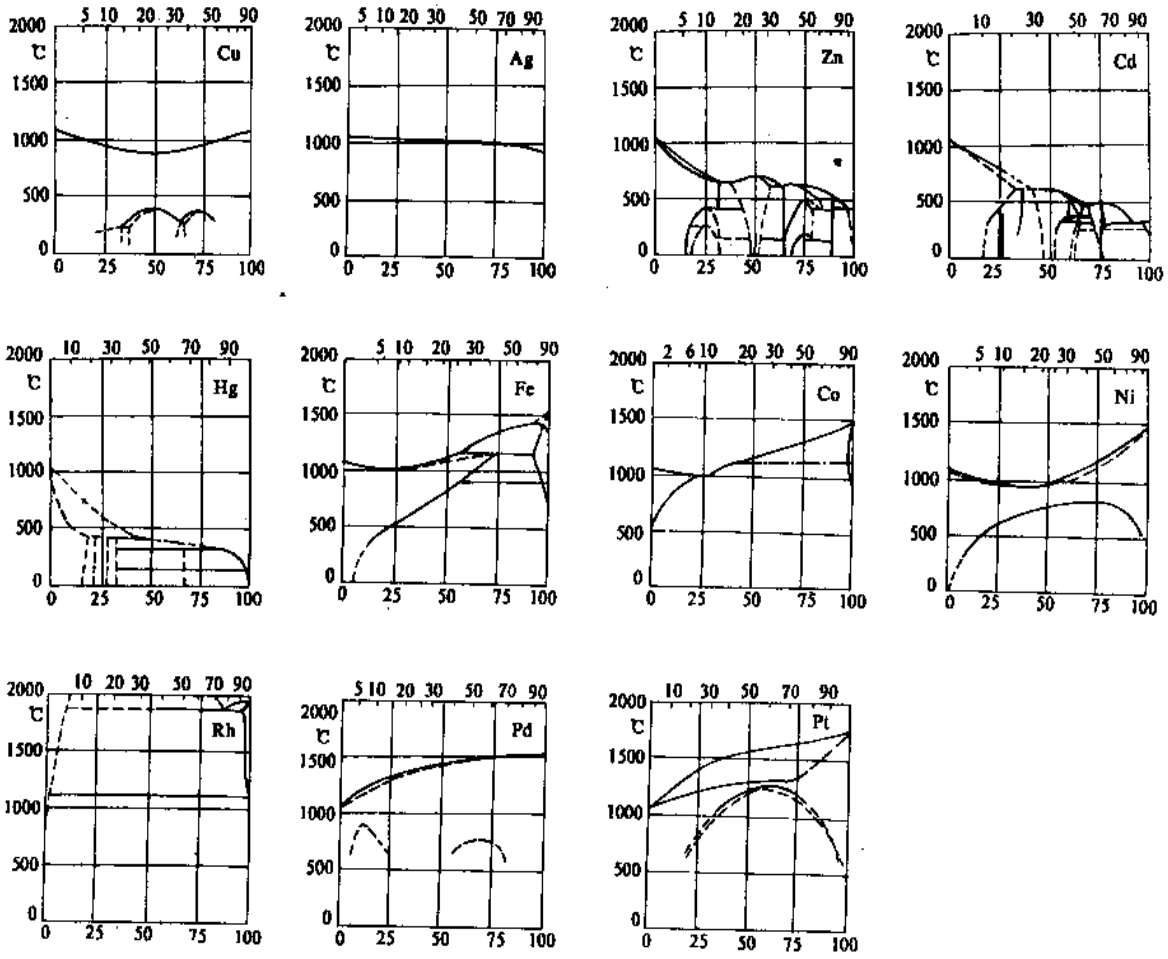


图1 二元合金相图

上横坐标,%(重量);下横坐标,%(原子);纵坐标表示温度,℃

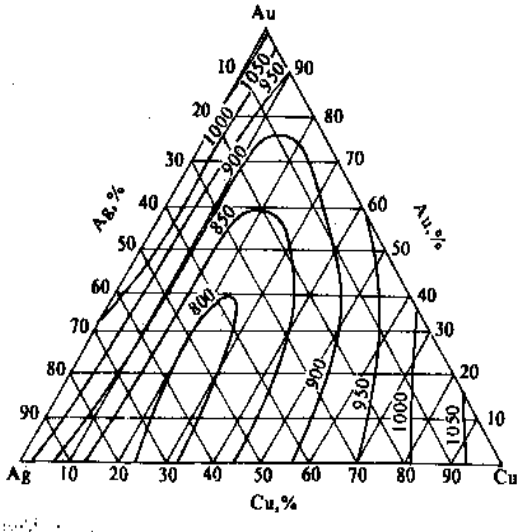


图2 Au-Ag-Cu合金的液相面(℃)

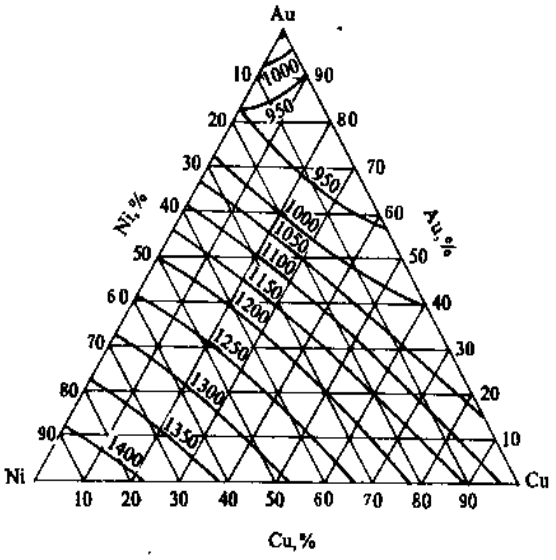


图3 Au-Ni-Cu合金的液相面(℃)

2.2. 三元合金[57~59]

与二元合金相比，金的三元合金在工业上更为重要，因为其中多种合金是饰品、牙科用合金、各种用途的焊料、精密电阻和电触点合金等的主要材料。

(1) Au-Ag-Cu 系　图2给出了 Au-Ag-Cu 合金的液相面，除常金角的合金外，几乎所有的合金都有相变。随着温度的下降，单相区不断缩小，而两相区增大。除单相固溶体分解外，缓冷时在合金中生成类似在 Au-Cu 系中的有序相。当增加银含量时，这个过程逐渐被抑制。

在 Au-Ag-Cu 合金中，金的含量影响合金的化学稳定性，而银和铜的比例则影响合金的硬度、强度、时效硬化程度及熔化温度等。另外，Au-Ag-Cu 合金能产生明显的时效硬化。

(2) Au-Ni-Cu 系　除接近镍角的区域外，在所有浓度范围内固相面都与液相面接近，如图3。

合金在固相面以下为面心立方结构的单相固溶体。在较低温度时，大部分合金分解为镍基和金基的两相固溶体，使合金的抗腐蚀能力降低。Au-Ni-Cu 合金具有较高的硬度和较好的电性能，并且有较显著的时效硬化现象。

2.3. 多元合金

在饰品中最重要的四元合金是在三元系 Au-Ag-Cu、Au-Ni-Cu 和 Au-Ag-Pd 中添加锌得到的。Au-Pd-Ag-Cu 和 Au-Ni-Ag-Cu 系合金等也具有实用价值。

牙科用金合金常有5元或更多的合金组元。它们主要是在 Au-Ag-Cu 系中加入钯和铂而构成的。

此外，有许多含金的焊料、电接触材料及电阻材料等，也多为多元合金。

3. 金化合物

金在化合物中的氧化态可为－1，0，+1，+2，+3，+4，+5，+6，+7，最常见的是+1和+3[62]。金与碱金属形成的化合物表现出类似卤化物的性质，其分子式为 $M^{I}Au^{-}$，此类化合物可在碱金属的液氨溶液中生成。在多数化合物中金表现为 Au^{II}，实际上是 Au^{+} 与 Au^{III} 的混合物，而真正的 Au^{II} 化合物一般仅稳定存在于有硫原子的基团或含 Au—Au 键的化合物中，如马来腈二硫醇金（Ⅱ）四丁胺 [33637-83-1][63]。至于 Au^{+4} 的化合物只作为过渡状态存在。Au^{V} 可见于氟化物 AuF_5 [57542-85-5]，而氧化值为7的金的氟化物 AuF_7 [106484-43-9] 见于前苏联科学院库尔恰托夫原子能研究所的报道。

金离子形成络离子的倾向大，能生成络阴离子、络阳离子和中性络合物。在金（Ⅰ）的络合物中，配位数为2的直线形立体化学构型很多，而多数金（Ⅲ）的络合物是配位数为4的平面正方构型，还有不少是配位数为3，4的金（Ⅰ）和配位数为3，5，6甚至8的金（Ⅲ）络合物。金离子优先键合大的、可极化的配体，被称为 b 类金属或软酸[64]。

多数已制得的和研究过的金化合物中，仅有少数具有实用价值。如三卤化金已被广泛用于金的提取、分析，也是制备其它金化合物的重要原料。金的碱金属氰化物在冶金和电镀等方面有重要的应用。某些金的氧化态和其络合物的结构见文献 [65，66]。

3.1. 无机化合物

3.1.1. 氧化物[67~69]

在氧化物中，被证实存在的只有三氧化二金 [1303-58-8]，分子式 Au_2O_3，分子量 441.93。它是黑褐色粉末或结晶，具有聚合体构造。不溶于水，溶于盐酸、浓硝酸、碱金属的氢氧化物或氰化物溶液中。在白光作用下缓慢分解。在110℃开始分解失去部分氧，160℃分解为氧化金（Ⅰ），到250℃完全失氧变为金。

制取三氧化二金时为了不引入氧化氮等不纯物质，最好用新制取的三氢氧化金作原料。先把金溶于王水，加盐酸并加热蒸发，反复此操作五次以完全驱除硝酸。再加稍过量的碳酸钠溶液至溶液呈弱碱性，待生成的沉淀凝聚后，用水洗涤，离心分离，将制取的三氢氧化金在140～150℃脱水至恒重而得。

3.1.2. 氢氧化物[68,70,71]

氢氧化金的纯净产物尚未得到，通常认为在一氯化金的水溶液中，加入化学反应理论量的氢氧化钾能得到暗紫色氢氧化金，它很不稳定，能微溶于氢氧化钾。

三氢氧化金 [1303-52-2] 的存在已被证实，分子式 $Au(OH)_3$，分子量 247.99。它是褐色粉末，不溶于水，不溶于稀酸，溶于强酸、强碱或氰化钠溶液。加热至100℃迅速转变为 AuO(OH) [30779-22-7]，在140～150℃生成三氧化金。

制取三氢氧化金的方法有：a. 将 $K[AuCl_4]\cdot 0.5H_2O$ 溶液与碳酸钠溶液加热，生成黄褐色沉淀，经吸滤、洗涤后，将沉淀与稀硫酸温热，再过滤、干燥，除去吸附的碳酸盐；b. 在三氯化金或四氯合金酸的溶液中，加入氢氧化钠而制得。

3.1.3. 氟化物[68,70]

尚未制得一氟化金。最稳定的是三氟化金。将 $[O_2][AuF_6]$ 在55℃加热分解，可制取聚五氟化金 $(AuF_5)_n$。

三氟化金 [14720-21-9]，分子量 253.96。它是橙色粉末，与水反应而分解，在500℃以下是稳定的。它是强氟化剂。

制取三氟化金的方法是：a. 先将金（Ⅲ）盐溶液还原

制取金粉。再将金粉与三氟化溴温热而溶解，蒸发溴后在真空或惰性气氛中蒸馏，除去过量的三氟化溴，残留下的黄色固体 $AuBrF_6$ 在减压下加热至 300℃ 制得 AuF_3；b. 在 200℃ 时向三氯化金水合物中慢慢通入氟而得。

3.1.4. 氯化物及四氯合金（Ⅲ）酸及其盐[67,68,70,72]

在常温下氯气作用于金得到暗红色 $AuCl_2$ 的固体，这个产物可能是 $Au[AuCl_4](AuCl \cdot AuCl_3)$，即 AuCl 和 $AuCl_3$ 1∶1 的混合物。

(1) 一氯化金[10294-29-8]，分子式 AuCl，分子量 232.42。它为黄色晶体，无潮解性，密度 7.4g/cm³，室温下是亚稳态，缓慢地歧化成金及二氯化金。可溶于盐酸、氢溴酸或氯化钠溶液。遇水或加热至约 170℃ 分解。

以四氯合金酸在 100℃ 真空脱水后，在沸腾的溴苯浴上加热至 156℃ 分解可得一氯化金，也可将三氯化金热解而得。

(2) 三氯化金[13453-07-1]，分子式 $AuCl_3$，分子量 303.33。它是红色针状结晶，密度 3.9g/cm³，具潮解性，易溶于水、稀盐酸、乙醇或乙醚，不溶于二硫化碳。溶于水形成红棕色的酸 $H[AuCl_3OH]$，在中性水溶液中不稳定，会逐渐分解析出金。在盐酸中生成四氯合金酸。二水合物 $AuCl_3 \cdot 2H_2O$ 为橙色晶体。在温度低于 254℃、压力为 98kPa 的氯气中，它以氯桥联结成二聚体的平面型四配位复核络合物 Au_2Cl [612446-79-6] 的形式存在。三氯化金能与氨形成爆炸性的雷金。

制取三氯化金的方法有：a. 用亚硫酸金（Ⅲ）盐溶液还原制得金粉，置于玻璃管的瓷舟中，通入氯气，在 225～250℃ 氯化而得；b. 将新制得的金粉置于安装了环流冷却器和干燥塔的烧瓶中，与一氯化碘加热氯化而得。

(3) 四氯合金（Ⅲ）酸 [16903-35-8]，又称氯金酸，它的四水合物 $H[AuCl_4] \cdot 4H_2O$ 为黄色针状结晶，易潮解，受光照射则表面析出胶体金。它易溶于水、乙醇或乙醚。它在 120℃ 以上分解为氯化金（Ⅰ），与碳酸钠(钾)或氯化钠(钾)作用可制得四氯合金（Ⅲ）酸钠(钾)。

可用以下方法制取四氯合金（Ⅲ）酸：a. 用王水加热溶解金，溶液经减压浓缩后，加浓盐酸蒸发。加水温热、过滤，滤液冷却、过滤，产物在干燥器（氧化钙）中干燥几天制得四水合物。如在干燥器（浓硫酸）中干燥几小时则得到三水合物；b. 将二氯化金溶解于盐酸，蒸发溶液，四氯合金（Ⅲ）酸以黄色的晶体 $[H_3O]^+[AuCl_4]^- \cdot 3H_2O$ 析出；c. 在盐酸溶液中，用电解法溶解阳极金制备，但需使用隔膜。

(4) 四氯合金（Ⅲ）酸钾 [13682-61-6]，分子式为 $K[AuCl_4] \cdot nH_2O$。无水合物是有光泽的黄色结晶，半水合物是淡黄色针状结晶，二水合物是淡黄色板状结晶。都溶于水、乙醇。二水合物在空气中风化变为半水合物，在 100℃ 则变为无水合物。

将三氯化金或氯金酸的四水合物溶解于浓盐酸，再加氯化钾溶液，在干燥器（浓硫酸）中脱水得到四氯合金（Ⅲ）酸钾的半水合物（如用 5% 盐酸代替浓盐酸则制得二水合物）。

3.1.5. 溴 化 物[68,70]

(1) 一溴化金[10294-27-6]，分子式 AuBr，分子量 276.87。它是黄色或灰色粉末，密度 7.9g/cm³，熔点 115℃（分解）。它不稳定而易于分解，不溶于水。

将四溴合金（Ⅲ）酸在稍高于 100℃ 时加热几小时可得一溴化金；也可小心地加热三溴化金制得。

(2) 三溴化金[10294-28-7]，分子式 $AuBr_3$，分子量 436.68。它是灰色粉末或棕色结晶，熔点 160℃（分解），溶于乙醚、乙醇。

将新制得的金粉与溴在 150℃ 反应可得三溴化金。

3.1.6. 碘 化 物[70,73]

(1) 一碘化金[10294-31-2]，分子式 AuI，分子量 323.91。它是绿黄色粉末，密度 8.25g/cm³，熔点 120℃（分解），难溶于冷水，微溶于热水（分解）。

将金粉和碘在封管中加热 4 个月，或将氧化金与氢碘酸作用可得一碘化金。

(2) 三碘化金 [31032-13-0]，分子式 AuI_3，分子量 577.68。深绿色固体，常温下不稳定，干燥时分解为碘和一碘化金。它不溶于冷水，溶于碘化钾溶液。

在三氯化金溶液中加适量的碘化钾得三碘化金。

3.1.7. 氰化物及氰金酸盐[67,68,70,74]

(1) 一氰化金[506-65-0]，分子式 AuCN，分子量 222.98。它是柠檬黄色结晶，密度 7.12g/cm³，在空气中稳定，潮湿状态中对光敏感，加热则分解。它不溶于水、稀酸、乙醇或乙醚，溶于氨水、氰化钾或氢氧化钾溶液，与盐酸共热则逸出氰化氢。一氰化金不是以单分子形式存在，而是由金原子和氰根交替构成的长链$(AuCN)_n$。

以二氰合金（Ⅰ）酸钾溶液与盐酸在 50℃ 时温热，产生沉淀，在水浴上蒸干以除去氰化氢（注意通风！），再加水溶解，过滤，避光并用水洗去氯化钾，干燥而得一氰化金。

(2) 三氰化金 [535-37-5]，它的三水合物 $Au(CN)_3 \cdot 3H_2O$ 为无色片状晶体，易潮解，熔点 50℃（分解），能溶于水。应密闭并避光贮存。

将四氰合金（Ⅲ）酸钾与氟硅酸溶液反应，滤出生成的氟硅酸钾沉淀，浓缩滤液而得三氰化金。

(3) 二氰合金（Ⅰ）酸钾 [14265-59-3]，分子式 $K[Au(CN)_2]$，分子量 288.10。它是无色结晶，剧毒。其密度为 3.45g/cm³，易溶于水，与酸加热则分解。

制取二氰合金（Ⅰ）酸钾的方法有：a. 将金用王水加

热溶解，在溶液中加过量氨水沉淀成雷金，洗涤沉淀至无氯离子，将潮湿的沉淀溶于稍过量的氰化钾溶液，蒸发。放置一夜，将析出的结晶滤出，从热水中再结晶，干燥；b. 金阳极在氰化钾溶液中电解，在阴极释放氢气的同时有二氰合金（Ⅰ）酸钾生成；c. 碱金属氢氧化物在氯金酸溶液中沉淀出三氢氧化金，再用氰化钾溶液处理而得。

（4）四氰合金（Ⅲ）酸钾 [14263-59-3]，一水合物 $K[Au(CN)_4]\cdot H_2O$ 为无色片状结晶，是配位数为4的平面型结构，能溶于水、乙醇。加热至200℃脱水，继续升温则分解为氰和二氰合金（Ⅰ）酸钾。

四氰合金（Ⅲ）酸钾的制法：a. 二氰合金（Ⅰ）酸钾溶液中加稍过量的溴，搅拌，加热至80℃以除去过量的溴，蒸发析出结晶，冷却至0℃，滤出 $K[AuBr_2(CN)_2]\cdot 2H_2O$，加到氰化钾的甲醇溶液中，经搅拌、蒸发、过滤后，再蒸发滤液而得；b. 三氰化金在氰化钾溶液中加热而得。

3.1.8. 亚硫酸根络合物

二亚硫酸根合金（Ⅰ）酸钠 [1528-45-1]，分子式 $Na_3[Au(SO_3)_2]$，分子量426.06，在pH值高于8.5的弱碱性溶液中稳定，即使加热和暴露于光线中也不分解，但以固态存在时则较不稳定。

将雷金（或三氢氧化金）溶于稀碳酸氢钠溶液，加亚硫酸钠搅匀，加碳酸氢钠至溶液的pH>9，加热至90℃，通空气，除去氨而得二亚硫酸合金（Ⅰ）酸钠。

3.1.9. 硫代硫酸根络合物[68,70,75]

二硫代硫酸根合金（Ⅰ）酸钠 [15283-45-1]，二水合物 $Na_3[Au(S_2O_3)_2]\cdot 2H_2O$ 为无色柱状结晶，见光缓慢变黑，密度3.09g/cm³，在150～160℃脱水，能溶于水，不溶于乙醇。

将三氯化金和浓硫代硫酸钠溶液反应，加乙醇析出结晶即得此络合物。

3.1.10. 硫氰酸根络合物[68,70]

四硫氰酸根合金（Ⅲ）酸钾 [14878-14-9]，分子式 $K[Au(SCN)_4]$，分子量468.38，为红色结晶，不溶于水，能溶于乙醇、丙酮或乙腈。

在氯金酸的冷溶液中，加入化学计量的硫氰酸钾溶液，生成红色沉淀，经过滤、洗涤、真空干燥即得四硫氰酸根合金（Ⅲ）酸钾。

3.2. 有机化合物

3.2.1. 碳化物[68,70,76]

二碳化二金 [70950-00-4]，又称乙炔化亚金，分子式 Au_2C_2，分子量417.95。系黄色粉末，干燥时易爆炸，爆炸温度83℃。它不溶于冷水，在热水中分解，在盐酸中分解产生乙炔。

向二硫代硫酸根合金（Ⅰ）酸钠溶液中，加过量浓氨水，通乙炔饱和，析出二碳化二金黄色沉淀。

3.2.2. 菲啰啉络合物[68,70]

1，10-菲啰啉二氯合金（Ⅲ）氯化物 [14910-99-7]，分子式为 $[AuCl_2(phen)]Cl$，分子量483.53，橙红色结晶，溶于冷水，水溶液呈酸性。

1，10-菲啰啉的一水合物水溶液煮沸后，加四氯合金（Ⅲ）酸钠生成沉淀，煮沸溶解，再加氯化铵，所得沉淀即为此络合物。

3.2.3. 三苯基膦络合物[68,70]

三苯基膦一氯合金（Ⅰ）[14243-64-2]，分子式为 $\{AuCl[P(C_6H_5)_3]\}$，分子量494.71。无色结晶，熔点248～249℃。

在0℃时向三苯基膦的丙酮溶液中加入氯金酸四水合物的丙酮溶液，浓缩后收集沉淀即得此络合物。

3.2.4. 簇状化合物[77]

金的簇状化合物是一类特殊的络合物，其特征是分子中含有金属-金属键。金簇化合物多是以叔膦（PR_3）和卤素（X）作配体的，核数较低的具有通式为 $[Au_x(PR_3)_{x+y}]^{n+}$（$y=0$，2），而核数较高的则为 $[Au_{11}(PR_3)_{x-y}X_y]^{n+1}$，两者间的差异在于后者的多面体中心有一个金原子。

这类络合物的制法有还原法和蒸气合成法。前者一般以 $NaBH_4$ 或 $LiAlH_4$ 为还原剂将络合物 $AuX(PR_3)$ 还原而得；如果用烷基膦的金络合物为原料，得到的是金簇合物的混合物。后者系用钨舟加热金属并使其蒸发到一个冷却的含有 $AuXPAr_3$ 和 PAr_3（Ar——芳基）的乙醇薄膜中而得。

4. 规格与分析方法

4.1. 质量标准与规格

根据中华人民共和国国家标准 GB 4134—84 的规定，用电解法（或其它方法）所生产的金锭的标准见表3。

中国金锭尺寸规格为底面长 236±2mm、宽 56±2mm；浇注面长 258$^{+3}_{-2}$mm、宽 80$^{+3}_{-2}$mm；厚 39±2mm。金锭的表面须洁净，呈光亮黄色，无飞边、毛刺及外来夹杂物，边及棱角须完整。每锭重 11～13kg。

4.2. 分析方法

金的分析方法[78,79]取决于被分析样品的种类、金的

表3 金的中国标准

产品名称	代号	化学成分,%							
		金含量 ≥	杂质含量, ≤						
			Ag	Cu	Fe	Pb	Bi	Sb	总和
一号金	Au-1	99.99	0.005	0.002	0.002	0.001	0.002	0.002	0.01
二号金	Au-2	99.95	0.025	0.020	0.003	0.003	0.002	0.002	0.05
三号金	Au-3	99.9							0.1

含量及共存元素的干扰情况。分析陨石、地质样品[80]、天然水[81]、合金[82]及纯金[83]等样品中的金包括从超痕量到常量的测定。物相分析[84]是金工艺矿物学和分析化学相结合的研究金赋存状态的分析方法。地质样品首先要取样、制样、称样和熔烧，而其它纯金、合金、废料、废液及工艺产品都应有合乎规范的取样方法[85]。标样主要用于地质样品分析中控制质量。所用金标准贮存溶液应配制成mg/ml量级金的盐酸溶液[86]。多数分析技术是测定溶解于溶液中的金，尤其是多以氯金酸根 $[AuCl_4]^-$ 的状态进行分析。可用酸溶等湿法或熔融、烧结等干法分解含金矿样。由于金样品种类复杂且多数含量极低，通常使用共沉淀、活性炭、泡沫塑料、巯基棉吸附及离子交换等方法预先分离富集金[87]，其中溶剂萃取[88]及色层[89]的研究与应用较多。

4.2.1. 定性分析

可用各种还原剂（如二氯化锡、抗坏血酸及硫酸亚铁等）作用于氯金酸的稀溶液形成红色、蓝色或紫色的金胶体溶液，浸于滤纸上进行点滴反应，可检出0.3～0.03μg/ml的金；也可用某些有机染料（如盐酸联苯胺、邻甲基苯胺等）与 Au^{3+} 反应而显色。但多数选择性差，而锰（Ⅱ）-环已烷二胺四乙酸的选择性较好[90]，可在50μl试液中检出5μg的金。试金石[91,92]由于操作简单，作为以金为主的贵金属制品的鉴定仍被广泛应用。

4.2.2. 定量分析

(1) 重量法 重量法中经典的大试金法[93]准确度高、精密度好、适应性强、测定范围宽，目前在地质、矿山及冶炼厂仍把铅试金作为标准方法。试金配料可用计算机进行。已有准确、快速的自动化试金分析方法[94]。在利用还原剂还原金的重量法中，以亚硝酸钠的选择性较好。在pH值为4～5时以草酸沉淀金测定纯金样品有较高的精密度[95]。在有机沉淀剂中以变胺蓝沉淀后灼烧称重有较高的选择性[96]。

(2) 容量法 可用碘量法、氢醌法、重铬酸钾法、铈量法和草酸法等。

(3) 光度法 这是研究得最多的测试手段之一。常用三苯甲烷类、罗丹明类、醌亚胺类、嗯嗪类和吡嗪类等碱性染料，硫代米蚩酮[97]及其同系物4，4′-二（二乙氨基）-二苯硫酮[98]光度法具有高灵敏度和选择性，已被广泛用于岩矿分析。此外，以溴金酸的形态可在波长380nm处测定金，尤其是用异丙醚萃取后，金可与除锇以外的所有贵金属分离，而以氯金酸形态的测定可在紫外光谱区313nm处。荧光光度法[99]测定金虽具有高灵敏度和选择性，但条件苛刻。化学发光法[100]测定金的检出限低、线性范围宽，鲁米诺（Luminol）是常用的发光物质。利用 Au^{+1}-I^--吡啶络合物在77K、540nm发光的方法测定金的检出限为0.01μg/ml[101]。金的动力学法[102]一般选择性不高、重现性差，报道较少。而用二-2-吡啶基酮吖嗪作动力学-荧光法[103]的方法误差小，且选择性高，Cu^{2+} 有明显干扰。

(4) 原子吸收光谱法（AAS）[104] 此法测定金已是普及应用的技术，工作波长为242.8nm。火焰法的灵敏度约为0.1ppm，无火焰法的灵敏度约为火焰法的1000倍。结合各种分离富集法的AAS已广泛用于各种复杂样品中测定痕量及超痕量金，其中溶剂萃取-AAS法[105]具有高选择性、高灵敏度、准确和快速等优点而受到重视。

(5) 电感耦合等离子体（ICP）-原子荧光光谱法（AFS） 此法是分析金的新技术，贝尔德公司的AFS-2000型仪测定金的检出限为1.0ppb[106]。发射光谱法（AES）能同时测定多个元素是其优点之一，化学-AES和ICP-AES具有更广泛的实际应用，已见于中国国家军用标准(GJB 950.1—90)中用作分析金及金合金中的杂质。纯金中光谱测定杂质的内标线可用330.831nm[107]。金分析的最灵敏线为242.795nm，次灵敏线为267.595nm。

(6) 其它分析方法 以法拉第定律为定量基础的库仑法测金[108,109]是可靠、准确、精密和易于自动化的方法。高纯金的分析中，用火花源质谱可测定70种杂质元素[83]。中子活化法可达到很高的灵敏度，确共沉淀中子活化—γ谱仪测定硅酸岩和矿石中的金低达0.7ng/g[110]。X射线荧光光谱法是一种快速、不破坏样品的分析方法，测定金的灵敏度不很高。轻便型X射线荧光仪适于在火山岩区多金属矿床上勘查金矿。手提式放射性同位素X射线荧光分析仪（PIF）可直接测定岩石表面上的

金含量，南非矿山局的新型手提式金品位分析仪，能在爆破堆上分析出金的品位，而不必取样化验。X射线电子探针显微分析特点是直观、微区、快速、定量，是金银矿物研究鉴定的重要手段[111]。

5. 安全与环境保护

5.1. 毒性与安全

金不是人类必需的微量元素。金粉和不溶性金化合物几乎不被人体吸收，即使口服也无明显的毒性。但是，可溶性金化合物是有毒的。其急性中毒能引起严重的腹泻、胃炎、结肠炎、皮肤炎和肾上皮的变性与坏死。其它症状是发热、伴随着吐气的呕吐、对光过敏症、金属味觉、肾炎与肾障碍、尿毒症、形成不全贫血症及各种皮肤病。此外，还可能引起过敏反应性皮肤炎及诱发血小板减少症等[7,112,113]。

金盐与DNA（脱氧核糖核酸）的结合是使金产生毒性的主要原因[112]。

金在人体内的分布及严重程度取决于所使用的金化合物和用药方式。胶体金化合物主要是按肝脏>脾脏>肾脏的顺序分布；可溶性金化合物的分布则是按肾脏>肝脏>脾脏的顺序分布。皮肤基本上不吸收金，金是经

表4　80年代世界黄金产量，t

国家和地区	年份									
	1981	1982	1983	1984	1985	1986	1987	1988	1989	1990
西欧	11.9	12.4	14.1	15.1	16.5	15.3	16.9	18.6	21.4	23.6
东欧	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	2.6	2.6	2.6
美国	44.0	45.3	62.6	66.0	79.5	118.3	154.9	201.0	265.5	295.0
加拿大	53.0	66.5	73.0	86.0	90.0	105.7	116.5	134.8	159.5	165.0
巴西	35.0	34.8	58.7	61.5	72.3	67.4	84.8	102.2	101.2	78.0
哥伦比亚	17.7	15.5	17.7	21.2	26.4	27.1	32.5	33.4	31.7	32.5
智利	16.3	21.2	21.8	20.6	21.1	22.2	21.4	24.9	27.1	31.6
秘鲁	7.2	6.9	9.9	10.5	10.9	10.9	10.8	10.0	12.6	14.6
委内瑞拉	1.5	2.0	6.0	9.5	12.0	15.0	16.0	20.0	17.1	14.2
玻利维亚	2.5	2.5	4.0	4.0	6.0	6.0	6.0	9.0	11.5	10.4
墨西哥	5.0	5.2	7.4	7.6	8.0	8.3	9.0	10.7	11.5	9.6
厄瓜多尔	0.8	1.0	1.1	1.2	3.0	6.0	8.0	9.0	11.3	9.3
多米尼加	12.8	11.8	10.8	10.6	10.4	9.1	7.9	6.7	5.5	4.0
菲律宾	24.9	31.0	33.3	34.3	36.9	38.7	39.5	39.2	38.0	37.2
印度尼西亚	2.1	2.0	2.1	3.6	5.6	8.4	12.2	12.3	10.8	13.3
日本	5.8	5.6	5.9	7.0	9.0	14.0	13.6	14.4	11.0	11.9
马来西亚	0.7	1.5	1.2	2.6	2.6	2.6	2.6	3.2	3.0	2.9
韩国	1.7	1.6	1.9	2.6	1.0	3.5	3.8	4.4	4.9	2.2
南非	657.6	664.3	679.7	683.3	671.7	640.0	607.0	621.0	607.5	605.4
加纳	13.0	13.0	11.8	11.6	12.0	11.5	11.7	12.1	15.3	17.3
津巴布韦	11.6	13.4	14.1	14.5	14.7	14.9	14.7	14.8	16.0	17.0
扎伊尔	3.2	4.2	6.0	10.0	8.0	8.0	12.0	12.5	12.1	12.0
澳大利亚	18.4	27.0	30.6	39.1	58.5	75.1	110.7	157.0	203.6	241.3
巴布亚新几内亚	17.2	17.8	18.4	18.7	31.3	36.1	33.9	36.6	33.8	33.6
新西兰	0.2	0.3	0.3	0.7	0.9	1.3	1.1	2.4	4.9	6.0
斐济	1.0	1.4	1.2	1.6	1.9	2.7	2.8	4.1	4.4	4.1
前苏联①	262.0	266.0	267.0	269.0	271.0	275.0	277.0	280.0	285.0	260.0
中国①	53.0	56.0	58.0	59.0	59.0	65.0	72.0	78.0	86.0	95.0
其它国家	19.9	23.0	22.7	23.3	25.6	27.8	33.9	38.2	39.0	39.3

① 为估计数量。

表5 发达国家和发展中国家黄金加工量(包括废杂金),t

地区与国家	1981年	1982年	1983年	1984年	1985年	1986年	1987年	1988年	1989年	1990年
发达国家										
金 饰	416.8	497.7	449.6	510.4	574.6	589.4	584.9	671.7	814.5	864.3
电 子	91.4	87.2	104.7	128.1	111.6	119.3	117.9	125.8	129.1	134.4
牙 科	63.7	59.1	50.0	51.0	51.5	49.3	45.5	48.0	47.6	47.5
其它工业	57.8	54.0	49.5	52.3	49.4	51.3	52.1	53.8	57.1	56.5
纪念章	12.4	5.8	22.3	15.7	3.4	4.2	6.5	7.6	7.9	7.9
金 币	141.5	123.6	152.2	124.3	91.0	300.9	170.1	98.0	98.2	98.7
小 计	783.6	827.4	828.3	881.8	881.5	1114.4	977.0	1005.0	1154.5	1209.3
发展中国家										
金 饰	381.4	442.3	397.7	587.2	604.7	565.0	612.2	842.8	1059.3	1121.3
电 子	1.4	1.6	1.7	2.3	2.8	3.7	6.1	6.9	7.6	8.4
牙 科	1.5	1.5	1.3	1.4	1.8	1.8	2.2	2.5	3.3	3.5
其它工业	4.3	3.9	3.2	3.3	5.2	5.3	4.5	5.5	6.6	8.0
纪念章	14.9	15.9	9.3	28.3	10.9	7.5	9.4	11.3	10.8	10.7
金 币	49.8	7.0	12.9	6.2	28.2	47.4	32.4	31.0	36.8	18.7
小 计	453.3	472.2	426.1	628.7	653.6	630.7	666.8	900.0	1124.4	1170.6
总 计	1236.9	1299.6	1254.4	1510.5	1535.1	1745.1	1643.8	1905.0	2278.9	2379.9

由大便与尿这两个途径排泄。

金中毒后，通常用的解毒剂是含巯基（—SH）的硫醇类有机螯合物，如二巯基丙醇（BAL）。其它解毒剂还有青霉胺（penicillamine）[114]、强的松（prednisone）及抗组胺剂（antihistamine）等，它们都具有能与金反应生成稳定络合物的能力，从而解除金的生理效应并使之很快从体内排出。

5.2. 环境保护[115,116]

金矿山在生产过程中产生的大量矿尘是引起作业人员患矽肺病的主要原因。有的矿尘含有砷、铅、汞，能使人中毒；有的含有铀、钍，能引起放射病。甚至某些矿尘达到一定浓度范围时可能会引起燃烧或爆炸。因此，只有根据各种尘源及其所产生矿尘的性状，采取相应的防尘措施以减小其危害。

金生产中外排的工业废水含有剧毒的氰化物、含砷与汞的浮选药剂及含重金属盐的酸性废水。采金船外排废水中主要含有粘土质悬浮物，使接纳污水的河段水体受到污染。对各种来源的废水可分别采用不同方法治理，在达到本国家或地区规定的各种水质标准后才能排放，同时应考虑水资源的再生利用和回收其中有用物质。

金矿山的大气污染，在地面虽不严重，但矿坑空气中矿尘浓度大、氧气含量降低、二氧化碳含量高，还含二氧化硫及氡气等，须加强矿井的防护及通风。使用汞生产金的过程中，须对汞蒸气进行隔离和处理。在焙烧、冶炼中产生的高浓度 SO_2 可用于生产硫酸，低浓度 SO_2 则高空排放。

6. 经济状况

截至1988年为止，世界金产量累计约达118kt。早期人们主要是从砂金中获得金，但到70年代末期，世界上大多数产金国由砂金中产出的数量仅占总量的1.5～2%。近年来，脉金矿产量占主要地位，依次才为伴生金矿和砂金矿。表4给出了80年代世界黄金产量。

表5给出了80年代发达国家和发展中国家的黄金加工量，可从中看到黄金消费的大致情况。

7. 用 途

7.1. 货币储备及奖章

人类用大量金作货币的储备。其中大部分铸成金条、金砖，小部分制成金币。还可用纯金、金合金及镀金制品制成各种奖杯、奖章和纪念章。

7.2. 饰品材料[117～126]

现今多用 Au-Ag-Cu 合金制作首饰。合金中的金含量决定首饰的耐蚀性，银和铜的比例决定颜色深浅和机械性能。当金含量为58.3%（14K）时足以抗暗晦。质量较好的首饰的金含量一般为18K（75%），最常用的配料比为75Au-17～19Ag-628Cu，有时添加少量 Zn、Ni、Co、

Pd。这种合金工艺性能与机械性能搭配好、观赏性能优良，也易于钎焊。

也有用白色金合金(也称K合金)制造首饰。Au-Ag-Pd (-Zn、Cu、Ni) 金合金的压力加工和热处理性能、抗硫化性能、颜色的稳定性均优于 Au-Ni-Cu (-Zn) 合金。

饰品焊料的颜色和成分必须与饰品合金一致或接近，其熔点以低于饰品合金 50～100℃为宜。

7.3. 牙科材料[127～131]

金合金用于制作假牙、牙套、假牙焊接和包覆瓷牙等方面。常用 Au-Ag-Cu 有色金合金，也有用白色金合金的，含金量一般为 50～90%。

7.4. 焊　料[132～136]

对金合金焊料的要求是具有优良的润湿性、焊接强度、耐热性、耐蚀性和工艺性。有 Au-Ni、Au-Cu、Au-Ag-Cu、Au-Pd、Au-Pd-Cu、Au-Ag-Cu-Zn、Au-In 等系列。Au-Cu 系列主要用在电子工业中；Au-Ni 系列的熔点一般较低，较 Au-Cu 系列具有更结实的焊缝及抗蠕变性能，广泛用于航空及火箭技术方面的焊接；Au-Pd 系有较高的熔点、较好的耐蚀性和高温中的抗氧化能力，但硬度和强度不高，可作为高温技术中的焊料。对 p 型半导体材料的焊接采用含有Ⅲ主族元素的 p 型合金焊料，如 Au-Ga、Au-B、Au-In 合金焊料；对 n 型半导体材料的焊接采用含有Ⅴ主族元素的 n 型合金焊料。

7.5. 电接触材料[137～140]

7.5.1. 断开接触材料

对于接触压力小而电压很低的精密接点，尤其是在电流 1～10μA、电压 1～50mV 的条件下，几乎没有别的金属或合金可以代替金合金。Au-Ni 系合金中含镍 5%、9%、10%及 16%的金合金广泛用作轻、中负荷接点。Au-9Ni-0.5Gd 和 Au-9Ni-0.5Y 合金已成功地用作轻负荷的断开和滑动接点材料。从价格考虑 Au-5Ag-20Cu 合金广泛用于继电器触点和插接件。Au-10Pt 合金可满足很高的耐蚀性要求，但价格昂贵。Au-4.5Ag-14.5Cu-8.5Pt-1Zn 和 Au-30Ag-19Cu-10Pt-35Pd-1Zn 适用于做精密接点弹簧。Au-Re 合金作接触点材料能提高电磁继电器和接触式电子测试仪的灵敏度、精度、可靠性和使用寿命。在直流电下工作，对接触点材料的转移提出更高要求时，应采用 Au-5Ni 合金，而在非平衡状态下最好是用 Au-5Co 合金。一种有希望的新触点材料是用铈弥散强化金的合金。

7.5.2. 滑动接触材料

在金基接触材料中，Au-Ag 系合金普遍用于低阻值电位器绕线电阻、电刷及导电环材料。在 Au-Ag-Cu 和 Au-Ag-Cu-Mn 系合金中，Au-33.5Ag-3Cu-3Mn 及 Au-33.5Ag-3Cu-2.5Mn-0.5Gd 合金在航空工业中得到广泛应用。Au-Ni 系合金加入 Cr、Fe、Gd、Y、Zr 及 Cu 等元素适于低、中阻绕阻和电刷材料。Au-Cu 系合金中的 Au-14Cu-10Ag-5Pt-1Ni 和 Au-14.5Cu-8.5Pt-4.5Ag-1Zn 合金可用于电刷及导电环材料。Au-Pd 系合金是高阻绕线材料。

Au-12.9Cu-25.5Zn 形状记忆合金具有最佳形状记忆性能，工业上常用较便宜的 Au-22Cu-31Zn 形状记忆合金制作导线接头。

7.6. 导电材料[141～143]

金基导电材料的应用，在大多数情况下是采用各种不同的方法制作薄金膜，使不导电的物件获得导电性能，如包金玻璃、包金陶瓷、包金石英等被广泛用于电子设备、半导体器件、微型电路中做导体材料。为了在高温下工作，在这种包层中可以加入微量铑以提高热稳定性和阻止晶粒长大。

直径为 10～60μm 的金丝用作导体。在纯金中加入 2.5%Ga 或 0.3%In 制得的二元合金丝的强度极限和延伸率都明显提高。超细金丝是微电子工业的重要材料，主要用作连接引线，把晶体管、集成电路或大规模集成电路的半导体元件与外部引线连接起来。

7.7. 电阻材料[144～146]

金具有低而稳定的电阻性能，加入其它金属可以制作各种高、中、低电阻材料。

Au-Cr 系合金中，Au-2.1Cr 经低温处理后，有良好的电阻温度系数，电阻率为 33μΩ·cm。制成电阻器的电阻值历时 4 年几乎不变，广泛用于测量静态下液体的压力。Au-0.5Cr 合金线圈与 Au-20Cu 合金电刷配对用于滑动的整流子型的馈电线上，系统可靠。

Au-Ni 系合金中，Au-Ni-Cr 作为精密电阻材料性能较好，是用量最大的合金。在 Au-9Ni 中添加少量钒可明显提高其耐蚀性、机械性能及再结晶温度。

Au-Pd 系合金是三元和多元高电阻器的基础，Au-Pd-V 合金具有电阻值高、电阻温度系数和热电势趋于零的综合性能，其中的 Au-20Pd-10V 合金电阻率高达 218μΩ·cm，可制作性能良好的高电阻器件。Au-45Pd-5Mo 合金电阻率为 100μΩ·cm，易于加工，在变形和热处理时其值几乎不变，并有很高的耐机械磨损性能。Au-Pd-Fe 合金具有高电阻率和低电阻温度系数。Au-Pd-Fe-Al 合金是具有最高电阻率的金合金，Au-50Pd-11Fe-1Al 合金的电阻率高达 230μΩ·cm。

金含量为 75%，其余为 Pt、Ag、Cu 的合金可制作高耐磨性、电阻率为 80μΩ·cm 的低接触电阻精密电位计

绕组，在振动强烈而频繁的飞机上使用也能保证其耐久性。在 Au-Ag-Cu-Mn 中加少量钆的五元合金，作为精密电阻材料已大量生产和使用。

7.8. 测温材料[147]

在低温下用热电偶测量温度时，精确度是一个重要的问题，它取决于合金的均匀程度。Au-2.1Co/Ag-0.37Au 热电偶可用于很低温度（4K 以下）的测量。如测量更低的温度（0～4K），可用 Au-0.2Mn/Au-0.2Fe 热电偶。Cu/Au-0.6Co 热电偶适用于 0～－240℃，其中金合金作负极。Au-0.2Fe/Ag-0.3Au 热电偶用于测量低温的导热性。

以金合金为材料可制作热电势很大且对温度敏感的热电偶，用来测量 1300℃以下的温度。在航空技术中控制温度，使用 Au-40Pd/Pt-10Rh 热电偶效果最好，甚至在 1000℃下经过 1000h 后它的误差只有 0.2℃。

7.9. 弹性材料[149,150]

金基弹性材料和复合弹性材料，如 Au-Ir、Au-Ru、Au-Al_2O_3 和 Ag/Au、Au/Al 等，已在航空、航海、航天和军事技术中大量用作陀螺仪表的导电游丝。中国研制的 Au-Pd-Mo-Al 弹性合金无磁、高弹性及弹性后效小。

7.10. 超导材料[151,152]

金与周期表中第Ⅰ、Ⅱ、ⅣA、ⅤA、ⅥA 族的一些元素能生成超导化合物。有些超导金合金如 $AuIn_2$ 已用作 0.5K 以下温度基准材料。

7.11. 镀 层[153～159]

见电镀。

7.12. 浆 料[160～162]

金导体浆料形成的导电膜可与半导体管芯、集成电路片进行低熔共晶焊，也可与铝丝或硅铝丝进行超声热压焊。因此金浆可用于多层布线、单片集成电路的互连，制造更复杂的集成电路。金浆料作为细线工艺的优良导体是极为合适的，但其抗铅锡焊料浸蚀能力差。

金铂导体浆料抗焊料浸蚀的能力在贵金属厚膜导体浆料中为最佳，它能与钌系电阻充分兼容，对电阻体的扩散小，阻值误差可控制在最小限度，作为电阻端头连接性最好，特别适用于某些复杂电路中常需更换元件之处，也用于要求高可靠、高稳定的电路中。

金钯导体浆料性能稳定可靠，对不含银的焊料其抗浸蚀性能较好，披锡后线条轮廓很清晰，可进行金丝球焊和低熔共晶焊，多用于多层布线中高精度电阻端头和引线端头连接。

金钯铂导体浆料比金钯导体浆料具有更好的焊料浸润性和抗焊料浸蚀性。金银钯导体浆料可制造高温烧结独石电容器的电极，其性能良好、工艺稳定。

7.13. 医 药

7.13.1. 诊断及治癌

金胶体是^{198}Au 的制剂，是在核反应堆中辐照金来制备。^{198}Au 的半衰期为 2.7d，由于放射 β-射线与 γ-射线而在医学上用于放射疗法和各种目的的诊断。在对骨髓扫描、胃和肺的外形描绘上，可使这些器官吸收放射性胶体金后，以闪烁法测量放射性而进行观察。胶体^{198}Au溶液是灭菌的注射剂，由于在注射部位沉积而不扩散，因此适用于治癌，^{198}Au 的寿命短因而对人的危险性小。注入体内的金胶体约有 90%聚集于肝的库柏（Kupffer）细胞，画出其从血中的消失曲线并测定肝血流量，就能判断相关连的肝病变。向静脉内注入的金胶体，除肝外还分布于脾脏和骨髓，由骨髓中的胶体量及其分布就能清楚地反映造血的机能，从而可由骨髓的肿瘤局部性变化发现癌的转移[112]。此外，金胶体还用于免疫金染色技术而应用作常规垂体瘤电镜标本，对不同类型的内分泌激素进行超微结构上的定位研究[163]。

硫代苹果酸金钠 [42722-04-3][164]、硫代葡萄糖金 [12192-57-3][165]及金诺芬 [34031-32-8] 等几个金的有机化合物已用于治癌的研究。

7.13.2. 抗风湿性关节炎

风湿病是一种引起人体组织结构破坏和功能丧失的难以控制的慢性病。曾使用过金的无机化合物，如亚硫酸根合金酸盐及硫代硫酸根合金酸盐治病。随后被疗效高且毒副作用较小的金-硫有机化合物所取代，它们是硫代苹果酸金钠（Na_2AuTM）、硫代葡萄糖金（AuTG），用于肌肉注射；金诺芬[金乙酰基葡萄糖衍生物，S-2,3,4,6-tetraacetyl-1-β-D-thioglucose （triethylphosphine） gold（Ⅰ），$Et_3PAupATG$]是口服药，它是 20 世纪 70 年代以来新的抗类风湿金药物，由于疗效较高且毒副作用较小，在临床上得到广泛应用。

7.13.3. 其它医药

20 世纪 20 年代就曾使用过亚硫酸根合金酸盐和硫代硫酸根合金酸盐等治疗结核、梅毒和麻风等疾病。而金-硫有机化合物如硫代苹果酸金钠等对牛皮癣、盘状狼疮和天疱疮等也有疗效。试管内的抗菌性试验表明，如金磺胺嘧啶和金磺胺二噻二唑等具有较高的抗菌性，可用于治疗皮肤病。

此外，金银线可用于固定碎骨；金箔能处理神经受损的烧伤和治疗皮肤溃疡；中医针灸治疗用的针有金针、银针及不锈钢针，金针的优点是不易被腐蚀和变色，但

由于纯金软而易弯曲，常制成 Au-Ag-Cu 或 Au-Ag-Cu-Zn 的合金针。

参考文献

[1] 北京钢铁学院，《中国冶金简史》编写小组编，《中国冶金简史》，34页，科学出版社，北京，1978年。

[2] 华觉明等编译，《世界冶金发展史》，504页，科学技术文献出版社，北京，1985年。

[3] 杜石然等编著，《中国科学技术史稿》，上册，267～269页，科学出版社，北京，1985年。

[4] 高之栋，《自然科学史讲话》，30页，陕西科学技术出版社，西安，1986年。

[5] 潘吉星编著，《天工开物导读》，107～113页，巴蜀书社，成都，1988年。

[6] Гинзбург, С. И. идр., "Руководство по химическому анализу платиновых металлов и золота", СТР. 18, Изд-во «Наука», Москва, 1965.

[7] 王酒颖编译，《化学元素》，480～486页，贵州人民出版社，贵阳，1987年。

[8] 扎米亚廷 O. B. 等著，刘和庆等译，《含金矿砂和砾岩的选矿》，61～139页，冶金工业出版社，北京，1980年。

[9] Демидов, В. И., Цветный металлы, (7), 91(1983).

[10] Максимов, А. В. и др., Цветный металлы, (7), 92(1983).

[11] 王文潜，黄金，(4)，31(1984)。

[12] 范象波，黄金，(5)，44(1986)。

[13] 吉林省冶金研究所等编，《金的选矿》，15～185页，冶金工业出版社，北京，1978年。

[14] 方曼英等，贵金属，4(2)，16(1983)。

[15] 刘汉钊，黄金，(4)，33(1986)。

[16] 陈天贵，黄金，13(7)，41(1992)。

[17] 盛桂云等，黄金，11(3)，30(1990)。

[18] 石占有等，黄金，12(7)，45(1991)。

[19] 邓天佑，黄金，12(6)，36(1991)。

[20] Clem, B. M., *E/MJ*, 183(4), 68(1982).

[21] Hollaway, J. W., *Mining Magazine*, 149(2), 116(1983).

[22] 周国义等，黄金，12(6)，29(1991)。

[23] 饶敦朴等，黄金，13(2)，35(1992)。

[24] 张文胜等，黄金，13(8)，41(1992)。

[25] 姜涛等，黄金，12(5)，26(1991)。

[26] 王德全等，黄金，12(7)，48(1991)。

[27] 葛伟勋，黄金，11(5)，28(1990)。

[28] 马金环，黄金，11(4)，25(1990)。

[29] 王韩生，黄金，13(4)，37(1992)。

[30] 杨凤，黄金，13(8)，47(1992)。

[31] 孙兴泉，黄金，9(1)，31(1988)。

[32] 刘铭禹等，黄金，(3)，49(1986)。

[33] 聂勇英，黄金，11(6)，51(1990)。

[34] 刘滇溶，黄金，11(6)，29(1990)。

[35] 赵震峰，黄金，12(8)，51(1991)。

[36] 卞直旭等，黄金，13(4)，42(1992)。

[37] 冯国臣，黄金，13(5)，31(1992)。

[38] 郑拼英，黄金，(3)，36(1986)。

[39] 王槐三等，黄金，11(5)，18(1990)。

[40] 刘忠孝等，黄金，13(5)，49(1992)。

[41] 黄礼煌，黄金，(3)，25(1980)。

[42] 李玉莲等，黄金，12(5)，33(1991)。

[43] 张箭等，黄金，11(3)，24(1990)。

[44] 许绍权，贵金属，4(4)，1(1985)。

[45] 徐悦华等，黄金，13(3)，30(1992)。

[46] 黄孔宜，贵金属，2(1)，55(1981)。

[47] 刘光恒等，贵金属，9(3)，22(1988)。

[48] 朱永善等，贵金属，4(3)，24(1983)。

[49] 曹永占，贵金属，10(3)，8(1989)。

[50] Calmanovici, B., Kerbel, H., Gal-Or, L., *Gold Bull.*, 16(2), 44(1983).

[51] Niederkorn J. S. et al., *Gold Bull.*, 17(4), 128(1984).

[52] 李叙谦，黄金，9(1)，43(1988)。

[53] 毛欢庆等，贵金属，3(1)，27(1982)。

[54] 陈昌禄等，贵金属，2(3)，22(1981)。

[55] 孙林权等，贵金属，12(2)，54(1991)。

[56] 熊宗国，贵金属，13(3)，30(1992)。

[57] 何纯孝等，《贵金属合金相图》，5～248页，冶金工业出版社，北京，1983年。

[58] Головин, В. А. и др., "Свойство Благородных Металлов и сплавов" СТР. 62～85, 129～142, Металлургия, Москва, 1964.

[59] 《贵金属材料加工手册》编写组，《贵金属材料加工手册》，34～96页，冶金工业出版社，北京，1978年。

[60] Hansen, M., Anderko, K., "Constitution of Binary Alloys", 2nd ed., pp. 186～245, McGraw-Hill, New York, 1958.

[61] Elliott, R. P., "Constitution of Binary Alloys", First supplement, pp. 83～108, McGraw-Hill, New York, 1965.

[62] 兰新哲等，黄金，12(6)，44(1991)。

[63] Waters, J. H. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 87, 3534(1965).

[64] 河南大学等编，《配位化学》，182页，河南大学出版社，开封，1989年。

[65] 赵继周，《高等无机化学》，461～463页，北京师范大学出版社，北京，1987年。

[66] 尾崎萃等，"貴金属元素の化学と応用"，p. 95，発行所株式会社講談社，東京，1984年.

[67] 鈴木平等，"貴金属の科学"，基礎編，pp. 162～164, 191～193，発行所田中貴金属工業株式会社，東京，1985年.

[68] 顾耿阳，《贵金属元素化学与应用》，534～552页，复汉出版社，台南，1990年。

[69] 顾翼东等，《化学词典》，723页，上海辞书出版社，上海，1989年。

[70] 同[66]，pp. 481～498.

[71] 同[69]，633页。

[72] 同[69]，233页、921页、925页。

[73] 同[69]，965页。

[74] 同[69],48页,911页,913页。
[75] 同[69],53页。
[76] 同[69],15页。
[77] 龚铎秋等,黄金,(1),48(1987)。
[78] 薛光,《金的分析化学》,1～597页,宇航出版社,北京,1990年。
[79] Young,R.S.,*Gold Bull.*,13(1),9(1980).
[80] 龚心若,黄金,11(1),43(1990)。
[81] 但德忠,黄金,10(9),42(1989);10(10),35(1989)。
[82] 中华人民共和国冶金工业部部标准,《贵金属合金化学分析方法》,5～60页,技术标准出版社,北京,1980年。
[83] Карпов, Ю. А. идр., Ж. аналит. химии, 40(3), 373 (1985).
[84] 姚继扬等,黄金,13(1),53(1992)。
[85] Барышников, И. ф. и др., "Пробоотбирание и анализ благородных металлов", СТР. 9～64, Издво《Металлургия》, Москва, 1978.
[86] 吴瑞林,黄金,13(6),50(1992)。
[87] 范斌,分析试验室,8(9),60(1987)。
[88] Das,N.R.,Bhattacharyya,S.N.,黄金,(3),59(1980).
[89] 周锡帆,贵金属,10(1),39(1989)。
[90] Bao, B.V. et al., *Fresenius' Z. Anal. Chem.*, 309(5), 406 (1981).
[91] Vuilleumie,R.P.,*Aurum*,(24),36(1985).
[92] 杨丙雨,贵金属,6(2),39(1985)。
[93] 蔡树型等,《贵金属分析》,38～123页,冶金工业出版社,北京,1984年。
[94] Carter,R.A.,*Engineering and Mining Journal*,6,(1991). [译文见《国外黄金参考》,(1),27(1992)。]
[95] Rozycki,C.,*Chem. Anal.* (*Warsaw*),27(5～6),367(1982).
[96] Rao,B.V. et al.,*Indian J. Technol.*,17(8),321(1979).
[97] Tsukahara,I.,*Talanta*,24(10),633(1977).
[98] 张增瑞等,分析化学,11(4),257(1983)。
[99] 王学杰等,黄金,10(2),35;10(3),50;(1989)。
[100] 耿征,贵金属,13(1),66(1992)。
[101] Головина, А. П. идр. Ж. аналит. химии, 40 (5), 810 (1985).
[102] 熊湘等,黄金,9(5),51(1988)。
[103] Grases,F. etc.,*Analusis*,9(1～2),66(1981).
[104] 陈友祎,光谱学与光谱分析,8(4),67(1988)。
[105] Юделевиц,И. Г. идр.,Зав. лаб.,47(8),24(1981).
[106] Skrabak,J.W. et al.,分析化学,15(9),847(1987).
[107] 王自森,贵金属,7(2),38(1986)。
[108] 董守安,分析试验室,6(11),41(1987)。
[109] Harrar,J.E. et al.,*Plat. Surf. Finish.*,68(1),41(1981).
[110] Dalhouste University,黄金,(2),61(1986)。
[111] 任跃武,黄金,(1),19(1982)。
[112] 同[67],pp. 328～332.
[113] 施桂英等,新药与临床,11(1),54(1992)。
[114] Rubin,M. et al.,*Proc. Soc. Exp. Biol. Med.*,124,290 (1967).
[115] 莫志凡,黄金,13(6),55(1992)。
[116] 龚喜林等,黄金,13(8),51(1992)。
[117] 刘立余,贵金属,6(3),46(1985)。
[118] Zwingmann,G.,*Gold Bull.*,11(1),9(1978).
[119] Jackson,R.S.,*Gold Bull.*,11(3),88(1978).
[120] Oconnor,G.P.,*Gold Bull.*,11(2),35(1978).
[121] McDonald, A. S., Sistare, G. H., *Gold Bull.*, 11(3), 66 (1978).
[122] Saeger,K.E. et al.,*Gold Bull.*,10(1),10(1977).
[123] Kuhn,A.T. et al.,*Gold Bull.*,21(1),17(1988)。
[124] Rapson,W.S.,*Gold Bull.*,23(4),125(1990).
[125] 陈信燕编著,《金银首饰》,1～98页,安徽科学技术出版社,合肥,1988年。
[126] 叶金毅编,《首饰知识200问》,1～173页,上海科学技术出版社,上海,1988年。
[127] 山根正次等,金属,50(3),14(1980).
[128] 中村健吾,金属,50(3),29(1980).
[129] Donaldson,J.A.,*Gold Bull.*,13(4),160(1980).
[130] Knosp,H.,et al.,*Gold Bull.*,14(2),57(1981).
[131] 冯本政等,贵金属,10(4),61(1989)。
[132] Schwartz,M.M.,*Gold Bull.*,8(4),102(1975).
[133] US 3579312 (1971), Short, O. A. (E. I. du Pont de Nemours & Co., Inc.).
[134] 刘联宝等编著,《陶瓷-金属封接技术指南》,57页,国防工业出版社,北京,1990年。
[135] Jacobson,D.M. et al.,*Gold Bull.*,22(1),9(1989).
[136] 宁远涛等,贵金属,10(4),65(1989)。
[137] 喻育东等,贵金属,5(3),30(1984)。
[138] 张书仁等,贵金属,4(3),15(1983)。
[139] 谢自能,贵金属,11(1),44(1990)。
[140] Hill,J.S.,*Gold Bull.*,9(3),76(1976).
[141] 周新铭,贵金属,12(3),61(1991)。
[142] Coleman,M.V. et al.,*Gold Bull.*,10(3),74(1977).
[143] 周新铭等,贵金属,10(2),49(1989)。
[144] 张书仁,贵金属,6(3),54(1985)。
[145] 谢自能等,贵金属,2(1),1(1981)。
[146] Sperner,F.A.,*Gold Bull.*,6(3),72(1973).
[147] US3066177 (1962). Schneider, J. F., Accinno, D. (Engelhard Industries, Inc.).
[148] 昆明贵金属研究所漏板材料组,贵金属,2(2),10(1981);2(3),24(1981)。
[149] 曹西庚,贵金属,13(2),34(1992)。
[150] 昆明贵金属研究所四室,贵金属,(3),60(1978)。
[151] Khan,H.R.,*Gold Bull.*,17(3),94(1984).
[152] Khan,H.R. et al.,*Gold Bull.*,8(4),114(1975).
[153] 沈宁一等编,《表面处理工艺手册》,146～148页,201～205页,252～254页,上海科技出版社,上海,1991年。
[154] Arrowsmith,D.J.,*Metal Finishing*,85(9),41(1987).
[155] Deuber,J.M.,*Metal Finishing*,81(10),47(1983).

[156] Deuber, J. M., *Metal Finishing*, 81(11), 35(1983).
[157] 依·茵·萨达那等，电镀与精饰，9(4)，23(1987)。
[158] Arrowsmith, D. J., *Gold Bull.*, 19(4), 117(1986).
[159] 郭鹤桐，材料保护，23(1～2)，55(1990)。
[160] 康本潮等，电子元件与材料，(1)，73(1982)。
[161] 曲喜新等编，《电子元件材料手册》，450～458页，电子工业出版社，北京，1989年。
[162] 俞守耕等，贵金属，7(1)，12(1986)。
[163] 陆应麟等，肿瘤，10(2)，79(1990)。
[164] Grootveld, M. C. et al., *J. Inorg. Biochem.*, 19, 51(1983).
[165] Calis, G. H. M. et al., *J. Inorg. Biochem.*, 17, 139(1982).

基本参考文献

1. 田中清一郎，"贵金属の科学"，应用編，発行所田中貴金属工業株式会社，東京，1985年.
2. 莊修田编译，《黄金手册》，上晶出版社，台北，1981年。
3. 徐敏时等编，《黄金生产知识》，冶金工业出版社，北京，1990年。
4. 《黄金矿山实用手册》编写组编，《黄金矿山实用手册》，中国工人出版社，北京，1990年。
5. 黄振卿等编，《简明黄金实用手册》，东北师范大学出版社，长春，1991年。
6. 马斯列尼茨基 H. H. 著，田玉芝等译，《贵金属冶金学》，原子能出版社，北京，1992年。
7. 黎鼎鑫等编，《贵金属提取与精炼》，中南工业大学出版社，长沙，1991年。
8. 孙戬编著，《金银冶金》，冶金工业出版社，北京，1986年。
9. Малышев, В. М., "Золото", Металлургиздат, Москва, 1979.
10. 赵捷等编，《黄金冶金》，原子能出版社，北京，1988年。
11. 蒂莫西·格林著，袁俊矩等译，《当代世界黄金》，中国黄金学会，吉林省东北师范大学校办印刷厂，1990年。

jinshu biaomian chuli

金属表面处理　Metal Surface Treatments

吴东棣　华东理工大学（1.，2.，3.，统稿）
徐佐仁　上海交通大学（4.，5.，6.）

1. **概述**…… 582
2. **金属表面的清理**…… 582
2.1. 机械清理…… 582
2.2. 水剂清洗…… 582
2.2.1. 碱性清洗剂…… 583
2.2.2. 中性清洗剂…… 583
2.2.3. 酸性清洗剂…… 584
2.3. 有机溶剂清洗…… 584
2.4. 盐浴浸渍清理…… 584
2.4.1. 盐浴的构造…… 584
2.4.2. 金属的去皮…… 584
3. **金属表面的化学转化**…… 585
3.1. 阳极氧化…… 585
3.2. 化学氧化…… 586
3.3. 磷酸盐化…… 587
3.3.1. 膜的组成、结构与性能…… 587
3.3.2. 应用…… 588
3.4. 铬酸盐化…… 588
3.5. 草酸盐化…… 588
4. **钢的化学表面热处理**…… 589
4.1. 渗碳…… 589
4.1.1. 基本原理…… 589
4.1.2. 渗碳用钢和渗碳后处理…… 591
4.1.3. 渗碳层的组织和性能…… 591
4.1.4. 工艺方法…… 591
4.2. 渗氮…… 595
4.2.1. 气体渗氮…… 595
4.2.2. 盐浴渗氮…… 596
4.2.3. 等离子渗氮…… 596
4.2.4. 流态层渗氮…… 597
4.2.5. 低温淬火表面扩散渗氮…… 597
4.3. 氮碳共渗…… 598
4.3.1. 气体氮碳共渗…… 598
4.3.2. 盐浴氮碳共渗…… 600
4.4. 渗硼…… 600
4.5. 渗硅…… 601
4.5.1. 工艺方法…… 601
4.5.2. 渗硅层的组织和性能…… 601
4.6. 渗铝…… 602
5. **金属的物理表面处理**…… 603
5.1. 感应加热表面硬化处理…… 603
5.1.1. 基本原理…… 603
5.1.2. 技术装备进展…… 604
5.1.3. 工艺进展…… 604
5.2. 等离子弧表面硬化处理…… 605
5.3. 激光表面硬化处理…… 605
5.4. 火焰加热表面淬火…… 605
6. **其它方法**…… 605
6.1. 离子注入…… 605
6.1.1. 金属表面处理用离子注入装置…… 606
6.1.2. 离子注入与钢铁材料的摩擦磨损和耐蚀性能…… 606
6.1.3. 离子注入表面改性技术的生产应用…… 606
6.2. 喷丸表面强化…… 606
6.2.1. 原理…… 606
6.2.2. 喷丸工艺的参数控制…… 607
6.3. 电镀…… 608
6.4. 化学镀…… 608
6.5. 薄膜沉积…… 608
6.6. 热喷涂…… 608
6.7. 油漆…… 608
参考文献…… 608
基本参考文献…… 608

1. 概 述

尽管目前塑料的应用已非常广泛，但金属仍然是主要的结构材料。它们具有强度高、可加工性好、价格较低、耐高温、耐磨损、导热性好等性能。

金属表面处理的作用是改善金属的某些性能或获得原先不具备的性能。例如：增强表面的耐腐蚀性；提高表面硬度，增强耐磨性与疲劳强度；装饰表面，使之具有所需的色彩、亮度、花纹、图案等。以及改善润滑性能、电学性能等。

金属表面处理的对象主要是铁基金属，但近年来有色金属及其合金的表面处理获得了越来越广泛的应用。金属表面处理的方法很多，大体上可以分为金属表面清理、在金属表面上加覆盖层、对金属表面以化学或物理方法转化等类。金属表面清理往往作为其它方法的预处理。

金属表面覆盖技术包括电镀、化学镀、薄膜沉积、热浸渍与热喷涂、油漆、塑料涂覆。

金属表面的转化是对经过清理的零部件表面，利用物理的（包括机械的）或化学的方法，使表面层的组成与性质发生变化，从而获得所需要的性能。经过转化后的表面层厚度可以达几微米或几毫米，视用途和所采用的工艺而定。按原理分，金属表面转化的方法主要有以下3类。

(1) 化学转化法 利用化学和电化学的方法，在金属表面形成一层化合物膜。这种方法大量应用于有色金属，有时也应用于钢铁零件。

(2) 化学热处理 主要用于钢的表面化学热处理。将钢制零件置于含有补充元素（碳、氮、硼等）的介质中，经过加热-冷却，使补充元素渗入表层并发生组织变化和相变，可以使表面获得所需要的性能。

(3) 物理方法处理 主要用于钢的表面处理。物理的方法包括感应加热、激光照射、离子注入等。

各种表面转化方法中通常伴有物理化学过程。

金属表面的“着色”可以用表面转化的方法也可以用覆盖层的方法进行，但都至少带有防腐蚀的目的，有时甚至以防腐蚀为主要目的。

中国汉墓中出土的宝剑，经检验发现心部含碳量为0.15～0.4%，而表面含碳量达0.6%以上[1]，说明中国在两千年前就已掌握了“表面渗碳”的处理技术。

2. 金属表面的清理

在经过机械加工的零件、轧制件（板材、管材、异形型材等）以及经塑性加工成形并焊接的部件（如容器）、铸件等表面往往附有油类污物、氧化物（如铁锈、轧皮等）以及其它来源的污垢。在铸件上还常沾有型砂，由于与表面烧结而难以彻底清除。因此，在进行表面处理之前，必须用机械的或化学的方法清理表面。由于机械法不易触及所有角落，且易导致表面过多的磨损，故化学法是最常用的方法。各种方法又常是结合使用的。

2.1. 机械清理

用手工对工件表面进行清理，不仅劳动量大，而且很不彻底。对小型灰铸铁件，可将它们放入回转圆筒中，加入三角形或异形的铁块一起转动一定时间，以去除表面上的砂和铁锈。更加广泛使用的是磨料喷射法(abrasive blasting)，即将磨料与空气或水在离心力或压力作用下喷向工件的表面，以达到清理的目的[2]。由于金属材料也会受到磨料的磨损，选择工艺条件时应使污垢的去除速度大大超过金属的磨损速度（这一原则也同样适用于机械清理以外的各种清理方法）。磨料喷射清理分为干法与湿法两种：

(1) 干法 通常用压缩空气吹带磨料喷向工件表面。广泛使用的磨料是砂，因此常称为喷砂处理（sand blasting）。实际上，现在已广泛使用其它天然磨料或人造磨料，例如氧化铝，碳化硅，石英粉。干法清理使用的磨料，颗粒尺寸通常在20～300目之间。磨料在使用过程中本身也会粉碎，应当尽可能在密闭空间中操作，并配以良好的粉尘回收和除尘设备，以保障工人的健康。在干法清理中，喷嘴的磨损比较严重。喷嘴的材料常选用硬化钢、或碳化硼、刚玉、碳化硅等材料。这些材料制的喷嘴虽然很贵，但寿命长，并且由于尺寸变化小，可以较长时间地保持设定的流速，节约空气消耗量。

(2) 湿法 将磨料悬浮在含有化学介质的水中，形成泥浆状的物料，并不停地搅拌以防止沉淀。将泥浆用压缩空气由喷嘴压出，射向工件表面。湿法清理使用的磨料，颗粒尺寸60～5000目，即可以使用较细的磨料。磨料的材料与干法基本相同。近年来，细玻璃珠获得了推广应用，因为它基本上不会使金属受到磨损。湿法与干法比较，其优点是可以获得较为光洁的表面和较高的面积覆盖率。湿法清理基本上都是在箱式设备中进行，这类设备通常附有传送带、水冲洗-烘干装置等附属设备。

由于机械清理法清除污垢不彻底，因此常被人们认为是最不令人满意的方法。然而，对于大型预制结构，例如压力容器，机械清理可能是唯一可行的方法。此外，机械清理对于除去毛坯生产过程中所产生的不规则边缘与粗糙表面（如铸件的飞边、浇口、粘砂等）却是特别有效的方法。

2.2. 水剂清洗

污垢大体可以分为两类：一类是有机化合物，包括可以皂化的动植物油、不能皂化的矿物油、蜡以及从前一道工序中沾上的有机物（如阻蚀剂）等；另一类是无

机化合物，包括氧化皮、金属余屑、尘土以及机械清洗后残留的磨料等。除了机械地附着的污垢易于清除之外，大多数污垢要求用溶解或化学反应的方法加以清理。水剂清洗成本较低，应优先予以考虑。对于大尺寸构件，水剂清洗是较为可行的。

水剂清洗的机理可以是下列机理中的一种或几种[3]。

(1) 润湿　清洗剂润湿金属表面，从而降低了污垢与金属的结合力。实际上，这也是清洗的先决条件。

(2) 乳化　在清洗剂中的表面活性剂的作用下，油污被乳化而分散。

(3) 增溶　在表面活性剂作用下，油污在水中的溶解度增高。

(4) 皂化　由于碱性物质的作用，油脂转化为皂(脂肪酸盐)。

(5) 絮散　污垢被分散成极小的颗粒，脱离金属表面，弥散在水中且不再凝聚。

(6) 多价螯合　移去易结垢的 Ca^{2+}、Mg^{2+}等金属离子，防止生成不溶性表皮。

(7) 机械作用　通过清洗溶液或工件本身的运动，移去已分离的污垢，提高清洗效率。

水基清洗剂的成分一般含有无机化合物、表面活性剂、缓蚀剂、水质软化剂等。通常分为碱性、中性、酸性3大类，其应用范围见表1。

表1　水基清洗剂的分类

清洗剂分类	主要成分	应用举例
强碱性	苛性碱，硅酸盐，磷酸盐，螯合剂，表面活性剂	严重污垢的清除，电解除脂
弱碱性	磷酸盐，硼酸盐，螯合剂，碳酸盐，表面活性剂	经机加工的零件，作为表面处理前的预清理
中性	表面活性剂，缓蚀剂，磷酸盐，溶剂	精细表面的清洗
弱酸性	酸性盐(磷酸二氢盐)，表面活性剂	清洗加磷酸盐化
强酸性	硫酸或盐酸，缓蚀剂	钢铁除锈

清洗的方法一般有喷淋法、浸渍法、喷淋加浸渍法、电化学法及手工操作等几种。

2.2.1.　碱性清洗剂

弱碱性与强碱性清洗剂是金属表面清理中最常用的。所采用的无机化合物有氢氧化钠、硅酸盐、正磷酸盐、三聚磷酸盐、硼酸盐、碳酸盐等，有时还加上螯合剂。它们通称为基本组分(builders)。表面活性剂的选择与清洗方法有关。在喷淋法中采用低泡非离子型表面活性剂；在浸渍法中可采用阳离子型表面活性剂。通常需采用混合配方的表面活性剂，因为单一配方不能达到所要求的发泡性能、乳化能力、润湿性、化学稳定性和清净能力。表面活性剂与基本组分之间有明显的协同强化作用，如图1所示[4]。

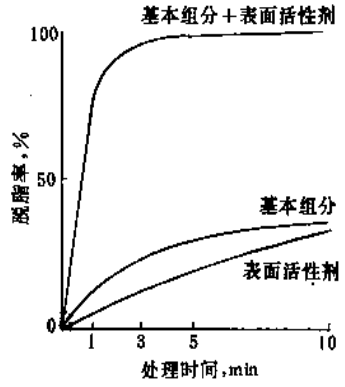


图1　基本组分（2%）与表面活性剂（0.1%）的协同加强作用

弱碱性或强碱性清洗剂的选择决定于工件材料和污垢的性质。氢氧化钠用于须将油脂皂化和须采用电化学法的场合。硅酸盐的去垢能力很强，适于清理难清理的污垢。在清理过程中，会有一薄层的硅酸盐膜附着于钢、铝或锌的表面上，对铝和锌来说，这层膜阻止了它们被碱性溶液腐蚀。

磷酸盐的去污能力也很好。它们能减低水的硬度，从而充分发挥表面活性剂的作用。螯合剂也增强了这一效果。以硼酸盐为基本组分的清洗剂用于清洗铝及镀锌的表面。硼酸盐和碳酸盐对清洗溶液的pH值起缓冲作用。

金属表面的除垢与去油分两阶段进行。在第一阶段大部分油污由于机械动作（搅拌、晃动等）而移走。亦可用超声或电流来加强这一过程。对溶液加热亦有利于移走污垢。在第二阶段余下的油脂层由于表面活性剂的作用而被“卷离”。如果油脂是可以乳化的，乳液体系的形成亦有助于分离。然后，基本组分与表面活性剂使剥离下来的污垢分散而使之远离被清净的表面。最后，用清水冲洗表面。清水冲洗同时也洗掉了表面上残留的无机化合物，防止表面被腐蚀。最好紧接着就进行后续的表面处理工艺，如电镀、搪玻璃、磷酸盐化等。

2.2.2.　中性清洗剂

中性清洗剂通常不含无机化合物。它们的配方通常基于几种表面活性剂（主要是非离子型的）的组合。用于钢铁时，加入脂肪酸与胺的衍生物作为阻蚀剂，用于非铁金属与轻金属时，以三氮化物为阻蚀剂。

采用中性清洗剂的目的之一是获得临时的腐蚀防

护，使工件在潮湿环境下在较长时间内不受侵蚀。在清洗之后，有一层透明的中性清洗剂膜留在工件的表面，它不影响后续的表面处理工艺。通常不再进行清水冲洗。中性清洗剂在汽车工业、航空工业、金属结构制造业、维修行业以及热处理行业中正获得日益广泛的应用，并且已在很大范围内取代了有机溶剂清洗。

2.2.3. 酸性清洗剂

弱酸性清净与钝化剂是以磷酸或碱金属磷酸盐为基础的。在清洗剂中加入表面活性剂以去除油污、油脂及金属屑，可以免去用中性或碱性溶液的预清洗。表面活性剂为低泡非离子型的，例如乙基化脂肪酸。除了除去油脂以外，溶剂中的碱性金属磷化物会在表面上造成一层带晕光的蓝灰色磷酸铁，紧密地附着在表面上。由于这种覆盖层的厚度在可见光的波长范围内，故对工件的表观没有影响。弱酸性清洗液的 pH 值在 3.5～5.5 之间。它们主要用在家用与办公室器具的制作中。

强酸性清洗剂主要用于钢铁的除锈（酸洗工艺）。钢铁的酸洗可用硫酸（浓度 5～10%，温度≤95℃，时间 2～5min）或盐酸（浓度 1～10%，温度 20～50℃，时间 1～5min）。硫酸价廉而盐酸除锈快。清洗时用哪一种主要决定于成本，同时也应考虑锈层的组成结构。硫酸能较快地溶解魏氏体（FeO_x）的内层，从而使外层剥离下来，盐酸能溶解磁性氧化铁（Fe_3O_4）和三氧化二铁。清洗剂中应添加缓蚀剂，以使腐蚀降到最低。缓蚀剂种类很多，每种缓蚀剂只适用于特定的酸洗工艺和合金体系。

磷酸除锈是有效的，并伴有表面的磷酸盐化，但不适合于清洗厚的铁锈层，因为成本太高。高合金钢只能用含有 2～10%的氢氟酸的清洗液清洗。

酸洗以后必须立即进行漂洗和干燥，并尽快进入下一步表面处理工序。

2.3. 有机溶剂清洗

利用各种有机溶剂去溶解金属表面上的油品以及尚未氧化变质的润滑脂。通常采用浸没法，辅以搅拌。“蒸气除脂”是将工件悬挂起来，通过溶剂的蒸发-冷凝来冲洗其表面。因为大多数有机溶剂有一定的毒性，所以完整的溶剂清洗装置应该是一个不损耗溶剂的回收循环系统。常用的溶剂有全氯乙烯、三氯乙烯、1,1,1-三氯乙烷、含氯氟烃及其它含卤素的烃类。这些溶剂的渗透性好，能使工件上的每一个角落、孔洞以至毛细管都能清洗到。由于卤化烃类能与水和氧进行加成或置换反应，生成氯化氢或氟化氢，因此，在溶剂中要加稳定剂（如醇类、1,2-环氧丁烷等）。鉴于金属皂类、颜料、金属屑等污物不能被溶解，有时必须采用超声波等辅助机械手段。有机溶剂清洗由于系统复杂，环保要求高，溶剂价格昂贵，近年来已趋于衰落。

2.4. 盐浴浸渍清理

熔盐浴（简称盐浴）由无水无机化合物的熔体构成，工作温度为 200～540℃。用于金属表面清理的盐浴需具有化学活性，能与金属表面需清除的杂质作用而不损及金属本体。盐浴所能有效地清除的杂质包括在热处理或热成形过程中产生的金属氧化皮、润滑介质、等离子沉积的耐磨覆盖层（零件的再用或修复）、油漆或塑料涂层、铸造残砂等。盐浴主要用于常规的水剂清洗或溶剂清洗无能为力的场合。

2.4.1. 盐浴的构造

盐浴的化学组分取决于清理的目标、合理的操作温度和长期的热稳定性。根据组分的不同，盐浴可以是还原性的，中性的或氧化性的。多数盐浴的操作寿命很长，因它不同于水剂清洗，不需完全倒掉而可以继续工作。

用盐浴进行清理时，在多数情况下会形成一些副产品，它们在盐浴中很难溶解。即使这些副产品在盐浴中达到了饱和浓度，盐浴本身的化学活性仍维持不变，可以继续去除污垢。采用图 2[5]的收集系统可以方便地将副产品从盐浴的工作区中移出。然后加入新鲜盐料以恢复原先的液面与化学成分。

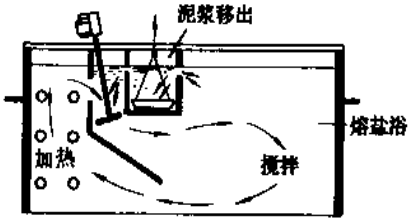


图 2 从熔盐浴中移去沉淀的副产品

2.4.2. 金属的去皮

盐浴最大的应用是去除金属上的氧化皮（简称去皮）。主要对象是不锈钢，镍钴基超级合金，钛合金等金属材料，不适用于碳钢。

多年来金属的去皮依赖酸洗。然而，近代发展的合金越来越能抗酸和抗腐，它们的氧化皮也是抗酸的。为了去皮而提高酸的强度和操作温度只能是有害而无利。合理的办法是把盐浴与酸洗结合起来，即先用盐浴将氧化皮改性，然后以酸洗完成清洗过程。在后续的酸洗中所用酸的浓度和操作温度都可以较低。

用于去皮操作的盐浴多数是氧化性的。它们的组分有碱金属氢氧化物、碱金属硝酸盐、氧化剂等，有时还加一些催化剂（如碱金属的铬酸盐、钒酸盐、锰酸盐）以控制合适的化学位。这些熔盐对去除热加工过程（锻造、

退火、消除内应力等）所形成的顽固的氧化皮非常有效。工件浸入维持在315～510℃的氧化性盐浴中，经过几秒到几分钟后即完成了氧化皮的改性。

氧化皮改性的过程包含两个阶段。在第一阶段中，金属氧化物在氧化性熔盐作用下，从低价状态变为高价状态。在第二阶段中，新形成的高价金属氧化物与盐浴中的其它组分起化学作用形成可溶性及不可溶性的新的化合物。以铬为例，低价铬的氧化物被盐浴氧化成Cr(Ⅵ)氧化物，后者又溶解于盐浴，形成碱金属的铬酸盐：

$$CrO+O_2 \longrightarrow CrO_3$$
$$2Cr_2O_3+3O_2 \longrightarrow 4CrO_3$$
$$CrO_3+2NaOH \longrightarrow Na_2CrO_4+H_2O$$

其它金属所起的反应也是相似的。

碱金属的铬酸盐既溶于盐浴也溶于水。在改性工序完成后，将工件取出并迅速浸入水中，称为“淬火”。淬火既冷却了工件，又对氧化皮进行热冲击，同时也溶解掉了水溶性氧化物。原有氧化皮厚度的80%在改性过程中被去除。在淬火以后，在金属表面上还留下一层薄的氧化物膜。这些金属氧化物处于高价状态，很容易用酸洗的方法去除。

铸件在铸造过程中表面上会粘上（烧结）少许芯砂或型砂。用机械方法清理，困难在于有些地方无法触及，而用水剂清洗则砂子不起化学作用。残留的砂子在运转中忽然脱落，会对关键部件起极大的破坏作用。而盐浴对铸件清理有独到的效用。芯砂与型砂的主要组分通常是二氧化硅。含有碱金属氢氧化物的盐浴能与其起作用而生成碱金属的硅酸盐：

$$SiO_2+2OH^- \longrightarrow SiO_3^{2-}+H_2O$$

芯砂与型砂中还含有硅酸锆和硅酸铝，它们虽与盐浴不起反应，但当主体的二氧化硅被反应掉时，它们也会松脱开来。

3. 金属表面的化学转化

金属表面的化学转化是指人为地选定某种介质，使之与金属的表层起反应，生成一层附着牢固、在水和给定介质中难溶的稳定化合物。这种化合物膜亦称为化学转化膜。这种化学反应可以是纯化学的，也可以是电化学的。金属同选定介质间的界面反应，有时还可能有二次产物，并且它们可以成为金属上膜层的主要组分。例如，钢铁制件在磷酸盐溶液中进行处理时，膜层的主要组分是锌和锰的磷酸盐，它们是二次产物。几乎所有工业上常用的金属都可以在选定的介质中通过化学转化处理得到不同用途的转化膜，见图3[63]。

化学转化膜广泛应用于机械、仪表、航空、建材、日用品的生产部门。它的作用主要有以下几方面。

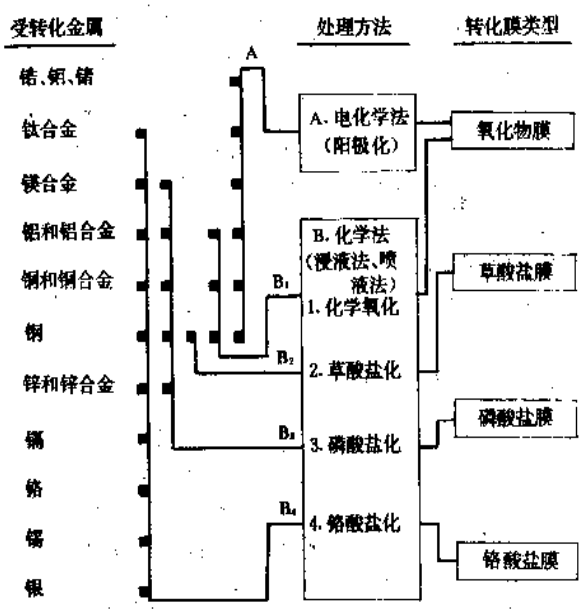


图3　各种金属上的化学转化膜及其分类

（1）防护　化学转化膜具有一定的防腐蚀功能，可以作为独立的防护层，但耐蚀性不够强。在腐蚀较为严重的环境中使用的构件，通常以化学转化膜作为底层，覆以油漆涂料。底层的作用是使金属与面层（如油漆）结合得更好，并且在万一面层被穿透时，可以起一定的保护作用。

（2）防止电偶腐蚀　在机器中，由于两种不同金属的零件的装配接触，会发生电偶腐蚀。化学转化膜可以增加两金属表面间的接触电阻，也可以使较活泼的金属在环境介质中的电位向正向转移。

（3）润滑　在金属的冷加工中，化学转化膜（特别是磷酸盐膜和草酸盐膜）可以起到润滑和减磨的作用，从而允许制件在较高的负荷下进行加工。

（4）装饰　化学转化膜靠它自身的装饰外观，或者靠它的多孔性质能够吸附各种美观的色料，常被应用于制品的装饰上。

化学转化膜通常是多孔性的，因此，在转化工序之后，一般要进行“封闭”处理，以改善耐腐蚀性和绝缘性等。

3.1. 阳极氧化

阳极氧化（anodizing，简称阳极化）通常应用于有色金属。它是用电化学的方法在金属表面生成一层氧化物，附加在原有的极薄的自然氧化物之上，大大增强了抗腐蚀性。在阳极化过程中，金属是阳极，是被氧化的对象。因此，可以说阳极化是一种受控制的腐蚀过程，其结果形成了具有防腐蚀性能的膜。

铝经阳极化后获得一薄层的粘附得极牢的膜，它具

有优良的防护性能。硫酸、铬酸与草酸是最常用的电解质。其他电解质，如硼酸盐、柠檬酸盐、碳酸盐、氨基磺酸、磷酸等，则用于特定的目的。膜的形态一般是无定形的。膜的性质取决于电解质的种类、浓度与温度，电流与处理时间等。一般说，在较低温度下形成的多孔性膜具有较好的耐磨性，而在较高温度下形成的膜比较软，吸收性好，但不太耐磨。将膜在沸水中浸泡能导致阳极氧化物的部份水化，形成晶态的一水化物或三水化物，从而使膜的孔率显著降低，耐蚀性增强。这就是"封闭"处理。也可以在热的重铬酸盐或硅酸钠溶液中进行封闭处理，用铬酸盐处理对提高耐蚀性特别有效。

阳极化铝膜可以着色。习用的着色方法是吸附法，所用色料为有机染料或无机颜料。60年代以后流行整体着色阳极化方法。这种方法可以在阳极化槽中直接得到色膜，其固色性和耐光性都十分优异，颜色从金黄到深褐直至黑色。1968年以后，二步电解着色法迅速兴起。在电解着色法中，靠电解而得的金属微粒沉积在阳极化膜的孔底。膜的发色是由于入射光被微粒金属所散射的结果。着色以后的膜一般也要经过封闭处理。

不同电解质有不同的特性，有不同的适用范围。

硫酸阳极化是较常用的方法，因为它成本低，时间快，工作电压低。在硫酸电解液中可以得到较厚的阳极化膜，它具有良好的吸收能力。膜经封闭处理后防护性能良好。它能接受各种着色处理。膜的厚度、硬度和孔率可通过酸的浓度，温度和时间来调节。硫酸阳极化习用10～20%的硫酸为电解液，电流密度为100～250A/m^2，电压为18～20V（直流），电解时间为20～60min。膜的厚度大致为5～10μm。硫酸法的缺点是在工件的死角中可能会有残留的硫酸，会导致以后的腐蚀损伤。铬酸法可以避免这一问题。

铬酸阳极化是自铬酸电解液中得到的阳极化膜，其厚度大致为0.5～1.25μm。所得膜层虽薄，但防护性能却很好，可能是由于膜层内保留有铬酸根这一组分之故。铬酸阳极化的好处在于经阳极化后零件的尺寸变化不会超出设计的公差规定范围，以及不会损害材料的疲劳强度。它特别适用于承受应力和在结构上不易清洗残留电解液的工件。铬酸阳极氧化膜具有足够的电绝缘性，可以防止铝材同别种金属接触时发生电偶腐蚀。基于上述特点，在飞机制造和其他机械制造业中，它是应用相当广泛的铝和铝合金的防护方法。

草酸阳极化是铝和铝合金在草酸中阳极化的方法，曾经广泛应用，但由于成本较高，目前已不如硫酸法那样流行。草酸阳极化的主要优点是在某些铝合金上可以得到颜色奇目的膜层，无需在阳极后作进一步的着色处理。例如，在含铬量为0.2～0.5%、铁与硅的总量不大于0.35%的铝合金上，得到的膜层具有鲜艳的金黄色或棕色。这种方法的另一特点是可以取得较厚的膜（达60μm）而不需采取特殊的措施。此外，依靠工艺参数的调整，草酸阳极化既可以得到硬度较高的也可以得到韧性好的膜层。韧性的软膜在铝线材和带材的生产中广泛应用。

电绝缘性阳极化是铝在溶解能力十分低的电解液中阳极化，可以得到薄的氧化物致密膜层，它具有高的电绝缘性，广泛用作电解电容器的介电材料。电容器的额定电压可达500V以上。在电容器的制造中，对铝薄板和电解液的纯度要求十分严格，铝板的纯度要高，对电解液污染最为敏感的氯离子不得超过2ppm。

镁合金的阳极化是对镁合金采取的防护措施。镁合金具有高的比强度和比刚度，是用于航空航天工业的主要结构材料之一。然而，镁合金极易遭受腐蚀，它的应用前景就取决于是否有完善的防护措施。目前对镁合金采取的防护措施是先使其表面生成化学转化膜（主要用阳极化方法），然后再施加漆层保护。此时化学转化膜同时又是油漆的良好底层。用阳极化方法获得的转化膜质地致密，坚硬耐磨，耐蚀性好，且高度绝缘。镁合金的阳极化可以用碱性溶液（例如HAE方法）也可以用酸性溶液（例如DOW 17方法）[17]。

3.2. 化学氧化

金属表面上以其相应的氧化物为主组成的转化膜，亦可用化学氧化的方法来获得，化学氧化方法虽然简便易行，但膜层较薄，膜的各方面性能也大都不及阳极化膜。目前实际应用化学氧化法获取转化膜的，大致只有钢、铝和铜。

钢的"发蓝"或"发黑"是一种广泛使用的化学氧化工艺。钢的化学氧化是使其表面转化成由十分稳定的磁性氧化铁所组成的膜层。这种转化膜可以用高达570℃的过热蒸汽与钢的表面作用来获得。然而，目前更多地采用的方法是在含氧化剂（如硝酸钠或亚硝酸钠）的浓碱溶液中在接近于沸点的温度下来实现化学转化。典型的配方与工艺是：① NaOH 550～650 g/L，$NaNO_2$ 150～200 g/L，温度135～145℃，时间40～120min；② NaOH 700～800 g/L，$NaNO_3$ 200～250 g/L，$NaNO_2$ 50～70 g/L，温度138～145℃，时间40～120min。膜的组成物是Fe_3O_4（磁性氧化铁），其中少部分可能为它的水合物。膜的结构、色泽和防护性能取决于它的厚度。十分薄的膜（2～4μm即20～40Å）并不改变钢表面的外观，同时也不具有防护作用。厚度大于2.5μm的膜则无光泽和呈黑色或灰黑色，其结构疏松，抗磨性差。呈现黑色或蓝黑色且带光泽的致密膜层，其合适厚度为0.6～0.8μm。钢材的化学成份对所得膜层的外观和结构也有显著的影响。中碳钢和高碳钢较易得到好的膜层。低碳钢和合金钢一般难以得到带光泽的深黑或蓝黑色膜，且膜内易夹有红色的氧化铁"挂灰"。单独的化学氧化膜抗

腐性较差，但经过涂油涂蜡或涂清漆后，抗蚀性和耐摩擦性都能大为改善。

铜和铜合金在含有氧化剂的苛性碱溶液中进行化学氧化可以得到具有装饰外观和一定防护性能的氧化铜膜层。

铝及其合金的化学氧化，其所用溶液的组成几乎都以碳酸钠作为基本组分，另外添加碱金属的铬酸盐、硅酸盐、磷酸盐等作为缓蚀剂。铝及其合金上的化学氧化膜在海水、过氧化氢、碱金属的硫酸盐、钙和锌的氯化物的溶液中，以及在乙醇、果汁、酸奶等介质中都具有良好的抗腐蚀性能，所以常被应用于对牛奶场和啤酒厂的铝合金器械的防腐上。膜层经在 2%的水玻璃溶液中封闭处理后，其防护性能还将进一步提高。

3.3.　磷酸盐化

磷酸盐化（phosphating）是指金属经可溶性的磷酸盐溶液处理，在其表面生成一层不溶性的磷酸盐膜。磷酸盐化在金属冷变形加工（拉管、拉丝、挤压成型等）被广泛用以改善磨擦表面的润滑性能，延长工具和模具的寿命；也广泛用作施加其它涂层的底层，以提高金属的防护性能。它主要用于处理钢、锌、铝。

视所用磷酸盐种类不同，可在金属表面形成两种不同类型的膜层。当用碱金属磷酸盐溶液处理时，所得的是由基体金属自身转化生成的磷酸盐和氧化物组成的膜，它属于真正的化学转化膜（转化型），一般为无定形结构；当用其它金属（如锌、锰、铁等）的磷酸溶液处理时，所得的是这些金属的磷酸一氢盐或正磷酸盐所组成的膜，一般称之为假转化膜，为结晶型。在目前的磷酸盐化中大都是旨在获得这种膜。并且对锌的磷酸盐化在低锌、离子改性、低温等方面有新的进展[9]。

用途不同要求膜的性质与厚度也不同，这可以采用不同的工艺方法来达到。处理的工艺方法有喷淋法与浸渍法。

3.3.1.　膜的组成、结构与性能

生成转化型膜的处理溶液的基本组分是碱金属的磷酸盐或焦磷酸盐、六偏磷酸盐、多聚磷酸盐。这些盐既不会水解产生沉淀物，也不会水解产生游离的磷酸。因此，可以认为金属在这种溶液中的表面成膜是基体金属的可控腐蚀，并在其表面生成相应腐蚀产物的过程，所形成的膜由 $FePO_4$ 和 Fe_2O_3 组成。这种膜一般为无定形结构，膜的厚度较薄（约 1μm），孔隙率十分高，可达表面积的 2%。因而它非常适合于作为漆膜的底层，而且特别适用于漆膜还要经常机械变形的场合。这种膜还具有憎水的性质，能使漆膜变脆的倾向大为减小，这是结晶型磷酸盐膜所不具备的优点。由于 Fe_3O_4 和 Fe_2O_3 是半导体，而 $FePO_4$ 为不良导体，这类膜层不同区域的导电性不同。因而用它作为电泳涂漆的底层时，得到的漆膜是不均匀的。

生成假转化型磷酸盐膜处理溶液的基分组分是较重金属的磷酸二氢盐 $Me(H_2PO_4)_2$（Me^{2+}可为 Zn^{2+}、Mn^{2+}、Fe^{2+}等），此外还含有游离磷酸和加速剂（硝酸盐、亚硝酸盐、氯酸盐等氧化剂）。所形成的是这些较重金属的磷酸一氢盐或正磷酸盐组成的膜。对这种膜的成膜机理有多种见解，较普遍的见解是认为金属在处理溶液中首先发生局部电池的腐蚀。也有的认为经历了如下 5 个步骤[8]：①浸渍，即部分金属表面被酸所溶解；②加速，即浸渍反应被加速剂加快；③膜层形成，即磷酸盐膜开始形成，直至所有金属表面被覆盖；④络合，对于在铬表面成膜时，必须有足够的氟离子进行络合；⑤成渣，即在浸渍过程中溶解的基体金属离子在溶液中形成沉淀。

假转化型磷酸盐膜一般是结晶型的，其底层与表层的化学组成不同。在不同处理溶液中所形成的膜的表层化学组成如表 2 所示。

表 2　在不同处理溶液中形成的磷酸盐膜的化学组成

处理溶液	磷酸盐膜的组成		
	钢	锌	铝
$Zn(H_2PO_4)_2$	$Zn_2Fe(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$（单斜晶体） $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$（斜方晶体） $Fe_5H_2(PO_4)_4 \cdot 4H_2O$	$Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$（斜方晶体）	$Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ $ZnHPO_4 \cdot aH_2O$ （a=1～3）
$Zn(H_2PO_4)_2/Ca(H_2PO_4)_2$	$Zn_2Fe(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$（单斜晶体） $Zn_2Ca(PO_4)_2 \cdot 7H_2O$（斜方晶体） $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$（斜方晶体）	$Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$（斜方晶体） $Zn_2Ca(PO_4)_2 \cdot 7H_2O$（斜方晶体）	
$Ca(H_2PO_4)_2$	$Ca_3(PO_4)_2$ $CaHPO_4$		
$Mn(H_2PO_4)_2$	$Mn_5H_2(PO_4)_4 \cdot 4H_2O$（单斜晶体）	$Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$（斜方晶体） $Mn_5H_2(PO_4)_4 \cdot 4H_2O$（单斜晶体）	

假转化型磷酸盐膜的孔隙率不高，大致上为膜表面积的0.5～1.5%。它与涂层的结合性能是膜孔的毛细管吸附及膜与涂料的化学吸附共同作用的结果。

磷酸盐膜的厚度和单位面积上的重量（称膜重）与所用处理溶液的组成、工作温度、处理时间和工艺方法有关，可以在相当大的范围内变化。对于大多数磷酸盐膜，膜重与膜厚的比值为1.5～3.5，如比值为1.5～2，则是所谓轻膜和中等膜。磷酸盐膜的厚度（或膜重）对它与基体金属的结合力及其防护性能有直接的影响，一般说膜愈厚则与基体的结合力愈差，而防护性能却较好。但如作为涂料底层，并与涂料层一起组成防护体系时，由于厚膜的变形程度较小，容易出现裂纹，因而不一定能得到良好的防护效果。

3.3.2. 应 用

(1) 作防护底层 磷酸盐膜上涂油层，可以有效地防止锈蚀。螺钉、螺栓、螺母和管子都可用这一方法来保护。磷酸盐膜作油漆底层，可增强油漆的附着力，从而增加防护性。

(2) 摩擦面的润滑 晶态的磷酸锰膜可改善摩擦副承压面上的润滑状况，即使在润滑油中断时，它也能起一定的润滑作用。它也有助于克服表面不光洁度，从而缩短齿轮与引擎的跑合时间。因此，锰磷酸盐膜常应用于小齿轮、凸轮轴、活塞、阀门等处。

(3) 延长工具和模具的寿命 金属在冷加工中产生很高的表面应力，在此过程中，金属与金属的接触会损坏工具和增加模具的磨损。磷酸盐膜可以作为金属与模具间的有效屏障。因而在所有金属冷加工操作中几乎都采用磷酸盐膜。

3.4. 铬酸盐化

铬酸盐化（chromating）是将金属表面转化为难溶铬酸盐膜。铬酸盐转化膜广泛应用于金属加工业中，提供腐蚀防护层和增加油漆的粘附力。主要的处理对象是锌、镉、镁和铝。铬酸盐化工艺是在第二次世界大战中发展起来的，因为这类转化膜特别适用于将军事装备经海洋运到湿热地区的腐蚀防护。战后，这种工艺逐渐转向民用，仍在不断发展。

铬酸盐处理溶液有两种基本组分：六价铬化合物和一种无机酸。有些溶液还含有无机的或有机的组分作为活化剂。在浸渍时，金属表面与无机酸作用，使近表面处溶液的pH值升高。与此同时，六价铬被还原为三价铬。在合适的pH值条件下，三价铬与一些六价铬共析在金属表面上成为复合的铬酸铬。例如，当对锌进行铬酸盐处理时，反应过程大体如下：

$$Zn+H_2SO_4 \longrightarrow ZnSO_4+H_2$$

$$3H_2+2Na_2Cr_2O_7 \longrightarrow 2Cr(OH)_3+2Na_2CrO_4$$

$$2Cr(OH)_3+Na_2Cr_2O_4 \longrightarrow Cr(OH)_3 \cdot Cr(OH)CrO_4+2NaOH$$

而实际的反应过程较此复杂。

铬酸盐化的工艺有许多种，对成膜的机理也解释不同。所形成的膜的颜色有荧光黄、棕色、橄榄褐到黑色。

铬酸盐转化膜通常用浸渍法取得。从浸渍过程中刚取出的新鲜的膜质软、易碎，容易在搬运过程中损坏。通常需要有12～24h的老化过程，使膜足够坚韧。铬酸盐膜可以在66℃以上干燥，但时间不宜太长，也可以用硅胶或氯化钙脱水。刚形成的铬酸盐膜是多孔的，具有吸收性，可以着色。通常用的染料不是牢固的，着色的目的是为了标识。

锌和镉的铬酸盐处理方法可用化学光亮浸渍处理。所用的溶液含有铬酸、一或二种无机酸（如硫酸和硝酸）、以及活化剂。膜的厚度与颜色取决于溶液成分、温度、pH值、以及处理时间。用pH≤1.5的溶液在21～38℃下处理，所得的膜为无色有光到荧光黄，具有中等的耐蚀性。用浓度较低的溶液，在pH=1.0～3.5和16～32℃下操作，可得中等到较厚的膜，颜色从荧光黄到青铜色甚至黑色。这些膜有优良的抗蚀性。

铝的铬酸盐处理得到的膜是无定形的，颜色从淡荧光、金黄到淡棕色。膜具有导电性，有一定的耐蚀性，并能改善漆的附着情况。施工方法可以是喷淋、浸渍、刷涂或滚涂。典型的应用场合有：飞机部件与组件、器具、窗与帘、电子元件等。

镁、铜、银及其合金可用铬酸盐处理使其表面钝化。所有镁制品基本上都是化学处理过的，且通常是用铬酸盐溶液处理。这种处理通常在金属生产厂中进行，以防止贮存时降质。铬酸盐处理亦用于化学抛光。它既可作为最终处理，亦可作为镀镍和铬时的预处理。在镀银后，铬酸盐处理还可以阻碍硫化发黑。

3.5. 草酸盐化

草酸盐化（oxalating）是指某些金属在草酸的作用下在其表面上形成主要由对应的草酸盐所组成的转化膜。它在一定程度上使金属的耐蚀性有所改善，且可以作为油漆的底层。然而，与磷酸盐膜以及其它类型的转化膜相比，这种膜的防护性能要差得多，因此几乎不用在金属的防护上。

草酸盐处理的特定应用场合是作为铁素体、马氏体和奥氏体镍铬合金钢的冷变形加工的前处理，使加工容易进行。这是因为对这类高合金钢难以进行磷酸盐处理。

草酸盐的化学组成视金属材料的性质和所用的处理溶液的性质而定。对于不锈钢和耐热钢，一般要在含硫化物和氯化物的草酸溶液中处理才能形成转化膜。膜的

组成为各个合金元素的硫化物和草酸盐。硫化物的存在，使膜具有能促进冷加工的润滑性质。

4. 钢的化学表面热处理

钢的化学表面热处理(thermochemical treatment)经过近50年来的持续发展，其工艺新技术不断开发应用，处理的范围在迅速扩大，传统的定义已不再能全面地概括钢的化学表面热处理工艺的基本过程、特点和目的，对现有的化学表面热处理工艺作出令人满意的分类也已十分困难。专业的热处理手册对化学热处理作了如表3的分类。

4.1. 渗　碳

渗碳 (carburizing) 是将低碳钢或低碳合金钢零件在富碳的渗剂介质中加热，使奥氏体化，并在奥氏体状态下等温停留，活性碳原子通过界面反应向表面扩散渗入。一般将一定深度表层的含碳量提高到0.80～1.05%（重量，共析成分）。然后以不同的后继热处理，以获得所要求深度的高硬度马氏体组织表层，和为低碳马氏体、贝氏体或索氏体（决定于零件尺寸及渗碳钢的淬透性），的具有较好的延塑性的心部。渗碳加后继热处理后不但提高了零件的表面硬度、耐磨性而且由于表面层残存有较高的压缩应力也进一步改善了零件的疲劳性能。因此，渗碳热处理工艺已广泛在汽车后桥齿轮、拖拉机齿轮、各类传动齿轮、变速箱十字头、万向节和活塞销或履带销等零件上应用。

4.1.1. 基本原理

(1) 反应过程　钢的渗碳工艺的化学反应过程大致可分为5个阶段，示于图4。

表3　钢的化学热处理工艺分类

工艺名称	工艺特点	目的
(1) 奥氏体状态化学热处理		
渗碳	在能够提供活性碳原子的介质中加热，奥氏体化后等温，然后待冷或再加热淬火	用来提高钢件表面硬度、耐磨性及疲劳强度
碳氮共渗	在能够同时提供碳与氮活性原子的介质中加热，奥氏体化后等温	基本性能与渗碳相似，适层比渗碳浅，由于共渗温度较渗碳低，变形较小
渗金属(Cr、Al、V等)	在能够提供活性渗入金属元素的介质中加热并等温	提高工件的耐磨性与耐蚀性
渗其它非金属(Si、B等)	在能够提供渗入元素活性原子的介质中加热并等温	提高零件的耐蚀性和耐磨性
(2) 铁素体状态化学热处理		
渗氮	在能够提供活性氮原子的介质中加热至临界温度以下保温	提高零件的硬度、耐磨性和疲劳强度，改善(不锈钢除外)耐蚀性
氮碳共渗	在能同时提供碳、氮原子的介质中加热并保温，加热温度比渗氮稍高些	使工件在变形较小的条件下具有高耐磨性，抗咬合性和耐蚀性
渗硫	在能提供活性硫原子的介质中加热并保温	提高零件的耐磨和抗咬合能力
氮氧共渗	在活性氧氮介质中加热并保温	主要用于高速钢刀具的表面强化，可降低摩擦，增进润滑、减少咬合
硫氮共渗	在活性的硫、氮介质中加热并保温，加热温度480～600℃，保温时间1～4h	能获得减摩、耐磨与抗疲劳性能
渗锌	在能提供活性锌原子的介质中加热并保温	提高抗大气腐蚀性能
(3) 化学表面沉积热处理		
化学气相沉积	通过热解合金过程在零件表面形成沉积层(沉积层可以是WC,TiC,TiN等)	使工件表面更耐磨、耐蚀(亦有装饰性镀层)
化学镀液沉积	利用不同成分的化学镀液，使在浸入的工件表面沉积适当厚度的非晶态合金固溶体镀层，再经350℃～400℃时效	使工件兼具优异的耐磨性、抗蚀性、钎焊性和键合力
(4) 物理气相沉积热处理		
物理气相沉积	通过真空蒸发、真空溅射等技术在工件表面形成沉积层，加热温度一般在600℃以下	使耐腐蚀性能及刀具的耐磨性能有较大提高
(5) 离子化学热处理	在介质电离的条件下利用辉光放电时加热工件，并渗入元素，在电场作用下渗入工件	与一般化学热处理相同

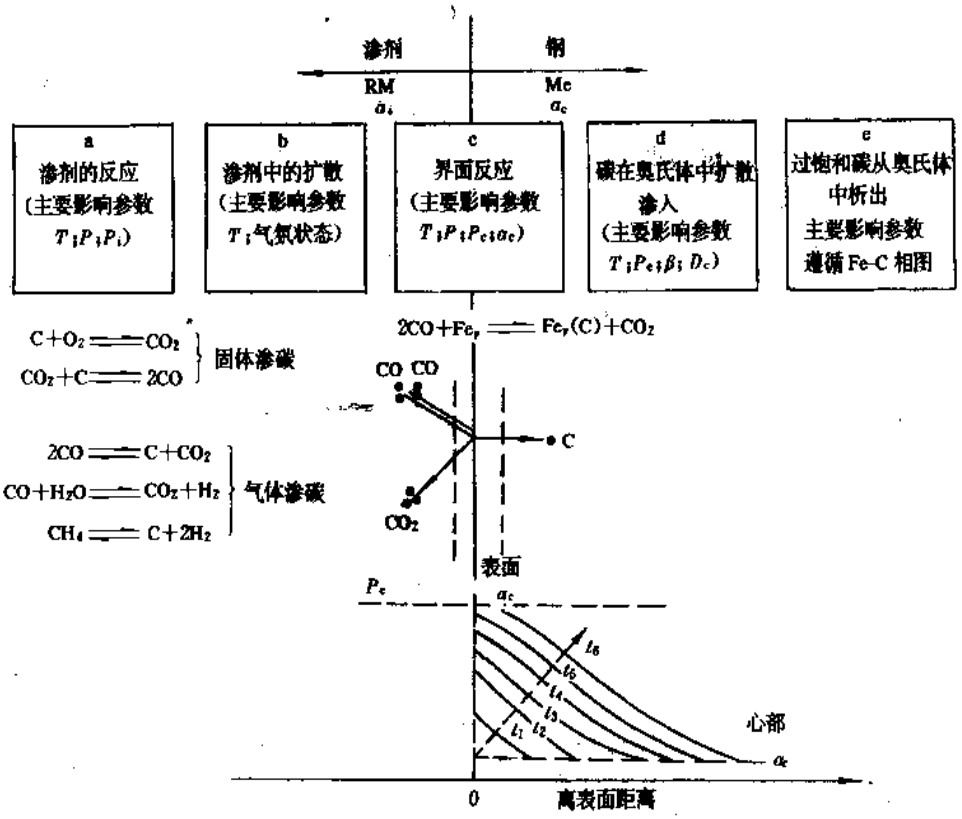


图4 渗碳过程示意图

Me—金属；β—碳传递速度系数；T—温度；t—时间；P—总压力；a_c—元素活度；P_i—渗剂中组元 i 的分压力；P_c—碳势；RM—渗剂；a_c—碳的活度

a. 渗剂（或介质）中的化学反应　催渗剂所分解出的 CO_2 与木炭作用，形成活性渗碳气体 CO，即 $C+CO_2 \rightleftharpoons CO$。

b. 渗剂（气氛）中的扩散　生成的 CO 通过扩散到达零件表面。

c. 相界面反应　CO 在钢表面吸附、催化、产生反应 $2CO \rightleftharpoons [C]+CO_2$，活性碳原子渗入钢（$\gamma$ 态），CO_2 则扩散离开钢表面。

d. 碳在金属（钢）中的扩散　渗入钢表面的碳，以渗碳温度下碳的扩散速度向内部扩散深入。

e. 金属中的反应　当渗层奥氏体中碳浓度超过渗碳温度下的饱和碳浓度时将析出渗碳体。

(2) 工艺参数　钢的渗碳工艺参数主要包括以下几项：

a. 介质（或气体）的化学组成　渗碳介质的化学成分将直接影响碳原子的供应，可根据技术要求作出调整。渗碳介质可分为气体、液体（盐浴）及固体3大类。

b. 温度　渗碳温度一般为900～950℃，高温渗碳工艺的温度可达1000～1100℃。温度越高，碳在奥氏体中的扩散速度亦越快，达到同样渗层厚度所需的工艺时间就越短，在相同的渗碳时间下渗层就越厚。但是渗碳温度过高会导致奥氏体晶粒长大，降低渗碳零件的力学性能，增大零件的变形和降低设备的使用寿命。高温渗碳工艺只适用于晶粒粗化温度较高的钢（即含有微量抑制晶粒粗化的合金元素的渗碳钢）和高温合金制备的渗碳罐，以使其达到合理的使用寿命。

c. 时间　渗碳时间决定于渗碳层的深度要求，可根据渗碳介质的碳势、渗碳工艺方式、渗碳温度和渗碳材料（合金成分）而定。可利用扩散方程式的求解来进行估算。常用的渗碳时间的近似计算，通常采用 Harris 公式：

$$S=660\times e^{-8287/T}\sqrt{t}$$

式中　S——渗层深度，mm；

T——渗碳温度，K；

t——渗碳时间，h。

在常用的渗碳温度下，上述公式可分别简化为：

925℃时，$S=0.635\sqrt{t}$；

900℃时，$S=0.533\sqrt{t}$；

870℃时，$S=0.45\sqrt{t}$。

4.1.2. 渗碳用钢和渗碳后处理

渗碳用钢一般为低碳钢或低碳合金钢，其含碳量为0.15～0.35%。经渗碳并淬火后，在得到高的强度、弯曲疲劳强度、接触疲劳强度和耐磨性的同时，还可得到良好的韧性。对心部强度要求较高的零件，可以采用含碳量稍高的渗碳钢。

渗碳钢中添加合金元素的目的是提高渗层和心部的淬透性；获得细小、弥散分布的合金碳化物，提高心部强韧性；降低奥氏体晶粒粗化倾向，以利直接或待冷淬火。

为使渗碳零件具有更高的力学性能，渗碳后应进行适当的热处理。后继热处理的一般要求是渗碳层应为细针状或隐针状马氏体；碳化物呈细颗粒状弥散均匀分布，不允许有网状碳化物出现；渗层中残留奥氏体量应在小于15%的允许范围之内；心部应为细晶粒组织、不允许有大块铁素体存在。

后继热处理可有多种。渗碳后直接淬火并低温回火（160～200℃，2～3h）；渗碳后待冷（待冷至Ar_3温度）再淬火，继以低温回火；渗碳后冷却并再加热淬火与低温回火等。分别适用于不同的零件性能要求。

4.1.3. 渗碳层的组织和性能

（1）组织　渗碳层的淬火组织，根据渗层表面含碳量，钢中合金元素及淬火温度的不同而异。在完全淬透的情况下，大致可分为两类。一类是表层没有碳化物，自表面至中心，显微组织依次从高碳马氏体加残留奥氏体逐渐过渡到低碳马氏体。另一类在渗碳层中有细小颗粒状碳化物，自表面至中心渗碳层的淬火组织依次为：细小针状马氏体＋少量残留奥氏体＋细小颗粒状碳化物，高碳马氏体＋残留奥氏体，逐渐过渡到低碳马氏体。

（2）性能　渗碳件的性能是渗层和心部组织及渗层深度与工件厚度相对比例等参量的综合反映。

a. 心部组织与渗碳零件的性能　适当的心部组织应为低碳马氏体，它将使零件有较好综合性能。当零件尺寸较大、渗碳钢的淬透性又较小时亦允许心部组织为托氏体或索氏体，但不允许有大块状或过量铁素体存在。

b. 渗碳层深度与渗碳零件的性能　随着渗碳层深度的减薄，表面残余压应力将增大，有利于疲劳强度的提高。但是残余压应力的增大是有极限的。渗碳层过分薄时，由于表层马氏体的体积效应有限、表面压应力反会减小。

渗碳层愈深，能够承载的接触应力愈大。渗碳层过份浅薄，最大切应力将发生在强度较低的非渗碳层处，导致渗碳层剥落。但是渗碳层深度增加，将使渗碳零件的冲击韧性降低。

渗碳零件心部的硬度不仅影响渗碳零件的静载强度，而且也影响表面残余应力的分布，从而影响弯曲疲劳强度。在渗碳层深度一定的情况下，心部硬度增高、表面残余压应力逐渐减小。一般渗碳零件心部硬度较高则渗碳层深度应较浅。

渗碳零件心部硬度过高，会降低渗碳零件冲击韧性，心部硬度过低，承载时易出现心部屈服和渗碳层剥落。

4.1.4. 工艺方法

渗碳工艺方法的发展最早是从固体渗碳开始，然后有盐浴（液体）渗碳、气体渗碳。随着生产规模的扩大，质量控制要求的提高，渗碳工艺一方面开始由批量生产型逐渐向连续生产自动化流水线转化，另一方面环绕缩短工艺周期、提高生产率、降低成本和更精确的质量控制为目标不断发展。为了满足上述要求，近年来渗碳工艺技术在不断革新，新工艺相继创立。其中有美好发展前景而且已为生产应用的就有高温渗碳、等离子渗碳、真空渗碳、低能耗流态层渗碳等。另外，为了更精确地控制碳势、保证渗碳质量、对碳传感器和应用计算机在渗碳过程中优选和控制工艺参数。同时亦赋予自动化连续渗碳工艺更多柔性技术，以更好地满足渗碳零件的性能要求。

（1）固体渗碳　固体渗碳需将零件埋入盛有渗碳剂的渗碳箱中，封固后再移置加热炉中处理。由于渗碳剂多次使用后需要补充与更新；渗碳箱内烧损也必须不断更替，而且采用这种工艺时，热处理车间需要设置渗碳剂制备和零件装箱的专用工作室，劳动条件很差，不适应现代化生产的要求，所以已很少应用。

固体渗碳时，由于固体渗碳剂的热导率小、传热慢、渗碳箱尺寸及工件尺寸不一、装箱情况亦有差异，因而固体渗碳加热时间对渗碳层深度的影响规律较难确定。生产中往往依靠用试棒插入渗碳箱内，在渗碳过程中抽出检查，以测定工件渗碳层深度、确定渗碳时间。

（2）液体渗碳　液体渗碳是在含渗碳物质的熔盐中进行。设备简单，渗碳速度较快，渗碳层的碳浓度和渗层深度容易控制，渗碳后便于直接淬火。它适用于处理中、小型零件。液体渗碳的主要缺点是所用盐浴部份是有毒的，废盐、废水处理不便。现在国内应用相当局限。

a. 液体渗碳盐浴　液体渗碳的盐浴由渗碳剂（如木炭粉或NaCN等）和中性基体盐（如NaCl，Na_2CO_3，BaCl等）两部分组成。渗碳剂主要起渗碳作用，而基体盐是起调整盐浴比重、熔点和流动性的作用，其中一些组成还能促进活性碳原子析出。

b. 液体渗碳工艺规范　对渗碳层薄及变形要求严格的工件，可采用较低的渗碳温度（850～900℃），渗碳层要求厚些时，温度可高些（910～950℃）。图5为渗层深度和时间的关系；图6为渗层深度与温度的关系。

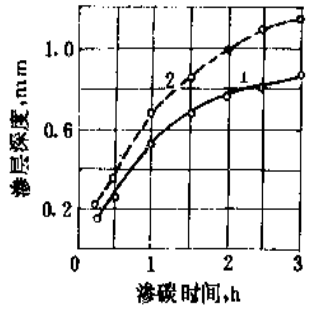


图5　在870℃液体渗碳时，渗层深度与保温时间的关系
1—15钢；2—20Cr钢

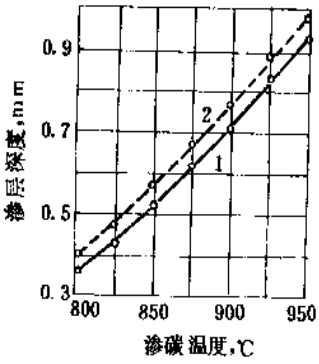


图6　在保温1h条件下，渗层深度与渗碳温度的关系
1—15钢；2—20Cr钢

液体渗碳工件在渗碳终了后，可采用两种方式冷却。其一是随炉降温或将工件移至等温槽中预冷，然后直接淬火（预冷温度应高于心部铁素体析出温度）。其二是零件在等温槽中预冷后出槽空冷，或用压缩空气冷却（预冷目的是为了减少零件的氧化和脱碳）。等温槽温度可低至650～750℃。然后重新加热淬火。

(3) 气体渗碳　采用液体碳氢化合物或气体碳氢化合物作为渗碳剂，这些物质经裂化形成含H_2、CH_4、CO，少量CO_2和水蒸气的渗碳气氛。钢件在高温下和这些气体发生如下的渗碳反应

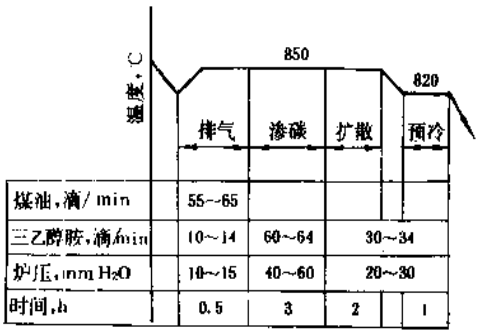
$$2CO \rightleftharpoons C_{(\gamma\text{-}Fe)} + CO_2$$
$$CO + H_2 \rightleftharpoons C_{(\gamma\text{-}Fe)} + H_2O$$
$$CH_4 \longrightarrow C_{(\gamma\text{-}Fe)} + 2H_2$$

气体渗碳工艺根据工件钢种、形状、装炉量、渗层深度、表面碳浓度和浓度梯度等要求和设备条件来确定。影响渗碳层深度、碳浓度和浓度梯度的因素，除钢种之外，主要是炉气的碳势、渗碳温度和时间。

渗碳温度和时间可根据技术条件规定要求，在可能范围内选择。为了加速渗碳过程，只要在不导致晶粒过分粗大和设备允许的条件下，选取较高的渗碳温度，一般采用900～950℃；渗碳时间则取决于要求的渗碳层深度。

气体渗碳工艺过程一般分加热（排气）、渗碳、扩散和预冷（淬火）4个阶段。

a. 滴注式气体渗碳　滴注式气体渗碳是将有机液体化合物直接滴入炉内，在高温下发生热裂解，使工件表面渗碳。往井式炉中滴入煤油是一种简便易行的渗碳方法，其主要缺点是难以控制表面碳浓度。用滴煤油法渗碳时，为节省渗剂和减少炭黑，应随渗碳时间的延长逐渐减少渗剂用量。采取在井式炉中的低滴量煤油渗碳可减少炭黑，加快渗碳速度和提高渗碳质量。图7为低滴量煤油渗碳工艺的一例。



煤油,滴/min	55～65			
三乙醇胺,滴/min	10～14	60～64	30～34	
炉压,mm H_2O	10～15	40～60	20～30	
时间,h	0.5	3	2	1

图7　在RJJ-75型井式渗碳炉中的渗碳工艺
工件：变速器齿轮；材料：20CrMnTi；
装炉量：220kg；渗碳件表面积：4～5.5m^2
1mm H_2O=9.80665Pa

用甲醇和丙酮（或醋酸乙酯）直接滴入井式炉或密封箱式炉中渗碳，可以控制工件表面碳浓度。为此，用甲醇裂解气作为渗碳稀释气体（运载气体），以丙酮、醋酸乙酯或煤油裂解气作富化气，采用红外线CO_2分析仪和自动调节装置对两种液体的滴量进行调节，便可以控制炉气的碳势。图8为碳势可控的滴注式渗碳和淬火工艺。

b. 吸热型气氛的气体渗碳　在连续式作业炉和密封箱式炉中进行气体渗碳时，常采用吸热型气体加富化气作为渗碳气氛。吸热型气氛用天然气、城市煤气、丙烷、丁烷等混合气氛，在发生炉内制备，正常情况下的CO_2含量为0.2～0.3%。渗碳温度为930℃时，以保证渗碳期的炉气露点为－12～－10℃为准则；在炉内一般还添加甲烷或丙烷富化气体，其量为3～5%。扩散期的露点为－5～－3℃。吸热型气氛的组成为CO 20～25%（体积），CO_2≤0.5%（体积），H_2 30～45%（体积），

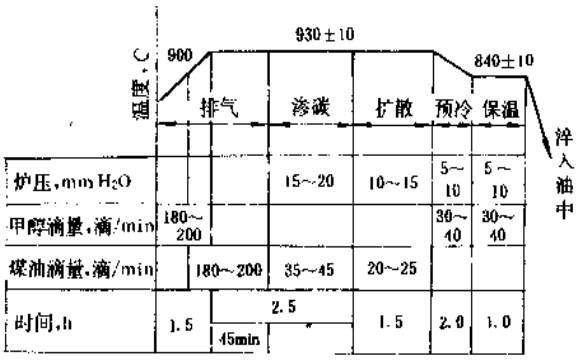


图 8　20CrMnTi 钢工件在 RJJ 35 井式渗碳炉中的滴注式渗碳和淬火工艺
渗碳层深度 0.8～1.2mm

$CH_4 \leqslant 0.5\%$（体积），其余为 N_2。富化气可用液体直接滴入或喷入炉膛内气化。

部分汽车零件的渗碳淬火技术要求列于表 4。这些零件在推杆式无罐贯通式炉中的渗碳工艺参数列于表 5。

（4）等离子渗碳　等离子渗碳是继高温渗碳、真空渗碳之后发展起来的又一种渗碳工艺新技术[9,10]。等离子渗碳是在一个特殊的等离子炉内进行，如图 9 所示。以天然气、丙烷或甲烷等渗碳气体，保持在 133～1333Pa（1～10Torr）的低真空下，通过以工件为阴极和阳极之间施以直流电压，使渗碳气体电离而在被处理工件的周围形成均匀的辉光放电。由于放电，通过活化促进渗碳气体的分解并使碳离子快速在工件表面上吸附。长田幸雄与阿久津幸一先后提出过等离子渗机理的构想[11,12]，认为等离子是因为等离子的活化而加速了反应的进程，同

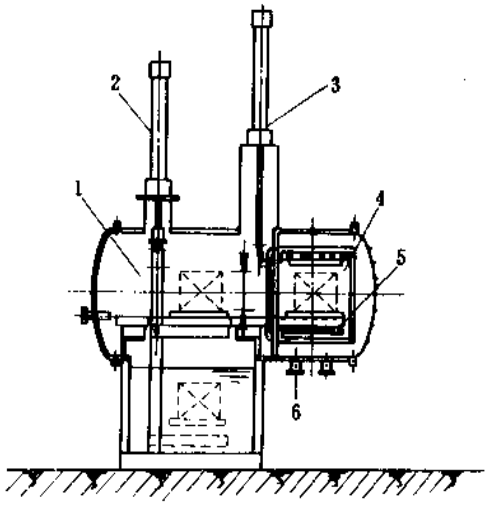


图 9　等离子渗碳实验炉
型号：PMF 323
1—淬火室；2—油淬升降用空气密封；
3—加热前不开闭用空气密封；4—加热室；
5　辅助加热管；6—阴极子

表 4　部分汽车零件的渗碳淬火技术要求

零　件	材　料	技术要求		淬火方式
		层深,mm	硬度(HRC)	
汽门顶杆	15Cr	1.0～1.4	57～63	渗碳后空冷二次加热淬火
十字头	20MnTiB	1.0～1.5	58～63	渗碳后直接淬油
从动锥齿轮	20MnTiB	1.2～1.6	58～63	渗碳后直接淬油
分动箱第一轴	20CrMnTi	1.1～1.5	58～63	渗碳后直接淬油
滚轮	20CrMnTi	1.2～1.6	58～63	渗碳后直接淬油
球头半轴	$12Cr_2Ni_4A$	1.2～1.6	58～63	渗碳后油冷二次加热淬火

表 5　汽车零件在无罐贯通式炉中的渗碳工艺

工艺参数	煤气加热无罐炉各区参数					电加热无罐炉各区参数				
	Ⅰ-1	Ⅰ-2	Ⅱ	Ⅲ	Ⅳ	Ⅰ-1	Ⅰ-2	Ⅱ	Ⅲ	Ⅳ
各区温度,℃	860	930	950	900	850	800	920	950	900	850
吸热型气体供给量 m^3/h	5	6	5	6	6	6	6	5	6	6
富化气体(丙烷)供给量,m^3/h	0.3	0.2～0.25	0.2～0.25			0.1～0.15	0.1～0.15	0.15～0.25		
各区装炉盘数	4	3	6	4	3	4	3	6	4	3
炉气露点,℃			−10～−12	−6～−3				−10～−12	−6～−8	
炉膛体积,m^3	10					10				

时由于Ⅰ、Ⅱ、Ⅳ、Ⅴ现象的作用可进行高速渗碳过程，如图10所示。德国B. Edenhofer[13,14]亦提出过等离子渗碳期间表面反应模式的构想[13,14]，如图11所示。他们认为促使高吸收率的原因是：a. 依靠氢和氩离子的溅射作用使工件表面清洁；b. 离子化及碳/氢原子团的定向流动作用。

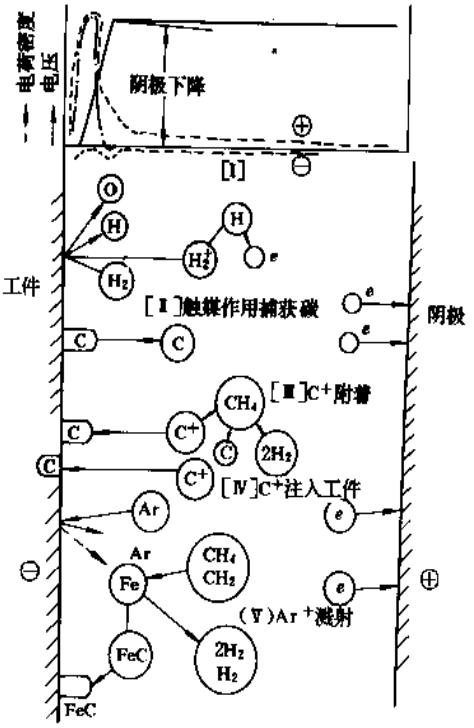


图10 等离子渗碳过程的机理

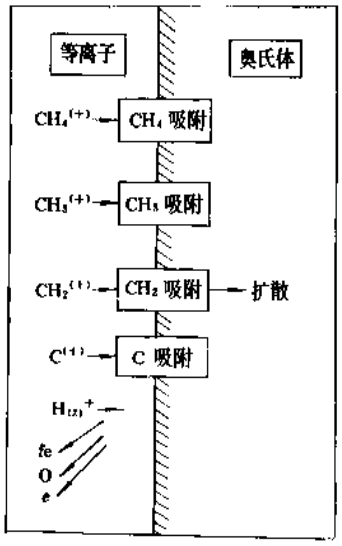


图11 等离子渗碳过程表面反应模式

等离子渗碳工艺过程的调节或控制的参量有温度、气体成分、气体压力、气体流量、等离子流密度和等离子功率密度。温度将影响扩散层及化合物层的厚度，气体成份将影响化合物层的组织与厚度，气体压力对形成的表层影响不大，影响最小的是气体流量。等离子流密度和等离子功率密度是两个主要决定性参量。等离子流密度对硬化层深度和表层含碳量的影响分别见图12和图13。日本丰田大业大学新美等研究了等离子渗碳炉中甲烷的测定量和表面层碳浓度的影响[15]。结果表明：温度越高，甲烷分解越显著，因而表面碳浓度随处理温度不同而异。

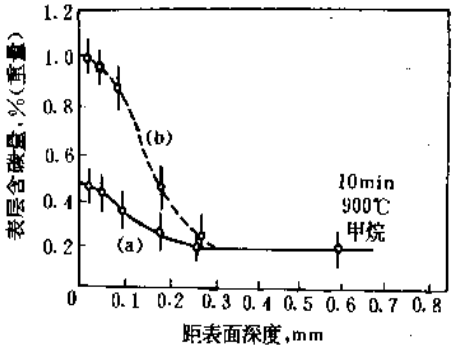


图12 等离子流密度对渗碳后碳浓度分布的影响
等离子流密度：(a) 0.2mA/cm²；(b) 0.4mA/cm²

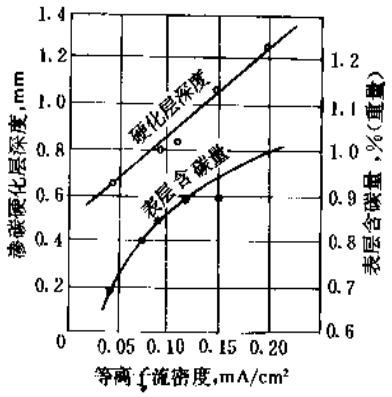


图13 CK15钢用丙烷进行离子渗碳时，等离子流密度对表层含碳量及渗碳层硬化深度的影响
温度：960℃；时间：2h；气体：丙烷

等离子渗碳时，使增碳/扩散时间比为1.2～1.3，可在淬火后得到最佳的表面硬度，这个精确的比值是德国Klöckner离子公司等离子渗碳计算程序（ICP）确定的。

(5) 真空渗碳 真空渗碳是70年代美国Hayes公司提出的。由于需要高的渗碳气分压和强烈气体循环风扇等条件以便在装载密集的情况下得到均匀的渗碳层，必然需要较高的炉子维护费和增加单位工件的处理费。

因此，几乎中止了商业性生产应用。在过去3～4年内，Hayes公司对真空渗碳的工艺和设备进行深入研究并作了基本改进与再发展。采用脉冲式气体循环方法强化工艺过程，在一定的压力下以不同的速度、脉冲式地将渗碳气体导入加热室，形成高动能的气流。脉冲可在全部或部份抽空后进行，如图14所示。这种工艺方法适用于大批量的工件并获得均匀的渗碳层，同时减少气体的消耗量和炉子的维护费用。下一步发展的重点将是发展高温真空渗碳。这种工艺可以在很短的周期时间内得到较厚的渗层深度，并优化渗碳气混合物来减少炉子的维护保养工作和费用。同时探索用于真空渗碳的计算机模型，使渗碳程序能很好满足工件的性能要求。

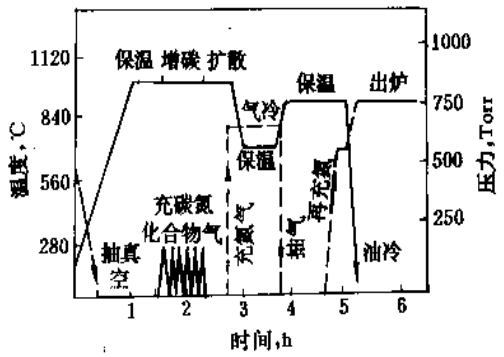


图14　脉冲式气体循环真空渗碳新工艺

1Torr=133.3Pa

(6) 流态层中渗碳　流态层继用作加热与冷却介质后，又已扩大应用到渗碳、渗硼等化学热处理。德国Schwing公司率先成功地研究流态层渗碳工艺[16]，见图15。用汽化的甲醇、氮气和天然气的混合气氛作为流化气体，由计算机控制优化工艺，对齿轮进行轮廓渗碳。罗马尼亚亦研究出计算机控制的低能耗流态层渗碳炉[17]。由埋入式辐射管与内热式加热相结合，这两个加热系统可以同时使用或选择性使用。在低温状态下电/气加热相结合，具有加热更均匀、效益更高等优点。平均加热速度为1℃/min。工艺有单段渗碳(用工业氮气保持低流速)和两段式渗碳(饱和与扩散循环)。据介绍，这种工艺有气体消耗少，节能效果高，工艺稳定(计算机控制)，数据重演性好等优点。英国学者Polised发表了题为"在流态层中的新渗碳法"的研究报告[18]。流态层渗碳以其渗碳速度快，效率高和渗层质量好而日益受到重视，工业应用将会有显著增加和扩大。

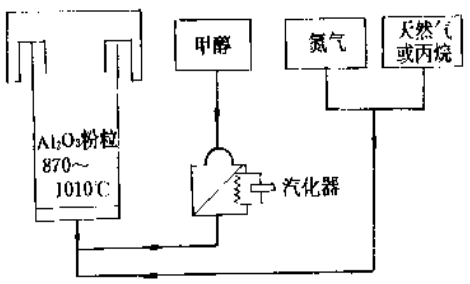


图15　用氮/甲醇气氛的流态层渗碳工艺示意图

(7) 氮基气氛渗碳　氮基可控气氛渗碳工艺的主要意图是通过改善表面异常层组织以提高渗碳零件的疲劳强度。所谓氮基可控气氛渗碳就是采用氮-甲醇气氛为运载气体、丙烷或甲烷为富化气(以代替Rx气体)进行渗碳的工艺。

奥地利Aichelin公司发展了罐装液氮与甲醇制备成氮-甲醇气氛为载气、以丙烷为富化气的氮基可控气氛用于密封箱式多用炉，见图16，对汽车齿轮进行渗碳处理。据介绍：用这种工艺渗碳处理的齿轮，表面光洁，硬度理想(表面Hv_3=710～780，心部Hv_3=370～480)，同一炉次有效硬化层深度在±0.5mm，变形小，渗层碳浓度和硬度梯度均呈平缓下降。

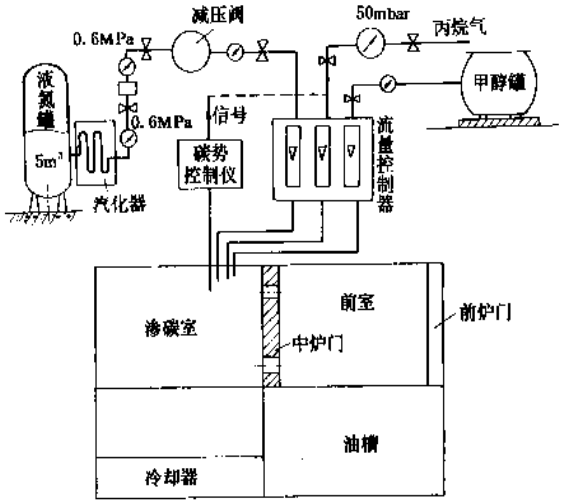


图16　氮-甲醇氮基可控气氛系统与箱式多用炉连结线路

4.2. 渗　氮

渗氮(nitriding)亦称氮化，是古老而又在不断改革中开拓前进的化学热处理工艺。由于工艺周期长、生产效率低等原因，应用渐趋萎缩，大有被碳氮共渗工艺取代的态势。渗氮工艺的发展主要环绕缩短工艺周期、提高生产率、强化渗层的性能和精确可靠的质量控制诸方面不断在涌现新工艺。

4.2.1. 气体渗氮

气体渗氮工艺是将工件装入密封良好的炉罐中，在500～560℃温度下通入脱水氨气(NH_3)进行长时间

(60～100h) 的等温处理。氨在520℃时部分分解：

$$2NH_3 \longrightarrow 2[N]+3H_2$$

活性氮扩散渗入铁金属表层。渗层一般包括 ε-氮化物 ($Fe_{2\sim3}N$) 的表面层，由一种或二种 γ'-氮化物组成的化合物层和最内的扩散层。处理后，若快速冷却，渗层中的氮原子呈过饱和状态；若较缓慢冷却，则渗层将部分析出氮化铁 (α''-$Fe_{16}N_2$)。在化合物层的外侧有一层由直径<1μm的球形空穴组成的狭窄疏松（或多孔）区，疏松区的深度和空穴的大小与渗氮工艺过程有关，尚未探明抑制疏松区的方法。

经氮化处理后的零件，具有高硬度 (HV 800～1200)、高耐磨、耐腐蚀、抗疲劳、变形小等优点。但是，由于工艺周期长、工件表面洁净要求严格、成本高等原因，在一定程度上限制了气体渗氮工艺的广泛应用。

近年来，如何缩短氮化周期、提高工艺水平及过程的微机控制，是受到普遍关注的课题。经过长期的探索，建立了几种快速气体渗氮的新工艺。

(1) 氯化铵催渗的气体渗氮　这种工艺是基于氯化铵 (NH_4Cl) 在温度≥250℃，会按反应式

$$NH_4Cl \rightleftharpoons NH_3+HCl$$

分解为氨气和氯化氢，氯化氢能清除氮化时零件表面的氧化膜，使工件表面保持洁净从而活化了表面，加速氮化过程。

氯化铵的用量可根据渗氮罐的大小而定；一般为 $1kg/m^3$，盛在不锈钢盒中，置于渗氮罐底部。

长期试验结果表明：在560℃气体渗氮时，经过氯化铵催化可将渗氮周期从原来的62h缩短到25h。

(2) 镀钛快速氮化法　利用钛能强烈形成氮化物以及氮化钛的高稳定性，在650℃左右不发生聚集、粗化，不降低硬度的特点，在氮化前先在工件表面镀上钛金属，然后提高氮化温度，以加速氮的扩散速度，缩短工艺周期。

(3) 采用钛系渗氮钢　采用钛系渗氮钢（含Ti量为2.5～3.0%）代替铝系渗氮钢，并把渗氮温度提高到600～650℃，以达到快速氮化的目的。氮化时间可缩短到6～10h，渗层深度0.50mm，硬度达HV 1000左右。

4.2.2. 盐浴渗氮

氰化钠在空气中发生部分氧化而生成氰酸钠：

$$2NaCN+O_2 \longrightarrow 2NaOCN$$

氰酸钠加热溶解，生成碳酸钠、一氧化碳及氮：

$$4NaOCN \longrightarrow Na_2CO_3+2NaCN+CO+2[N]$$

这个反应被铁催化，一氧化碳与铁按下式反应：

$$2CO+3Fe \longrightarrow Fe_3C+CO_2$$

氰酸钠在较低温度下是稳定的，所以在不超过550℃的温度下操作时，钢吸收的氮量较高，在此温度下被固溶碳的量是可忽略而不计。

德国曾采有盐浴进行新的渗氮方法。这种方法是浸渍在主要含有氰化钾 (KCN) 和氰酸钾 (KCNO) 的盐浴中约2h即可以获得0.4～0.5mm的渗氮层。渗层是由 Fe_3N、Fe_4N 和20%左右的 Fe_3C 构成的。

对盐浴氮化的公害问题，亦已研究出了有毒废盐，废水的破毒处理方法——电化学氧化法[19]和加氯化钠稀释电解法[20]，可将氰根含量降低到1ppm以下。同时，也发展了一些无公害的氮化新工艺。

4.2.3. 等离子渗氮

(1) 原理　离子渗氮是在真空室中，以工件为阴极，炉壁为阳极，加以100～150V直流电，产生辉光放电的电场。氮化时向真空室内输入氮和氢的混合气体。在放电时，氮和氢被离子化，氮和氢的正离子以高的加速度向工件表面轰击，动能转变为热能使工件得以加热至所需要的温度。氮的正离子在阴极获得电子后，变成氮原子与金属工件表面发生化学反应，产生吸收和扩散作用，形成氮化层。另外，冲击的反作用，使表面释放出铁原子与原子氮化合，形成氮化铁 (FeN) 并在工件表面蒸发，又迅速分解成含氮的化合物，如 Fe_2N、Fe_3N、Fe_4N 等，一部分放出的氮亦向工件内部扩散。因而在工件表面形成 $Fe_{2\sim3}N$ (ε-相) +Fe_4N (γ-相) 或者单一的 Fe_4N (γ-相)。反应过程的原理示意图见图17。随着时间的增

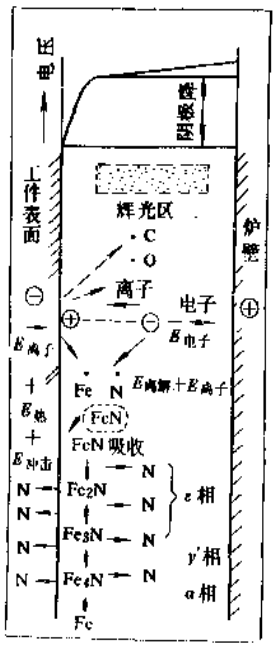


图17　离子氮化反应原理

加，氮化层深度与时间的平方根成正比地增厚，即：

$$\Phi = K\sqrt{t}$$

式中　Φ——氮化层深度，mm；

K——常数，0.02～0.15mm/$\sqrt{h}$，随材料而异；

t——时间，h。

(2) 工艺参数　离子渗氮时主要控制温度、气体成分、气体压力和气体流量4个工艺过程参数。至于等离子功率密度和等离子流密度等参数对渗氮过程和渗层的影响，长期未能唤起注意。最近Endenhofer[13]用低功率密度和离子流密度在低含氮气氛中进行试验时，得出等离子参量对化合物层厚度的影响见表6，对渗层表面硬度的影响见表7，对ε-化合物层的影响见图18。总之，现在已认识到：等离子渗氮工艺过程的控制参数中应包括等离子功率密度和等离子流密度这两个参量。

表6　等离子功率密度或等离子流密度对3种钢化合物层厚度的影响

等离子功率密度，W/cm²	0.23	0.60	0.87
等离子流密度，mA/cm²	0.48	0.90	1.18
16MnCr5(1.7131)	2～4	3～4	5～6
42CrMo4(1.7225)	3～4	4～5	6～8
x40CrMoV51(1.2344)	0～1	2～3	6～9

注：1. 化合物层厚度单位为μm。

2. 离子氮化工艺条件为560℃×5h；25%N_2+75%H_2。

3. 压力为3×10^5Pa。

表7　离子渗氮(560℃×5h)形成纯扩散层时(5%N_2,95%H_2)等离子参数对表面硬度HV的影响

等离子功率密度，W/cm²	0.25	0.67	0.90
等离子流密度，mA/cm²	0.48	0.92	1.13
16MnCr5	498	551	686
42CrMo4	426	432	507
x40CrMoV51	958	1003	1051

注：1. 离子渗氮工艺为560℃×5h，5%N_2+95%H_2。

2. 压力3.2bar(320kPa)。

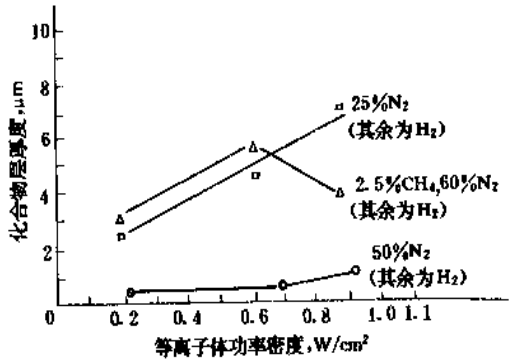


图18　等离子功率密度对化合物层厚度的影响

渗氮温度560℃；渗氮时间6h；材料42CrMo4

4.2.4.　流态层渗氮

为了降低气体的消耗发展了流态层脉冲渗氮工艺，如图19所示。在这种工艺过程中，在装入零件后，炉子的流态化与一般流态层相同，而在转入保温阶段以后气体供应量减到10～20%。为了保持炉温的均匀性，每隔一定时间进行一次脉冲式短时间流态化，亦就是在保温阶段固定层和流态层交替出现。这种工艺既不损害流态炉的特性又能节约流态化气体的消耗和功率，达到降低生产成本的效果。图20为固定层时间和节气率的关系[21]。结果表明：处理时间越长节约流化气的效果越明显。例如，处理6h节省70～80%的流化气，炉子的散热损失亦相应减少，能源的节约效果亦增大。

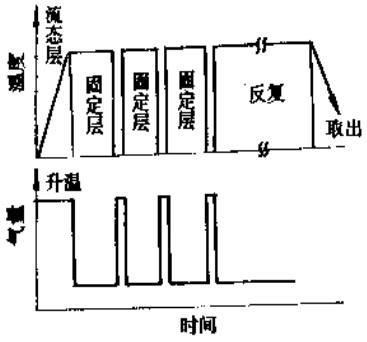


图19　流态层脉冲渗氮工艺

处理温度525℃

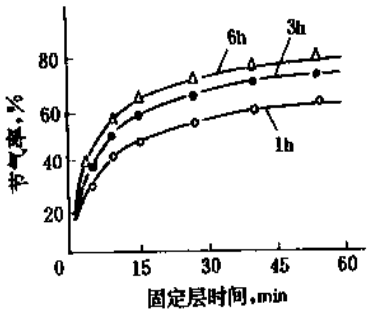


图20　固定层时间和节气率曲线

4.2.5.　低温淬火表面扩散渗氮

最近日本学者加贺谷提出低温淬火表面扩散渗氮工艺——L-TEQ处理[22]。这种工艺的特点是：将零件在低于A_1相变温度（约720℃）或高于A_1温度（780℃）的

氮化性气氛中（甲醇、氨、丙烷）加热奥氏体化，当通过表面上的扩散渗入一定量的氮后，将温度降至 A_1 以下并进行淬火，使表层获得马氏体组织。L-TEQ 处理的工艺曲线，如图 21 所示。用此法处理的零件，变形小，氮化层厚，是一种提高耐磨性、表面接触压力强度和疲劳强度的表面硬化的新工艺。

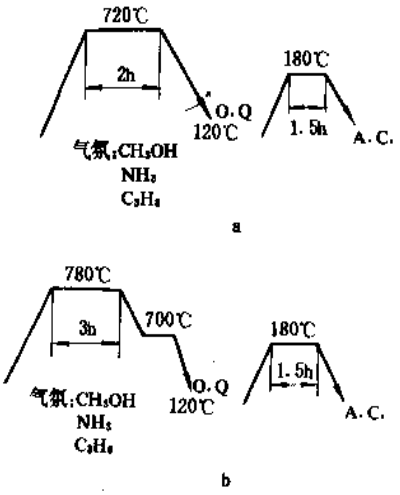


图 21 低温淬火表面扩散渗氮工艺——L-TEQ 处理

a. 适用于有效硬化层深度 0.05～0.1mm 的零件；

b. 适用于有效硬化层深度 0.2～0.3mm 的零件

4.3. 氮碳共渗

氮碳共渗（nitrocarburizing，软氮化）是在工艺温度低于 Ac_1 和基体无相变的前提下，在一定的介质中加热，将氮与碳两种元素同时扩散渗入钢铁零件表面层，改变表层成分、组织和结构，从而达到提高零件耐磨、减磨、抗疲劳和耐腐蚀性能的化学热处理工艺，亦称铁素体状态的化学热处理。

4.3.1. 气体氮碳共渗

自从 1970 年美国 Ipsen 公司率先研制成功气体软氮化工艺（Nitemper 法）后，由于它在提高疲劳强度、耐磨性和抗蚀性能方面与盐浴软氮化具有相同的效果而避免了公害。因此，日本、德国、罗马尼亚、波兰等国先后引进了这一工艺并对软氮化的气氛组成、反应过程、渗层性质等开展了大量研究，创立了多种新工艺。

（1）氨与不燃性运载气体的软氮化 Ipsen 公司提出的气体软氮化（nitemper），用的是 50%氨和 50%吸热型气氛的混合气氛，其中吸热型气氛是作为活性碳的气源。但是，它含有 24.2%CO，当氨与一氧化碳共存时将反应而生成氰化氢：$NH_3+CO \rightleftharpoons HCN+H_2O$。氰化氢是公害性气体，按规定，工作区的 HCN 含量应小于 10ppm。为了减少公害，美国 Midland Ross 公司的表面燃烧部研究了用不燃性运载气体代替吸热型气氛与氨气配合进行软氮化的工艺。不燃性运载气体（N_2 气体）可用丙烷或丁烷配以适当的空气，燃烧后除去 CO_2 与 H_2O 得到约含 97%N_2 的 N_2 气体（含 1.8%CO，0.05%CO_2，0.9%H_2）。这种工艺的气氛组成为：20%NH_3 和 80%不燃性 N_2 气。在 570℃处理后，可在钢铁表面获得二种氮化物组成的渗层组织：表层为小于 12μm 的 ε-氮化铁，内层为含有 $\gamma'Fe_4N$ 的扩散层，深度约 0.45mm。处理过程中生成的 HCN 极微（10～12ppm），是无公害的。（Nitemper 工艺的废气中 HCN 可高达 620ppm。）这种软氮化工艺的商业名称为 Triniding 法。

（2）含氧气氛的气体软氮化 罗马尼亚学者 Z. Kolozsvary 等研究了氧对气体软氮化过程和渗层性质的影响。结果指出：

a. 经软氮化处理后零件的优良耐磨性，不仅是氮的作用，碳和氮都有各自的贡献。这些元素在 α-Fe 的点阵中以密集六方点阵的碳氮化合物或氧碳氮化合物的形式存在，这些化合物亦具有改善耐磨性的作用。

b. 利用氧可以提高气氛的氮化能力，因为氮化剂的活度决定着氮化能力。氮化剂的活度常用下式中气体的分压来表示

$$N=K\cdot P_{NH_3}/P_{H_2}^{3/2}$$

从上式可知，如果氢的分压愈大，气氛的氮化能力将会减弱。基于此，作者研制了一种由氨、氧、甲烷组成的混合气氛进行软氮化处理。由于用甲烷作为渗碳气源，它分解后含有大量会减弱气氛的氮化能力的氢，所以利用氧来与氢作用以减少氢的不利影响，从而提高气氛的氮化能力。氧的含量以化合全部氢为准则。因为这种气氛中含 CO 和 CO_2 量都极少，所以有高的氮化能力。

c. 在含氧的软氮化气氛中处理的零件，在化合物层内侧形成了呈细微多孔性氧化物层，它对改善耐磨性有一定的贡献。

（3）流态层气体软氮化 日本国际电工公司研究了在埋入式电极加热的碳粒流态炉中（图 22）进行气体软氮化处理的方法。这种方法除了从透气板下输入使碳粒流态化的空气外，同时送入一定比例量（40～50%）的氨气。在 550～600℃的处理温度下，流态层的气氛组成为 $N_2:CO_2:CO:NH_3\approx 0.47:0.16:0.08:0.29$。在 CO 的活性高时，渗层中除 Fe_3N、Fe_2N、Fe_3C 外，还有 Fe_2O 形成。

流态层软氮化与普通 Nitemper 法软氮化的组织上差别就在于 Fe_2C 的生成。

（4）尿素分解的单一气体软氮化 日本日新化业工业公司发展了尿素热分解的单一气体软氮化法，称为 Unisof 法。

a. 尿素的热分解反应 尿素的热分解反应过程是复杂的。

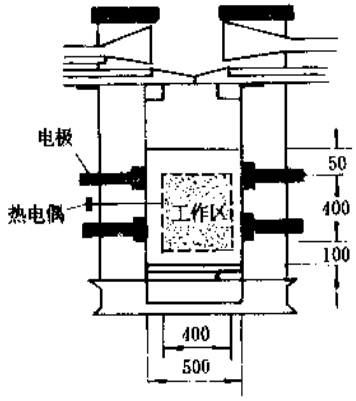


图 22　电极加热流态炉

流态层容积 ϕ400×600mm；电源 200V，三相，10kVA；
流动粒子量 17kg；空气输入量 100L/min；
NH_3 输入量 30L/min；处理温度 550～630℃

(a) 缓慢加热时的反应　缓慢加热时，尿素在 132℃分解为氨和异氰酸。

$$CO(NH_2)_2 \longrightarrow NH_3 + CONH$$
$$2CO(NH_2)_2 \longrightarrow NH_3 + (CONH_2)_2NH$$
$$3CO(NH_2)_2 \longrightarrow 2NH_3 + (CONH_2)_3N$$
$$3CO(NH_2)_2 \longrightarrow 2NH_3 + (CONH)_3$$

在 150～170℃附近由异氰酸和尿素还能生成缩二脲。

$$CONH + CO(NH_2)_2 \longrightarrow (CONH_2)_2NH$$

在 400℃附近反应达峰值，500℃停止产生氨。

(b) 急速加热时的反应　尿素在 500℃以上急速加热时，热分解的主要反应是：

$$CO(NH_2)_2 \longrightarrow CO + 2[N] + 2H_2$$
$$2CO \longrightarrow [C] + CO_2$$

这种反应生成的初生氮与碳是进行软氮化的依据。

b. 尿素软氮化的方法　尿素热分解的软氮化方法有 3 种形式。

(a) 尿素直接置于炉内　炉膛尺寸为 ϕ200×400mm 的外热式氮化炉，装入 50g 尿素，SPC-1 钢试样，经 570℃处理 60min 获得结果是：化合物层 12μm，扩散层 0.3mm，表面硬度 HV 450。

(b) 由分解炉气化后导入处理炉　用 10kg 尿素在 170～180℃的外热式熔炉中加热气化，再将分解气体导入处理炉（10kg 尿素约可连续使用 50h），SPC-1 钢经 570℃处理 60min 后，可获得 17～18μm 的化合物层。

(c) 尿素连续输入法　经投入管连续输入处理炉。SPC-1 钢试样经 570℃处理 30min，得到 28μm 的化合物层，表面硬度为 713HV。

尿素软氮化还可以与蒸汽处理相配合，能更好提高抗粘附性（抗咬合）和耐蚀性。

c. 尿素软氮化的渗层与性能　尿素软氮化处理工艺参数与化合物层深度的关系，如图 23 所示。截面硬度分布见图 24。

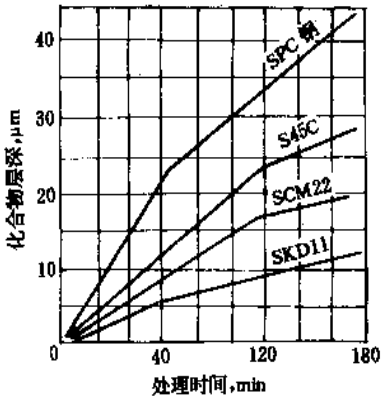


图 23　尿素气氛软氮化的时间与化合物层深的关系

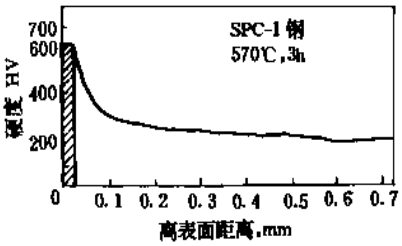


图 24　尿素软氮化的截面硬度分布

(5) 离子软氮化　日本岛津制作所电机部发表了对照相机零件、钟表零件进行离子软氮化处理的情况。

离子软氮化所用气氛为 H_2、NH_3 和 C_3H_8。放电电压 500～800V；温度 500℃左右；于 780℃加热油淬。工艺曲线见图 25；处理温度恒定时，处理时间对工件截面硬度分布的影响，如图 26 所示。

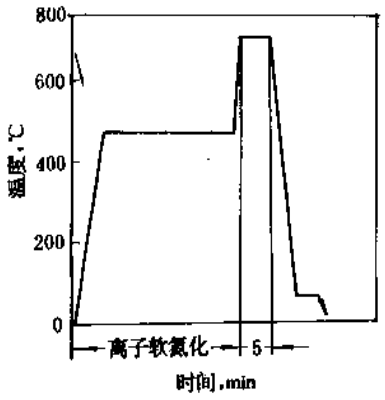


图 25　照相机零件的离子软氮化处理工艺

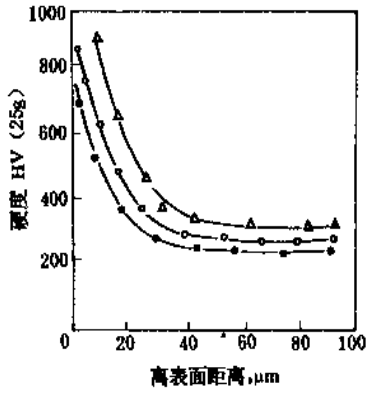


图 26 照相机零件在离子软氮化处理后，时间与硬度的分布曲线
△—处理 20min；○—处理 30min；●—处理 45min

4.3.2. 盐浴氮碳共渗

盐浴氮碳共渗（软氮化）虽然能获得良好的性能、缩短处理时间，但是由于采用氰化盐类而存在严重的公害问题，限制了这种工艺的应用。近年来，盐浴软氮化一方面从废液处理进行研究，寻找破毒的处理方法；另一方面研究无毒盐浴软氮化的新途径。得到了一些进展，发展了一些新工艺。

德国 Degussa 公司早年发展过含氰化物和氰酸盐较高（45%NaCN，35%KCNO—NS350）的盐浴氮碳共渗工艺，虽然渗层的性能较好，但是由于操作安全及废水、旧盐需要中和、消毒处理等原因，应用受到限制。1970 年后 Degussa 公司研究了一种盐浴中不含氰化物，废水、旧盐亦无需中和、消毒处理的无污染盐浴氮碳共渗新工艺——Tufftride TF_1-AB_1 法。其工艺流程见图 27。TF_1 的基本盐不含氰化物，熔盐由碱金属的氰酸盐和碱金属的碳酸盐组成。生产过程中，氰酸根（CNO^-）一般控制在 38%，熔盐与工件表面作用将形成少量氰化物，氰根（CN^{-1}）含量随工件作用面积而变化，约为 0.5～4%；工作温度 580～610℃，时间一般为 60～90min。处理 24h 后，盐浴需补充 0.6～0.8% 的再生剂或恢复剂（regenerator），它是一种含碳、氮、氢的人造有机化合物，其分子式为 $[C_6N_6H_3]_n$，主要作用是将盐浴中反应生成物——碳酸盐转变为氰酸盐（$3CO_3^{2-} + Reg! \cdot \rightarrow 6NCO^- + xH_2O$）以恢复盐浴的活性，而盐浴容积保持不变。经 TF_1 盐浴氮碳共渗处理后，零件淬入工作温度为 230～400℃的氧化盐浴 AB_1 中停留 10min，取出水冷，AB_1 盐浴的主要成分为氢氧化物。作用有五：

（1）将沾粘在工件、夹具上的氰化物和氰酸盐完全转化为碳酸盐。使冷却水和 AB_1 浴槽中的残渣无毒。

（2）改变渗层中的氧、氮元素的含量。

（3）改变外观色泽。由银灰色变为蓝/黑色。

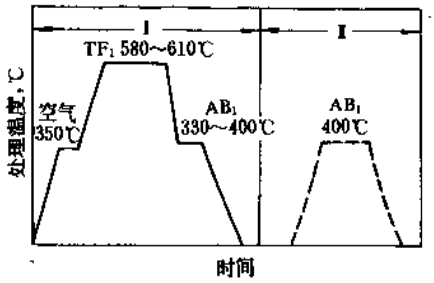


图 27 Tufftride TF_1-AB_1 工艺流程图

（4）扩散层中针状 Fe_4N 沉淀相显示清晰。

（5）减少淬火变形。

80 年代中期，Degussa 公司与美国 Kolene 公司合作对 Tufftride TF_1-AB_1 法作进一步的完善，添加了抛光、AB_1 盐浴分级再淬火两个后继工序，更名为“淬火-抛光-淬火”（QPQ）新工艺，其工艺程序见图 28。

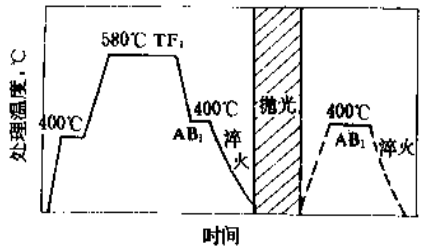


图 28 “淬火-抛光-淬火”（QPQ）盐浴氮碳共渗工艺程序示意图

关于“淬火-抛光-淬火”（QPQ）工艺的一些抗腐蚀性能的试验结果和生产应用前景，Edward Taylor 曾撰文作了介绍[23]。Degussa 公司亦有（Tufftride QPQ Processes）的说明书，可直接参阅。

4.4. 渗 硼

渗硼（boriding）工艺已经历了漫长的发展历程，其中粉末（或固体）渗硼发展最早，随后是盐浴渗硼（包括盐浴电解渗硼）。为了节约活性渗硼剂，降低成本，亦为了选择性局部渗硼又发展了膏剂（涂层）渗硼工艺。最近，渗硼工艺的开发开始转向流态层渗硼、低温等离子渗硼和多元渗硼等新工艺。

德国无论对渗硼工艺研究或生产应用都处于领先地位。从其发展过程看直至 80 年代初一直把兴趣集中在固体渗硼工艺方面，Kempton 电冶公司还先后生产了 Ekabor 系列的固体渗硼剂。以后开始了离子轰击渗硼[24]和流态层渗硼工艺[25]和动力学研究[26]。Kemptor 电冶公司还介

表 8　流态层渗硼的应用实例

零件名称	材　料	工艺规范 ℃×h	流化气体	渗硼层深度 μm	渗硼层组织
钢板	CK45	920×2	95%N_2+5%H_2	100	单相 Fe_2B
犁爪和凸轮	st37K	920×3	90%N_2+10%H_2	140	单相 Fe_2B
轮齿	42CrMo4	860×45（min）	90%N_2+10%H_2	30	单相 Fe_2B

绍了几个流态层渗硼的应用实例，见表 8，还提出几种不同渗硼的工艺时间的对比，见表 9。这些数据显示出流态层渗硼有明显的优越性，其渗层质量好（无脆性相），工艺周期短、劳动强度低。

表 9　几种渗硼工艺方法的处理时间对比

渗硼方法	粉末法	膏剂法	流态层法
预处理和后处理时间，h	19.5	18.3	5.5
炉内停留时间，h	12.5	11.0	4.0
工艺总时间，h	32.0	29.5	9.5

4.5.　渗　硅

4.5.1.　工艺方法

渗硅（siliconizing）可在气体、盐浴和粉末介质中进行，亦可在真空或流态层中进行。渗硅的工艺方法、渗剂组成及热处理过程，综合于表 10。

4.5.2.　渗硅层的组织和性能

（1）厚度　碳阻止硅向钢内扩散，随着钢中碳含量的增加，渗层厚度下降，如图 29 所示。钢中的铬也趋于减少渗层厚度，但可以增加渗层的致密度、均匀性和耐蚀性。

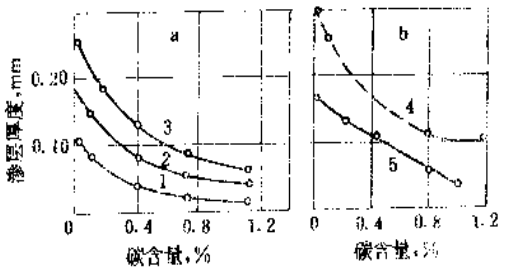


图 29　碳含量对渗硅层厚度的影响

a. 30%硅铁、15%耐火粘土、5%氯化铵中渗硅；

b. 气体渗硅

1—1050℃，6h；2—1100℃，6h；3　1100℃，12h；

4—在 HCl 流中 1000℃，2h；5　在 Cl_2 流中 1000℃，2h

表 10　渗硅方法、渗剂成分和处理工艺

方法种类	渗剂成分	处理工艺		渗层厚度 mm	备　注
		温度，℃	时间，h		
气体渗硅	硅铁（或 SiC）+Cl_2+Ar（或 N_2）	950～1050			
	硅铁（或 SiC）+HCl（或外加稀释气）	950～1050			催渗剂可用卤化铵代替
液体渗硅	80～85%（2/3Na_2SiO_3+1/3NaCl），20～15%硅钙	950～1050	2～6	0.044～0.31	硅钙粒尺寸：0.06～1.40mm
	90%（2/3Na_2SiO_3+1/3NaCl），10%硅铁	950～1050	2～6	0.04～0.20	硅铁粒尺寸：0.3～0.6mm，可得到无孔隙硅层
盐浴电解渗硅	100%Na_2SiO_3	1050～1070	1.5～2	电流密度 0.2～0.35A/cm²	
	95%Na_2SiO_3，5%NaF	1050～1070	1.5～2	0.2～0.35A/cm²	
真空渗硅	硅粒 3～5mm，真空度 10^{-4}～10^{-5}Torr①	1280	2.25		0.35mm 电工钢双面渗硅，硅含量达 6.6%
	50%Si，50%Al_2O_3	950～1000	10	0.01～0.03	提高钛合金抗氧化性和硫酸中稳定性
流态层渗硅	用氩气、带碘蒸气入流态层与硅粒	先 790 后 1010	2 6	0.038～0.051	提高铝合金飞行器抗氧化性

① 1 Torr=133.322Pa。

表11 几种粉末渗铝剂的组成和处理工艺

渗剂组成	处理工艺		渗层深度 mm	备注
	温度,℃	时间,h		
(1) Al-Fe粉末99%，NH_4Cl 1%	900～1050	2～6	0.08～0.53	
(2) Al-Fe粉末39～80%，NH_4Cl 0.5～2%，其它为Al_2O_3	850～1050	6～12	0.25～0.6	添加Al_2O_3，为了提高渗件表面质量，降低渗层脆性
(3) Al-Fe粉末35%，NH_4Cl 1%，KF·HF 0.5%，其余为Al_2O_3	960～980	6	0.4	处理低碳钢构件、挂钩等，成本低廉
(4) Al-Fe粉末15%，NH_4Cl 0.5%，KF·HF 0.5%，其余为Al_2O_3	750	6	0.04	用H_2保护，处理铁基合金、燃气轮机叶片
(5) Al-Fe粉末（粒度5μm）5%，NH_4Cl 0.1%，其余为Al_2O_3	1000			用于Ni、Co基合金表面保护

(2) 组织 渗硅层的组织取决于硅含量，通常由有序固溶体a'及无序固溶体a组成，渗层下有增碳区，渗层与基体间有直的“重结晶线”。

在较低温度（如950℃）渗硅，延长渗硅时间与提高钢中碳含量，可以减少渗层中的孔隙率，如图30所示。

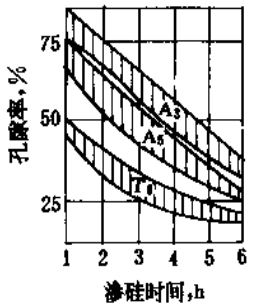


图30 渗硅层中孔隙率与钢中含碳量及渗硅时间的关系

(3) 性能 渗硅层在海水、硝酸及大多数盐及稀释碱液中有良好的耐蚀性，但是由于渗层多孔隙，容易出现点蚀现象。

钢的渗硅层具有一定的抗高温气化能力，渗硅还可以提高难熔金属钼、钨、铌等的抗高温氧化性能。

渗硅零件渗层往往多孔，在170～200℃油中浸煮，可使之具有较好减摩性能。

低硅硅钢片可通过渗硅将含硅量提高到7%左右，从而明显降低铁损，提高导磁性。渗硅被推荐用于化学工业、造纸工业和石油工业中的部分机器零件。

4.6. 渗铝

渗铝(aluminizing)可提高钢铁零件抗高温氧化能力。渗铝层对在燃气、硫化氢、碱和海水等介质中亦都具有良好的耐腐蚀能力。采用廉价的钢铁或金属通过渗铝可以代替贵重金属或合金材料。渗铝广泛地用于汽车、拖拉机、飞机的消音器、排气门、叶片等零件；锅炉或热交换器的钢管、吹灰器、炉栅、风冷引擎缸套等部件；热处理炉的燃烧管、盐浴坩锅、炉底板、烟道管等；化工机械的反应罐、蓄热器管道、紧固件等；以及输电铁塔杆件、建筑用脚手架杆件等。

渗铝的工艺方法较多，有粉末渗铝、热浸渗铝、气体渗铝、喷涂渗铝、电泳沉积渗铝等。

(1) 粉末渗铝 粉末法渗铝的渗铝剂成分与处理工艺归纳于表11。工艺参数根据钢种和零件性能要求而定，通常采用850～950℃加热，保温4～8h，可获得50～400μm的渗铝层。

(2) 热浸渗铝 在熔融铝浴中浸渍，然后扩散退火，操作方便，可以实现连续生产。

a. 预处理 在去除零件上的表面油污或锈皮后转入预处理助镀液槽中（见表12）浸几分钟，然后烘干。

表12 几种助镀液的配分和浸渍时间

助镀液成分	浸渍时间 min	备注
含Zn块0.4～0.5%的工业HCl水溶液	4～6	300℃左右烘干至表面钝化呈青灰色
H_2O中加$NaNO_2$ 0.25%，Cr_2O_3 0.08%，$KMnO_4$ 0.01%	3～5	
$BaCl_2$ 1.4%，NaCl 0.6%，H_2O 98%	10	加热到80～90℃

b. 热浸渍 工件经预处理后浸入铝液中，使表面粘附一薄层铝。早期采用纯铝液，但粘附铝偏多，可加入2～6% Si以提高铝液的流动性，改善渗铝层脆性。也可加入少量Mn、Zn、Mo以改善润湿性能，提高渗铝层的均匀性。浸铝后用空气吹掉表面多余的铝。常用铝浴成分与浸渍工艺见表13。

表13　铝浴成分与浸渍工艺

序号	铝浴成分	浸渍工艺		备注
		温度，℃	时间，min	
1	Al 100%（铁坩埚）	760～780	10～30	粘铝偏多
2	Al 88～92%，Fe 12～8%	680～800	15～60	加入Fe，可减少坩埚和零件的溶解
3	At 94～98%，Si 6～2%	720～780	20～30	加入Si，可提高铝浴的流动性

表14　几种气体渗铝介质的成分与工艺

序号	介质成分	渗铝温度，℃	时间，h	备注
1	Al-Fe 颗粒+NH_4Cl（或NH_4F、NH_4I）	850～1050	2～8	Al-Fe 可炉外活化
2	Al-Fe 颗粒+Cl_2（或Cl_2+H_2、$HCl+H_2$）	850～1050	2～8	Cl_2气有毒性
3	$AlCl_3+H_2$或$AlBr_3+H_2$	850～1050	2～8	

c. 扩散退火　为了减少渗铝层的脆性并增加渗铝层厚度及其与基体的结合力，浸渍后要进行扩散退火。扩散退火温度一般为950～1050℃，时间3～8h。

(3) 气体渗铝　用井式炉进行气体渗铝有两种方法。一种是向炉内导入铝的卤化物和氢气(或氯化氢)，另一种是将颗粒状的渗铝剂放置于马弗罐中，同时通入气体或断续加入卤化铵，经反应产生卤化铝气体与零件反应进行渗铝。几种气体渗铝介质与工艺，列于表14。

(4) 电泳或静电喷涂扩散渗铝　利用电泳或静电喷涂方法，使钢板表面涂覆一层铝粉，再经小变形量轧压，经在500～600℃保温20～60min 的扩散过程，可获得致密的渗铝层。这种工艺已在钢板连续生产中应用。

(5) 喷镀扩散渗铝　将铝液喷镀在工件上（一般为0.1～0.5mm），继以在950～1050℃加热扩散2～4h，可获得厚度大于0.2mm 的渗层。为防止喷铝层在加热扩散过程中氧化成氧化铝而流失，可涂刷防氧化涂料石英砂、耐火泥加水玻璃进行保护。

5. 金属的物理表面处理

5.1. 感应加热表面硬化处理

感应加热表面硬化 (induction hardening) 处理技术自20世纪开始就在汽车、拖拉机行业中得到广泛应用。以后，迅速扩展到冶金、轴承、刀具、纺织、机车等生产部门。最近的统计表明在国外感应加热表面硬化处理零件的重量百分数已从30%增至大于60%，是表面硬化处理中的一枝奇葩。有人预测在未来15年中将会以较快的速度持续发展。在表面硬化处理中继续处于主导地位。

5.1.1. 基本原理

感应加热的主要特点是热量直接在工件内部产生，也就是说，只在直接靠近感应器的那部分工件内产生热量。图31所示为接有感应器的变压器与耦合工件的接线原理图。工件的加热不需要象其它加热法那样，通过对流、辐射、传导作用，而是利用电流加热。当高频电流通过感应圈时，感应器内产生一同心的交变磁场；这一磁场会在与感应器耦合的工件中产生感应电压，又在平行于工件表面的闭合回路内产生涡流——感应电流。感应器与工件并不互相接触，所产生的热称为电阻热或涡流热。如果在感应圈内的材料是铁磁性材料(如钢)，则还要产生由于交变磁场的反复变化而引起发热。这样的热称为磁化热或磁滞热。由于集肤效应，电流频率越高，涡流越趋于工件表面，见表15。加热就越集中于表层。

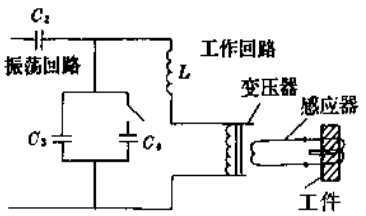


图31　联接高频变压器、感应器和工件的电路图

表15　各种频率的电流在45钢中的透入深度

频率 Hz	电流透入深度，cm	
	冷态（15℃）	热态（800℃）
50	0.5	7.0
500	0.15	2.2
2500	0.067	1.0
10^4	0.034	0.5
10^5	0.011	0.16
10^6	0.0034	0.05

从相变角度看，感应加热与普通加热不同，应归属于快速加热范畴。工件的奥氏体晶粒极为细小，有利于强韧性的改善。

5.1.2. 技术装备进展

感应加热表面硬化处理技术近年来的新进展，主要表现在感应加热电源结构的改进。新型感应器的发展既提高了电效率，又方便了操作，亦改善了处理质量。感应加热新工艺的开拓使零件的扭转或弯曲疲劳寿命或耐用性大幅度提高，并进一步扩大计算机的应用，使操作过程的自动化程度更趋完善[27,28]。

(1) 电源的发展 为了提高电源的电效率，降低设备与运转成本、缩小体积，便于维修，感应加热电源的发展，已经历了20多年的发展历程，从最初的机式中频发电机、中频变频机、发展成晶体管式变频器。现在进一步发展的可控硅变频器更是理想的感应加热新电源。这种电源安装起动方便，空载损失小，即使在功率低于定额值时，其电效率 (η) 仍然可达91～98%，并解决了齿轮超薄层淬火和工艺复杂零件的表面硬化处理的困难。

(2) 温度控制方法的进步 60年代前苏联采用电桥自动校正的光电高温计作为感应加热时零件的温度控制，但灵敏度、反应速度等并不理想。最新型的传感元件、快速控制及记录仪、功率比例调节装置的相继发展，为直接测控感应加热温度提供了条件。

最近在上述概念的基础上发展了根据亮度法原理设计的，由检测显示和定时控制两大部分组成的感应加热用光电控温仪。其中以 ϕ2～4mm 石英棒及光导纤维为光信号传感元件，以光电池为转换器，测温范围为700～950℃，精度为测温值的±0.5%，响应时间<20ms，或许是目前感应加热时，控温装置的最佳选择。

(3) 机床的改进 感应热处理淬火机床（亦称淬火装置）的改进，主要环绕提高可靠性、生产率、自动化程度等方面进行的。

a. 可靠性 中频电热电容器从早期体积大容量小的 RYS型产品，和用三氯联苯介质、毒性大的 RIS 型产品先后被淘汰。到80年代发展的 RWF 烷基苯浸渍纸复合膜电容器，同体积的电容器电容量几乎增加一倍。最近又开发了金属聚丙烯薄膜电力电容器，极板表面用真空蒸发沉积1.2μm 铝膜，介质一旦击穿，短路电流可使击穿部位周围金属膜熔化蒸发，迅速恢复绝缘。这种电器可靠性强，有自恢复和抗老化的特征。又如，液压传动的支架移动方式，由于速度稳定性差而改用机械传动，淬火液的流量显示亦采用指针式流量计取代水压表。此外，还建立了质量传感器以监控零件尺寸、加热温度、冷却过程等的质量保证系统。

b. 生产效率 近年来，均致力于发展多功能淬火机床代替连续淬火机床。加热、喷液（冷却）、校直、多工位一次完成。既提高生产率，又减少了设备占地面积。淬火机床的调整，采用快速换调、夹持。更换一次感应器可在15s 内完成。

c. 自动化程度 感应热处理设备的操作自动化方面主要是开发微型计算机控制高频淬火装置。有以下特征：

(a) 作为淬火处理的必要规定项目，将加热电力、加热时间、位置、移动速度等都转换成数字，就能达到高精度控制；

(b) 淬火装置采用旋转编码器以脉冲检测方式和蜗杆螺丝传送机构，使精度能保持在0.01mm 以内；

(c) 加工条件、监控条件可记忆约20个零件；

(d) 使用能将淬火介质温度控制在规定温度±3℃的冷却装置，并带有水槽等温度调节回路，使淬火数控化。

另外，机器人已用于感应热处理生产流水线各操作工序的自动化。机器人能按规定程序将后桥齿轮从传送带上取下送入预热炉，随后送进感应加热，再取下零件，送去油淬并清洗，最后送至另一台感应器中进行回火，完成了生产操作的全过程。达到较高的自动化程度。

5.1.3. 工艺进展

(1) 超高频电脉冲淬火 超高频电脉冲淬火工艺虽然是联邦德国70年代发展的工艺，经 Impulsphysik 公司研制成 Impulsa-H 冲击淬火装置，频率为27.12MHz，但是生产应用经过20年的徘徊，未能打开局面。近来，日本兵库县立工业试验场等单位提出再研究，肯定了脉冲淬火态 SK4、SK5钢的晶粒和组织达超细化程度，近于非晶态。硬度约提高40%（达 Hv 910～1200），400℃以下的抗回火稳定性甚佳。开始在精密机械工业中的薄型零件(约0.5mm)上推广应用。为老工艺注入新活力打开了应用新局面。

(2) 新的齿轮双频淬火 齿轮的表面硬化方法有渗碳、渗氮与感应热处理等3种典型方法。其中以感应热处理成本最低，是节能效果良好的表面硬化工艺。日本第一高周波工业（株）对齿轮高频淬火工艺进行改造，为采用新的双频感应加热方法。该法是在同一加热线圈上按时间分段交替地连续或间断地施加频率不同的电压，同时能均匀地加热凹凸型工件。这样齿根与齿面温度能自动调节，较之以往方法能够提高生产性能及控制性能。在处理质量上完全可与渗碳工艺媲美。该工艺还可以应用于齿轮以外的零件如链轮、花键轴等，并可望推广到锻造加热、焊接等领域，值得重视和发展。

(3) 低淬透性钢的深层感应热处理 用适合低淬透性钢齿轮的深层感应热处理以代替低合金钢的渗碳，成功地解决了齿厚5～12mm 的中模数齿轮的表面轮廓淬

火。这样处理的齿轮，齿牙强度平均提高30%，冲击强度大大超过30CrMnTi钢的渗碳齿轮。近年来，特别在汽车与机床行业中，这种工艺在发展，应用在扩大。

5.2. 等离子弧表面硬化处理

最近，利用激光和电子束等高能量密度热源进行金属表面淬火的技术得到不断的开发和研究。它们都是无污染且高效率的表面硬化处理方法。但是所用的热源发生装置价格高，成本亦高，同时要求熟练的操作技能，因而应用受到限制。等离子弧是能量密度仅次于激光和电子束的热源。由于热源装置便宜、成本低、操作方便，在焊接、切割、喷镀等方面已经得到广泛应用。

等离子弧表面硬化（plasma arc hardening）处理工艺的实施是用一个等离子枪，它与零件保持一定间隙，沿被处理工件表面以适当速度前移，以形成表面硬化层，示意于图32。等离子弧表面硬化的工艺参数如表16所列。

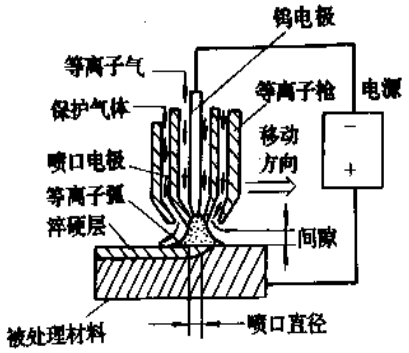


图32　等离子弧表面硬化示意图

表16　等离子弧表面硬化工艺参数

项　　目		参　　数
试样	材料	S50C
	表面光洁度	中（▽▽）
	尺寸	20×30×100
热处理工艺参数	加热速度，m/min	1～15
	电流强度，A	60～300
	电压，V	20～35
	喷孔直径	ϕ2.4，ϕ3，ϕ4
	等离子气体（Ar），L/min	1～3
	保护气体（Ar），L/min	20
其它	等离子枪角度	垂直
	间隙，mm	≤10
	冷却	水冷铜板

等离子弧表面硬化的淬火层是由表面淬硬层、中间淬硬层和边界淬硬层3个部分组成的独特淬火组织。表面淬硬层，离热源最近，温度亦最高，原始组织完全转变成为细的马氏体组织。边界淬硬层，由于温度较低，在相变点以上保持了非常短的时间，碳原子向铁素体中的扩散亦非常有限，只有原珠光体组织转变为马氏体，处理后得到的是马氏体与铁素体混合组织，是一种急热急冷的不完全淬火组织。中间淬硬层是马氏体与小部分残留铁素体的混合组织。

5.3. 激光表面硬化处理

激光表面硬化（laser hardening）处理是一种比较新的技术。激光束是一种易于控制的，高度集中的能源，当与材料接触时能产生强大的热流。在表面处理中，通常用二氧化碳激光（λ=10.6μm）。为了减少反射，增强吸收，要在工件表面覆盖吸光性涂层（如喷涂石墨），使吸收率提高到80%。采用连续操作激光源时，激光在工件表面上扫描而过，形成各种几何花样的扫描带，这些带可以互不重叠或有所重叠。当扫描带边缘发生重叠时，新的扫描带使已硬化过的扫描带发生回火，从而大大降低了硬度。这一点在设计工件时必须予以注意。激光表面硬化通常是靠"自淬火"作用。马氏体层的深度取决于激光束的强度与扫描速度。连续操作的激光束表面硬化能造成1～20mm宽和0.3～0.8mm深的硬化带。利用脉冲激光也可在工件表面生成点状的、块状的、线状的或圆圈状的硬化区。虽然激光束表面硬化是一种比较新的技术，它已开始在工业上应用，并有扩展应用的趋势。

5.4. 火焰加热表面淬火

火焰加热表面淬火（flame hardening）是将氧-乙炔火焰（或其它燃料燃烧后的炽热火焰）喷向零件表面，使之迅速加热（>1000℃/min）到要求的淬火温度，然后以一定淬火冷却介质（通常用的是水）喷射在加热表面进行冷却的热处理工艺。

与其它表面热处理工艺相比，火焰加热表面淬火具有以下优点：①设备简单，投资费用低；②灵活性大，适用的钢种范围广，可实现多品种，少批量零件的局部快速加热表面淬火；③可处理大尺寸和重量大的零件、淬硬层深度可达2～10mm，并有较平缓的硬度过渡层。其缺点是：①只适宜于喷射方便的表面、薄壁零件不适合于火焰加热表面淬火；②较薄的淬硬层（<1mm）、难以处理；③燃烧的混合气体、有爆炸危险；④质量控制困难、尚未发展用计算机调控、全赖操作者的技术水平来保证质量；⑤火焰温度较高（2000～3000℃）、稍不慎易使工件过热，较难精确测量加热温度和控制淬硬层深度。

6. 其它方法

6.1. 离子注入

有人把离子注入（ion injection）这一金属表面改性技

术誉为80年代表面处理新技术，是使金属材料表面改性的一种手段。1978年9月在布达佩斯召开的第一届离子束材料改性国际会议上，一致认为离子注入工艺能进一步改善金属材料表面的耐磨性和抗氧化腐蚀性能。此后每二年的离子束材料改性国际会议上，金属材料方面的论文均占有较大比例。中国也有不少科研单位和高等院校开始从事这方面的研究，并分别于1981年与1985年召开了离子束金属材料改性学术讨论会。

6.1.1 金属表面处理用离子注入装置

离子注入装置见图33，由离子发生部分、质量分析部分，加速系统、离子束扫描部分、注入试样室和排气系统组成。离子发生部分是将需要注入的元素形成等离子体，离子在数千伏的电压下从等离子体中引发出来并导入质量分析器。偏转磁场对所导入的离子进行筛选，即把具有一定（质量/电荷）比的离子筛选出来。然后，在加速系统中，以数十千伏到数百千伏的加速电压将离子加速到最终要求的高能状态。为使被注入表面的性能均匀一致可通过三角形波等静电场作用，使离子束对工件表面进行纵、横方向的扫描照射；也可以用固定离子束，让工件进行运动等方式注入。

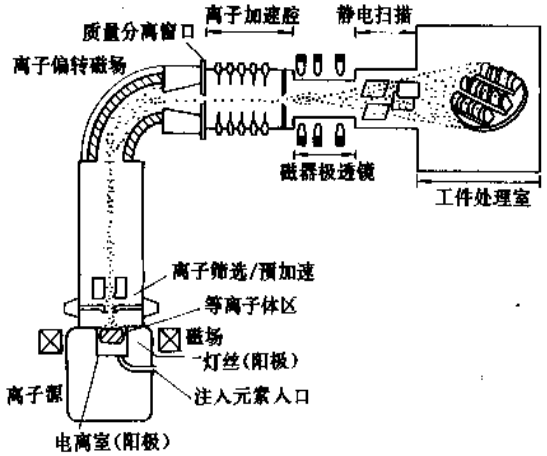


图33 离子注入装置简图

6.1.2. 离子注入与钢铁材料的摩擦磨损和耐蚀性能

(1) 离子注入与摩擦系数 用较低剂量的注入就可以看出离子注入在摩擦现象中的作用，经离子注入 Sn、In、Ag、Pb、Mo 等的铁的摩擦系数（对磨材料是 WC），变化是极明显的。使铁摩擦系数增加的离子是 Cu 和 Ni 等，使摩擦系数减少的离子有 B、N、Cr、Ti 等。摩擦系数的增减取决于离子的种类，其变化程度依赖于注入剂量和注入时的离子能量。

(2) 离子注入与磨损 钢铁中注入氮时，不管在润滑或无润滑条件下，磨损量都趋于减少。一般注入氮的钢其耐磨性能随注入量的增加而提高，当增至一定量时，呈饱和倾向。但是，有的材料即使用高注入量也出现耐磨性能下降的情况。

关于离子注入改善耐磨性能的机理，目前尚未有统一的见解。已发表的观点有：由于和注入元素的相互作用，钉扎了可动位错；有硬的氮化物相的弥散析出；增加表面的承载能力，减少沟痕和变形，因而改善了钢和涂层的耐磨性能。还有人认为离子注入处理促使表面形成一层氧-氮化物的润滑层，使得磨损机制从原来的粘着磨损或磨粒磨损改变为较轻度的氧化磨损。

(3) 离子注入与耐蚀性 铁的耐蚀性因注入元素的不同而异，表面层组成、化学结合状态也将影响耐蚀性。利用钛和氮的双重离子注入不仅能更有效地提高耐蚀性，也使铁的着色化成为可能。

6.1.3. 离子注入表面改性技术的生产应用

离子注入表面改性技术的生产应用归纳于表17。

6.2. 喷丸表面强化[29]

喷丸(peening)作为一种改善金属零件疲劳性能，解决应力腐蚀裂纹萌生问题的有效工艺，特别是与表面滚压工艺一样，可用于已经表面化学热处理或表面热处理强化以后的零件，使之进一步强化。它属于冷加工工艺的范畴，是表面冷变形强化的方法。

6.2.1. 原 理

喷丸强化是用细小球状丸粒轰击零件表面以形成一个具有较高残余压应力的形变薄层。这种残余应力的峰值和深度是可以测定的，如图34所示。

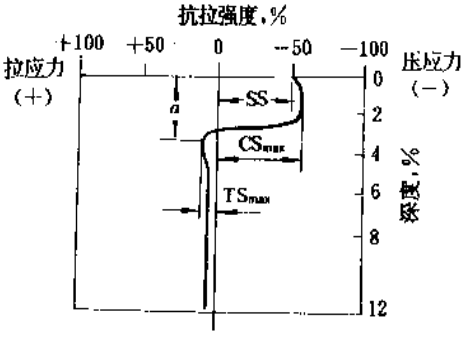


图34 喷丸产生的残余应力分布

压应力的最大值一般位于次表层，顶部水平线表示工件表面。一般情况下压应力峰值(CS_{max})近似于材料强度的50～60%，如图35所示。

表17　金属材料进行离子注入的应用实例

注入离子的种类	基体材料	要求改善的性能	适用零件	现状
Ti+C	Fe系合金	耐磨性	轴承、齿轮、阀、模具	已投入生产
Cr	Fe系合金	耐蚀性	外科手术工具	已投入生产
Ta+C	Fe系合金	抗咬卡性	齿轮	已用于航空工业生产
P	不锈钢	耐蚀性	海水中用的零件、化学装置	正在研究中
C、N	钛合金	耐磨性、耐蚀性	人造骨头、航空航天器零件	已用于生产
N	铝合金	耐磨性、脱模性	橡胶、塑料成型模	正进行投产前论证
Mo	铝合金	耐蚀性	航空航天用、海水环境用的零件	正在研究中
N	锆合金	硬度、耐磨性、抗蚀性	核反应堆构件、化工装置	已用于生产
N	镀硬铬层	硬度	阀座、滚筒、起重机零件	已用于生产
Y、Ce、Al	超耐热合金	抗氧化	涡轮叶片	正在研究中
Ti+C	超合金	耐磨性	纺织用梭子	正在进行投产前论证
Cr	Cu合金	耐蚀性	电池	正在研究中
B	Be合金	耐磨性	轴承	已用于航空工业生产
N	Wc+Co	耐磨性	刀具嵌件	已用于航空工业生产
			加工印刷电路板用的钻头	正在研究之中

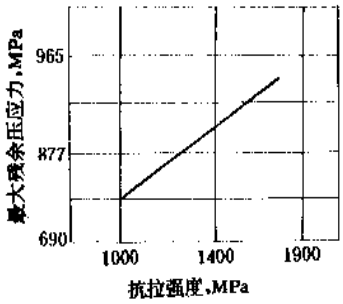


图35　喷丸产生的残余应力与材料抗拉强度的关系

压应力层的深度由喷丸材料的硬度以及丸粒数量、速度来决定，一般来说，材料硬度越低，给定喷丸强度下的压应力层就越深。

在工件表层形成压应力层有助于抑制疲劳裂纹的萌生，因为疲劳裂纹容易在零件的表层拉应力区中萌生。压应力还可以有效地限制疲劳裂纹的扩展和发生早期失效。

6.2.2.　喷丸工艺的参数控制

喷丸标准中所涉及的一些基本控制参数，在AMS 2430和MIL-S-13165-B中都有详尽的规定。

为了得到理想的喷丸效果，必须注意以下几点。

(1) 喷丸强度　喷丸强度是由承受丸粒轰击的金属试片（Almen试片）所决定。试片共有3种，即N型试片（用于较低强度的喷丸）、A型试片（用于中等强度的喷丸）、C型试片（用于较高强度的喷丸）。选择好的试片安装在Almen试架上，再向试片喷丸，经适当的时间后取下，计量试片向喷丸面拱起呈弧形的弧高，将试片弧高和喷丸时间记录下来，根据系统数据可描出一条饱和曲线（见图36）。据此可用给定的喷丸装置得到稳定的喷丸效果。

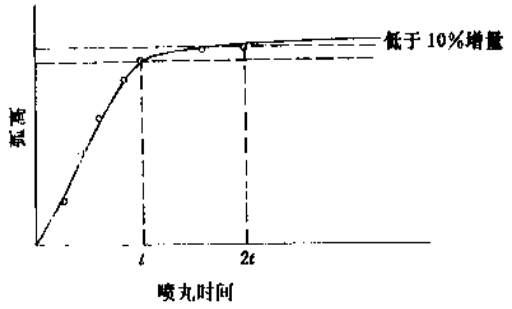


图36　饱和曲线

(2) 丸粒的组成　丸粒组成是喷丸工艺中需要很好控制的，其主要目的是防止球形丸粒退化成破碎丸粒。丸粒控制不当会引起工件表面损伤。用于控制丸粒质量的主要设备是分检器，它能将尺寸不当的丸粒和形状不规则的丸粒分检出来。除了分检器之外，还应通过检验确认丸粒疏松度、破损情况、丸粒硬度及冶金质量是否合格。

(3) 覆盖率 理想的喷丸表面应该是布满互相叠错的凹坑，好象柑桔皮壳状。部分覆盖是不合格的喷丸结果。覆盖率是否合格可借助于10×放大镜或喷丸表面扫描装置。扫描装置就是首先将喷丸件用类似于着色渗透剂的金属粉末处理，然后用紫外线发生装置观察表面，喷丸处理使金属粉末消除，而未喷丸区域则在不可见光下发光。

(4) 喷丸设备的控制 计算机控制喷丸设备一般用于精密工件，而且要求工艺稳定，以便输出各种工艺参数的检测结果。

无计算机的自动控制喷丸一般是人工控制设备的开关，设备按规定的时间向工件喷丸，无需操作者做更多的事情。大部分工件都采用这种喷丸方法。

6.3. 电 镀

见电镀。

6.4. 化 学 镀

见化学镀。

6.5. 薄膜沉积

见薄膜沉积技术；气相沉积。

6.6. 热 喷 涂

见金属涂层。

6.7. 油 漆

见涂装过程。

参 考 文 献

[1] 《中国大百科全书·机械工程Ⅰ》，392页，中国大百科全书出版社，北京，1987年。

[2] "Metal Finishing Guidbook Directory", pp. 72～81, Metals and Plastics Inc. ,Hackensack,N. J. ,USA,1979.

[3] 同[2],pp. 134～136.

[4] "Ullmann",5th ed. ,vol. A16,p. 406,1990.

[5] 同[4],p. 407.

[6] 吴纯素编著，《化学转化膜》，2页，化学工业出版社，北京，1988年。

[7] 同[6],60～64页

[8] 同[4],p. 414.

[9] Edward, J. , Kobel, Jr. , *Advanced Materials & Processes*, **137** (3),41～48(1990).

[10] 阿久津幸一，熱処理，**30**(6),324(1990).

[11] 長田幸雄，熱処理，**27**(6),342(1987).

[12] 阿久津幸一，特殊鋼，**38**(6),45(1989).

[13] Edenhofer, B. , *Härterei-Technische-Mitteilungen*, **44**(6), 339 (1989).

[14] Edenhofer, B. et al. , *Heat Treatment of Metals*, **18** (1), 6 (1991).

[15] 新美，奥宫，恒川，滨田，"第28回日本熱処理技術協会講演大会論文集"，p. 67.

[16] Sommer,P. ,*Heat Treatment of Metals*,**14**(1),7(1987).

[17] Kolozsvary, Z. , *Advanced Materials and Processes*, **132**, 9 (1987).

[18] Polised,J. ,*Industrial Heating LV*,**3**,18～19,22～23(1988).

[19] Quentin,D. M. ,"Metal Progress",vol. 108, No. 4, p. 103, 1975.

[20] Millis, M. R. , "Trans. of the Institute of Metal Finishing", vol. 53,part 11,p. 65,1975.

[21] 多田雅泰，金属，**1**,31～34(1987).

[22] 加賀谷忠治，金属，(4)，臨時増刊号，26～29(1990).

[23] Taylor, E. , "Metal Progress",vol. 124,No. 2,pp. 21～25, 1983.

[24] Vilsmeier, J. , *Härterei-Technische-Mitteilungen*, **35** (1), 24 (1980).

[25] Graf. vov. Matuschka, A. , *Härterei-Technische-Mitteilungen*, **43** (1),21(1988).

[26] Rojahn, P. , Härterei-Technische-Mitteilungen, **43** (1), 56 (1988).

[27] E. Geissler 等，《第二届国际高能束表面工程科技讨论会论文集》，121页.

[28] F. C. J. Fellowes 等，《第二届国际高能束表面工科科学技术讨论会论文集》，435页.

[29] Mark Lawenenz & Imants Ekis, *Gear Technology*, (Nov/Dec), (1991).

基本参考文献

1. Freeman, D. B. , "Phosphating and Metal Pre-treatment, A Guide to Modern Processes and Practice", B, Industrial Press Inc. ,New York,1986.
2. Strafforn,K. N. ,Datta,P. K. ,Googan,C. G. (eds),"Coatings and Surface Treatment for Corrosion and Wear Resistance", Ellis Harwood Series of Applied Scince and Industrial Technology,1984.
3. Gabe, D. R. ,"Principles of Metal Surface Treatment and Protection",2nd ed. ,Pergamon Press,1978. (中译本：D. R. 盖布著，王尧祖等译，《金属表面处理与防护原理》，机械工业出版社，北京，1986年。)
4. Gutcho,M. H. (ed.),"Metal Surface Treatment,Chemical and Electrochemical Surface Conversions",Notes Data Corporation, 1982.
5. Silman,H. ,Isserlis,G. ,Averill,A. F. ,"Protective and Decorative Coatings for Metals",Finishing Publications Ltd. ,1978.
6. Stratfford,K. N. ,Datta,P. K. ,Googan,C. G. (eds),"Coatings and Surface Treatment for Corrosion and Wear Resistance", Ellis Horwood Ltd. ,1984.
7. 伍崇荫、徐文浩、王兰光、徐禹强、王永和编著，《金属水剂

清洗技术》,新时代出版社,北京,1990年。
8. 間宮富士雄著,刘俊哲译,《金属的化学处理》,化学工业出版社,北京,1987年。
9. 吴纯素编著,《化学转化膜》,化学工业出版社,北京,1988年。
10. 潘健生、胡明娟编著,《钢铁化学热处理原理》,上海交通大学出版社,上海,1988年。
11. 洪班德、姚忠凯、刘志如、高彩桥、夏立芳编著,《化学热处理》,黑龙江人民出版社,哈尔滨,1981年。
12. T. S. Sudarshan 著,范玉殿等译,《表面改性技术工程师指南》,清华大学出版社,北京,1992年。

jinshuji cengyaban cailiao

金属基层压板材料　Laminated Metal Matrix Materials

何　成　上海交通大学材料科学系
周耀民　上海交通大学材料科学系

1. **概述**…… 611
2. **性能**…… 613
2.1. 组元材料的性能…… 613
2.2. 金属基层压板材料的性能…… 613
3. **制造方法**…… 616
3.1. 形变压力加工…… 616
3.1.1. 轧制结合法…… 616
3.1.2. 共同挤压法…… 616
3.2. 爆炸结合法…… 616
3.3. 钎焊法…… 617
3.4. 扩散结合法…… 617
3.5. 超混合复合材料层压板制造法…… 617
4. **金属基层压板材料的界面**…… 618
4.1. 纤维增强金属基复合材料层压板的界面…… 618
4.1.1. 纤维与基体的结合…… 618
4.1.2. 界面化学反应…… 618
4.1.3. 界面残余应力…… 618
4.1.4. 界面状态对纤维增强金属基复合材料层压板的影响…… 619
5. **应用**…… 619
5.1. 未增强金属基层压板材料的应用…… 619
5.2. 纤维增强金属基复合材料（包括层压板）及超混合复合材料的应用…… 619
参考文献…… 620

1. 概　述[1~6]

现代科技的发展及全球能源的日益紧张，对材料提出了日益增高的性能要求。航天、航空、原子能、化学工业、电子工业及通讯技术等领域，希望材料除具有高强度、高弹性模量和耐高温等性能，还对材料的相对密度、韧性、耐磨、耐腐蚀、光、电等性能有要求。更特殊的一些产品对材料提出了一些似乎是相互矛盾的性能指标，如：强度和弹性模量要高而相对密度小（即比强度、比模量要高）；刚度要高而对缺口及其它缺陷的敏感性要小等。这些性能单一的金属材料很难满足，于是，由两种或两种以上材料组成的金属基层压板材料以其具有能发挥其组成原材料的协同作用，同时又有很大的材料设计自由度受到人们的广泛重视并得到了大力发展，越来越多地被应用于各领域。本文将着重介绍金属基层压板材料中的金属-金属层压板、金属-纤维层压板及超混杂层压板材料。金属基层压板材料具有金属基复合材料的某些理论及概念，尤其是金属-纤维层压板材料及超混杂层压板材料的研究与应用丰富了金属基层压板材料的理论，开拓了金属基层压板的应用领域。

金属基层压板材料的使用具有悠久的历史。早在8～10世纪的北欧海盗时期，工匠们就已经认识到在坚硬的剑刃背后镶以延展性好、能抗冲击的钢制的剑具有很多的优点。到1900年，在发现了用部分脱碳钢的绞合钢条锻焊制成的层压钢滑膛枪管具有比用单一均质钢制成的枪管更好的性能以后，人们在较多领域中使用金属基层压材料[1]。金属基层压板材料的可设计性为制造预先设计要求的工程材料提供了方法，可设计的性能为下列性能的一种或多种：

- 机械性能：耐腐蚀、表面硬度、耐磨损、抗冲击、强度、模量
- 物理性能：高的热传导性、高的电性能、高的磁性能、热膨胀性能
- 其它：成本较低、外观、挠性、可用性、成形性

层压纤维增强金属基复合材料是近20余年才发展

起来的一种新颖的工程材料，是对金属基层压板材料的发展。20世纪60年代初期，美国开始研制纤维增强金属基复合材料，但主要只限于在实验室中进行。随着硼纤维的开发及应用，硼/铝复合材料的研究试制工作取得实质性进展，并被应用到航天飞机的有关部件上，取得了很好的效果[2]。然而，由于纤维及复合材料制作成本较高限制了其在其他领域上的应用。70年代中、后期，由于高模量或高强度碳纤维、SiC纤维、Al_2O_3纤维等新型增强材料的不断开发，各种纤维增强金属基复合材料的问世及金属基复合材料卓越的综合性能，特别是具有比树脂基复合材料更高的强度及能承受更高温度的性能不断地受到人们的青睐，纤维增强金属基复合材料得到了进一步的发展，日本、英国、法国、德国、前苏联、中国等国家相继开展了对其的研究与试制。目前，在上述的一些国家中，这类材料的生产已达到了小规模工业化的水平，应用也越来越广。但是，纤维增强金属基复合材料至今仍存在着造价较高、加工较复杂、某些工艺不够成熟、其应用研究的数据库尚不够充实等缺点。相信随着有关这类材料研究工作的不断深入，生产技术不断地完善，金属基复合材料的成本将不断下降，应用更加扩大。

金属基层压板材料是将两种或两种以上精心选择和设计的金属板通过不同的制造工艺相互完好地结合在一起，具有单一板材难以达到的综合性能，满足各种应用中的特殊性能要求的层压板材料。金属基层压板材料主要包括3类：金属-金属层压板、纤维增强金属基复合材料层压板及超混合复合材料层压板。

金属-金属层压板是根据实际使用性能要求，选择适当的基板金属和包覆金属，通过不同的制造工艺得到具有综合性能的层压板材料。表1表示金属-金属层压板材料的组合。金属-金属层压板的制造方法主要有轧制结合法、共同挤压法、爆炸结合法和钎焊法。

纤维增强金属基复合材料层压板是指由多层单向纤维增强金属板组成的层压板材料，它是纤维增强金属基复合材料中的一类。纤维增强金属基复合材料层压板的组合如表2所示。根据纤维的排列情况，可分为单向纤维增强金属层板和多向纤维增强金属层板，如图1所示。在这类材料中，纤维一般都具有很高的强度和模量，为承载组元。基体金属（层板材料）起着固结纤维和传递载荷的作用。纤维增强金属基复合材料层压板具有高的比强度和比模量，沿纤维方向具有高的尺寸稳定性，优良的高温特性，特别是适用于航空、航天及核能等领域。

表1 金属-金属层压板材料的组合

包覆金属板	基体金属板																									
	铝和铝合金	铍铜合金	黄铜	青铜	钢	铜镍合金	金	金镍合金	钢	铁-铁镍合金	镁	铅	镍	镍铁合金	镍铜合金	镍铬铁合金	镍银合金	铂	银	不锈钢	碳钢	钽	钛	钨	锌	锆
铝	○	○	○	○	○		○		○	○	○	○	○	○				○	○		○	○	○	○	○	
铝合金	○				○					○		○		○					○		○				○	
铍合金					○																					
黄铜	○																				○					
青铜					○																					
钢和铜合金	○									○	○	○	○	○	○	○			○	○	○	○				
金与金合金	○	○	○	○	○					○		○	○	○			○	○	○	○		○	○	○		
镉	○				○					○									○							
钙													○						○		○					
铟	○				○					○		○	○	○							○	○				
镁										○											○					
钽					○										○											
钛					○															○	○					
锌	○							○																		
锡和锡合金	○	○	○	○	○	○	○			○		○	○	○			○		○	○	○	○	○			
铅和铅合金	○		○	○	○					○		○	○	○					○		○	○				
镍和镍合金	○		○		○							○		○		○				○	○			○		
钯和钯合金		○	○	○	○	○						○	○	○	○	○	○			○	○	○				○
铂和铂合金		○	○	○		○				○		○	○	○	○	○	○		○	○	○	○				○
银和银合金	○	○	○	○	○	○				○	○	○	○	○	○	○	○			○	○	○	○	○	○	○
不锈钢	○				○																○					
低碳钢	○				○					○																

注：○表示可能的组合。

表 2　纤维（丝）增强金属基复合材料层压板组合

纤　维（丝）	基体金属
FP 氧化铝纤维	铝 铅 镁
硼纤维（含 SiC 涂层或 B_4C 涂层）	铝 镁 钛
石墨纤维	铝 铌 钢 铅 镁 镍 锡 锌
碳化硅纤维	铝 超合金 钛
钹丝	钛
铝丝	超合金
钢丝	铝 镍
钼丝	超合金
钨丝	铌 超合金

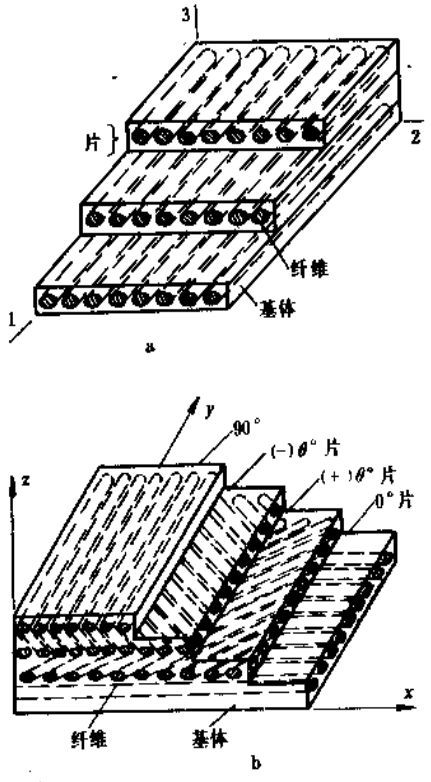


图 1　纤维增强金属基复合材料层压板示意图
a. 单向纤维增强金属层压板；
b. 多向纤维增强金属层压板

纤维增强金属基复合材料层压板的制造方法主要有扩散结合法。

超混合复合材料层压板是指由金属板材、纤维增强金属基复合材料层片及纤维增强树脂基复合材料层片按照预先设计的方式而组成的层压板，用以满足某些特殊领域的需要。

2.　性　能

2.1.　组元材料的性能

在金属基层压板材料中，组元（金属、纤维等）材料的性能与整体材料的最终性能有着密切的关系；同时，它们的性能数据又是复合材料设计的基础（另见复合材料　1. 纤维增强复合材料）。

表 3、表 4 列出了常用组元材料的性能。

2.2.　金属基层压板材料的性能

金属基层压板具有优越的综合性能，如：高的强度与韧性、抗腐蚀、抗磨损、高的导热和导电性等。其中弹性、强度、导热导电等层压板性能可以根据混合定则进行估算。文献［1，7］介绍了估算的方法。许多研究结果表明：在多组元层间相对扩散量较小时，金属基层压板的这些估算值与实际测量值相当接近[1]。另外值得一提的是金属基层压板具有高的抗断裂能力，即高的断裂韧性。这个特性由其结构特殊性决定，将具有不同断裂韧性的片状组元金属结合在一起，能削弱促进裂纹扩展的应力（裂纹分配型）；或断裂韧性高的组元会阻止裂纹的扩展（裂纹抑制型），如图 2 所示。所以，金属基层压板结构可以用作为控制断裂及避免突然脆断的一种有效方法。

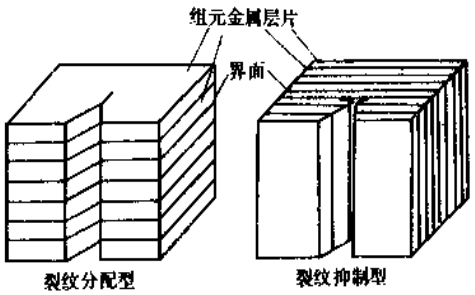


图 2　金属基层压板控制断裂的示意图

常用纤维增强金属基层板材料的性能列于表 5 中。表中的最后 3 项为超混合复合材料的性能，这些超混合复合材料芯部的树脂基复合材料分别为：石墨纤维增强的复合材料；S-玻璃纤维增强的复合材料及 Kevlar（芳纶）纤维增强的复合材料。

表3 金属基层板材料用组元(基体)金属的性能

组元(基体)金属	密度 g/cm³	熔点 ℃	热容量 kJ/(kg·K)	热导率 W/(m·K)	热膨胀系数 10^{-6}/℃	抗拉强度 MPa	弹性模量 GPa	说明
铝	2.7	580	0.96	171	23.4	310	70	6061(T6热处理态)
铍	1.9	1280	1.88	150	11.5	620	290	退火态
铜	8.9	1080	0.38	391	17.6	340	120	无氧铜,硬化处理
铅	11.3	320	0.13	33	28.8	20	10	含1%Sb
镁	1.7	570	1.00	76	25.2	280	40	AZ31B-H24
镍	8.9	1440	0.46	62	13.3	760	210	200Ni,硬化处理
铌	8.6	2470	0.25	55	6.8	280	100	
钢	7.8	1469	0.46	29	13.3	2070	210	超高强度(MOD. H-11)
超合金	8.3	1390	0.42	19	16.7	1100	210	Inconel X-750
钽	16.6	2990	0.17	55	6.5	410	190	
锡	7.2	230	0.21	64	23.4	19	40	
钛	4.4	1650	0.59	7	9.5	1170	110	Ti-6Al-4V
钨	19.4	3410	0.13	168	4.5	1520	410	
锌	6.6	390	0.42	112	27.4	280	70	

表4 金属基层板材料用纤维材料的性能[1]

纤维种类	密度 g/cm³	熔点 ℃	热容量 kJ/(kg·K)	热导率 W/(m·K)	热膨胀系数 10^{-6}/℃	抗拉强度 MPa	弹性模量 GPa	直径 μm	说明
硼纤维(钨芯)	2.6	2100	1.3	38	5.0	3620	400	102～203	单丝
BOSiC纤维(复SiC硼纤维)	2.71	2100	1.3	38	5.0	3100	400	102～203	单丝
硼纤维(碳芯)	2.21	2100	1.3	38	5.0	3450	360	102～203	单丝
PAN基高模量石墨纤维	1.86	3650	0.7	1003	−1.1	2210	380	7	每吨10000根单丝
PAN基高强度石墨纤维	1.74	3650	0.7	1003	−1.1	2340	210	8	每束3000根单丝
粘胶基石墨纤维	1.66	3650	0.7	1003	1.1	2170	390	6	每两片状束1440根单丝
Thornel 75(T75)石墨纤维	1.83	3650	0.7	1003	−1.1	2660	520	5	每两片状束1440根单丝
沥青基石墨纤维(P型)	1.99	3650	0.7	1003	1.1	1380	340	5～10	每束2000根单丝
沥青基超高模量石墨纤维	2.05	3650	0.7	1003	−1.1	2410	690	11	每束2000根单丝
SiC纤维(钨芯)	3.32	2690	1.2	16	4.3	3100	430	102～203	单丝
SiC纤维(碳芯)	3.04	2690	1.2	16	4.3	3450	400	102	单丝
SiC(PC)纤维[2]	2.25				3.1	2500～3000	180～200	15	
Al_2O_3纤维(FP)	3.96	2040			8.3	1520	380	20	每束210根单丝
S玻璃纤维	2.49	840	0.7	13	5.0	4140	80	9	每股1000根单丝
E-玻璃纤维	2.49	840	0.7	13	5.0	2700	70	9	每股1000根单丝
钼丝	1.02	2620	0.3	145	4.9	660	320	127	单丝
钢丝	7.75	1400	0.5	29	13.3	2070	210	127	单丝
钽丝	16.88	3000	0.2	55	6.5	1520	190	508	单丝
钨丝	19.38	3400	0.1	168	4.5	3170	390	381	单丝
Al_2O_3晶须	3.96	2040	0.6	24	7.7	42760	450	10～25	
金属丝(铁)	7.75	1540	0.5	29	13.3	13100	200	127	
铍丝	1.86	1280	1.9	150	11.5	970	290	127	单丝

① 数据来源于文献[7,8]。

② SiC(PC)纤维是指用有机硅聚合物纺丝烧结制成的SiC连续纤维。

表5　一些金属基复合材料的机械性能[7,8]

纤维种类	基体	增强剂体积含量，%(体积)	密度 g/cm³	纵向抗拉强度 MPa	纵向弹性模量 GPa	横向抗拉强度 MPa	横向弹性模量 GPa
T50石墨纤维	201Al	30	2.380	620	170	50	30
T50石墨纤维	201Al	49		1120	160		
GY70石墨纤维	201Al	34	2.380	660	210	30	30
GY70石墨纤维	201Al	30	2.436	550	160	70	40
沥青基高模量石墨纤维	6061Al	41	2.436	620	320		
沥青基高模量石墨纤维	AZ31Mg	38	1.827	510	300		
硼纤维（钨芯，直径为142μm）	6061Al	50	2.25	1380	230	140	160
BOSiC纤维(复SiC硼纤维)	Ti	45	3.681	1270	220	460	190
T75石墨纤维	Pb	41	7.474	720	200		
T75石墨纤维	Cu	39	6.090	290	240		
FP氧化铝纤维	201Al	50	3.598	1170	210	(140)	140
SiC纤维	6061Al	50	2.934	1480	230	(140)	140
SiC纤维	Ti	35	3.931	1210	260	520	210
SiC(PC)纤维	Al	35	2.6	890～900	100～110		
B_4C纤维(硼芯)	Ti	38	3.737	1480	230	>340	>140
T75石墨纤维	Mg	42	1.799	450	190		
高模量石墨纤维	Pb	35	7.750	500	120		
T75石墨纤维	Al 7%Zn	38	2.408	870	190		
T75石墨纤维	Zn	35	6.287	770	120		
T50石墨纤维	Ni	50	5.295	790	240		
T75石墨纤维	Ni	50	5.342	828	310	30	40
芯部为石墨纤维复合材料的超混合复合材料		60	2.048	860	120	220	60
芯部为S-玻璃纤维复合材料的超混合复合材料		60	2.159	740	80	190	30
芯部为Kevlar纤维(芳纶纤维)复合材料的超混合复合材料		60	1.799	700	80	190	10

图3～图5示出了一些纤维增强金属基层板材料的高温特性。可看出，金属基复合材料的高温特性明显优于基体金属合金。

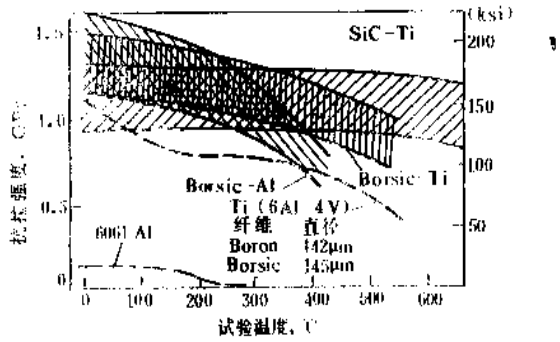


图3　单向纤维增强金属基复合材料的高温特性（V_f 0.5）[9]

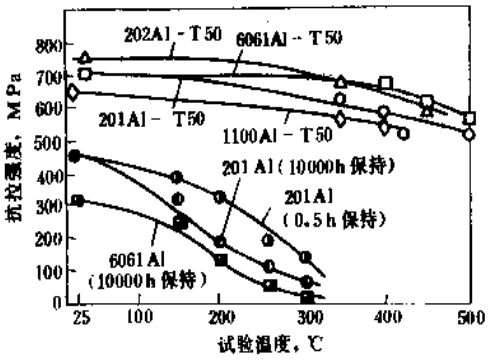


图4　C/Al复合材料及铝合金基体的高温特性[10]

金属丝增强耐热合金复合材料是一种很有前途的新型高温材料，它的抗氧化性、抗冲击性、高温强度及疲劳性能都比耐热合金、定向凝固共晶合金好。图6为金属钨丝（含1%TO_2）增强FeCrAlY合金与镍基高温合金

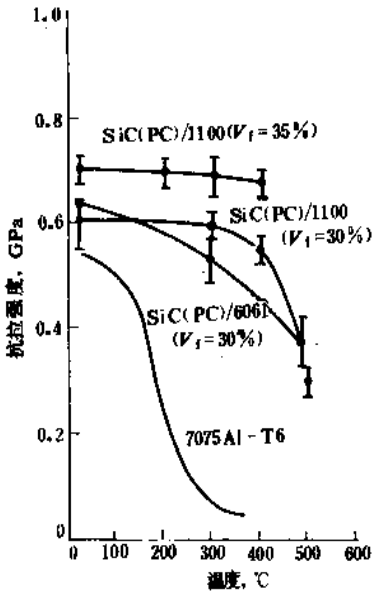


图5 SiC（PC）纤维单方向增强铝基复合材料及7075Al合金的高温特性[11]

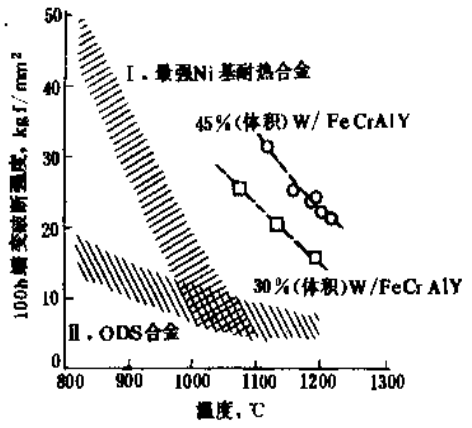


图6 钨丝增强FeCrAlY合金的100h蠕变破断强度[12]

1kgf/mm²=9.80665MPa

及氧化物分散强化合金（ODS）的高温性能比较[12]。

3. 制造方法

金属基层压板材料可以用多种方法制造，下面简要地介绍几种常用的制造方法。

3.1. 形变压力加工

形变压力加工包括轧、挤、拉、锻等方法，这种加工方法伴随着材料较大的塑性变形。这里只介绍轧制结合和共同挤压两种制造金属基层压板材料较常用的方法。

3.1.1 轧制结合法[1]

采用轧制结合工艺时，不同的组元材料（不同金属层片或纤维与基体金属箔片）通过加热、加压被轧合在一起，形成整体完好的结合。在轧制过程中，材料的加热可以在加热炉中，这样加热与轧制反复进行，也可采用热辊，即对轧辊加热，这是用来制造不锈钢包覆碳钢一类包钢层压板，图7为碳钢-不锈钢层压板组合简图。为保证最终包覆的比例，必须正确地选择好包覆钢对基体钢的厚度比。然后，将结合界面仔细地清洗干净，对于很多包覆金属（镍除外），还需要镀镍，以利于与基体金属的结合，并能阻止基体金属中的碳向包覆层扩散。最终产品是尺寸较自由的板材或带材。

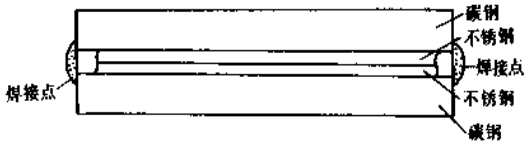


图7 碳钢-不锈钢层压板组合简图

3.1.2. 共同挤压法[1]

共同挤压法是在一定的温度压力下，强制组元材料通过模具成型的方法，此方法特别适用于制造连续的长线材、棒材和矩形扁型材。工艺示意图如图8所示，挤压工艺参数（压力、温度和压缩量）取决于被挤压的材料，共同挤压法制造金属基层压板材料的结合机理是使清洁的金属表面在压力的作用下紧密接触而形成压力扩散结合。在挤压过程中，材料通过热模的时间很短，因此能够避免各组元之间过量的扩散及界面反应。该制造方法对制造纤维增强金属复合材料也是有利的。另外，此方法还具有液相法的优点，能完全填满组元之间的空隙，因而它有可能用于任何几何形状截面的纤维和任何的铺层顺序。共同挤压法尤其适用于制造无缝包层的核燃料部件。

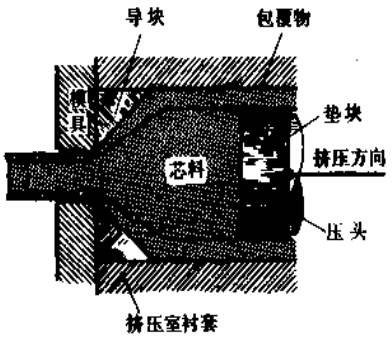


图8 双金属挤压工艺示意图

3.2. 爆炸结合法[1,18]

爆炸结合法主要用来制造金属-金属层压板和纤维增强金属基复合材料层压板。它是通过爆炸产生的巨大冲击力将一种金属射向另一种金属，同时，爆炸压力强

迫两种金属表面紧密地压在一起形成良好的冶金结合。其特点是作用时间极短，材料几乎不加热。因此对组元在界面上的相互作用无多大影响。采用爆炸结合法制造金属基层压板材料，不受不同组元金属的熔点或塑性相差悬殊的限制，可以制造出用其他方法得不到的大尺寸层压板材料。图 9、图 10 为爆炸结合法的示意图，当炸药在动板的一端起爆时，动板将以巨大的冲击压力压向底板，这种冲击压力比组元金属的屈服强度大得多，在冲击点将产生金属射流[1]。同时爆炸压力使组元材料结合在一起。爆炸结合法特别适用于包覆管材以及包覆机器、发动机零件、核反应堆和化工装备中的易磨损表面。

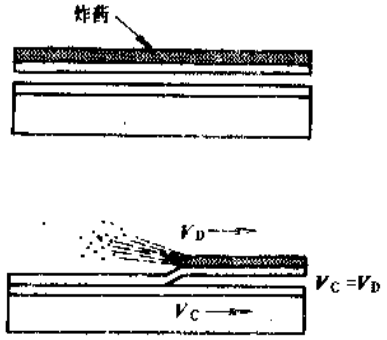


图 9　平行间隔式爆炸结合装置示意图

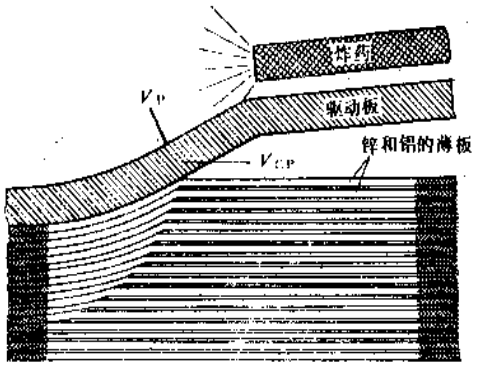


图 10　多层层压板爆炸结合的排列示意图

3.3.　钎焊法[1]

这种方法主要用于制造金属-金属层压板材料，它是在两种不同的将被焊合的组元金属之间放入片状或丝状纤焊金属（一种熔点低于组元金属、液态时又能浸润组元金属的合金），然后加热并施加一定的压力，使钎焊金属熔化并使组元金属紧密地压在一起，冷却凝固后，即形成结合。采用钎焊法制造金属-金属层压板材料的一个例子是：利用铜-银共晶合金将钛和钢焊接在一起[1]。

3.4.　扩散结合法[13,14]

扩散结合法是制造纤维增强金属基复合材料层压板的一种重要方法，主要用于将经等离子喷涂、离子镀或液态浸渍的覆有金属的纤维或无纬带与基体金属复合制成板材，也可用于直接将纤维与金属箔交替叠层加工制造复合材料层压板。

扩散结合法是在高温下施加静压力，通过基体金属与纤维（或覆有金属的纤维）之间在较长时间及不大的塑性变形作用下，依靠接触部位原子间的相互扩散而进行结合的一种制造方法。图 11 为扩散结合法制造硼/铝复合材料层压板的工序流程[14]。影响扩散结合过程的主要参数有温度、压力和在一定温度、压力下保持的时间，另外，环境气氛对产品的质量也有重要的影响。

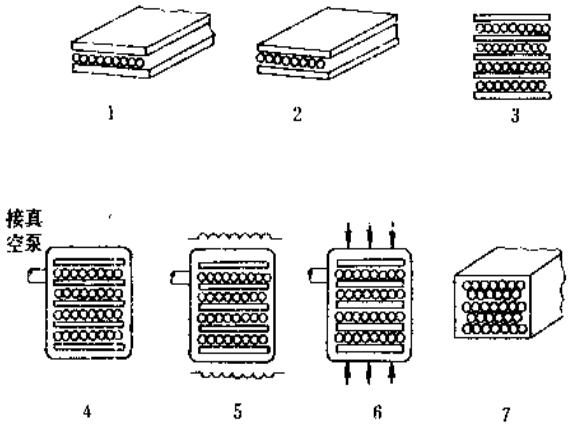


图 11　扩散结合法制造硼/铝复合材料层压板的工艺流程

1. 铝箔与硼纤维叠合；2. 切割成型；3. 铺叠到预期的厚度；4. 抽真空；5. 加热到成型温度；6. 加压并保持使复合；7. 冷却，从模具中取出，切边

目前正受到人们重视的热等静压法（HIP）也属于扩散结合法范畴，这方法与一般热压法不同在于：热等静压时，物体在各个方向上受到同样的压力作用。其最大的优点是可制作形状复杂的零件及接近最终产品尺寸（net-shape）的零件。但设备较复杂，成本较高。

3.5.　超混合复合材料层压板制造法

图 12 为一种超混合复合材料层压板的结构示意图。其制造方法是：将硼纤维增强铝基复合材料（B/Al）层片和石墨纤维增强环氧树脂（G-E）层片叠放在作为芯部材料的金属钛层片外部，然后裹上金属钛层片作为最表面层材料，所有金属片与复合材料层片之间用 25μm 厚的 FM1000 粘合膜粘合在一起。施加一定的温度及压力（150℃，≤700kPa），保持 3h，得到超混合复合材料层压板。这个制造过程同样也适用于制造非石墨纤维超混合复合材料和钛-铍混合材料等。

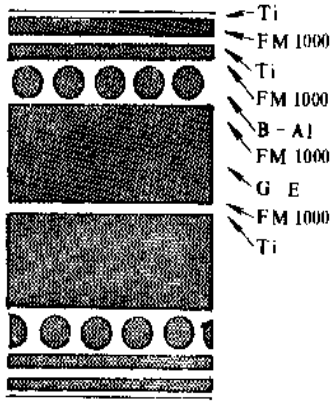


图 12 超混合复合材料层压板结构示意图

4. 金属基层压板材料的界面

在金属基层压板材料中，组元之间都存在着界面，起着构成结合及传递载荷的作用，这是单一材料所没有的特殊的内部结构。界面在金属层压板中主要指由不同金属之间相互扩散所形成的区域；而在纤维增强金属基复合材料层压板中，则被考虑为反应层、纤维表面的涂层或二者的结合，其厚度约为几个纳米至几个微米[15]。金属基层板材料的界面具有重要的地位，尤其在纤维增强金属基复合材料层压板中，界面占的面积很大，对整体材料性能有着更大的影响。但是，由于界面区域尺寸小，成分和结构复杂，从而给研究带来了很大的困难，许多工作有待更进一步深入。本节将着重简述目前有关纤维增强金属基复合材料层压板（包括超混合复合材料）界面的一些研究结果。

4.1. 纤维增强金属基复合材料层压板的界面

纤维增强金属基复合材料层压板的界面是指金属基体与纤维之间化学成分有显著变化的，彼此构成结合的，能起到传递载荷作用的区域。界面的效应使得纤维与基体都能各自起着独立的作用，但这些作用又不是孤立的，而是相互独立又相互依赖，使复合材料继承了原有组元材料性能并取长补短，甚至可以进而具备原材料所没有的性能，使二类不同结构和功能的原材料在形成整体后显示出优越的综合性能。理想的界面应能有效地传递载荷，不降低纤维对复合材料强度的贡献，能保证基体金属与纤维之间适宜的结合强度，并且在使用条件下稳定可靠。有关纤维增强金属基复合材料层压板界面的问题主要涉及到：纤维与基体之间的结合、界面反应及由于二者热膨胀差异等原因而导致的残余应力等。

4.1.1. 纤维与基体的结合

纤维与基体的有效结合是基体向纤维传递载荷，使纤维充分发挥作用的必要条件。在纤维增强金属基复合材料层压板中，纤维与基体的结合机理很复杂，尚在不断深入研究中。目前认为结合的主要类型有：机械结合；润湿与溶解结合；反应结合；交换反应结合；氧化物结合及混合结合等[16]。

4.1.2. 界面化学反应

大多数实用的纤维增强金属基复合材料层压板体系，纤维与基体金属在热力学上都处于不平衡的状态。当复合材料在高温制造或使用时，纤维与基体极易发生扩散及化学反应。界面化学反应是一个很复杂的过程，与许多因素如制造方法、工艺条件、纤维表面涂层、环境气氛等有关。文献[17]总结了硼/钛、碳化硅/钛、氧化铝/钛等体系的界面反应热力学及动力学情况；文献[18，19]中讨论了硼/铝，碳化硅/铝系的反应情况；文献[20～26]报道了碳纤维增强铝基复合材料的界面反应情况。

适量的界面反应能促进纤维与基体之间的结合，但是过度的反应对复合材料是不利的。所以，必须对纤维增强金属基复合材料层压板界面反应的类型、数量及速度等加以控制。控制界面反应的方法主要有：在纤维表面进行涂层❶，在金属基体中加入适当、适量的合金元素或选择合适的成型方法和工艺参数等。

4.1.3. 界面残余应力

界面残余应力的存在是复合材料固有的一种特性，它对纤维增强金属基复合材料层压板的性能有一定的影响。复合材料中界面残余应力的主要类型有：热残余应力和形变残余应力。

(1) 热残余应力　热残余应力是由于复合材料中各组元材料的热膨胀系数不同，使用环境温度又与制造温度不同而产生的一种应力。图 13 描述了不同金属基复合材料体系中，纤维与基体的刚度及热膨胀系数差异的范围。

高度的界面热残余应力对纤维增强金属基复合材料的界面状态及最终性能有影响。例如，界面残余应力既可能是拉伸应力，也可能是压缩应力[27]，当残余应力为拉伸时，将有可能使界面结合降低，而当残余应力是压缩时，则可能使界面结合增强。

(2) 形变残余应力　形变残余应力是当复合材料中的应力水平超过基体屈服强度时，产生不均匀的塑性变形而引起的一种残余应力，利用这种应力有时能缓和热残余应力所造成的不利影响[27]。

❶ 合适的表面涂层除能有效地防止纤维与金属基体在高温下的相互作用外，还应能促进纤维与金属的润湿及结合。

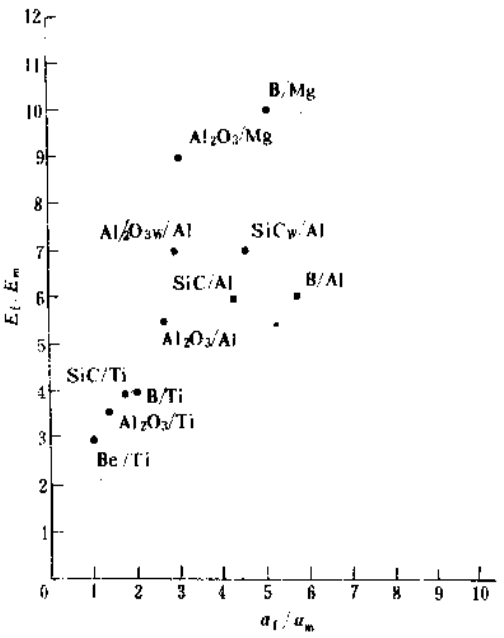


图 13　不同复合材料 A_f/E_m 与 a_f/a_m 的关系
图中 W 表示晶须[17]

4.1.4　界面状态对纤维增强金属基复合材料层压板的影响

纤维增强金属基复合材料层压板中的界面状态（界面结合强弱、界面反应、界面的残余应力等）对材料的最终性能有着极其重要的影响。

过度的界面反应将导致纤维的表面受损、有效受力面积减小、性能下降；亦可能导致界面反应层过厚；界面结合过强。Metcalf 和 Klein 第一个系统地研究了界面反应层的效应。通过界面反应层对硼/钛单向纤维增强金属基复合材料性能的研究，他们注意到在结合完好、同时具有在高温制造或使用时形成界面反应层的复合材料，其纵向性能在反应层厚度低于某一临界值时不下降，当超过此值后，强度下降值与反应层厚度成正比[28]。以后，Ochiai 和 Murakami 发展了反应层理论，在理论上用反应层厚度和界面结合状态估算了复合材料的强度值，并与实验结果较符合[29,30]。

界面结合强度与纤维增强金属基复合材料的机械性能同样有着密切的关系，它主要是通过对材料断裂机制的影响从而影响到材料的机械性能。当界面结合较弱时，由于纤维早期断裂或其它缺陷引起的裂纹扩展至界面时，裂纹尖端的应力将超过界面的剪切强度，界面发生脱粘；从而钝化了裂纹，并束缚住了裂纹的进一步扩展，保证了纤维不受损伤，复合材料的强度达到理想水平。而当界面结合较强时，裂纹尖端的高度应力集中将不能通过界面脱粘而得到松弛，裂纹将穿过界面及纤维横向扩展，材料很快发生整体破坏，强度较低[31]。然而，过弱的界面结合将不能有效地传递载荷，材料复合不良，这亦是不可取的。所以，控制界面结合强度为最佳，是保证金属基复合材料高性能的重要因素。

5.　应　用

5.1.　未增强金属基层压板材料的应用

通过对组元金属的适当选择，可以制成具有所需性能的金属层压板，以满足各个领域的特殊需要。

例如：包不锈钢的铝板，具有抗磨损、刚度好、强度高及重量轻等特性，被用在航空及其它高速运输等领域；铜包不锈钢层压板亦有类似的优点，加上可控的热传导及美观的外表，从而在建筑和建筑结构上以及烹饪用具方面具有显著的地位；钛包钢层压板既具有钛本身优越的抗腐蚀、耐磨等性能，又具有刚度好、强度高的特性，使其在化工设备方面特别引人注意；将不同硬度的钢板冶金结合在一起制成的双硬度复合装甲板，在射弹击中装甲的瞬间，硬的面层反射冲击波，并震碎弹，而较软的、韧性好的基底层则可保持表面层不散开并因局部的塑性变形而吸收射弹的其余动能，达到防弹要求。在温度测量及控制中使用的金属层压板恒温元件，既使在腐蚀性环境中，也具有精确可控的随温度而变的变形。另外，在很多情况下，金属基层压板具有既能达到所要求的性能指标又可大大降低成本以节约贵重金属的特性，这对于当今越来越紧张的地球资源而同时又面临日益增长的材料需求来说，越来越显示出其重要性。

5.2.　纤维增强金属基复合材料（包括层压板）及超混合复合材料的应用

纤维增强金属基复合材料目前主要应用在航天、航空及汽车工业上，在其它工业如核工业、电子及通讯工业、超导及国防方面的用途也正在开发中[32~35]。

在航天技术方面，美国 NASA 已将硼/铝复合材料用于航天飞机中部机身货舱的桁架上，使重量比铝下降 44%[2]；并正在设计用石墨/铝复合材料作为空间动力回收系统的构件；DWA 公司用石墨/铝复合材料制造供 NASA 空间望远镜卫星用的波导管，这种材料满足了极高的轴向刚度和极低的热膨胀系数的要求，能够经受空间严酷的环境，而且比原先使用的石墨/环氧与铝层复合制成的波导管减重 30%[36]。

在航空工业方面，硼/铝复合材料可被应用于飞机机身蒙皮、发动机风扇叶片、推进器外壳及起落架等方面[34,37]。用难熔金属丝增强耐热合金制作的燃气轮机叶片具有比目前超合金叶片能耐受更高温度的能力。图 14 为制造过程示意图[38]。另外，80 年代中期发展起来的金属与有机材料混合的复合材料层压板　ARALL 是一

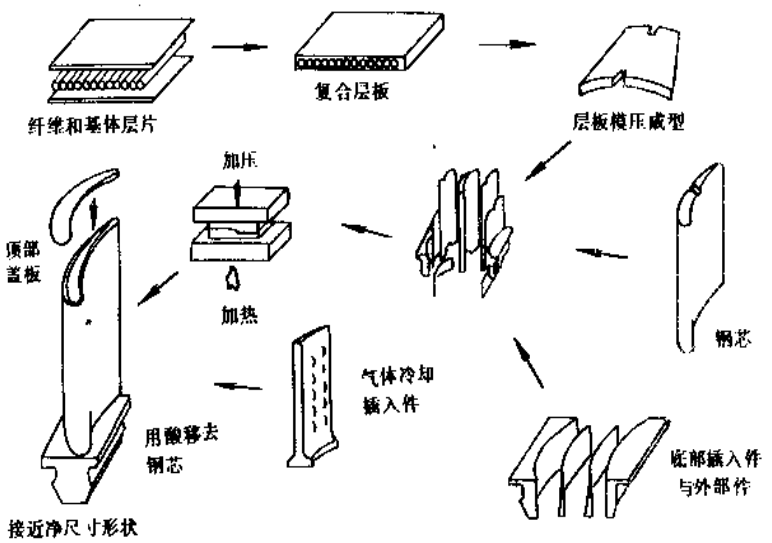


图14 纤维增强耐热合金叶片的制作过程示意图[38]

种新颖的航空工程材料，它是用芳香族聚酰胺纤维增强环氧树脂复合材料与铝合金薄片复合而成。这种材料可以象通常航空用铝板一样进行各种加工；并具有极高的比强度和抗疲劳能力；能有效地阻止疲劳裂纹的扩展；抗冲击性能好；且密度比铝合金低15%，特别适用于作飞机机身、机翼及尾翼蒙皮[39,40]。

在汽车工业方面，Du Pont公司已经用FP氧化铝纤维增强铝复合材料制造发动机连杆，这种连杆重量轻，强度高，而且膨胀系数小，能提高发动机的效率[36]。

超混合复合材料以其具有与纤维增强复合材料类似的纵向高强度和高模量；与钛相似的横向弯曲强度；与铝类似的抗冲击性能及横向剪切刚度；与玻璃纤维增强树脂基复合材料相似的密度；并且具有缺口不敏感性和高的承受热疲劳能力等卓越性能，主要应用于航空、航天飞机的结构件及叶片上。

参考文献

[1] 肯尼思·G. 克雷德主编，温仲元等译，《金属基复合材料》，36～100页，国防工业出版社，北京，1982年。

[2] Aronson, Robert. 13. *Mechine Design*, 57 (18), 68～73 (1985).

[3] 赵渠森编译，《复合材料》，国防工业出版社，北京，1979年。

[4] R.H. 琼斯著，朱颐龄等译，《复合材料力学》，上海科学技术出版社，上海，1981年。

[5] 李顺林主编，《复合材料工作手册》，435～455页，航空工业出版社，北京，1988年。

[6] G·皮亚蒂编，赵渠森、伍临尔译，《复合材料进展》，74～89页，科学出版社，北京，1984年。

[7] Chomis, C.C., "Laminated and Reinforced Metals", in "Encyclopedia of Chemical Technology", vol. 13, pp. 941～967.

[8] 日本複合材料学会编，"金属基複合材料を知る事典"，アグネ，1984.

[9] 同[8]，p. 94.

[10] 同[8]，p. 85.

[11] 同[8]，p. 103.

[12] 同[8]，p. 119.

[13] 魏月贞主编，《复合材料》，138页，机械工业出版社，北京，1987年。

[14] 同[8]，p. 138.

[15] AD—A157858(1984), Dixon, R. G..

[16] Metcalfe, Arthur G. (eds), "Interface in Metal Matrix Composites", in "Composite Materials", vol. 1, pp. 67～75, Academic Press, 1974.

[17] Chou, T. W. et al., *Composites*, 16(3), 187～204(1985).

[18] 上海交通大学教材，《金属基复合材料原理及工艺》，187～204页，1985年。

[19] Kohyama, A., Igata, N. in Harrigan, W.C., Jr. et al. (eds), "Conf. Proc. of ICCM V", pp. 609～621, TMS Inc., San Diago, California 1985.

[20] Blankenberys, G., *J. Austr. Inst. Met.*, 14(4), 236～241 (1969).

[21] Khan, I. H., *Metall. Trans. A*, 7A, 1281～1289(1976).

[22] Baker, S. J., *J. Mater. Sci.*, 13, 1329～1334(1978).

[23] Baker, S. J., *J. Mater. Sci.*, 13, 1822～1824(1978).

[24] AD—A127590(1983), Marans, H. L..

[25] Okura, A., Motoki, K., *Composite Science and Technology*, 24 (4), 243～252(1985).

[26] Shorshorov, M. Kh. et al., "Progress in Science and Engineering of Composites" in Hayashi, T. et al. (eds), "Proc. of

ICCM Ⅳ", pp. 1273 ~ 1279, The Japan Society for Composite Materials, Tokyo, Japan, 1982.

[27] 同[16], pp. 53~57.

[28] 同[16], pp. 127~166.

[29] Ochiai, S., Murakami, Y., *Metall. Trans. A*, **12A**, 1155~1162 (1981).

[30] Ochiai, S., Murakami, Y., *J. Mater. Sci.*, **14**, 831~840 (1979).

[31] 陈叶生等,复合材料学报,**4**(3),68~73(1987)。

[32] Kohyama, A. et al., *Journal of Nuclear Materials*, **5**, 141~143, 96~101(1986).

[33] 同[32], **5**, 102~107(1986).

[34] 文和阳、王云惠,《复合材料浅说》, 132~183 页, 建筑工业出版社, 北京, 1983 年。

[35] 堂山昌男、山本良一编,邝心湖等译,《尖端材料》, 270~290 页, 电子工业出版社, 北京, 1987 年。

[36] Marsden, K., *J. of Metals*, **37**(6), 59~62(1985).

[37] Rubin, L., *SAMPE Journal*, **15**(4), 4~10(1979).

[38] 同[26], pp. 37~48.

[39] Aircraft Engineering, **57**(9), 10~11(1985).

[40] Light Metal Age, **43**(7~8), 29~30(1985).

jinshu jiagong

金属加工　Metal Processing

林功成　北京化工大学（1.1.～1.3.，2.）
周世藻　北京化工大学（1.4.）

1.　金属成形技术 …… 624
1.1.　铸造 …… 624
1.1.1.　概述 …… 624
1.1.2.　铸件 …… 624
1.1.3.　铸型 …… 624
1.1.4.　铸造性能 …… 625
1.1.5.　铸造缺陷 …… 625
1.1.6.　砂型铸造 …… 625
1.1.7.　熔模铸造 …… 626
1.1.8.　金属型铸造 …… 626
1.1.9.　压力铸造 …… 626
1.1.10.　低压铸造 …… 626
1.1.11.　连续铸造 …… 627
1.1.12.　离心铸造 …… 627
1.2.　金属塑性加工 …… 627
1.2.1.　概述 …… 627
1.2.2.　塑性变形 …… 628
1.2.3.　回复与再结晶 …… 628
1.2.4.　冷变形与热变形 …… 629
1.2.5.　可锻性 …… 629
1.2.6.　锻造 …… 629
1.2.7.　自由锻 …… 629
1.2.8.　模锻 …… 630
1.2.9.　冲压 …… 630
1.2.10.　热冲压 …… 631
1.2.11.　封头成形 …… 631
1.2.12.　轧制 …… 631
1.2.13.　挤压 …… 631
1.2.14.　拉拔 …… 632
1.2.15.　高能率成形 …… 632
1.2.16.　超塑性成形 …… 632
1.2.17.　金属少无氧化加热 …… 632
1.3.　金属的焊接 …… 633
1.4.　金属切削加工 …… 633
1.4.1.　切削加工 …… 633
1.4.2.　车削 …… 633
1.4.3.　钻削 …… 634
1.4.4.　镗削 …… 634
1.4.5.　铣削 …… 634
1.4.6.　刨削、插削、拉削 …… 634
1.4.7.　磨削 …… 635
1.4.8.　研磨 …… 635
1.4.9.　珩磨 …… 635
1.4.10.　超级光磨 …… 636
1.4.11.　抛光 …… 636
1.4.12.　超精密加工 …… 636
1.4.13.　钳工 …… 637
1.4.14.　难加工材料的切削 …… 637
1.4.15.　电火花加工 …… 638
1.4.16.　电解加工 …… 638
1.4.17.　超声波加工 …… 638
1.4.18.　激光加工 …… 639
1.4.19.　电子束加工 …… 639
2.　金属热处理 …… 639
2.1.　退火 …… 640
2.1.1.　完全退火 …… 640
2.1.2.　等温退火 …… 640
2.1.3.　球化退火 …… 640
2.1.4.　扩散退火 …… 641
2.1.5.　去应力退火 …… 641
2.1.6.　再结晶退火 …… 641
2.2.　正火 …… 641
2.3.　淬火 …… 641
2.3.1.　淬透性 …… 642
2.3.2.　淬硬性 …… 642
2.3.3.　淬冷介质 …… 642
2.4.　钢的回火 …… 642
2.4.1.　回火脆性 …… 643

2.5. 调质 …… 643
2.6. 表面化学热处理 …… 643
2.7. 固溶处理 …… 643
2.8. 稳定化处理 …… 643
2.9. 时效硬化 …… 644
基本参考文献 …… 644

1. 金属成形技术

1.1. 铸 造

1.1.1. 概 述

将液态金属浇注到与铸件形状、尺寸相适应的铸型型腔中，冷却凝固后获得具有一定形状、尺寸与性能的铸件的工艺过程称为铸造(founding)。铸造生产是现代机械制造工业的基础工艺之一，能够制成形状复杂，特别是具有复杂内腔的铸件；铸件的大小几乎不受限制，重量可从零点几g到几百t；浇注金属的种类也几乎不受限制；是一种适应性很广的工艺方法。铸造常用的原材料来源广泛，价格较廉，所以铸件的成本也较低。因此，铸造在机械制造业中应用极其广泛，现代各种类型的机器设备中铸件所占的比重很大。例如，在机床、内燃机中，铸件占机器总重的70～80%。但铸造生产过程比较复杂，废品率一般较高。现今，铸造工艺正朝着提高铸件精度和表面质量、减少加工余量、改善合金性能、提高劳动生产率、改善劳动条件和降低铸造成本的方向发展，并已出现许多先进的铸造工艺方法。

铸造生产一般按造型方法来分类，习惯上分为普通砂型铸造和特种铸造。普通砂型铸造包括湿砂型、干砂型、化学硬化砂型三类。特种铸造按造型材料不同，又可分为两大类：一类以天然矿产砂作为主要造型材料，如熔模铸造、壳型铸造、负压铸造、泥型铸造、实型铸造、陶瓷型铸造、磁性铸造等；另一类以金属材料作为主要铸型材料，如金属型铸造、压力铸造、低压铸造、连续铸造、离心铸造等。

铸造工艺可分为3个基本部分。

(1) 铸造金属液准备　进炉的铸造金属料和燃料必须质量优良，熔炼过程中要进行以控制质量为目的的各种检查测试，液态金属达到各项规定指标后方能允许浇注。有时为了达到更高要求，金属液出炉后还要经炉外处理，如脱硫、真空脱气、炉外精炼、孕育（变质）处理等。熔炼金属液常用的设备有冲天炉、电弧炉、感应炉、电阻炉、反射炉等。

(2) 铸型准备　随铸造方法而异，以砂型铸造为例，铸型准备包括造型材料准备和造型造芯两项工作。造型材料是造型与造芯的原材料、辅料以及由它们配制成的型砂、芯砂、涂料等的统称，按照铸件的要求与金属性质，选择合适的原砂、粘结剂和辅料，并按一定的比例用混砂设备混合成具有一定性能的型砂和芯砂。造型与造芯是决定铸件的质量和全部生产过程经济效果的重要环节，根据铸件的生产批量、铸件要求以及生产条件等，可选用手工造型或机械造型。在现代化的铸造车间里，造型与造芯都实现了机械化或自动化。

(3) 铸件处理　浇注后的铸件带有浇口、冒口、金属毛刺披缝以及表面和内腔粘附的砂子等，必须清理。有些铸件有特殊要求，还要经铸件后处理，如热处理、整形、防锈处理和粗加工等。

1.1.2. 铸 件

铸件(casting)是用铸造的方法获得的金属制件。铸件的种类，按铸型及浇注方法可分为普通砂型铸件、金属型铸件、压铸件、连续浇注件、离心铸件、熔模铸件、陶瓷型铸件和双金属铸件等；按所用金属材料可分为铸钢件、铸铁件、铸铝件、铸铜件、铸镁件、铸锌件和铸钛件等。铸铁件按其组织和成分不同，又可分为灰铸铁件、球墨铸铁件、可锻铸铁件、蠕墨铸铁件和合金铸铁件等。其中，普通砂型铸铁件应用最多，约占全部铸件产量的80%，而铝、镁、锌等有色金属铸件多为压铸件。

铸件的质量直接影响着机械产品的性能，而影响铸件质量的因素很多，主要有如下几项。

(1) 铸件的设计工艺性　铸件的设计，除了要根据铸件的工作条件和金属材料的性能外，还必须从合金的铸造性能及铸造工艺特点来合理地设计铸件。

(2) 铸造工艺　要根据铸件的结构、大小、铸造合金特性和生产条件等，制定合理的铸造工艺，以保证获得优质铸件。

(3) 铸造用原材料的质量　如金属炉料、燃料、熔剂以及造型材料等应符合标准。

(4) 操作工艺　要制定合理的操作规程，并严格实施。

在铸造生产中，对铸件的质量应进行控制与检验，以保证铸件的质量。

1.1.3. 铸 型

铸型(mold)是用型砂、金属或浆料等制成的，带有型腔和浇冒口系统的组合体。铸型内用以充满液态金属的空腔称为型腔。制造铸型的材料称为造型材料。由于铸型要承受液态金属的高温作用与冲刷，所以必须具有

相应的耐火度和足够的强度；在金属凝固成形后，还应较容易地与铸件脱开。铸型按所用材料可分为砂型、金属型、陶瓷型、泥型和石墨型等；按使用次数可分为一次性型、半永久型和永久型。为提高铸型的耐火能力并使铸件表面光洁，型腔表面有时要刷上耐火涂料。通常砂型主要用于铸铁、铸钢，而金属型主要用于有色金属的铸造。制造砂型的材料称为型砂。型砂的质量直接影响铸件的质量，要求型砂具有足够的耐火度、强度、透气性、可塑性、流动性及退让性等。湿型砂主要由砂子、膨润土、煤粉和水组成；砂子是主体，主要成分为耐高温的SiO_2；膨润土和水作为粘结剂，使砂粒粘结起来以增加湿态强度；砂粒之间的空隙使铸型具有一定的透气性；煤粉作为附加物，可使铸件表面光洁；水分过多或过少，都会使强度和透气性降低。金属型没有透气性和退让性，故在分型面上和型芯中应设通气槽。铸件浇注后应适时打开铸型取出铸件及型芯。铸型通常由两个半型及型芯和浇注系统等组成，用按铸件要求设计制造的模样制造两个半型，用按铸件内腔形状或便于出模要求设计制造的型芯盒制造型芯，造型并下芯后合箱，浇注。铸型也可以做成整体的，如熔模铸型等。铸件的精度、表面粗糙度和各种铸造缺陷大都同铸型的质量密切相关，因此，选择铸型是选择铸造工艺首先要考虑的问题。

1.1.4.　铸造性能

铸造性能（casting characteristics）用以表征金属或合金应用铸造方法获得优良铸件的难易程度，是一种工艺性能。铸造性能良好的金属，主要表现在：(a) 液态金属在浇注时，能很好地充填铸型，使铸件获得清晰的轮廓。(b) 在冷凝收缩时，不致使铸件产生缩孔、缩松和裂纹等缺陷。(c) 在液态时，不易吸收气体，不易氧化，不致使铸件产生气孔、氧化物夹杂等缺陷。(d) 不易产生偏析。

因此，合金的铸造性能主要表现在：(a) 合金的流动性，指液态合金的流动能力。流动性好，便于浇注出轮廓清晰、薄而复杂的铸件。影响合金流动性的主要因素是合金的化学成分。共晶成分的合金，流动性最好。合金成分愈远离共晶，流动性愈差。合金的流动能力，还与铸造工艺条件有关。凡能减小及有助于克服流动阻力，延长凝固时间的因素，都能增加合金的流动能力。如提高浇注温度、采用干砂型铸造、增加浇口截面积和直浇口高度、设置出气冒口以及采用压力铸造等，都能促进液态合金充满铸型。(b) 合金的收缩性，即液态合金在凝固和冷却过程中其体积和尺寸减小的现象。收缩大将引起缩孔、缩松、应力、变形和裂纹产生。合金的收缩，主要取决于合金的物理本性，但也和铸造的工艺条件有关。(c) 吸气性，即液态合金在高温时吸收气体的能力。合金吸收气体将导致气孔的产生。吸气性与合金成分和加热温度有关。(d) 氧化性，即液态合金在高温时与氧结合的能力。合金氧化将导致铸件产生非金属夹杂。(e) 偏析，即液态合金在凝固过程中产生化学成分不均匀的现象。偏析将降低铸件的使用性能。

1.1.5.　铸造缺陷

铸造缺陷（casting defects）是存在于铸件内部或表面的瑕病的总称。常见的铸造缺陷有以下几种。

(1) 气孔　铸件内部或表面存在的大小不等的孔眼，孔的内壁光滑，多呈圆形，是因金属液内的气体来不及排出而引起的。

(2) 缩孔　铸件厚断面处出现的形状不规则的孔眼，孔的内壁粗糙，是由于液态合金收缩而又得不到补充造成的。

(3) 砂眼　铸件内部或表面出现的充满砂粒的孔眼，孔形不规则，主要是因型砂强度不够等造成的。

(4) 渣孔　孔眼内充满熔渣，孔形不规则，主要是熔渣滞留在铸型型腔内造成的。

(5) 冷隔　铸件上出现未完全融合的缝隙，接头处边缘圆滑，主要由于浇注温度过低、浇注速度太慢、浇注系统不当等造成的。

(6) 粘砂　铸件表面粘着一层难以除掉的砂粒，主要是由于浇注温度过高或型砂耐火性太差造成的。

(7) 偏芯　铸件局部形状和尺寸由于型芯位置偏移而变动，主要是由于型芯下偏或没固定好、型芯变形等造成的。

(8) 浇不到　铸件未浇满，形状不完整，主要是由于浇注温度太低，液体金属量不够及浇注系统不合理造成的。

(9) 错箱　铸件在分型面处错开，主要是因造型时上下模没对准或合箱时上下箱没对准造成的。

(10) 裂纹　铸件开裂，裂纹呈曲折的不规则形状，断口呈氧化色为热裂；裂纹呈直线或圆滑曲线状，断口有金属光泽或轻微氧化色为冷裂。此外，还有铸件的化学成分、组织和性能等不合格等铸造缺陷。

1.1.6.　砂型铸造

砂型铸造（sand mold casting）是液态金属在重力的作用下，浇入以型砂和芯砂为造型材料制成的铸型型腔中，冷凝后获得铸件的铸造方法。砂型铸造所用的造型材料价廉易得，铸型制造简便，铸件的生产批量不受限制，钢、铁和大多数有色合金铸件都可用砂型铸造生产。因此，长期以来砂型铸造一直是铸造生产的基本工艺方法。

砂型铸造所用的铸型一般由外砂型和型芯组成。为了提高铸件表面质量，可在铸型型腔和型芯表面刷一层耐火度高、高温化学稳定性好的涂料。造型材料是由铸造砂（主要是硅砂，特殊要求的可用锆英砂、铬铁矿砂、刚玉砂等）、粘结剂和附加物组成。砂型铸造的铸型分粘

土湿砂型、粘土干砂型、化学硬化砂型3种。

(1) 粘土湿砂型 以粘土和适量水为主要粘结剂，制成砂型后在湿态下直接浇注。铸型制造周期短，造型材料资源丰富，价格便宜，而且用过的型砂可回收使用。但铸型的强度低，易产生铸造缺陷，造型劳动强度大，劳动条件差，混砂时需高功率的混砂设备。

(2) 粘土干砂型 其型砂的湿态水分略高于湿砂型用的型砂。砂型制好后，型腔表面涂以耐火涂料，经烘干后合型、浇注。烘干砂型需很长时间，耗用大量燃料，且烘干过程易产生变形，但铸型强度大，一般用于制造铸钢件和较大的铸铁件。

(3) 化学硬化砂型 其粘结剂一般为在硬化剂的作用下发生分子聚合进而成为立体结构的物质，常用的有各种合成树脂和水玻璃。化学硬化砂型的强度比粘土砂型高得多，脱模后不需修型，且在以后工艺过程中不易变形，使铸件有较高的精度。但浇注后型砂不易溃散，用过的旧砂不能直接回收使用，树脂成本高。型芯一般用干态型芯，根据型芯所用粘结剂不同，型芯有粘土砂芯、油砂芯和树脂砂芯等。

1.1.7. 熔模铸造

熔模铸造 (investment casting) 是将液态金属浇入以熔失模样方法制成的铸型型腔中，冷凝后获得铸件的铸造方法。熔模铸造的工艺过程包括以下步骤。

(1) 模样制造 首先制造压型 (用来制造模样的专用工具)，再用压型来压制模样。模样可用石蜡、蜂蜡、硬脂酸、松香等制成，常用的为50%石蜡和50%硬脂酸混合物。然后将模样焊到公共的浇口棒上进行组装。

(2) 结壳 模样组上均匀涂上由石英粉、粘结剂组成的糊状混合物，并撒上一层石英砂，经化学硬化和干燥后，再重复上述结壳过程4～6次，制成5～15mm厚的型壳。

(3) 熔失模样和造型 将带壳的模样组 (蜡模组) 浸泡于85～95℃的热水中，使蜡料熔化，再将脱蜡后的型壳置于铁箱中，周围用粗砂填充成铸型。

(4) 焙烧和浇注 为进一步除去型壳中的水分及残余蜡料等，将壳型在800～1000℃的加热炉中进行焙烧，并在焙烧出炉后趁热 (600～700℃) 进行浇注。

(5) 落砂与清理 冷却后取出铸件，去除浇口，清理毛刺等。

熔模铸造铸型精密、无分型面、型腔表面极为光洁，故铸件精度可高达IT11～IT14，表面粗糙度达Ra25～3.2，可铸出形状复杂的薄壁铸件 (厚度为0.7mm)，适用于各种合金的铸造，特别是高熔点、难切削加工的合金，生产批量不受限制。但材料昂贵，工艺过程繁杂，生产周期长，成本高，且铸件不能太大、太长，铸件重量一般小于25kg。熔模铸造最适合于高熔点合金精密铸件的大批量生产，主要用于形状复杂、难以切削加工的小零件，如汽轮机叶片等，广泛用于航空、电器、仪表、刀具等制造部门，已成为少、无切屑加工中重要的工艺方法。

1.1.8. 金属型铸造

金属型铸造 (metal mould casting) 是液态金属借重力作用，浇入金属铸型，以获得铸件的一种铸造方法，亦称“永久型铸造”或“硬型铸造”。金属铸型常用铸铁制成，也可采用铸钢。铸件的内腔可用金属型芯或砂芯来形成。金属型铸造可实现一型多铸，便于实现机械化与自动化生产，从而大大提高了生产率；铸件精度与表面质量比砂型铸造显著提高，从而节省金属和减少切削加工工作量；铸件结晶致密，机械性能得到提高；造型不用砂，改善劳动条件。但金属型的成本高、制造周期长，铸造工艺要求严格，否则易出现铸造缺陷，且形状、尺寸受到一定限制。金属型铸造适用于有色金属铸件的大批量生产，如铝合金活塞、气缸盖、油泵壳体、铜瓦、衬套、轻工业品等，亦可用于铸造钢铁铸件。

1.1.9. 压力铸造

压力铸造 (die casting) 是在高压下快速地将液态合金压入金属铸型中，并在压力下结晶，以获得铸件的铸造方法，简称“压铸。”压力铸造是在压铸机上进行的，所用的铸型称为压型。压型与垂直分型的金属型相似，其半个是固定的，另半个可作水平移动。压型上装有抽芯机构和顶出铸件机构。压力铸造是一种精密铸造法，铸件的尺寸精确，表面质量好，因此，压铸件不经机械加工或仅个别表面进行少量加工即可使用；由于在压力下浇注，极大地提高了合金的充型能力，可铸出形状复杂的薄壁件，直接铸出小孔、螺纹等；铸件冷却速度快，又在压力下结晶，提高了铸件的强度与硬度；生产率比其它铸造方法高。但压铸设备投资大；压铸高熔点合金 (如钢、铸铁等) 时压型寿命短；型腔内气体难以排除，不宜进行较大余量的切削加工，以防孔洞外露；压铸件在热处理加热时气孔体积膨胀，将导致铸件表面起泡，故不能用热处理来提高性能。随着加氧压铸、真空压铸和黑色金属压铸等新工艺的出现，使压铸的某些缺点有了克服的可能。目前，压力铸造主要用于生产锌、铝、镁、铜及其合金的铸件，如气缸体、箱体、化油器、喇叭外壳、支架等，广泛用于汽车、仪表、电器、计算机、兵器等制造业。

1.1.10. 低压铸造

低压铸造 (low pressure casting) 是浇注压力介于重力铸造 (如砂型、金属型) 与压力铸造之间的一种铸造方法。它是使液态合金在压力下自下而上地充满铸型型腔，

并在压力下结晶以形成铸件的过程。低压铸造充型压力与速度便于控制，故可适应各种铸型，如金属型、砂型、熔模壳型、树脂壳型等；充型平稳，液流与气流的方向一致，故气孔、夹渣等缺陷较少；铸件组织致密，力学性能高；由于省去了浇冒口，金属利用率高；铸件轮廓清晰，表面光洁，对大型薄壁铸件的铸造更为有利。此外，设备较压铸简单，便于实现机械化和自动化生产。目前，低压铸造主要用于生产铝、镁合金铸件，如气缸体、缸盖、曲轴箱、高速内燃机活塞零件等，还成功地制出重达30t的铜螺旋桨及球墨铸铁曲轴等。

1.1.11. 连续铸造

连续铸造（continuous casting）是将液态金属浇入贯通的结晶器的一端，并从另一端连续地拔出成型铸件的铸造方法。结晶器一般用导热性较好、具有一定强度的材料，如铜、铸铁、石墨等制成，器壁中空，空隙中间通以冷却水以增强其冷却作用。铸出的成型材料有方形、长方形、圆形、平板形、管形或各种异形截面。

铁管的连续铸造方法是在铸造机上安有内、外结晶器，结晶器是连续铸管的主要工艺装备。铸管壁厚由内外结晶器的间隙形成。由于结晶器内外温差较大，要求其材质应具有良好的导热性，受激冷激热变形小，且有较低的表面粗糙度和良好的耐磨性。自结晶器拉出的铁管利用本身高温可自行退火，消除白口。铁管达规定长度后即可从机器上取下。如果用两个圆辊组成结晶器则可用于薄板连续铸造。还有用钢带或链板组成结晶器的板材连续铸造，也有在旋转轮槽中形成的线材连续铸造。

连续铸造适用于钢、铁、铜、铅、镁等合金的断面形状不变和长度较大的铸件生产。连续铸造使用的设备和工艺过程都很简单，生产效率和金属利用率高，用以和轧机组成生产线时，还可大量节省能源。

1.1.12. 离心铸造

离心铸造（centrifugal casting）是将液态金属浇入高速旋转（250～1500r/min）的铸型中，使金属液在离心力作用下充填铸型型腔，冷凝后获得铸件的铸造方法。

离心铸造用的机器称为离心铸造机。按照铸型的旋转轴空间方位不同，离心铸造机分为卧式、立式、倾斜式3种。卧式离心铸造机主要用于浇注各种管状铸件，如灰铸铁、球墨铸铁的水管和煤气管，管径最小75mm，最大可达3000mm。此外，它还可浇注造纸机用大口径铜辊筒，各种碳钢、合金钢管以及要求有不同成分的双层材质钢轧辊。立式离心铸造机则主要用以生产各种环形铸件和较小的非圆形铸件。

离心铸造所用的铸型，根据铸件形状、尺寸和生产批量不同，可选砂型、壳型、熔模壳型、金属型，或在金属型内敷以涂料层或树脂砂层铸型。铸型的转速是离心铸造的重要工艺参数，既要有足够的离心力以增加铸件的致密性，离心力又不能太大，以免阻碍金属的收缩，尤其对于铅青铜，过大的离心力将引起成分偏析。离心铸造金属补缩效果好，铸件组织致密，力学性能好；铸造空心铸件不需型芯和浇冒口，大大提高金属的利用率。因此，对于某些特定形状的铸件，离心铸造是一种节省材料、降低能耗、高效率的铸造方法。

1.2. 金属塑性加工

1.2.1. 概　述

金属塑性加工（plastic working of metals）又称金属压力加工，是利用金属在外力作用下所产生的塑性变形来获得具有一定形状、尺寸和力学性能的原材料、毛坯或零件的加工工艺的总称。塑性加工可改善金属的组织性能，因此，凡承受重载荷的机器零件，大都采用塑性加工的零件，但不适于加工脆性材料或形状复杂的制品，专业化生产时需要专用的设备和工具。

塑性加工按加工工艺不同，可分为以下几种。

（1）轧制　金属坯料在两个回转轧辊的孔隙中，依靠摩擦力的作用连续通过轧辊孔隙并受压变形，以获得一定形状、尺寸制品的工艺方法。用来轧制不同截面的原材料，如板材、型材和无缝管材等制品，也可直接轧制出毛坯或零件。

（2）挤压　金属坯料在挤压模中受压，并被挤出模孔而变形的加工工艺。用来制造各种复杂截面的型材，也可直接轧制出毛坯或零件。

（3）拉拔　将金属坯料从拉拔模的模孔中拉出成形的加工工艺。用来制造各种截面的细线材、薄壁管和特殊几何形状的型材。

（4）自由锻　金属坯料在锤头与砧座之间受冲击力或压力而变形的加工工艺。适用于制造多品种、小批量、形状简单的锻件，特别适于大型锻件的生产。

（5）模锻　金属坯料在具有一定形状的锻模模膛内受冲击力或压力而变形的加工工艺。适于大批量生产形状较为复杂的锻件。广泛应用于飞机、汽车、拖拉机等制造工业。

（6）冲压　金属坯料在冲模之间受压产生分离或变形的加工工艺。冲压生产率高，产品尺寸均匀一致，广泛用于航空、汽车、仪表、电器等工业部门的板料制品及日常生活用品的生产。

随着生产技术的发展，综合的塑性加工工艺如连铸连轧、轧制和拉拔联合加工等得到日益广泛的应用，特种塑性成形技术如高能率成形、超塑性成形等新技术也得到了明显的发展。

1.2.2. 塑性变形

塑性变形（plastic deformation）是材料在外力作用下产生的永久变形。材料在外力作用下产生内应力，使原子离开了原来的平衡位置，从而改变了原子间的距离，当外力去掉后，应力消失，变形也就消失，这种变形称为弹性变形。当外力增大，使材料的内应力超过材料的弹性极限，外力去掉后不能全部恢复而保留一部分变形，即永久变形，称为塑性变形。金属塑性加工就是利用金属材料在外力作用下产生塑性变形，来改变金属材料的形状、尺寸的加工工艺方法。

固态金属是由许多晶粒组成的（即多晶体），而每个晶粒（单晶体）内部的原子可按一定规律紧密地排列，组成体心立方、面心立方或密排六方等晶格。单晶体的弹性变形，是在外力作用下只改变原子之间距离，外力消失后，原子即恢复到平衡位置。单晶体的塑性变形，是当外力增大时，不仅改变了原子之间的距离，而且引起了晶体的一部分相对于另一部分，沿着一定的晶面（滑移面）和晶向（滑移方向），产生相对的滑动，即滑移变形；或是晶体的一部分相对于另一部分，沿着一定的晶面（孪生晶面）与晶向（孪生晶向）产生相对切变，使变形的两部分形成镜面对称，称为孪生变形。滑移变形与孪生变形是塑性变形的两种基本形式。大多数金属如铁、铜、铝等，属体心立方或面心立方晶格，容易产生滑移变形，而密排六方晶格的金属，如镁、锌等易产生孪生变形。有关滑移变形的机理，近代物理学理论认为，晶体内部存在原子空位、间隙原子及位错等缺陷，由于位错的存在，晶体在外力作用下，位错沿着滑移面运动到晶体表面，实现了整个晶体的滑移变形。多晶体的塑性变形可以看成许多单晶体产生的塑性变形的综合效果，同时晶粒之间也有滑动和转动（称为晶间变形）。由于多晶体中每个晶粒的变形，要受到周围位向不同的晶粒及晶界的影响与约束，故变形抗力要比同类金属单晶体高得多。

金属在塑性变形过程中组织和性能的变化如下。

（1）产生冷变形强化　金属在塑性变形过程中，产生硬度、强度和变形抗力的提高，塑性、韧性降低的现象。这是由于塑性变形引起晶粒破碎、亚晶细化，导致位错增殖，位错密度增加，不同方位的位错发生交割，使位错运动受到阻碍。冷变形强化给进一步冷塑性变形带来困难，并使塑性加工时能量消耗增大。但冷变形强化可以被利用来强化金属，提高金属的强度、硬度和耐磨性，特别对那些不能用热处理强化的金属材料，如纯金属、某些铜合金、铬镍不锈钢和高锰钢等，冷变形强化是有效的强化方法。

（2）形成纤维组织　当变形程度大时，金属晶粒由原来等轴晶粒变为沿变形方向延伸的纤维状晶粒，使金属具有明显的方向性，沿纤维方向的力学性能得以提高。

（3）亚晶细化　在晶粒外形变化的同时，晶粒内部的亚晶也会细化，使亚晶界增多，位错密度增大，在亚晶界处位错密度大量堆积，以及它们之间的相互干扰作用，使滑移困难，变形抗力增大。

（4）产生变形织构　当变形程度很大时，由于滑移面与滑移方向的转动，原来位向不同的各个晶粒会取得接近一致的位向，使金属的性能出现明显的各向异性。

（5）产生残余内应力　由金属材料各部分变形不均匀引起的宏观残余应力、各晶粒和亚晶变形不均匀引起的微观残余应力、晶格畸变引起的晶格畸变应力等组成。其中晶格畸变应力是最主要的残余应力。残余应力的存在，使金属处于热力学不稳定状态。

1.2.3. 回复与再结晶

（1）回复（recovery）　冷塑性变形金属加热至一定温度，原子有了一定的活动能力并作短距离的扩散，点缺陷明显减少，晶格畸变减轻，残余应力显著下降，但冷变形金属的组织无明显变化，力学性能变化也不大，称为回复。在生产实际中，利用回复现象来进行热处理的工艺称为低温退火或去应力退火，用来降低或消除冷变形金属的残余应力，同时又保持了冷变形强化的性能。如用冷拉钢丝卷制弹簧，在成形后进行250～300℃的低温处理，以消除内应力并使其定形。

（2）再结晶（recrystallization）　冷塑性变形后的金属，加热至再结晶温度以上，原子扩散能力增大，使变形组织中出现新的晶核，并长大成为等轴晶粒，代替变形晶粒。再结晶的核心，一般是在变形晶粒中位错密集而导致晶格畸变严重的地区形成的，晶核形成后，通过原子扩散和晶界迁移，逐渐向周围长大而形成新的等轴晶粒，直至金属内全部由新的等轴晶粒所取代。再结晶消除了纤维组织，位错密度下降到变形前的程度，因而残余应力与冷变形强化现象也完全消除，但晶格类型不变。金属的再结晶温度，通常指再结晶开始的温度，即发生再结晶的最低温度。它与金属的变形程度有关，变形程度愈大，再结晶倾向也愈大，因此，再结晶开始温度愈低。大量实验证明，当变形程度达到一定值后，这一最低的再结晶温度与其熔点的温度关系为 $T_{rec}\approx 0.4T_{mp}$。金属中微量合金元素与杂质，会阻碍原子扩散和晶界迁移，故能显著提高再结晶温度。利用金属的再结晶现象，生产中采用了再结晶退火工艺，即将冷变形金属加热到高于再结晶温度，使其发生再结晶，用来消除加工产品的冷变形强化，提高塑性。再结晶后一般得到细小均匀的等轴晶粒，但如果加热温度过高或延长保温时间，则再结晶后的晶粒又会逐渐长大，从而使金属的力学性能下降。

1.2.4. 冷变形与热变形

从金属学的观点来看，冷变形与热变形（cold deformation and hot deformation）的区分应以金属的再结晶温度为界限。

(1) 冷变形　金属材料在低于再结晶温度下进行的塑性变形称为冷变形。利用冷塑性变形进行的塑性加工工艺有冷冲压、冷轧、冷拔、冷锻、冷挤压等。冷塑性加工的制品尺寸精确、表面质量好，在冷变形的同时，通过变形强化又提高了金属材料的强度和硬度，但同时又使金属继续变形困难，需用再结晶退火来恢复金属的塑性，以便进一步进行冷塑性加工。

(2) 热变形　金属材料在高于再结晶温度下进行的塑性变形称为热变形。利用热变形进行的塑性加工的工艺有锻造、热轧、热挤压等。在热变形过程中，金属的变形强化与再结晶同时存在，交替进行，变形温度越高，再结晶速度越快。因此，提高热变形温度可使金属在变形过程中始终处于良好的塑性状态，并在变形后得到完全的再结晶组织。一般情况下，热变形适用于截面尺寸较大、变形量较大、材料在室温下较硬较脆的金属制品。通过热变形，可使铸态金属中的粗大枝晶偏析和非金属夹杂物沿着变形方向拉长，形成所谓热变形“纤维组织”（通常称为“流线”，通过再结晶也不会改变其形状），使金属材料的力学性能呈现各向异性，沿着纤维方向较垂直于纤维方向具有较高的强度、塑性与韧性，因此，用热变形方法制造工件时，应充分考虑这一现象。

1.2.5. 可锻性

可锻性（forgeability）是衡量金属材料在锻造过程中产生塑性变形的难易程度，也称为工艺塑性。可锻性与材料的塑性、变形抗力和摩擦特性等因素有关。

可锻性指标通常用金属材料在一定塑性变形方式下，表面开始出现裂纹时的变形量来表示，这个变形量称为临界变形量。各种锻造的变形方式不同，表示可锻性的指标也不同。镦粗时以压缩率表示，延伸时以延伸率或断面收缩率表示，扭转时则以扭转角表示。

可锻性一方面受合金的化学成分、相组成、晶粒大小等内在因素影响，另一方面也受变形温度、变形速度、变形方式、材料表面状况和周围环境等外部因素影响。在一般情况下，金属材料所含合金元素及杂质愈少，则塑性越好，变形抗力越低。固溶体比化合物塑性好，变形抗力小。因此，纯金属及固溶体的可锻性好，碳化物的可锻性差。单相固溶体比多相混合组织的可锻性好，第二相不在晶界上偏聚，可锻性好。晶粒细小、均匀比粗晶粒的可锻性好。在一定温度范围内，变形温度愈高，则塑性提高，变形抗力降低，可锻性提高。如钢，提高加热温度，可使钢成为单相奥氏体组织，并在变形过程中同时产生再结晶现象，使钢的塑性提高，变形抗力降低，可锻性提高。因此，在钢的锻造过程中，要规定合适的锻造温度范围，即始锻温度与终锻温度。始锻温度应在防止过热与过烧的前提下尽可能高些，终锻温度应在保证有足够的可锻性前提下尽可能低些，以保证有足够宽的锻造温度范围与较好的锻后组织。同时，变形速度适当、变形应力状态好、变形分布均匀、金属材料表面光洁等，都有利于提高可锻性。

1.2.6. 锻　造

锻造（forging）是利用锻压机械对金属坯料施加外力，使其产生塑性变形，从而获得具有一定力学性能、一定形状和尺寸的锻件的加工工艺。锻造是机械制造中常用的成形方法。通过锻造，能消除铸态金属的疏松，压合孔洞，故锻件的力学性能一般优于同样材料的铸件。机器中承受重载荷、工作条件严峻的重要零件，多采用锻件。

锻造按加工温度可分：(a)冷锻，一般在室温下锻造；(b)热锻，在高于坯料金属的再结晶温度进行锻造。有时还把加热温度不超过再结晶温度时进行的锻造称为“温锻”。钢的再结晶温度约为460℃，但普遍采用800℃作为划分线，高于800℃时为热锻，在300～800℃之间为温锻，室温时为冷锻。

锻造按成形方法可分为：自由锻、模锻、镦锻（热镦、冷镦）、挤压（热挤压、冷挤压）、径向锻造、成形轧制、辊锻、辗扩和摆动辗压等。坯料在压力下产生的变形基本不受外部限制的称为开式锻造，即自由锻。坯料变形受到模具限制，称为闭模式锻造，如模锻、镦锻、挤压等。成形时坯料与工具之间有相对的旋转运动，工具对坯料进行逐点、渐近的加压成形，称为旋转锻造，如径向锻造、成形轧制、辊锻、辗扩、摆动辗压等。

1.2.7. 自由锻

自由锻（free forging 或 open die forging）是金属坯料在锤头与砧座之间受冲击力或压力而变形的加工工艺。变形时金属坯料仅有部分表面与工具或砧座接触，其余部分为自由变形表面，金属可朝各个方向自由流动。自由锻可利用简单的工具和开放式的模具，灵活性大，费用低，生产准备周期短，适用于单件、小批量生产。但自由锻的生产率低，劳动强度大，锻件精度差，加工余量大。因此，自由锻件在锻件总量中所占的比重，随着生产技术的进步而日趋减少。自由锻是大型锻件的主要生产方法，在冶金机械、动力机械、矿山机械、粉碎机械、锻压机械、化工设备以及船舶和机车制造工业中占有重要的地位。

自由锻是在锻锤或水压机上进行的。其中锤上自由锻是利用空气锤或蒸汽-空气锤进行锻造，用于生产单

件、小批量的中小型锻件。水压机上自由锻主要用于钢锭的开坯和大锻件的锻造，锻件质量可达250t。

自由锻的基本工序有以下几种。

(1) 拔长 减小坯料的横截面以增加其长度的工序，是自由锻造生产中最常用的工序，用于锻造各类方、圆截面的轴、杆等。

(2) 镦粗 增大坯料的横截面以减小其高度的工序，用于锻造圆盘、法兰、齿轮等盘形锻件，或作为冲孔前的预备工序及改善金属内部组织与性能的工序。

(3) 冲孔 在坯料上冲出通孔或盲孔的工序，用来制造带孔的盘形锻件，或作为芯棒拔长、扩孔的预备工序。

(4) 扩孔 减小空心坯料的壁厚而增加其内外径的工序。

(5) 芯棒拔长 减小空心坯料的壁厚而增加其长度的工序。

(6) 弯曲 将坯料弯成曲线形或一定角度的工序。

(7) 扭转 使坯料的一部分相对于另一部分绕共同的轴线旋转一定角度的工序，可用来制造多拐曲轴等锻件。

为了提高锻件质量和尺寸精度，改善劳动条件，减轻劳动强度，自由锻工序正朝着自动控制方向发展，现代化的水压机自由锻已实现程序控制。

1.2.8. 模 锻

模锻 (die forging) 是在外力作用下，使金属坯料在锻模模膛中产生塑性变形以获得所需形状和尺寸的锻件的工艺方法。与自由锻相比，模锻可锻出形状较为复杂、尺寸比较准确的锻件，便于随后切削加工采用胎夹具或进行自动化生产。模锻件加工余量小，可节省金属和减少切削加工工作量。模锻件的锻造“流线”分布与外形一致，可显著提高锻件的力学性能。但模锻需要价格昂贵的专用模具，因此，模锻一般适用于大批量生产中小型锻件，或用于批量不大、但对形状和尺寸有较高要求的锻件。

模锻按使用的设备不同可分为锤上模锻、压力机上模锻、胎模锻等。

(1) 锤上模锻 所用设备有蒸汽-空气模锻锤、无砧座锤、高速锤等。一般工厂中主要使用蒸汽-空气模锻锤。锻模分上模和下模，分别固定在模锻锤的锤头和砧座上。锻模上按所需工序设有相应的模膛。模膛有制坯模膛和模锻模膛两类。制坯模膛有镦粗模膛、拔长模膛、滚挤模膛、弯曲模膛等。模锻模膛有预锻模膛和终锻模膛。预锻模膛可改善成形条件，减少终锻模膛的磨损。终锻模膛决定锻件的形状和精度。锤上模锻可锻200kg以下的各种形状锻件，如压缩机的曲轴、连杆、汽车万向节、各种齿轮等，生产率高，设备投资少。但振动及噪音大，操作技术不易掌握，劳动强度大，劳动条件差。

(2) 热模锻压力机上模锻 热模锻压力机一般采用曲柄式机械压力机。振动噪音较小，操作技术也较容易掌握，便于实现自动化生产，生产率高；但模具结构比较复杂，适用于大批量生产中小型锻件。

(3) 平锻机上模锻 平锻机结构与曲柄压力机近似，但滑块是做水平运动，并有侧滑块机构，用来安装活动凹模以实现凹模的夹紧与退出。因此，平锻机上模锻扩大了模锻适用范围，且锻件精确，生产率高，节省金属，适用于带头部的杆类和有孔（通孔或不通孔）的锻件，如汽车半轴、齿轮等。

(4) 胎模锻 在自由锻设备上使用胎模生产模锻件的工艺方法。胎模锻一般采用自由锻方法制坯，然后在胎模上最后成形。胎膜锻可采用多个模具，每个模具完成模锻工艺中的一个工序，因此能锻出不同外形、不同复杂程度的模锻件。但胎模锻件的尺寸精度不如其它模锻高，工人劳动强度大，胎模容易损坏，生产率不够高，适合于中小批量生产小型锻件。

此外，还可利用螺旋摩擦压力机、水压机等来进行模锻。

1.2.9. 冲 压

冲压 (stamping) 是利用压力机和冲模对板材、管材和型材等施加压力，使之产生塑性变形或分离，从而获得所需形状、尺寸的工件的加工工艺；常以板材为原料，故又称板料冲压。锻造和冲压同属塑性加工，合称锻压。

(1) 冲压生产特点 冲压件与铸件、锻件相比，具有薄、匀、轻、强的特点。冲压可制出其它方法难以加工的带有加强筋、肋、起伏或翻边的工件。工件精度可达微米级，且重复精度高、规格一致。冲压一般在常温下进行，称“冷冲压”；厚度6～8mm以上的工件，多进行热冲压。冷冲压件一般不再经切削加工，或仅需少量的切削加工，省工省料。热冲压件精度和表面质量低于冷冲压但仍优于一般铸件和锻件，切削加工量少。冲压生产率高，一般每分钟可生产数百件，劳动条件好，批量生产成本低。冲压件广泛用于汽车车身、散热器片、容器壳体、仪器仪表、家用电器以及生活器皿等产品。

(2) 冲压生产基本工序 可分为分离工序和成型工序两大类。

a. 分离工序 使坯料沿一定轮廓线分离的工序，主要有以下几种：

(a) 冲裁，使坯料沿封闭轮廓分离的工序，包括落料（冲落件为成品工件）和冲孔（冲落件为废料）；(b) 切断，使坯料沿不封闭轮廓分离的工序；(c) 修整，利用修整模对冲裁件的外缘或内孔进行刮削的工序，用以提高冲裁件的尺寸精度和降低表面粗糙度。

b. 变形工序 使坯料的一部分相对于另一部分产

生位移而不破坏的工序，主要有以下几种：(a) 弯曲，把坯料弯成一定曲率、一定角度、一定形状的工序，广泛用于制造高压容器、锅炉汽包、炉管、船体的筋板及骨肋、各种器皿、仪器仪表构件以及箱柜镶条等；(b) 拉深，利用冲模使平板坯料变形成空心工件的工序，又称拉延，通过拉深可制成圆筒形、半球形、锥形、盒形、阶梯形、带凸缘的和其它复杂形状的空心件，如汽车车身、油箱、盆、杯和锅炉封头等；(c) 胀形，在管坯内部或板坯一侧通以高压液体、气体或放入柔性模块、刚性瓣模，迫使管、板塑性变形的工序，可用以制造平板的局部突起、凹坑、花纹，波纹管，皮带轮等；(d) 旋压，坯料与芯模一起旋转，由辊轮进给并对坯料施加压力，使坯料紧贴芯模逐点局部变形的工序，用来制造各种轴对称旋转体零件，如高压容器封头、气瓶收口、筒坯成形等。

冲压用板料要求厚度精确、均匀，表面光洁、无斑、无疤、无擦伤、无表面裂纹，屈服强度均匀，均匀延伸率高，屈强比低，加工硬化性低等。

1.2.10. 热冲压

热冲压(hot stamping)是在高于再结晶温度的条件下进行的冲压（见 1.2.9.）。热冲压可减小变形抗力，提高变形量，但冲压件的尺寸精度与表面质量较低。

1.2.11. 封头成形

封头成形 (shaping of head) 是化工设备制造的重要组成部分。封头形状有球形、椭圆形、碟形、锥形及平封头等。其制造方法分整体成形和分瓣成形两种。分瓣成形后要进行拼焊，精度较难保证，因此，应尽量用整体成形。大尺寸封头受设备限制，可采用分瓣制造。

封头整体成形分冲压、旋压和爆炸成形 3 种。

(1) 整体冲压　封头的整体冲压属冲压工艺中的拉深工序，采用油压机或水压机进行。按成形时的温度可分冷成形和热成形。冷成形是在再结晶温度以下成形，制品尺寸精确，表面质量好，且生产成本低，在设备能力允许、材料塑性足够时，尽量用冷成形，目前铝制封头及低碳钢、不锈钢薄板封头大多用冷成形。热成形是在再结晶温度以上成形，成形的温度范围应尽量宽，但应注意防止过热、过烧，并避免出现硬化组织及粗大晶粒，故成形的开始温度一般应低于金属熔点 100～200℃，成形终了温度应不低于金属的再结晶温度。按封头的壁厚可分薄壁封头和厚壁封头两种。薄壁封头是指 $D_b-D_i\geqslant 15S$ (D_b——坯料直径；D_i——封头内径；S——坯料厚度）的封头，用一般的压边方法进行冲压时，也会产生折皱和鼓泡，可采用二次或多次成形法、有间隙压边法、带拉延坎和反拉深成形法以及夹板成形法等来解决。厚壁封头指 $D_b-D_i\leqslant 8S$ 的封头，由于边缘较厚不易变形，在拉深时边缘急剧变厚导致底部严重拉薄，可采用将边缘车削成斜面后再进行拉深来解决。

(2) 旋压成形　坯料与芯模一起旋转，由辊轮进给，并对坯料施加压力，使坯料紧贴芯模逐点局部变形。由于变形区域小，故周边不易折皱。旋压不需大型模具和大吨位的压力机，但耗费工时较多。

(3) 爆炸成形　利用炸药爆炸时放出巨大的能量，产生几百到几千 MPa 的冲击波，通过介质（水或砂）把压力传给坯料，迫使坯料产生塑性变形并通过下模成形。爆炸冲击波既代替了冲压成形的设备压力，也代替了成形冲头。由于变形是瞬间完成，极高的变形速度使变形功几乎全部转化成热，使坯料升温，从而提高了金属的塑性和降低了变形抗力。变形力是介质的压力，使坯料均匀地向下模压紧，不会产生折皱。爆炸成形所需设备和模具简单，成本低，但爆炸成形的工艺参数尚凭经验决定，还有安全问题等，故目前成形的封头尺寸较小，直径多在 1m 左右。

1.2.12. 轧　制

轧制 (rolling) 是金属材料（或某些非金属材料）通过旋转的轧辊，在轧辊的压力作用下产生变形，以获得所要求的截面形状、尺寸与组织、性能的塑性加工方法。轧制主要用于生产板材、型材、管材等原材料，现在也广泛用于生产机器零件和毛坯。

轧制按轧制温度可分为两种。

a. 热轧　在再结晶温度以上的轧制。变形抗力小，轧制变形量大，生产效率高，但产品尺寸精度和表面质量较低。

b. 冷轧　在再结晶温度以下的轧制。可获得尺寸精确，表面光洁和强度较高的产品。

轧制按轧制方式可分为 3 种。

a. 纵轧　轧件在两个平行排列而反向旋转的轧辊之间变形，轧件的送进方向与轧辊轴线方向垂直，用于生产板材、型材等制品。

b. 横轧　轧件在两个平行排列而同向旋转的轧辊之间变形，轧件自身作旋转运动而无轴向运动，用于轧制圆形截面的制品，如轴承环、齿轮等。

c. 斜轧　轧件在两个轴线成一定角度而同向旋转的轧辊之间变形，并呈螺旋形前进运动，主要用于生产管材、钢球、轴、丝杠等。

轧制按轧制产品的工艺阶段可分为初轧、中轧和精轧等。

1.2.13. 挤　压

挤压 (extrusion) 是将预先制备好的坯料放入挤压模中，并从一端施加压力，使坯料从模孔中挤出成形的塑性加工方法。挤压使坯料处于不等的三向压应力状态，有利于提高材料的塑性，可以加工难成形的低塑性材料，且

变形量可以很大，可做到一次成材。挤压生产材料利用率高，材料的组织和力学性能得到改善，且操作简单，生产率高。但变形所需单位压力高、设备大、模具磨损快。

挤压生产按坯料温度可分为热挤压、冷挤压和温挤压。金属坯料处于再结晶温度以上的挤压为热挤压；在常温下的挤压为冷挤压；高于常温而低于再结晶温度的挤压为温挤压。按坯料的流动方向可分正挤压和反挤压。坯料流动方向与加压方向相同的为正挤压；坯料流动方向与加压方向相反的为反挤压。热挤压广泛用于生产铝、铜等有色金属和钢的棒材、管材、异型材和线材等，也可用来生产难以用冷挤压与温挤压成形的碳钢和合金钢零件，如具有粗头部的杆件、炮筒、容器等。冷挤压用来生产有色金属的管材、型材，也可生产碳素结构钢、合金结构钢以及其它钢的各类零件，如各种截面形状的杆件、活塞销、扳手套筒、直齿圆柱齿轮等。冷挤压件精度高、表面光洁，可以直接使用而不经切削加工。

1.2.14. 拉 拔

拉拔（drawing）是用拉力使坯料从拉拔模的模孔中拔出以改变坯料断面的形状、尺寸的塑性加工方法。拉拔坯料一般用轧制材、挤压材或锻材，生产毛细管时，也可用薄板冲压成的管形坯料。拉拔线材的直径可从0.001mm（极细丝）～6mm（粗丝）；拔制管外径一般为0.1mm～200mm，壁厚最薄为0.01mm；拉拔棒材一般为3mm～80mm。用拉拔方法还可生产各种复合材和多品种的异型材。

拉拔工序因拉拔管、丝、棒的规格和材质的不同而异，一般有打尖、热处理、酸洗、涂润滑剂、干燥、拉拔、矫正、切断、涂油和包装等。冷拔时需注意冷变形强化现象。

1.2.15. 高能率成形

高能率成形（high energy-rate forming）是靠能量的瞬间释放产生高压使金属产生塑性变形，用以制造工件的成形技术，主要有高速锤锻造、爆炸成形、液电成形和电磁成形等。成形使用的能源可以是电能或化学能，通过气体或液体的传递转化为变形能。高速锤锻造主要用于模锻和挤压，其它3种方法主要用于板料冲压。一般来说，高能率成形设备简单，能耗低，产品表面光洁，精度高，可改善材料的塑性及流动充填性能，能完成一些常规方法难以实现的特殊工件的成形。

（1）高速锤锻造 借助高速锤气缸中贮藏的高压（14MPa）氮气，在瞬时内突然膨胀放出巨大能量，并以10～20m/s的速度推动上下锤头使金属成形。尤其适合于锻造难变形金属和形状复杂的工件。

（2）爆炸成形 依靠炸药爆炸产生的高温、高速、高压的冲击波，通过水或其它介质瞬间传递到放在凹模上的板料上，使板料产生塑性变形并制成工件。模具可用铸钢、球墨铸铁或非金属材料制成，不需大型锻压设备，生产调整方便，成本低。爆炸成形适用于单件小批生产的大型板料成形工件（如化工容器的封头等）及管件的胀形等。爆炸成形的工作介质，一般用水，也可用砂。为了提高爆炸效率，保证安全生产，一般在井下爆炸。

（3）液电成形 利用强电流脉冲在液体中放电时所产生的冲击波和水流动压，使金属板料和管材产生塑性变形的成形方法。液电成形的特点和应用范围与爆炸成形相似，可以进行板料成形及管材胀形等，适用于中小型工件的批量生产。

（4）电磁成形 工件在脉冲磁场中受力产生塑性变形的成形方法，适用于以导电材料为坯料的中小管件的胀形及板料成形。电磁成形操作简单，制品精确，表面光洁，适用于中小型工件的批量生产。

1.2.16. 超塑性成形

超塑性成形（superplastic forming）是利用某些金属在特定条件下所呈现的超塑性现象进行塑性加工的工艺方法。金属的塑性通常用延伸率δ表示，一般金属的$\delta<40\%$，而在特定的条件下，即低的变形速度（$\varepsilon=10^{-2}\sim10^{-4}/s$）、一定的变形温度（$0.5\sim0.7T_{mp}$，$T_{mp}$为材料熔点，K）和均匀的细晶粒度（晶粒的平均直径为0.2～5μm）时，其延伸率δ可超过100%，金属的这种性能称为超塑性。如：钢的延伸率可超过500%，纯钛超过300%，锌铝合金超过1000%。工业上用于超塑性成形的金属主要有锌合金、铝合金、铜合金、钛合金及部分钢。常用超塑性成形方法有超塑气压成形和超塑挤压（或模锻）成形。前者用于板料成形，采用通入1～2MPa压力的氮气或空气，迫使板料变形。后者用于棒料成形，与传统的热挤压或热模锻相似。成形前坯料需先经超塑性组织处理。成形时模具和坯料都必须保持在超塑的恒定温度下，成形速度必须缓慢。

超塑成形已用在仪器仪表、航空、航天、模具制造和工艺品制造等部门，特别对高比强度、难变形的钛合金成形更有重要意义。超塑成形已用于制造叶片、涡轮盘、高压球形容器等。采用超塑成形可节约材料20%以上，节约能源30%以上，节约设备投资50%以上，并可减少工序，缩短生产周期。

1.2.17. 金属少无氧化加热

金属少无氧化加热（scale-free heating for metals）是使金属在加热过程中表层不产生或少产生氧化皮的加热方法。金属在加热过程中产生氧化，不仅影响锻件质量，而且使大量金属烧损。影响氧化的主要因素如下。

（1）炉气成分 炉气中的O_2、CO_2、H_2O等氧化气

氛易使金属氧化，CO、H_2、C_xH_m、N_2等还原气氛和惰性气体可防止氧化。

(2) 加热温度　温度越高，氧化越严重。钢在500℃以下氧化缓慢，600～700℃氧化加快，900℃以上，氧化剧烈，以900℃时氧化指数为1，则1000℃时为2，1100℃时为3.5，1300℃时为7。

(3) 加热时间　在相同的气氛和温度条件下，氧化程度随加热时间的延长而增大。

少氧化和无氧化加热方法有以下几种。

(1) 保护气氛下马弗炉加热　在马弗式电炉中通入保护气氛加热。

(2) 盐浴加热和玻璃浴加热　用熔融的金属盐（一般用氯化钡和氯化钠混合物）或玻璃将金属与空气隔离进行加热。这种方法保护好，但热效率较低，且需好的通风条件。

(3) 浮动粒子炉加热　用石墨、石英砂、刚玉粉代替熔盐作为加热介质，工作时粒子形成悬浮状的流动床，可避免盐浴加热的缺点，但需要鼓风装置和保护气体。

(4) 涂保护覆盖层加热　在金属加热前用水玻璃、铝粉、镁砂、硼酸盐等涂料浸渍或涂刷，形成保护性覆盖层，然后在火焰炉中加热。该法简单，但保护不太可靠。

(5) 快速电感应加热和电接触加热　加热速度快（仅几分钟），不用保护气体氧化也较轻，适用于大批量生产的中小型、精密锻件的加热。

(6) 敞焰少无氧化加热　在火焰加热炉中通入煤气及助燃空气，通过控制助燃空气使煤气燃烧不完全，以产生较多的CO和H_2，使炉气成为少无氧化气氛并以此来加热工件。此法可用来加热大工件，但热效率较普通火焰炉低，操作较复杂。

1.3.　金属的焊接

见焊接。

1.4.　金属切削加工

1.4.1.　切削加工

切削加工（machining by cutting）是用切削工具从工件上切除多余的材料，使工件获得规定的尺寸、形状和表面粗糙度的加工方法。金属切削加工必须具备3个基本条件：切削工具、工件和切削运动。

金属切削加工的分类如下。

(1) 按工艺特征　取决于工具结构以及工具与工件的相对切削运动形式，分为车削、钻削、镗削、铣削、刨削、插削、拉削、磨削、研磨、珩磨、超级光磨、抛光、超精密加工和钳工加工等。

(2) 按材料切除率和加工精度　分为以下几种。

a. 粗加工　用大的切深、经一次或少数几次加工，切除工件上大部分或全部加工余量，如粗车、粗铣、粗刨等，其加工效率高而加工精度低，一般用作预加工或要求低的零件最终加工。

b. 半精加工　是粗加工与精加工之间的中间工序，可作为精加工前的准备工序，对零件精度和表面粗糙度要求不高的部位也可作为最终加工，如精车、精铣、精刨等。

c. 精加工　用精细切削的方式使加工表面达到较高的精度和表面质量，一般用作零件主要表面的最终加工，如精细车、精细镗、精细铣、精铰、精磨等。

d. 光整加工　在精加工后进行，其目的是为了获得更高的加工精度与表面质量，如研磨、珩磨、超级光磨、抛光、超精加工等。

(3) 按表面形成方法　分为以下几种。

a. 轨迹法　依靠刀尖相对于工件表面的运动轨迹来获得工件所要求的表面几何形状，如车外圆、刨平面、镗孔等。

b. 成形法　用与工件最终表面轮廓相匹配的成形刀具加工出成形表面，如成形车削、成形铣削、成形磨削等。

c. 展成法　依靠刀具与工件作相对展成运动，所获得的加工表面就是刀刃在啮合运动中的包络面，如滚齿、插齿、剃齿、珩齿等。

切削加工的适应性广，能达到很高的精度和很低的表面粗糙度。在现代机器、设备和仪器仪表制造中，对零件加工质量提出了高的要求，为了满足这些要求，目前除了很少一部分零件可采用精铸、精锻、挤压、粉末冶金等方法直接获得外，绝大部分零件还要通过切削加工来完成。因此，切削加工是机械制造中重要的加工方法和加工过程，在机械制造中获得广泛的应用。

1.4.2.　车　削

车削（turning）是工件旋转、刀具在平面内作直线或曲线移动的切削加工。常用的车床有普通车床、立式车床、转塔车床、自动车床、数控车床等。车削的工艺特点如下。

(1) 易于保证各加工面的位置精度。因车削时，工件绕某一固定轴线回转，各表面具有同一回转轴线，故易于保证加工面间的同轴度和端面与轴线的垂直度。

(2) 车削过程比较平稳，允许采用较大的切削用量，有利于提高生产率。

(3) 刀具简单，制造、刃磨、安装均较方便，便于满足加工要求。

车削可用于加工各种回转表面，如内外圆柱面、内外圆锥面、螺纹、环形槽、端面和成形面等。粗车的加工精度可达IT 11、表面粗糙度为Ra 12.5μm；半精车加

工精度为IT 10～9，Ra为6.3～3.2μm；精车可达IT 8～7，Ra为1.6～0.8μm。在高精度车床上用金刚石车刀高速精车有色金属件，可使加工精度达到IT 6～5，表面粗糙度为Ra 0.4～0.1μm，这种车削称为精细车削，适合于有色金属零件的精加工。车削常用来加工直轴、曲轴、盘、套、环类零件以及偏心轮和凸轮等。

1.4.3. 钻 削

钻削（drilling）是用各种钻头进行钻孔、扩孔、铰孔或锪孔的切削加工。钻孔是用麻花钻、扁钻或中心孔钻等在实体材料上加工孔；扩孔是用扩孔钻扩大工件上已有孔的孔径；铰孔是用铰刀对工件上已钻、扩或镗出的孔进行精加工；锪孔是用锪钻在已有孔的一端加工沉孔、锥孔、孔的端平面或球面等。常用的钻床有台式钻床、立式钻床和摇臂钻床等。钻削还可以在车床、镗床或铣床上进行。

钻削的工艺特点如下。

（1）容易产生“引偏” 因钻孔常用的刀具是麻花钻，其结构特点是细而长，刚性较差，在钻削力作用下，很易弯曲，使钻出的孔产生“引偏”。

（2）排屑困难 钻孔时，切屑较宽，而麻花钻的容屑槽尺寸又小，切屑在孔内排不出去，易拉毛、刮伤孔壁，卡死钻头，甚至将钻头折断。

（3）切削热不易传散 由于钻削是一种半封闭式的切削，钻削时所产生的热量，不易传出，切削液难以注入切削区，因而切削区温度较高，使刀具磨损加剧，限制了钻削用量和生产率的提高。

用标准麻花钻钻孔，加工精度一般在IT 10以下，表面粗糙度为Ra 12.5μm。故钻削主要用于粗加工孔，例如加工精度要求不高的螺钉孔、油孔、管板上的孔等。当孔的精度要求较高，表面粗糙度要求较小时，钻孔可作为预加工，在钻孔后再进行扩孔和铰孔。扩孔的加工精度可达IT 10～9，表面粗糙度为Ra 6.3～3.2μm，常作为孔的半精加工。当孔的要求更高时，再进一步采用铰孔。铰孔加工精度可达IT 9～7，表面粗糙度为Ra 1.6～0.4μm。钻孔、扩孔、铰孔加工孔径不能太大，一般小于50mm。而且只能保证孔本身的精度，而不易保证孔与孔之间的尺寸精度及孔的位置精度。

1.4.4. 镗 削

镗削（boring）是用镗刀对已有孔进行再加工。镗孔可以在多种机床上进行。回转体零件上与回转轴线相重合的孔，多在车床上镗削，而箱体、支架、机身等零件上的重要孔或孔系（即要求相互平行、垂直或同轴的若干孔）则常用镗床加工。在镗床上镗孔，所用镗刀有单刃镗刀和多刃镗刀两种。用单刃镗刀镗孔的特点如下。

（1）适应性广，灵活性大，一把镗刀可加工直径不同的孔，既可用于粗加工，也可用于半精加工或精加工。

（2）可以校正孔的轴线歪斜或位置偏差。

（3）生产率低，适用于单件、小批生产。

多刃镗刀镗孔中，用得较多的是浮动镗刀镗孔。浮动镗刀是定尺寸刀具，生产效率高，可提高孔的尺寸精度、减小表面粗糙度，但不能校正孔的轴线歪斜或位置偏差，主要用于成批生产精加工零件上直径较大的孔。

镗孔精度可达IT 9～7，表面粗糙度为Ra 12.5～0.8μm，在高精度镗床上用硬质合金、金刚石或立方氮化硼等超硬材料作刀具，进行精细镗，其加工精度可达IT 7～6，表面粗糙度为Ra 0.8～0.1μm。对于直径较大的孔（一般D>80mm）、内成形面、孔内环槽等，镗削是较为合适的加工方法。镗削还可以加工孔端面、锥孔及螺纹孔等。镗削除在车床和镗床上进行外，还可在铣床、组合机床和加工中心进行。

1.4.5. 铣 削

铣削（milling）是用旋转的铣刀作主运动的切削加工，一般在铣床上进行。铣削的工艺特点如下。

（1）生产率较高。铣刀是多齿刀具，同时参加切削的刀齿数多，总的切削宽度大，并可采用较高的切削速度，又无空行程，故生产率比刨、插削高。

（2）刀齿散热条件好。铣刀各刀齿周期性参与切削，在不参与切削时可得到冷却。

（3）容易产生振动。铣刀各刀齿切入和切出时产生冲击，同时参加切削的刀齿数是变化的，每个刀齿的切削厚度也是变化的，这就引起切削面积和切削力的变化，使铣削过程不平稳，容易产生振动。

（4）铣刀结构较为复杂，制造与刃磨较为困难。

铣削主要用来加工平面、各种形状的沟槽、切断以及加工各种成形面，如花键、齿形、螺纹和模具型腔等。粗铣精度为IT 11～10，表面粗糙度为Ra 12.5μm。精铣精度为IT 9～7，表面粗糙度为Ra 6.3～0.8μm。在高精度铣床上用硬质合金或金刚石等超硬材料作刀具，进行高速精铣，其表面粗糙度Ra可达0.1μm以下，这种方法称为精细铣削，主要用于有色金属零件的精加工。

1.4.6. 刨削、插削、拉削

（1）刨削（planing） 是利用刨刀与工件在水平方向上的相对直线往复运动作主运动的切削加工，可在牛头刨床或龙门刨床上进行。刨削的工艺特点如下。

a. 通用性好。刨床的调整和操作较简便，刨刀形状简单，制造、刃磨和安装都很方便。

b. 生产率较低。刨削的惯性力大，刨刀切入时的冲击限制了切削速度的提高；刨刀返回行程时又不切削，故刨削生产率较低。但在刨削狭长表面（如导轨、长槽等）以及在龙门刨床上进行多件或多刀加工时，刨削生

产率也较高。

刨削主要用来加工平面（包括水平面、垂直面和斜面等）、槽（包括直槽、T形槽、V形槽、燕尾槽等）；若进行适当的调整和增加某些附件，还可以用来加工齿条、齿轮和母线为直线的成形面等。刨削精度一般为IT 8～7，表面粗糙度为Ra 6.3～1.6μm。当在龙门刨床上采用低速宽刀精刨时，其平面度不大于0.02/1000，表面粗糙度可达Ra 0.8～0.4μm。刨削主要用于单件、小批生产中，在维修车间和模具车间应用较多。

（2）插削（slotting）　是利用插刀在垂直方向作上下往复主运动的切削加工，故插床又称立式牛头刨床。它主要用来加工工件的内表面，如孔内键槽、花键槽、多边形孔（如四方孔和六方孔）等。插削特别适于加工盲孔或有障碍台肩的内表面。插削精度：平面度为0.025/300，垂直度为0.01/100，表面粗糙度为Ra 12.5～1.6μm。

（3）拉削（broaching）　是利用多齿的拉刀在拉床上加工工件的方法。拉削的工艺特点如下。

a. 生产率高。拉削时，同时参加切削的刀齿数较多，拉刀一次行程，就完成工件的粗、半精和精加工。

b. 加工范围较广。拉削可加工平面和没有障碍的外表面，各种形状的通孔。

c. 加工精度较高，表面粗糙度较小。加工精度一般为IT 8～7，表面粗糙度为Ra 0.8～0.4μm。

d. 拉床结构简单。拉削只有一个主运动，即拉刀的直线运动，拉床结构简单，操作方便。

e. 拉刀寿命长。由于拉削速度较低，刀具磨损慢，刀磨一次，可以加工数千件，一把拉刀可重磨多次。但拉刀结构复杂，制造困难，成本较高，仅适用于成批或大量生产，且拉削不能加工盲孔、深孔、阶梯孔和有障碍的外表面。

若加工时，刀具所受的力不是拉力而是推力，则称为推削，所用的刀具称为推刀。推削时为了避免推刀弯曲，推刀长径比L/D<12～15，只适用于加工余量较小的各种形状的内表面，或用来修整热处理后的工件（硬度低于HRC 45）。

1.4.7. 磨　削

用砂轮或其它磨具如油石、砂布、砂带等加工工件的方法称为磨削（grinding），通常指的是前一种方法。磨削加工的形式有外圆磨削、内圆磨削、平面磨削、无心磨削、花键磨削、齿形磨削、螺纹磨削等。磨削的工艺特点如下。

（1）加工精度高、表面粗糙度小。精度一般可达IT 7～6，表面粗糙度为Ra 10.8～0.2μm；当采用高精度、低粗糙度磨削时，精度可达IT 5以上，表面粗糙度可达Ra 0.1～0.008μm。

（2）由于磨粒的硬度极高，因而可以加工硬度很高的材料，如淬火钢、硬质合金等。

（3）径向切削力较大，易使工件产生变形，影响工件加工精度。所以要增加走刀次数，最后进行几次无吃刀（即磨削深度为零）的光磨，以便逐步消除由于变形而产生的误差，但使磨削效率降低。

（4）磨削温度高，磨削区的瞬时温度可高达800～1000℃，易烧伤工件表面。因此，在磨削时要大量使用切削液，除了起冷却润滑作用外，还可冲走细碎切屑和碎裂、脱落的磨粒，避免砂轮堵塞，提高磨削质量。

磨削可以用来加工外圆、内孔、平面、成形面、螺纹、齿形、花键等各种表面以及刃磨各种刀具。磨削既可用于精加工，又可用于粗加工，既可加工钢、铁等一般材料，又能加工高硬度的淬硬钢、硬质合金、陶瓷、玻璃等难切削材料。但磨削不宜加工硬度低而塑性较大的材料。

1.4.8. 研　磨

研磨（lapping）是在研具与工件之间加入研磨剂，对工件表面进行光整加工的方法。研磨时，研具在一定压力下与工件作复杂的相对运动，通过研磨剂的机械与化学作用，从工件表面上切除一层微薄材料，达到加工要求。所用研具材料应比工件材料软，以便部分磨粒在研磨过程中嵌入研具表面，对工件进行切削。研具应具有足够的刚度与耐磨性，以保持其尺寸的稳定性，获得良好的研磨精度。常用的研具由灰铸铁制成。在研磨M5以下的螺孔和形状复杂的小型工件时，常用软钢研具。研磨小孔和软金属材料时，采用黄铜或紫铜研具。有些研具还可用塑料或硬木制造。研磨剂由磨料、研磨液和辅助填料等混合而成。磨料主要起机械切削作用，常用的是刚玉、碳化硅等。研磨液主要起冷却、润滑作用，通常用煤油、汽油、机油等。辅助填料可使工件表面产生极薄、较软的化合物薄膜，以加速研磨过程，常用的是硬脂酸、油酸等。研磨可在研磨机上进行，也可用手工操作。研磨的工艺特点是：a. 设备和研具都很简单，设备投资少。b. 加工质量高。其加工精度可达IT 5～01，表面粗糙度可达Ra 0.4～0.01μm。c. 生产率较低，所以研磨余量一般不应超过0.005～0.03mm。

研磨可用于加工各种金属和非金属材料，加工表面的形状有平面，内、外圆柱面和圆锥面，凸、凹球面，螺纹，齿面及其它型面等。互相配合的零件常采用配研方法，配研前两零件需先经过单件研磨，然后相互配研，以消除配合面间的微观峰部，使配合表面相互吻合，例如柱塞泵的柱塞与泵体、阀芯与阀套的相互配研。

1.4.9. 珩　磨

珩磨（honing）是用镶嵌在珩磨头上的磨条对工件表

面进行光整加工的方法。珩磨一般在珩磨机上进行。在珩磨内孔时，工件不动，珩磨头同时作旋转和往复的综合运动，其每分钟往复次数与转数之比应取非整数，使磨条在工件表面上的切削痕迹成为交叉的网纹而不相重复，以获得很高的精度和很低的表面粗糙度。珩磨时，为了及时排出切屑、降低切削温度和减小表面粗糙度，要充分注入切削液。常用的切削液是煤油或煤油加锭子油，也有采用极压乳化液的。珩磨的工艺特点如下。

(1) 生产率高　因珩磨余量很小（一般在0.15mm以下），珩磨有多个磨条同时工作，故珩磨效率高。

(2) 珩磨可提高孔的表面质量、尺寸和形状精度　其尺寸精度可达IT 7～4，表面粗糙度为Ra 0.2～0.02μm，但不能提高孔的位置精度。

(3) 珩磨表面的耐磨性较好　因已加工表面有交叉网纹，利于油膜形成，润滑性好、磨损较慢。

(4) 不要堵塞磨条　不宜加工低硬度高塑性材料，避免磨条被堵塞。

(5) 结构复杂　珩磨头结构较复杂。

珩磨主要用于孔的光整加工。加工孔径为1～1200mm，长度可达12000mm，加工深孔的长径比可达10以上。珩磨已广泛应用于各类机器制造业中加工各种圆柱孔，例如气缸与缸套内孔、阀孔、连杆孔、油缸孔、机筒内孔、箱体孔等。在一定条件下，珩磨也能用来加工外圆、平面、球面、齿面及内外环形曲面等。

1.4.10. 超级光磨

超级光磨（microstoing）是用装有细粒度磨条的振动头，在很小压力下对工件表面进行光整加工的方法。加工时，在磨条与工件间注入切削液（煤油加锭子油），目的是为了冷却、润滑、清除切屑并形成油膜。当磨条最初与工件比较粗糙的表面接触时，因实际接触面积小，压强大，磨条与工件表面之间未形成完整的油膜，切削作用较强。随着工件表面被磨平，磨条与工件表面接触面积增大，压强减小，逐渐形成完整的油膜，切削作用逐渐减弱直至停止，完成表面的光磨。超级光磨的工艺特点如下。

a. 设备简单，操作方便，对工人的技术水平要求不高；

b. 生产率较高，因加工余量极小（一般为3～10μm），加工过程所需时间约为30～60s；

c. 表面质量好，因磨条运动轨迹复杂，加工过程是由切削作用过渡到光整抛光，表面粗糙度很低（小于Ra 0.012μm），表面复杂交叉的网纹，利于贮存润滑油，提高耐磨性；

d. 超级光磨不能提高尺寸精度和形状、位置精度。

超级光磨常用来加工轴、盘、套、环类零件的外圆、内孔、平面、沟槽表面和球面等。

1.4.11. 抛　光

抛光（polishing）是在高速旋转的软轮上涂以抛光膏，对工件表面进行光整加工的方法。软轮一般用毛毡、橡胶、皮革、布或压制纸板制成。抛光膏由磨料（氧化铁、氧化铬、刚玉、碳化硅等）与油脂配制而成。抛光时，高速旋转的抛光轮，压向工件，由于抛光膏与工件表面产生化学作用，形成极薄氧化膜，并被磨料切除。由于磨料对工件表面产生的微量切削和滚压作用，因而获得光亮的加工表面（呈镜面状）。抛光的特点如下。

a. 所用设备、工具和加工方法比较简单，成本低；

b. 容易对曲面进行加工，例如加工模具型腔；

c. 仅能减小表面粗糙度，不能提高甚至不能保持原加工精度；

d. 抛光的劳动条件较差。

抛光主要用于：(a) 对零件表面进行装饰加工；(b) 消除前道工序的加工痕迹，提高零件的疲劳强度；(c) 为保证电镀零件质量，电镀前必须抛光；(d) 一些不锈钢、塑料、玻璃制品，为得到好的外观质量，也要抛光。

1.4.12. 超精密加工

超精密加工（ultraprecision machining）是指工件的加工误差绝对值极小的加工。其尺寸精度可达0.01μm，表面粗糙度可达Ra 0.001μm，加工的最小尺寸达1μm。超精密加工主要有超精密车削、超精密磨削和超精密研磨等。超精密车削是指用单晶金刚石车刀进行微量车削，切削厚度仅1μm左右，常用于加工有色金属材料的球面、非球面和平面的反射镜。例如加工直径为800mm的非球面反射镜，最高精度可达0.1μm，表面粗糙度为Ra 0.01μm。超精密磨削是利用大量磨粒等高微刃从工件表面切除微量材料，并对工件表面产生摩擦抛光作用，从而获得高精度和低表面粗糙度的零件。超精密研磨是用微磨粒（约0.1μm）在恒温的研磨液中进行研磨的方法，由于抑制了研具与工件的热变形，并防止尘埃和大颗粒磨料混入研磨区，故可达到很高的精度（误差在0.1μm以下）和很小的表面粗糙度（Ra 0.005μm以下）。

超精密加工的基本条件如下。

(1) 机床设备　应具有：(a) 可靠的微量进给装置，微量进给要能达到0.01μm级；(b) 高回转精度的主轴部件，主轴的回转精度要达到0.1μm级；(c) 低速运行特性很好的工作台；(d) 较高的抗振性和热稳定性。

(2) 刀具或磨具　为了切下一层极薄的材料，切削刃必须非常锋利，并具有很高的耐用度。

(3) 工件　材质必须极为细致均匀，并具有较高的尺寸稳定性，防止加工后变形。

(4) 环境　要具有良好的隔振、防振、隔热、恒温、恒湿及防尘等条件。

(5) 检验　为了评定精度，需要精密测量，其测量误差应限制在 0.01μm 以内。

超精密加工目前主要应用于电子计算机的磁盘、导航仪的球面轴承、核反应装置上的反射镜、激光器的激励腔等方面。

1.4.13. 钳　工

钳工(bench work)是使用手动工具进行的切削加工、机械装配和修理，因常在钳工台上用虎钳夹持工件操作而得名。钳工按专业性质可分为普通钳工、划线钳工、刮研钳工、模具钳工、装配钳工、机修钳工和管子钳工等。钳工可以完成如下工作：

(a) 零件加工前的准备，如清理毛坯，在工件上划线等；

(b) 一般零件的某些加工工序，如钻孔、攻丝、套扣、去毛刺等；

(c) 某些精密零件的加工，如锉制样板，刮削或研磨零件、模具、量具的配合表面等；

(d) 对机器与设备进行装配、调试和维修等。钳工的基本操作包括划线、錾削、锯割、锉削、钻孔、铰孔、攻丝、套扣、刮削、研磨等，此外还有矫正、弯曲和铆接等。

钳工工作劳动强度大、生产率低，但所用工具简单，操作灵活方便，应用较广。随着机械工业的发展，一些钳工操作将不断由机械加工所取代，以减轻劳动强度和提高生产率。

1.4.14. 难加工材料的切削

某些高强度或高硬度金属材料，切削时刀具寿命短，断屑困难，或者表面质量差，这类材料的切削称为难加工金属材料的切削 (machining of difficult-to-cut metals)，如不锈钢、钛合金、高温合金、高强度钢和高锰钢的切削等。这类材料难加工的主要原因是：

(1) 材料中含有高熔点的合金元素如 Fe、Ti、Cr、Co、Ni、V、W、Mo、Mn 等，它们相互结合或与 N、B、C 等元素相结合，形成高硬度化合物（颗粒），加剧了刀具的磨损；

(2) 材料本身的强度高（特别是高温强度高）和硬度高，或韧性大，加工硬化严重，使切屑强韧，切削力大，切削温度很高；

(3) 有些难加工材料（如钛合金）的化学活性大，与刀具材料的化学亲和力强，易产生粘着磨损和扩散磨损。

改善各种难加工材料切削加工性的基本措施是：(a) 提高工艺系统刚度；(b) 加大机床的功率；(c) 合理选择刀具材料和刀具几何形状；(d) 合理选择切削用量；(e) 合理选用切削液和供液方法；(f) 采用振动切削、等离子弧加热切削、电火花加工、电解加工等。

常用的几种难加工材料的工艺特点及改善切削加工性的措施如下。

(1) 不锈钢　工艺特点如下。

(a) 强度高、韧性大、高温强度高而导热性差，切屑变形大、切削力大、切削温度高，使刀具易磨损；

(b) 加工硬化严重，易形成积屑瘤，使表面质量差；

(c) 切屑强韧，断屑困难。

改善其切削加工性的措施是 (a) 选用 YW 或 YG 类硬质合金刀具，也可用高速钢刀具；(b) 刀具前角要大，主偏角要小并有断屑槽；(c) 进给量和切削深度要大些；(d) 选用冷却、润滑效果良好的硫化油、机械油或乳化液等。

(2) 钛合金　工艺特点如下。

(a) 塑性差，切屑变形小，易形成挤裂切屑；

(b) 导热性很差，切削热集中在刀刃附近，切削温度高；

(c) 表层有很硬的氧化物和氮化物，在高温下与刀具材料亲和力强，使刀具易磨损。

改善其切削加工性的措施是：(a) 选用 YG 类硬质合金刀具；(b) 减小刀具前角以增大刀具与切屑接触面积；(c) 切削速度不宜太高，以降低切削温度；(d) 采用极压乳化液充分冷却。

(3) 高温合金　工艺特点如下。

(a) 塑性变形大，切削困难；

(b) 高温强度高，变形抗力大，切削力大，切削温度高；

(c) 加工硬化严重。

由于上述特点，使刀具磨损大，刀具寿命短，表面质量差。改善其切削加工性的措施是：(a) 选用加有 Nb 或 Ta 的 YG 类硬质合金，也可用含有 Co 或 Mo 的高速钢；(b) 刀要锋利，前角小后角大并有断屑槽；(c) 选用低速、中进给和大切深；(d) 用硬质合金刀具时选极压油类切削液，用高速钢刀具时选乳化液或化学切削液；(e) 工艺系统刚性要好，机床功率足够。

(4) 高强度钢　工艺特点如下。

(a) 刀与切屑接触面小，切削力集中在刀刃附近，容易崩刃；

(b) 切屑强韧，很难断屑。

改善其切削加工性的措施是：(a) 选用 YT14、YT15、YT5、YW3 等硬质合金或热压 Al_2O_3-TiC 金属陶瓷作刀具；(b) 车刀可采用负前角，并具有断屑台或断屑槽；(c) 切削速度不能太高，材料强度和硬度越高，速度应越低；(d) 最好在退火状态下切削；(e) 工艺系统刚度要好。

(5) 高锰钢　工艺特点如下。

(a) 加工硬化严重，切削非常困难；

(b) 塑性好，韧性大，导热性差，切削力大，切削

温度高，刀具极易磨损；

(c) 断屑困难。

改善其切削加工性的措施是 (a) 选用含 Nb 或 Ta 的 YG 类硬质合金或热压 Al_2O_3-TiC 金属陶瓷刀具；(b) 刀具应锋利，在保证刀具强度条件下，前角尽量加大；(c) 切削速度要小，进给量要大，切削深度应大于硬化层深度；(d) 采用等离子弧加热切削，可提高效率，改善表面质量。

1.4.15. 电火花加工

电火花加工 (electrical discharge machining) 是在液体介质中，利用工具电极和工件电极之间脉冲性火花放电时的电蚀现象对工件进行加工的方法。加工时，采用脉冲电源供电，当两电极在绝缘的工作液 (一般采用煤油) 中靠近达到一定距离时，极间电压将工作液击穿，形成火花放电。其放电时间极短 (10^{-3}～10^{-6}s)，在放电的微细通道中，由于电流密度极大 (可达 10^4～10^6A/cm^2)，温度可高达 10000℃，使放电点工件表面微量金属立即熔化甚至气化，并爆炸式地被抛入工作液中，达到蚀除金属的目的。随后，电极间电压骤降，火花通道熄灭，电源又重新向电容器充电储能，依次循环，构成电蚀加工。电蚀加工的特点如下。

(a) 可用软的工具加工硬、脆、韧、软、高熔点的导电材料；

(b) 加工时无切削力，无残余应力与变形，有利于小孔、窄槽，复杂型腔、薄壁零件以及精密细微加工；

(c) 对整个工件而言几乎不会受到热的影响，加工质量好，适宜加工热敏性材料；

(d) 脉冲参数可调，能在同一台机床上连续进行粗、半精、精加工。穿孔精度可达 0.05～0.01mm，线切割精度可达 0.02～0.01mm，型腔加工精度可达 0.1mm，表面粗糙度可达 Ra 1.6～0.8μm。

它主要应用于：(a) 加工各种具有复杂型腔和型孔的模具和零件；(b) 加工各种硬、脆材料，如硬质合金、淬硬钢等；(c) 加工深细孔、异形孔、深槽、窄缝和切割薄片等；(d) 加工各种成形刀具，样板、螺纹环规等；(e) 对零件表面进行强化处理、刻字、打印铭牌和标记等。

1.4.16. 电解加工

电解加工 (electrochemical machining) 是利用金属工件在电解液中发生的电化学阳极溶解作用进行的加工方法。在电解加工时，工件作阳极，工具作阴极，在两极间的狭小间隙 (约 0.1～0.8mm) 内，有高速电解液 (流速为 6～60m/s) 通过，在低电压 (6～24V)、大电流 (有的高达 40000A) 下金属材料不断溶解并被高速电解液冲走，于是在工件的相应表面上，加工出和阴极型面近似而相反的形状。电解加工的特点如下。

(a) 能以简单的进给运动一次加工出形状复杂的型面或型腔 (如模具、叶片等)，加工速度快，效率高；

(b) 可加工高硬度、高强度和高韧性的难切削金属材料 (如淬火钢、高温合金和钛合金等)；

(c) 加工时无机械切削力，工件无残余应力与变形，适宜加工易变形的薄壁零件；

(d) 产生的热量被电解液带走，工件无温升，适宜加工热敏件材料；

(e) 工具电极无损耗；

(f) 工件的表面粗糙度可达 Ra 0.8～0.2μm，加工精度：型孔或套料为±0.05～±0.03mm，型腔为±0.05～±0.20mm，透平叶片型面为 0.25～0.18mm。

电解加工主要用于成批生产中对难加工材料和复杂型面、型腔、异形孔、小而深的孔和薄壁零件进行加工，例如加工叶片型面、整体叶轮、模具型腔、内齿轮和花键孔等；还可用于套料、去毛刺、刻印等方面。若将电解作用与机械磨削并用则称电解磨削，其加工时，以工件作阳极，导电磨轮作阴极，磨轮将阳极表面在电解过程中形成的钝化膜及时刮除，而达到加工的目的。电解磨削生产效率高，表面质量好，适合于磨削各种高强度、高硬度、热敏性、脆性等难磨削的金属材料，如硬质合金、高速钢、钛合金、不锈钢、镍基合金和磁钢等。

1.4.17. 超声波加工

超声波加工 (ultrasonic machining) 是利用工具端面作超声频振动，通过磨料悬浮液对工件表面的冲击作用进行加工的方法。加工时，由超声波发生器产生 16kHz 以上的高频电振荡，通过超声换能器转变为超声机械振动，经变幅杆放大后可在工具端面产生轴向振幅为 0.01～0.1mm 的超声频振动。工具端面作超声频振动，迫使悬浮液中的磨粒以很大的速度和加速度不断地撞击、琢磨工件表面，把加工区域的材料粉碎而除去随工具逐步送进，工件按工具外形相反的形状成形。与此同时，悬浮液受工具端面的超声频振动作用还会产生液压冲击和空化作用，而加速加工过程。超声波加工的特点如下。

(a) 由于工具仅作往复振动，因而易于加工出各种复杂形状的内表面和成形表面等；

(b) 加工过程中，工具对工件材料的切削力小，热影响小，适于加工薄片、薄壁及不能承受较大机械应力的零件；

(c) 工件材料的碎除是靠磨料的直接作用，故对工具材料的硬度要求不高，用一般韧性材料如中碳钢即可；

(d) 不受材料是否导电的限制，故可加工非金属材料和半导体材料；

(e) 被加工材料的脆性越大越容易加工，强度或硬度、韧性越大越难加工；

(f) 可以和其它多种加工方法结合应用，如超声振

动切削、超声电火花加工、超声激光加工等。

超声加工主要应用于加工硬脆材料，如玻璃、石英、陶瓷、金刚石、硅、锗、宝石和玉器等，进行打孔（包括圆孔、异形孔和弯曲孔等）、切割、开槽、加工型腔、套料、雕刻以及去毛刺、模具表面抛光和砂轮修整等。超声打孔的孔径范围约为 0.1～90mm，深度可达 100mm 以上，孔的尺寸精度可达 0.02mm，表面粗糙度可达 Ra 0.4～0.2μm。

1.4.18. 激光加工

激光加工 (laser beam machining) 是利用激光束进行打孔、切割等的加工方法。激光是一种亮度高、方向性好、单色性强的相干光，可在空间和时间上将能量高度集中。当激光束聚焦在工件上时，焦点处的功率密度可达 10^7～10^{12}W/cm²，温度可高达 10000℃以上，使工件加工区域被急剧熔化和气化，并产生很强烈的冲击波，使熔化物质以爆炸性的高速喷射出来而去除，达到加工的目的。激光加工的特点如下。

(a) 不需要工具，没有工具的消耗与更换等问题，易于实现自动化；

(b) 激光加工是非接触加工，无切削力，工件不会产生受力变形；

(c) 激光可透过空气、惰性气体或光学透明体进行加工，故可在真空内、在电磁场内对零件进行加工；

(d) 其功率密度高，可以加工坚硬的高熔点材料如钨、钼、钛、淬火钢、硬质合金、耐热合金、宝石、金刚石、玻璃和陶瓷等，加工速度快，效率高，热影响区小，加工质量高；

(e) 激光束能聚焦成极小的光点（达微米级），适合于加工微孔和窄缝，直径或缝宽可小到几微米，深度可达直径或缝宽 10 倍以上。

激光加工主要用于穿孔、切割、划片和焊接等。例如穿孔用于加工钟表及仪表轴承孔、硬质合金或金刚石拉丝模孔、发动机燃料喷嘴小孔、化纤机械的喷丝头孔等，切割主要用于 12mm 以下各种厚度的不锈钢、钛和钛合金、难熔金属和贵重金属的精密切割及板材的成形切割，划片主要用于集成电路制造中分割制成的晶片。激光加工还用于精密仪表的微型焊接、划线、刻标记、材料表面的热处理等。

1.4.19. 电子束加工

电子束加工 (electron beam machining) 是利用高能量密度的电子束进行打孔、切割、与焊接的加工方法。加工时由电子枪发射出的高速电子流，经控制系统的加速和聚焦后，电子束的能量密度极高 (10^8～10^9W/cm²)，当冲击到工件表面很小面积上时，在很短时间内（几分之一微秒）能量大部分转变为热能，使被冲击部分的工件材料达到几千摄氏度以上的高温，引起局部熔化和气化，达到加工的目的。电子束加工的特点如下。

(a) 不需工具，无工具损耗问题。非接触加工，无切削力，不会产生受力变形。

(b) 能量密度高，能加工高熔点和难加工材料，如钨、钼、不锈钢、金刚石、宝石、水晶、玻璃、陶瓷和半导体材料等。其加工速度快，效率高。

(c) 电子束能聚焦成很小的斑点（直径一般为 0.01～0.05mm），适合于加工小孔、异形孔或槽。

(d) 电子束加工是在真空室内进行，适合于加工易氧化的金属材料。

电子束加工广泛用于焊接，其次是薄材料的穿孔和切割，穿孔直径一般为 0.03～1.0mm，最小孔径可达 0.002mm，切割 0.2mm 厚的硅片，切缝仅为 0.04mm，可节省材料

2. 金属热处理

金属热处理 (heat treatment of metals) 是将金属或合金在固态下按预定的要求进行加热、保温、冷却，以改变其组织，从而获得所需性能的工艺方法。金属热处理是机械制造中的重要工艺之一，与其它加工工艺相比，热处理一般不改变工件的形状和整体的化学成分，并能使工件具有所需的力学性能、物理性能和化学性能。钢铁是机械工业中应用最广的材料，所以钢铁的热处理是金属热处理的主要内容。

(1) 钢热处理的基本原理　阐明钢铁材料在热处理过程中相与组织、性能变化的基本理论。钢在热处理过程中，其内部的显微组织，主要有如下 4 种转变。

a. 钢的加热转变　在加热过程中钢的常温组织变为奥氏体组织，也称钢的奥氏体化。奥氏体化过程包括晶格转变和铁、碳原子的扩散。其转变过程为：奥氏体晶核的形成和长大，残余渗碳体的溶解，奥氏体的均匀化。奥氏体化过程也遵循晶核的形成和长大的基本规律。如果加热温度过高，或保温时间过长，将使奥氏体晶粒过分长大而降低钢的力学性能。

b. 奥氏体的冷却分解转变　根据冷却方式不同可分为以下几种。

(a) 奥氏体等温分解转变，即在 A_1 温度以下停留一段时间，使奥氏体分解为铁素体和渗碳体的转变。随着等温转变的过冷度增大，转变产物的分散度提高，转变产物的形态也随着改变，依次转变为珠光体、索氏体、屈氏体、上贝氏体和下贝氏体等。

(b) 奥氏体连续冷却分解转变，即奥氏体在连续冷却过程中分解为铁素体和渗碳体的转变。随着冷却速度的提高，转变产物的组织愈加细化，转变产物的形态也随着改变，依次转变为珠光体、索氏体、屈氏体、贝氏体或其混合组织等。当冷却速度大于马氏体的临界冷却

速度时将出现马氏体转变。

c. 奥氏体的马氏体转变 当奥氏体的冷却速度大于该钢的马氏体的临界冷却速度，并在马氏体转变开始的温度 M_s 以下时，将发生马氏体转变。马氏体转变是非扩散转变，所得到的马氏体组织是碳在 α-Fe 中过饱和的固溶体，体心正方晶格。随着含碳量的提高，正方度增大，硬度也随着提高。低碳马氏体的组织形态为板条状，是一种强韧性很好的组织。高碳马氏体的组织形态为片状（或针状），是一种硬而脆、塑性与韧性很差的组织。

d. 钢的回火转变 钢淬火所得到的淬火马氏体和残余奥氏体，当重新在 A_1 温度以下加热时，向稳定的铁素体和渗碳体（或碳化物）转变。转变产物为回火马氏体、回火屈氏体、回火索氏体和回火珠光体等。

(2) 热处理的工艺过程 包括加热、保温、冷却3个阶段，这些过程相互衔接，不可间断。

a. 加热与保温 加热温度是热处理的重要工艺参数之一，选择和控制加热温度是保证热处理质量的重要环节，加热温度取决于被处理金属材料的成分和热处理的目的。一般加热温度都在相变温度以上以获得高温组织。为了使工件内外温度一致，显微组织转变完全，需在此温度下进行保温，保温时间的长短和有无，随热处理工艺的不同而异。加热方法有燃料燃烧加热法（煤、液体燃料、气体燃料等燃烧）；电加热法（电热元件加热、工件电阻加热、工件感应加热、加热介质电阻加热等），高密度能源加热法（太阳能加热、激光束加热、电子束加热等）。加热时如果工件暴露在空气中，会发生氧化、脱碳等，因此常采用在可控气氛或保护气氛、熔盐或真空中加热，也可用涂料或包装方法进行保护。

b. 冷却 冷却方法因工艺不同而不同，主要是控制冷却速度。一般退火的冷却速度最慢，正火次之，淬火的冷却速度最快。同时还要考虑不同的钢种，例如马氏体钢用相当于一般钢正火的冷却速度冷却，就可得到马氏体组织。

(3) 金属热处理的质量控制 为了保证热处理工件的质量，从原材料及热处理件的检查、加热设备及冷却介质的检查，工艺规范的执行，直到热处理后的成品检查等环节都需要进行严格的控制，制定一系列相应的管理制度。

(4) 热处理分类 常用的金属热处理工艺有退火、正火、淬火、回火及化学热处理等。

(5) 热处理的作用 热处理是机械零件制造过程的重要工序，主要作用有：保证和提高零件的各种性能，如静态和动态的力学性能、耐磨、耐腐蚀性能等；改善毛坯的组织和应力状态，以利于进行各种冷、热加工。

(6) 热处理的发展趋势 主要表现在：工艺过程自动化；发展各种节能工艺和设备；研制适合于各种热处理工艺的新钢种；开展密切联系实际的热处理理论研究。

2.1. 退 火

退火 (annealing) 是将钢加热至一定温度，保温一定时间后，缓慢冷却以获得接近平衡组织的热处理工艺。退火的目的是：(a) 消除内应力，降低脆性，减轻机械加工后的变形；(b) 消除枝晶偏析，均匀组织，均匀成分；(c) 降低材料的硬度，以便于切削加工；(d) 细化晶粒，改善性能；(e) 改变材料的组织，使其具有一定的电性、磁性或其它性能。退火通常作为预先热处理，有时也作为要求不高的零件的最后热处理。根据钢的成分、退火工艺及具体目的不同，退火分为完全退火、等温退火、球化退火、均匀化退火、再结晶退火、去应力退火等。

2.1.1. 完全退火

完全退火 (full annealing) 是将钢加热到 Ac_3 以上30～50℃，保温一定时间，使之完全奥氏体化后，缓慢冷却（随炉冷却）至600℃以下，出炉后在空气中冷却，以获得接近平衡组织的热处理工艺。完全退火主要用于亚共析成分的碳钢和合金钢的铸件、锻件及热轧型材，有时也用于焊接结构件。其目的是细化晶粒，消除内应力与组织缺陷，降低硬度，为随后的切削加工和淬火作组织准备。完全退火的加热速度主要根据钢的化学成分、工件的尺寸和形状等因素来确定，一般取 100～200℃/h。对高碳、高合金钢及形状复杂的或截面大的工件，一般应进行预热或低温入炉随炉升温的加热方式，以免在加热过程中，引起变形与开裂。保温时间与钢的成分、工件的形状与尺寸、加热温度、装炉量和工件堆放形式等因素有关，但必须保证工件能穿透加热和完成组织转变。退火工件一般采用随炉冷却，以获得铁素体和珠光体组织。冷却速度过于缓慢，将形成块状铁素体和数量较少、片状较粗的珠光体。冷却速度过快，将使铁素体数量减少并成为网状。二者都将影响钢的性能。

2.1.2. 等温退火

等温退火 (isothermal annealing) 是将钢加热到 Ac_3 以上 30～50℃，保温一定时间，使之完全奥氏体化后，以较快速度冷却至 Ar_1 以下，使奥氏体在等温过程中完成珠光体转变，然后又以较快的冷却速度（一般为空冷）冷至常温的热处理工艺。与完全退火相比，等温退火不仅可以有效地缩短退火时间，提高生产率，而且工件各部分都在同一温度下发生组织转变，故能获得均匀的组织与性能。

2.1.3. 球化退火

球化退火 (spheroidising annealing) 是将钢加热到 Ac_1 以上 10～20℃，保温一定时间，然后缓慢冷却到 600℃以下再出炉空冷的热处理工艺。球化退火主要用于共析

或过共析成分的碳钢和合金钢，如碳素工具钢、合金工具钢、轴承钢等。其目的是球化渗碳体或碳化物以降低硬度，改善切削加工性能，并作为淬火的组织准备。球化退火工艺特点是低温短时间加热和缓慢冷却。当加热温度略超过 Ac_1 时，渗碳体开始溶解，但又未完全溶解，此时层片状渗碳体逐渐断开成许多细小的链状或点状渗碳体，弥散地分布在奥氏体基体上，同时，由于低温短时间加热，奥氏体成分也极不均匀，故在随后的缓冷或等温过程中，以原有的细小渗碳体质点为核心，或在奥氏体中碳原子富集的地方产生新的核心，均匀地形成了颗粒状渗碳体。若钢的原始组织存在有严重的网状渗碳体时，应先正火，然后再进行球化退火。

2.1.4. 扩散退火

扩散退火（diffusion annealing）又称均匀化退火，是将钢加热到 Ac_3 以上 150～200℃，保温 10～15h，然后随炉缓冷至 350℃后出炉空冷的热处理工艺。扩散退火主要用于合金钢铸锭或铸件，目的是为了消除铸件中产生的枝晶偏析，使成分均匀。其工艺特点是高温长时间的加热、保温，使钢中成分能够充分扩散，从而达到均匀化的目的。钢中合金元素含量越高，其加热温度也越高。由于温度高，时间长，使扩散退火后的组织严重过热，因此，必须再进行完全退火或正火，以细化晶粒。

2.1.5. 去应力退火

去应力退火（stress-relief annealing）是将工件缓慢加热到 Ac_1 以下某一温度（一般为 500～600℃），保温一定时间，然后随炉缓慢冷却的热处理工艺，又称低温退火。它主要用于消除铸件、锻件、焊接件、冷冲压件以及机加工工件中的残余应力，以减轻或消除随后的机械加工或长时间使用过程中引起的变形或开裂。钢在去应力退火过程中不发生相变，主要是通过保温过程来消除内应力。

2.1.6. 再结晶退火

再结晶退火（reorystallization annealing）是将经过冷变形的金属，加热至高于金属再结晶温度而低于相变温度，保温一定时间，缓慢冷却的热处理工艺。其目的是使冷变形强化的组织，再结晶为细小的等轴晶粒，并消除残余应力，从而恢复其变形能力。金属的再结晶退火温度，主要取决于冷变形程度，冷变形程度愈小，金属中存在的畸变能越低，再结晶的推动力就愈小，因而再结晶温度就愈高。此外，金属中含有极微量的异类原子或夹杂可阻碍晶界迁移，使再结晶温度升高。再结晶退火温度还与金属原始结晶粒度等因素有关。通常，再结晶退火温度比理论再结晶温度约高 100～150℃。

2.2. 正　火

正火（normalizing）是将钢加热到 Ac_3 或 Ac_{cm} 以上 30～50℃，保温后在空气中冷却的热处理工艺。一般钢正火与退火的作用相似，但正火冷却速度稍大，组织较细，正火后的硬度比退火高。有些钢临界冷却速度很小，在空气中冷却可使奥氏体转变为马氏体，这种处理不属于正火性质，而称为空冷淬火。正火时占用炉子时间短，生产效率高，生产中一般尽可能用正火代替退火。对于含碳量低于 0.25%的低碳钢，正火后硬度适中，比退火更便于切削加工，一般均采用正火作为切削加工的准备。对含碳量为 0.25～0.5%的中碳钢，正火后也可满足切削加工的要求，对于用这类钢制作的轻载荷零件，正火可以作为最后热处理。对高碳工具钢和轴承钢，正火是为了减轻或消除组织中的网状渗碳体或网状碳化物，为球化退火作组织准备。

2.3. 淬　火

淬火（quenching）是将钢加热到 Ac_3（亚共析钢）或 Ac_1（过共析钢）以上 30～50℃，保温一定时间，使其奥氏体化，并以大于马氏体的临界冷却速度进行冷却的热处理工艺。淬火的目的主要是为了获得马氏体组织，它是强化钢材最重要的热处理方法。淬火获得的马氏体不是热处理所要求的最终组织，淬火后必须配以适当的回火，从而达到各类零件不同的组织与性能的要求。

常用的淬火方法如下。

(1) 单液淬火　即把奥氏体化的工件投入一种介质中，一直冷却至室温的淬火。一般碳钢在水中或水溶液中淬火，合金钢在油中淬火。此法操作简便，易实现机械化和自动化。但水冷淬火应力大，工件变形及开裂倾向大，故常用于形状简单的工件淬火。

(2) 双液淬火　即把奥氏体化的工件，先投入冷却能力较强的介质中，冷却到稍高于 M_s 温度，再立即移入另一冷却能力较弱的介质中，使之发生马氏体转变的淬火。碳钢通常先水冷后油冷，合金钢通常先油冷后空冷。此法既保证获得马氏体组织，又减小了淬火应力，防止工件的变形与开裂。主要用于形状复杂的碳钢工件或某些大截面工件的淬火，但具体操作不易掌握。

(3) 分级淬火　即把奥氏体化的工件先投入温度在 M_s 附近的盐浴或碱浴中，停留适当时间，然后取出空冷，以获得马氏体组织的淬火。分级淬火通过在 M_s 附近保温，消除工件内外温差使淬火热应力减到最小，随后空冷，工件整个截面几乎同时形成马氏体组织，减少了淬火的相变应力，因此分级淬火能有效地降低工件的变形与开裂倾向。但盐浴与碱浴冷却能力较小，故此法只适用于截面尺寸不大、形状较复杂的工件。

(4) 等温淬火　即把奥氏体化的工件投入温度稍高

于M_s的盐浴或碱浴中，保温足够时间，使其发生贝氏体转变后取出空冷的淬火。等温淬火获得下贝氏体组织，故又称为贝氏体等温淬火。该法淬火内应力小，工件不易发生变形与开裂，所得到的下贝氏体组织具有良好的综合力学性能，一般情况下等温淬火后不再进行回火处理。但由于盐浴或碱浴冷却能力较小，故仅适于处理形状复杂、尺寸较小，要求较高硬度和韧性的工件。

(5) 表面淬火 即通过快速加热，使钢表面层奥氏体化，立即予以淬火冷却，使表层获得马氏体组织而心部保持原来组织的淬火方法。用在表面要求耐磨，心部要求综合力学性能好的机器零件，如齿轮、凸轮、曲轴、活塞销等。根据加热方法不同，表面淬火可分为感应加热表面淬火、火焰加热表面淬火、电解液加热表面淬火、激光加热表面淬火和电子束加热表面淬火等，最常用的是感应加热表面淬火。

2.3.1. 淬透性

淬透性 (hardenability) 是指钢在淬火时，获得马氏体的能力。淬火时，工件截面上各处冷却速度不同，表层的冷却速度大于该钢的马氏体临界冷却速度并获得马氏体组织，而心部的冷却速度若小于该钢的马氏体临界冷却速度，淬火后将保留非马氏体组织。不同钢种制成形状和尺寸相同的工件，并在相同的条件下淬火，淬透性好的钢，其淬硬层深度较深，淬透性差的钢，其淬硬层深度较浅。因此，淬透性的好坏，直接影响钢的淬硬层深度。淬硬层深度从理论上讲，应该是全马氏体层深度，但实际上马氏体中混入少量非马氏体组织时，很难从显微组织或硬度测量辨别出来，因此，为了测试方便，通常把工件表面至半马氏体层的垂直距离作为淬硬层深度。淬透性直接影响淬火效果，应根据工件的受力情况、工作条件及失效原因，来确定对具体工件淬透深度的要求，并作为合理选材的依据。淬透性是钢材本身的属性，取决于奥氏体的化学成分和奥氏体化条件。奥氏体中除钴以外的合金元素，都能增加奥氏体的稳定性，降低马氏体临界冷却速度，使钢的淬透性提高；奥氏体化温度越高，保温时间越长，则奥氏体晶粒愈粗大，成分愈均匀，残余渗碳体或碳化物的溶解也越彻底，奥氏体也就越稳定，钢的淬透性也越好。

2.3.2. 淬硬性

淬硬性 (hardening capacity) 是指钢在淬火后能达到的最高硬度。它主要取决于马氏体的含碳量。淬透性好的钢，其淬硬性不一定高，如低碳合金钢的淬透性相当好，但它的淬硬性并不高，而高碳工具钢的淬透性较差，但它的淬硬性却很高。钢淬火后的硬度，随着马氏体含碳量的提高而提高，而当含碳量大于0.6%时，硬度变化趋于平缓，这是由于随着含碳量的提高，淬火后残余奥氏体增多的缘故。

2.3.3. 淬冷介质

淬冷介质 (quenching media) 是工件淬火时所使用的冷却介质。淬火冷却时，既要快速冷却以保证获得马氏体组织，又要防止变形和开裂。理想的冷却介质应在保证获得马氏体前提下尽可能缓慢冷却，即在奥氏体不稳定区域 (一般碳钢和低合金钢为650～550℃，某些合金钢为400～300℃)，应快速冷却，以防止奥氏体向珠光体或贝氏体转变，在马氏体转变区 (M_s以下)，应缓慢冷却以避免产生较大的内应力。

常用的淬冷介质有如下几种。

(1) 水 水的冷却特性是在高温区的冷却速度不大，而在低温区 (马氏体转变区) 的冷却速度反而增大，其次，水温越高，其冷却能力越小，故水温一般不能超过40℃。但因水价廉易得，使用安全，无燃烧、腐蚀等危险，且具有较强的冷却能力，故目前仍是碳钢最常用的淬火冷却介质。

(2) 水溶液 水中加入适量的食盐或苛性钠，大大提高了水的冷却能力，尤其是在奥氏体不稳定区的冷却能力，在低温区冷却能力也比水大，因此，工件变形开裂倾向更大，且有腐蚀性。常用于碳钢的淬火冷却介质。

(3) 油 目前生产中作为淬火冷却介质的有各种矿物油 (如机油、锭子油、变压器油、柴油等)。油的冷却能力比较缓和，特别是在低温区域冷却速度远小于水，有利于减少淬火工件的变形与开裂。但由于高温区冷却能力较低，多用于淬透性较大的合金钢的淬火。

近年来，国内外在研制新型淬火冷却介质中已取得较大成就。如过饱和硝盐水溶液、氯化锌-碱水溶液、水玻璃淬火剂及以聚乙烯醇溶液为主的合成淬火剂等，使用效果较好。

2.4. 钢的回火

钢的回火 (tempering of steel) 是将淬火钢重新加热至临界温度A_1以下某一温度，保温一定时间，然后冷却至常温的热处理工艺。淬火后必须进行回火。

回火的作用如下。

a. 提高组织稳定性，使工件在使用过程中不再发生组织转变，从而使工件的几何尺寸和性能保持稳定；

b. 消除内应力，以改善工件的使用性能并稳定工件的几何尺寸；

c. 调整工件的力学性能以满足使用要求。回火之所以具有这些作用，是因为温度升高时，原子活动能力增强，从而使淬火后的不稳定、不平衡的组织，通过原子的扩散并重新排列组合，逐步转变为稳定的平衡组织，内应力因此得以消除。

根据回火温度不同，回火可分为以下几种。

(1) 低温回火　150～250℃回火，所得组织为回火马氏体，其目的是在保持淬火钢的高硬度高耐磨的前提下，降低其内应力和脆性，主要用于刀具、模具、滚动轴承及渗碳淬火零件、表面淬火零件的热处理。回火后硬度一般为 HRC 58～64。

(2) 中温回火　350～500℃回火，所得组织为回火屈氏体，其目的是获得高的屈强比、弹性极限和较高的韧性，主要用于各种弹簧和模具的热处理。回火后一般硬度为 HRC 35～50。

(3) 高温回火　500～650℃回火，所得组织为回火索氏体。其目的是获得强度、硬度、塑性、韧性都较好的综合力学性能，广泛用于汽车、拖拉机、机床等的重要结构零件，如连杆、螺栓、齿轮及轴类零件的热处理。回火后硬度一般为 200～330HBS。淬火加高温回火的热处理工艺总称为调质。

2.4.1. 回火脆性

回火脆性(temper brittleness)是淬火钢在某些温度区间回火，或从较高回火温度缓冷通过脆化温度区间后出现的韧性下降现象。通常把在 250～350℃出现的回火脆性称为第一类回火脆性或低温回火脆性，把在 500～650℃出现的回火脆性称为第二类回火脆性或高温回火脆性。

第一类回火脆性与在该温度回火后的冷却速度无关。几乎所有的钢都可能出现这类回火脆性。其原因是新生成的亚稳定碳化物沿马氏体板条的边界或片状马氏体的孪晶界或晶界析出，导致钢的韧性明显降低，此外，还与硫、磷、砷等杂质元素在晶界和亚晶界偏聚有关。如将已产生这类脆性的工件，在更高温度回火，脆性即可消除，并且，再次在 300℃左右回火，脆性不复出现，故这类回火脆性又称为不可逆回火脆性。加入 1～3%硅，可把这类回火脆性推向更高的温度。

第二类回火脆性在某些合金钢如铬钢、铬-镍钢、铬-锰钢、铬-硅钢等高温回火时易产生，其原因是锑、锡、磷等杂质元素在奥氏体晶界偏聚，使晶界脆化。回火后快冷，减少钢中有害杂质含量，加入钼、钨等元素，可以防止有害元素在晶界偏聚，避免这类回火脆性的出现。如果已经产生高温回火脆性，可以重新在 600℃以上高温回火并快速冷却来消除。但如再次高温加热后缓冷，或在 450～650℃长时间停留，脆性又将出现，故此类回火脆性又称为可逆回火脆性。

2.5. 调　质

调质 (heat refining) 是淬火和高温回火的总称。钢经调质处理后，获得细颗粒状碳化物均匀分布在铁素体基体上的稳定组织，即回火索氏体。这种组织既具有较高的强度、硬度，又有相当的塑性和韧性，即具有强度和韧性最佳配合的良好的综合力学性能。常用来制造承受较大载荷、受力复杂的重要结构零件，如主轴、连杆、齿轮等。

调质处理应注意高温回火时出现的第二类回火脆性问题，对含铬、铬-锰、铬-镍、铬-硅等元素的调质钢，高温回火缓慢冷却将出现韧性下降的现象。

调质处理一般作为最终热处理，但也可以作为表面淬火或氮化处理的预先热处理，以保证零件良好的综合力学性能及改善钢的切削性能以降低零件的表面粗糙度。

2.6. 表面化学热处理

见金属表面处理。

2.7. 固溶处理

固溶处理 (solid solution treatment) 是获得过饱和固溶体或单一固溶体的热处理工艺。因操作过程与淬火相似，又称为“固溶淬火”。适用于以固溶体为基体，且在温度变化时溶解度有较大变化的合金。处理过程是：先将合金加热至溶解度曲线以上，固相线以下某一合适温度，使第二相（脱溶相）溶入固溶体中，然后在水中或其它介质中快速冷却，以抑制第二相重新析出，在常温下即可得到过饱和固溶体或通常只存在于高温下的固溶体相。这种过饱和固溶体在适当的温度或应力条件下将发生脱溶或其它转变。

在化工生产中常用的 18-8 型不锈钢（如 1Cr18Ni9 等），属于奥氏体不锈钢，通常采用固溶处理（加热 1100℃左右，水冷），使过饱和奥氏体中保持足够的铬含量（实验证明，固溶体的抗腐蚀能力，与固溶体中较重组元的浓度有关，当其含量为 1/8、2/8、…、n/8 原子比时，则金属的抗腐蚀能力将会出现跳跃式的上升，这种规律称为固溶体 n/8 定律或 Tamman 定律），以保证其抗腐蚀能力。如果固溶体中析出碳化铬，将使固溶体中含铬量降至 1/8 原子比以下，其抗腐蚀能力将出现跳跃式下降。经固溶处理的奥氏体不锈钢，如果在 450～850℃停留时间过长，晶界处将析出 (Cr, Fe) 23C6，从而使晶界两侧的含铬量降至 1/8 原子比以下，这种现象称为“晶界贫铬”。发生晶界贫铬的钢，在腐蚀介质中工作，晶界附近将引起腐蚀，这种现象称为“晶间腐蚀”。产生晶间腐蚀的钢，受力时将沿着晶界开裂或粉碎。产生晶界贫铬的钢，重施固溶处理，可以恢复其抗腐蚀能力。

2.8. 稳定化处理

稳定化处理 (stabilizing treatment) 是针对含 Ti 或 Nb 的 18-8 型奥氏体不锈钢（如 0Cr18Ni11Ti 等）而采取的热处理工艺。将经过固溶处理的过饱和奥氏体，加热至高于 (Cr, Fe) 23C6 的完全溶解温度，而低于 TiC 或 NbC

完全溶解温度（0Cr18Ni11Ti钢约为850～880℃），保温6h，使（Cr，Fe）23C6完全溶于奥氏体而TiC或NbC被保留，并以十分缓慢的冷却速度冷却（在空气中冷却或随炉冷却），使溶入奥氏体中的TiC或NbC能充分析出，这样，碳将全部稳定在TiC或NbC中，而（Cr，Fe）23C6不再析出，从而使固溶体的含Cr量提高以保证这类钢的抗腐蚀能力。实践证明，在18-8型不锈钢中即使加钛或铌，但在生产实践中发现这类钢仍有可能产生晶间腐蚀。其原因是：钛或铌所形成的TiC或NbC，在固溶处理的过程中，在（Cr，Fe）23C6溶解的同时，大部分也一起溶解，在450～850℃加热冷却时，钛或铌的扩散比铬的扩散困难，所以部分（Cr，Fe）23C6仍可能析出，因此，晶界贫铬仍不能完全避免。因此，使用含钛或铌的18-8型不锈钢，在固溶处理后获得过饱和的奥氏体组织后，必须再进行一次稳定化处理，以消除晶间腐蚀倾向。

2.9. 时效硬化

时效硬化（age hardening）是过饱和固溶体在时效过程中使合金的强度和硬度升高的现象，亦称“时效强化”、“沉淀强化”或“沉淀硬化”等。广义的时效是指材料经过一定时间后，其组织、性能、形状、尺寸等发生变化的一切现象，狭义的时效是指合金在脱溶过程中，其显微组织、力学性能、物理性能、化学性能等随之发生变化的现象。时效硬化的实质是第二相产生弥散强化作用，其过程为合金经固溶处理后得到过饱和固溶体，在较低温度下保温或在室温下长期放置发生的脱溶分解过程。时效脱溶过程中析出的各种弥散分布的亚稳定沉淀相，它们与母相保持共格或局部共格关系，并使合金产生时效强化。

在常温下进行的时效称为自然时效，在较低的加热温度下进行的时效称为人工时效。一般自然时效强化效果好，人工时效时间短。

时效硬化在工业上具有重要的实际意义，时效型合金是指能发生明显的时效强化的合金，其特征为：能形成有一定溶解度的有限固溶体，且其溶解度随温度降低而明显减少，并析出具有明显强化作用的第二相。许多这类合金如硬铝、沉淀硬化型不锈钢等，可通过时效达到强化。

基本参考文献

1. 邓文英主编，《金属工艺学》，第3版，高等教育出版社，北京，1991年。
2. 王运炎主编，《机械工程材料》，机械工业出版社，北京，1992年。
3. 《中国大百科全书·机械工程(Ⅰ·Ⅱ)》，中国大百科全书出版社，北京，1987年。
4. 胡德昌等编著，《现代工程材料手册》，宇航出版社，北京，1992年。
5. 姚慧珠等合编，《化工机械制造》，化学工业出版社，北京，1990年。
6. 王林征编，《炼厂设备制造工艺学》，石油工业出版社，北京，1981年。
7. Doyle, L. E., “Manufacturing Processes and Material for Engineers”, PRENTIC-HALL, INC., ENGLEWOOD CLIFFS, NEW JERSEY, 1969.
8. Heineman, S. S., Genevro, G. W., “Machine Tools Processes and Applications”, printed in the United States of America, NEW YORK, 1979.
9. Patton, W. J., “Materials in Industry”, PRENTIC-HALL, INC., ENGLEWOOD CLIFFS, NEW JERSEY, 1986.
10. 電気加工学会関西支部編，“放電加工の理論と技術”，養賢堂発行，1983.
11. 片上潔著，“放電加工の基礎”，末踏加工協会発行，1974.
12. Ferer, J. L., “Machine Tools Metalworking, Principles and Fraetice” MCGRAW HILL, INC., New YORK, 1973.

jinshu π luohewu

金属π络合物 Metal π-Complexes

见有机金属化合物。

jinshu mao

金属茂 Metallocenes

见有机金属化合物。

jinshu qiexiao

金属切削 Metal Cutting

见金属加工。

jinshu rechuli
金属热处理 Metal Heat-treatments 见金属加工。

jinshu taoci
金属陶瓷 Cermets 见复合材料 2. 非纤维增强复合材料。

jinshu tuceng

金属涂层　Metallic Coatings

徐滨士　北京工业大学表面工程研究所
刘家浚　清华大学摩擦研究所
刘世参　装甲兵工程学院
马世宁　全军装备维修表面工程研究中心
朱　胜　中国机械工程学会表面工程研究所

1. **概述**…… 648
2. **表面扩渗涂层技术及应用**…… 648
2.1. 渗硼…… 649
2.2. 渗金属…… 649
2.3. 渗碳…… 650
2.4. 渗氮…… 650
2.5. 碳氮共渗…… 651
2.6. 渗硫及硫氮碳共渗…… 651
2.7. 氧氮碳共渗…… 652
2.8. 渗锌…… 652
3. **表面薄膜涂层技术及应用**…… 652
3.1. 化学、电化学涂层技术…… 652
3.1.1. 电镀技术…… 652
3.1.2. 电刷镀技术…… 653
3.1.3. 化学镀技术…… 654
3.1.4. 复合镀技术…… 654
3.1.5. 转化处理技术…… 655
3.2. 物理气相沉积…… 656
3.3. 化学气相沉积…… 656
3.4. 离子注入…… 657
4. **表面冶金涂层技术及应用**…… 658
4.1. 热喷涂技术…… 658
4.1.1. 火焰喷涂…… 659
4.1.2. 塑料粉末火焰喷涂…… 659
4.1.3. 电弧喷涂…… 661
4.1.4. 等离子喷涂…… 661
4.1.5. 特种喷涂…… 662
4.2. 熔结涂层技术…… 663
4.2.1. 真空炉熔结技术…… 663
4.2.2. 火焰喷熔…… 664
4.2.3. 高频感应熔结…… 664
4.2.4. 激光、电子束熔结…… 664
4.3. 堆焊技术…… 664
4.3.1. 氧-乙炔焰堆焊…… 665
4.3.2. 手工电弧堆焊…… 665
4.3.3. 埋弧堆焊…… 665
4.3.4. 熔化极气体保护堆焊…… 665
4.3.5. 等离子堆焊…… 665
4.3.6. 电渣堆焊…… 666
5. **特种表面强化及涂层技术**…… 666
5.1. 粘涂技术…… 666
5.2. 激光表面处理…… 667
5.2.1. 激光相变硬化…… 667
5.2.2. 激光表面合金化…… 668
5.2.3. 激光涂敷…… 668
5.2.4. 激光“上光”…… 668
5.2.5. 其它…… 668
5.3. 电子束表面改性技术…… 668
5.3.1. 电子束表面淬火…… 669
5.3.2. 电子束表面合金化…… 669
5.4. 电火花表面强化技术…… 669
6. **涂层表面检验及试验**…… 669
6.1. 涂层表面形貌观察及分析…… 669
6.2. 涂层表面成分分析…… 670
6.3. 涂层厚度无损检测法…… 670
6.4. 涂层机械性能试验…… 671
6.4.1. 涂层自身抗拉强度…… 671
6.4.2. 结合强度…… 671
6.4.3. 硬度…… 672
6.4.4. 疲劳强度…… 672
6.4.5. 抗热震试验…… 672
6.5. 涂层的摩擦学性能试验…… 672

6.5.1. 摩擦的测定方法…… 672
6.5.2. 磨损的测定方法…… 672
6.5.3. 磨料磨损试验…… 673
6.5.4. 滑动磨损试验…… 673
6.5.5. 接触疲劳试验…… 674
7. 安全与防护…… 674
7.1. 化学电化学涂层技术的安全防护…… 674
7.2. 表面冶金涂层技术的安全防护…… 674
7.3. 激光、电子束表面涂层技术的安全防护…… 674
7.4. 粘涂技术的安全防护…… 675
参考文献…… 675

1. 概 述[1]

随着工业现代化的进展，对各种机械设备、零件的表面性能要求愈来愈高。一些在高速、高温、高压、重载、腐蚀介质等条件下工作的零件，往往因其表面局部损坏而使整个零件报废，最终导致整个设备停用。为提高零件的可靠性、延长使用寿命，国内外都在努力研究和应用各种金属涂层技术。

金属涂层技术能够制备各种特殊功能的涂层，用极少量的材料就起到大量、昂贵的整体材料所难以起到的作用，又极大地降低了产品的加工成本。利用表面金属涂层技术赋予零件表面耐磨、耐蚀、耐热、抗疲劳、防辐射以及光、热、磁、电等特殊功能，从而达到提高产品质量、延长寿命的目的。金属涂层技术是80年代关键技术之一，是表面工程学科的重要组成部分。

金属涂层技术的开发应用促进了新型表面金属材料的发展，如各类堆焊焊条、合金粉末、电镀溶液以及金属陶瓷复合材料等。金属涂层技术为高科技的发展提供特殊材料，如非晶态材料、超导材料、固体润滑材料、太阳能转换材料、金刚石薄膜等。

发达国家由于磨损和腐蚀造成的损失约占国民经济总产值的2～4%。据报道，世界钢产量的10%消耗于腐蚀。中国根据有关部门粗略统计，每年消耗于磨损、腐蚀的损失近千亿元。若能有效地推广应用金属涂层技术，其中相当部分损失是可以避免的。例如国家重点推广的热喷涂和刷镀两项金属涂层技术，在“六五”、“七五”期间已创经济效益32亿元以上[2]。

按照金属涂层形成的机理和特点划分为：表面扩渗涂层技术；表面薄膜涂层技术；表面冶金涂层技术及特种表面涂层技术等。这样既能全面、系统、概括地了解各种表面技术的特点，又便于按照应用的范围进行选择[3]。

表面扩渗涂层技术是属于表面改性技术中的化学热处理技术。它是利用热源形成化学元素向工件渗入的条件，渗入一种或几种元素，并向内部扩散，实现工件表面化学成分和组织的改变，从而赋予工件表面特殊的性能[4]。

表面薄膜涂层技术是利用物理的、化学的或电化学的方法将一种材料（薄膜材料）转移到工件表面上，形成和工件牢固结合的耐磨、抗蚀、装饰薄膜的技术[5,6]（另见薄膜沉积技术）。

表面冶金涂层技术是利用热源将涂层材料实现熔化-凝固的冶金过程获得特殊性能表面涂层的技术[3]。这类涂层与基体结合强度高，特别适合要求涂层厚度大的重载荷工作的零件。

表面金属涂层技术发展的历史较长，但作为一项重要的生产技术并形成表面工程学科则是近10年的事。过去金属涂层技术往往分散在各个专业领域中，如金属热处理、电镀、焊接等。由于科学技术进步，工业生产迅速发展，单一的表面涂层技术往往难以满足工业上的需要，逐步形成和发展为表面工程，即综合运用各种表面技术进行防护的工程[7]。实践证明，运用多种表面技术的复合、综合可以形成新的金属涂层技术，如热喷涂与激光的复合，金属材料与非金属材料的复合等，取得了意想不到的效果。根据英国与德国的统计资料，到1985年表面技术或表面工程的研究在摩擦学各个领域中已上升到第一和第二位[2]。

中国非常重视表面工程的开发和研究。国家计划委员会1992年决定建立表面工程国家工程研究中心；同时培养了一批高层次的表面工程专业人才。可以预见，表面工程必将深入到国民经济、科学技术、人民生活的各个领域，发挥越来越大的作用[8]。

2. 表面扩渗涂层技术及应用[9～18]

表面扩渗涂层，就是将工件加热到一定温度，使介质中的特定元素渗透、扩散到工件的表面，从而改变表层成分、组织与性能的一种表面处理技术。

表面扩渗涂层的种类繁多，常以渗入不同的元素来命名，如渗碳、渗硼、渗硫等。一般来讲，这类涂层都具有较好的耐磨性与耐腐蚀性。有的涂层，如渗硫、渗氧、磷化还具有良好的减摩性。这类减摩涂层，由于是通过工件表面与介质的化学反应形成的，所以又有“化学转移涂层”之称。

由于表面扩渗涂层技术可以大幅度、多方面提高工件的性能，延长其使用寿命，而且可以部分代替价格昂贵的高合金材料，所以具有极大的经济价值，在国内外

的相关工业与研究部门受到了普遍的重视。特别是近年来，在这种技术中引入了感应加热、激光改性、等离子态处理、气相沉积等先进技术，从渗入单一元素发展到同时渗入多种元素，以及在扩渗过程中工艺参数的自动调节控制，各种催渗技术的采用，表面扩渗涂层已从古老的化学热处理工艺发展成为一个现代化的高科技领域，目前正向着高质量、高速度、无公害、机械化和自动化方向发展。

2.1. 渗　硼

渗硼是一种能显著提高钢件硬度（HV可达1300～2000）和耐磨性的化学热处理方法。渗硼层一般由Fe_2B单相或FeB+Fe_2B双相组成，呈犬齿状楔入基体中。FeB相的硬度较高，HV约为1600～2200，但脆性较大，FeB+Fe_2B双相的硼化层易于脆裂和剥落，故一般希望得到Fe_2B单相的渗层。渗硼层一般厚度为0.07～0.15mm，其耐磨性优于渗碳和渗氮处理，在各种酸碱中还具有良好的耐蚀性，其热硬性也很好。在800℃以下能保持较高硬度。

渗硼方法有盐浴渗硼、固体渗硼和气体渗硼多种方法。其中固体渗硼发展较快，应用较多。固体渗硼剂有粉末和粒状两种。前者常以硼铁、碳化硼、脱水硼砂等为供硼剂，以氟硼酸钾、碳化硅、氯化物、氟化物等为活化剂，再加入一定数量的氧化铝-碳化硅或木炭等作为填充剂。后者则是用一定比例的粘结剂，将渗剂制成粒状，其松散性比粉末渗硼剂好。固体渗硼不需要专用设备，工艺实施也比较简单，因此便于推广。处理温度一般采用900～1000℃，处理时间1～5h。工件表面光滑不粘盐，但渗硼后会产生均匀膨胀现象，如渗硼层深30μm时，膨胀量为3μm，50μm时为12μm，100μm时可达20μm，因此工件尺寸应预先留出余量。

目前渗硼工艺已在很多种零件和工、模具上获得了成功的应用。它不仅能成倍地提高磨损件的使用寿命，而且可以用普通碳钢或低合金钢渗硼代替高合金钢，节约贵重的合金材料。如Cr_{12}钢耐火砖成型模，采用渗硼处理后，使用寿命比常规热处理的提高2～3倍。无缝钢管的拉拔模采用45号钢渗硼后，平均拉钢管8245m，比原渗碳模提高6倍左右。此外，在许多拉伸模、冷镦模、冷冲模上均能得到良好效果。渗硼也已被应用于一些精密的磨损件。如测量精度为1.0～0.5μm的气动量仪测量头，原用GCr15钢制作，经渗硼处理后，采用绿色碳化硅砂轮，立方碳化硅、碳化硼的研磨膏，可将渗硼层的表面光洁度加工到▽11～▽12；使用寿命比原来提高了10～18倍。

近年来，渗硼工艺的应用已扩大到硬质合金、有色金属和耐热合金等材料。与未渗硼的比较，渗硼硬质合金拉伸模的使用寿命，在拉高碳钢丝时可提高2倍，拉不锈钢、铜、钨、钽、钛、铝等丝时可提高3～10倍。渗硼也是提高钛合金耐磨性的一种有效方法。此外耐热合金渗硼已在宇航设备中获得应用。

2.2. 渗金属

渗金属和其它化学热处理相似，即由含有渗入金属元素的介质分解出活性原子，通过扩散作用逐渐溶入工件表层，与钢中的碳结合，形成渗入金属的碳化物。一般渗金属生成的碳化物层很薄，约为5.0～20.0μm，但硬度很高，耐磨性很好，还能具有特殊的抗氧化和耐腐蚀性能。

渗金属的方法同样可以分为固体法，液体法和气体法。渗铬是固体法的典型应用。固体渗金属的设备与操作十分简单，基本上与固体渗硼相同。渗铬用的固体渗剂由铬铁粉（提供铬原子）、氧化铝粉（填充剂）和氯化铵（催化剂）所组成。在1050～1100℃温度下，催化剂发生分解，生成氯化亚铬（$CrCl_2$），然后在零件表面沉积出活性铬原子，并随即渗入基体。反应式为：

$$2NH_4Cl \longrightarrow 2HCl+3H_2+N_2$$

$$2HCl+Cr(\text{渗剂}) \longrightarrow CrCl_2+H_2$$

$$CrCl_2+Fe \xrightarrow{\text{置换}} Cr+FeCl_2$$

$$CrCl_2 \xrightarrow{\text{热分解}} Cr+Cl_2$$

固体渗金属的关键在于渗罐的密封必须可靠，以防止渗剂和零件表面的氧化。渗铬的典型应用包括涡轮叶片、耐硝酸腐蚀零件以及钎焊的容器等。

液体渗金属法目前应用较多的是日本丰田汽车公司研究成功的TD法。基本原理是在硼砂熔盐中添加能形成碳化物的金属元素，如V、Nb、Ta、Cr等或它们的铁合金，在800～1200℃工作温度下，经1～10h，即可在工件表面形成几到十几μm厚度的合金碳化物层。也可改用添加碳化物形成元素的氧化物（如V_2O_5、Cr_2O_3等），用铝、硅钙合金等将氧化物还原，产生渗入金属的活性原子。中国又进一步发展了这一方法，用渗入金属的板作为电极，使其逐渐溶入硼砂熔盐中，然后再渗入工件表面。这种改进方法可显著减少渗入金属的消耗。用TD法获得的表面碳化物层具有比固体渗铬、渗硼更高的硬度，如VC的硬度可达HV3500，在800℃的高温下仍能保持HV1000。因此它显示了极好的耐磨性，最主要的应用是各种工模具，如201轴承环凹模用GCr15钢制作，渗钒后使用寿命达24万件，比常规热处理工艺提高了8倍。用Cr12钢制做的锁盒拉深模在渗铌后，使用寿命提高了5倍。

液体法的另一典型应用是渗铝。铝液槽的成分为铝加约10%铁，铁的作用是防止零件在铝液中的溶解和提高铝液的熔点。渗铝的工作温度约为780℃，经15～

60min 后取出，再在 950～1050℃温度下，保温 4～5h 进行扩散处理，以防渗铝层的剥落和降低其脆性。渗铝层在 850℃温度下具有良好的抗氧化能力。也可以提高对 H_2S、SO_2、CO_2、液态氨、水、煤气等介质的耐腐蚀能力。因此渗铝工艺主要用于燃气轮机叶片、锅炉器件以及石油、化工和冶金部门的管道容器等。

气体法渗金属速度较快，但需要专用的设备，所用气体如氢气容易爆炸，氯化氢具有腐蚀性，因此操作上需要特别注意。目前实际应用不多。

2.3. 渗 碳

渗碳是发展最早和应用最广泛的化学热处理工艺（另见金属表面处理）。它是将低碳钢种的工件放在富碳的活性介质中，加热到奥氏体状态，使碳原子渗入而获得高含碳量的表层，再进行淬火和低温回火，以提高其硬度和残余压应力。渗碳用钢的含碳量通常为 0.11～0.25%。渗层深度取决于零件的工作条件，可在 0.2～2.0mm 范围内变化。渗碳层经淬火处理后，其组织依次为：马氏体加少量碳化物和残余奥氏体→马氏体加残余奥氏体→马氏体→心部低碳马氏体（或屈氏体，或索氏体加铁素体）。表面硬度通常可达 HRC 60～64。

渗碳工艺同样包括固体法、液体法和气体法，而目前发展较快、应用较多的是气体法。常用的气体渗碳剂有两大类：一类是碳氢化合物，如煤油、丙酮等；另一类是气体介质，如液化石油气、煤气等。常用的设备是井式炉。加热过程中直接滴入煤油、渗碳过程一般由排气、强烈渗碳、扩散和降温四个阶段组成。常用的渗碳温度为 900～950℃。温度越高，渗速越大，渗层越深，但过高的温度会导致晶粒长大。渗碳时间与要求渗层厚度有关，一般为 3～7h。

为提高渗碳质量，近年来发展了可控气氛渗碳方法。只要将一般井式炉略加改装，配上一套测量控制仪表就可实现。控制的对象主要是渗碳气氛的“碳势”，即渗碳气氛与奥氏体之间达到动态平衡时，钢的表面含碳量和碳势的高低表示炉气渗碳能力的强弱。滴注式可控气氛渗碳时，同时向炉内滴入两种有机液体。一种液体受热分解后产生的是渗碳和还原能力均较弱的稀释气（如甲醇）；另一种液体受热分解产生渗碳能力较强的富化气（如煤气、丙酮）。要根据试验确定各渗碳阶段内的气氛比例和流量大小。由于实现碳势的自动控制，因而能将工件表面层含碳量控制在所要求的范围内，渗层碳浓度分布也较平缓，渗速也较普通气体渗碳为高。

真空渗碳是在真空中进行气体渗碳，渗碳温度较高，约为 1030～1050℃。真空时工件表面有净化作用，有利于其吸附碳原子，因而能显著缩短渗碳周期，一般仅为普通气体渗碳所需时间的 1/3。此外真空渗碳不需要载气，可以直接通入渗碳气体，也不需要控制碳势。渗层的碳浓度取决于活化期与扩散期的时间比例，因而不需要碳势控制仪表和气体发生器。真空渗碳对提高产品质量和节约能源有显著效益。

气体渗碳的典型应用包括：传动齿轮、凸轮轴、轴承等。真空渗碳主要用于要求比较高的工模具，如 65Cr4W3Mo2VNb 基体钢的挤压模和冷冲模，经真空渗碳后使用寿命可提高 1～5 倍。

2.4. 渗 氮

渗氮是将工件放在含氮的介质中，加热到 480～600℃，使氮原子渗入其表面，形成以氮化物为主的渗层（另见金属表面处理）。渗氮能使工件获得比渗碳更高的表面硬度（可达 HV1000～1200）、耐磨性能、疲劳强度和热硬性，也可提高工件的耐腐蚀性能。因为渗氮温度低，属于铁素体状态下的化学热处理，所以变形很小。由于这些特点而被广泛应用于机械制造业中。

根据渗氮的目的，可以分成强化渗氮和耐蚀渗氮两大类。强化渗氮又称硬氮化或气体渗氮。由于铁的氮化物（Fe_2N、Fe_3N、Fe_4N）稳定性较差，易于聚集粗化，硬度较低，常选用含铬、钼、钨、钒、钛、铝等能强烈形成氮化物元素的低碳及中碳合金钢。最典型的渗氮用钢是 38CrMoAl 钢。常用的渗氮介质为氨气，在渗氮温度下，氨气分解出活性氮原子：

$$2NH_3 \rightleftharpoons 2[N]+3H_2$$

活性氮原子被工件表面吸收而形成氮化层。强化渗氮温度一般在 480～570℃左右。渗氮时间在渗氮温度一定时，主要取决于要求的渗氮层深度。如对 38CrMoAl 钢要求层深 0.3mm，在 510℃时的渗氮速率为 0.01～0.015mm/h，即约需 20～30h。渗氮层组织最靠近表面的为白亮层，是铁和合金元素与氮形成的 ε 和 $\varepsilon+\gamma'$ 化合物层，其次为浸蚀较深的 $\alpha+\gamma'$ 过渡层。表面硬度一般在 HV1000 左右。强化渗氮主要用于要求表面硬度高、耐磨性好、精度高、热处理变形小的工件，如精密机床的主轴、镗床的镗杆、发动机的曲轴和缸套、油泵的分配轴、塑料挤压机的蜗杆等。

耐蚀渗氮是为了使工件表面获得 0.015～0.06mm 厚的致密的 ε 相层。耐蚀渗氮过程与强化渗氮基本相同，只是渗氮温度较高，以利于 ε 相的形成，也有利于渗氮周期的缩短。但最高不超过 600℃，以避免降低心部强度。这种工艺主要用于制造自来水龙头、锅炉汽管、水管阀门以及门把手等零件代替铜件和镀铬件。但渗氮层在酸溶液中不具有耐蚀性。

气体渗氮是一种传统的化学热处理工艺。它的主要缺点是生产周期太长，往往长达 70～80h。因此具有渗速快，渗层质量高的离子渗氮工艺在国内外引起很大重视并迅速发展起来。离子氮化的基本原理是：把工件放入

炉内作为阴极，把渗氮炉体（真空容器）作为阳极，抽成真空后充入少量氨气，通以高压（400～500V）直流电源，利用高压电场引起辉光放电，使电离的氮原子渗入工件表面。在离子的轰击下，工件表面温度迅速达到渗氮所需的温度而不需要外部供热。离子渗氮工艺正在逐步扩大，已有部分气体渗氮件被它取代，如35CrMo柴油机曲轴，气体渗氮的时间一般为70h，而且变形大，改用离子渗氮，时间可缩短一半，约为35h，而且变形明显变小。

2.5. 碳氮共渗

碳氮共渗就是在钢件表层同时渗入碳和氮的热处理过程。与渗碳相比，碳氮共渗的温度低，可以直接淬火，而且变形小，由于氮的渗入，提高了渗层的碳浓度，因而具有较高的耐磨性。与渗氮相比，由于钢表面生成的碳化物可作为渗氮的媒介而促进渗氮，因而共渗的时间可大大缩短，所用钢材也比较广泛。根据共渗温度的不同，碳氮共渗可分为低温（500～600℃）、中温（700～880℃）和高温（900～950℃）碳氮共渗3种。

低温碳氮共渗即目前广泛应用的软氮化法，其实质是在含有活性碳、氮原子的介质中，以渗氮为主的共渗过程。气体软氮化的介质可用尿素、甲酰胺或三乙醇胺等。它们在共渗温度下可分解出活性碳、氮原子，被零件吸收而实现共渗。软氮化的温度通常为520～570℃，软氮化时间一般在1～6h。软氮化不但能赋予工件耐磨损、耐疲劳、抗咬合和抗擦伤的性能，以及处理时间短、温度低、变形小的特点，而且不受钢种限制，适用于碳钢、铸铁、合金钢以及粉末冶金等材料，现已普遍应用于模具、量具、刃具和各种耐磨零件的处理。

中温碳氮共渗与渗碳相似，主要目的是提高零件的表面硬度和耐磨性。气体碳氮共渗在一般气体渗碳设备上稍加改装和添置供氨系统即可进行，所用介质大致分为以下4种类型：(a) 液体渗剂（煤油、甲苯等）加氨气；(b) 渗碳气（煤气、天然气等）加氨气；(c) 稀释气、富化气与氨气；(d) 含碳、氮的有机溶液，如三乙醇胺。共渗温度一般在820～880℃，对尺寸小、形状复杂、变形要求很小的零件，常用温度为700～780℃。共渗时间取决于渗层深度、共渗温度以及使用的介质。对10#、20#钢、20Cr、20CrMnTi等结构钢，采用渗碳气加氨气为介质，在850℃条件下共渗7～9h，渗层厚度可达0.8～1.0mm。共渗层组织，在淬火状态下由隐晶马氏体，碳氮化合物和少量残余奥氏体组成，在渗层表面含碳相同的情况下，共渗层的耐磨性高于渗碳层，疲劳强度也比较高。例如汽车变速箱齿轮的接触疲劳寿命，碳氮共渗比渗碳高50～80%。如果采用高浓度碳氮共渗，在渗层内将生成多量的残余奥氏体（可高达50%），对接触疲劳性能会有进一步改善。在合金钢共渗淬火后，容易出现一种黑色的反常组织，即在奥氏体晶界处析出的屈氏体网。这种缺陷层的深度通常在0.02～0.03mm范围内，严重时可达0.2～0.3mm。它会显著降低表面硬度和疲劳强度，严重影响零件使用寿命。应严格控制工艺操作才可避免。

高温碳氮共渗主要采用液体法，因共渗介质常含有氰盐，所以习惯上又称为氰化处理。氰盐有剧毒，现已限制和逐渐禁止使用，而被高温气体共渗所取代，一般应用较少。

2.6. 渗硫及硫氮碳共渗

渗硫是在含硫介质中加热，使钢铁表面形成硫化铁渗层的热处理方法。因硫化铁具有六方晶体结构，沿密排面易于剪切滑动，而且渗层呈多孔的鳞片状，贮油性良好，因此它是一种有效的固体润滑渗层。按照固体润滑减摩的原理，渗硫层的作用必须在零件表面具有较高硬度的条件下才能充分发挥出来，因此渗硫处理大多是在零件整件强化或表面强化之后进行，或与渗氮和氮碳共渗同时进行。

渗硫的方法很多，最常用的方法是低温电解法。所用渗硫剂配方很多，常用的如：73% KSCN，24% NaSCN，2% $K_4Fe(CN)_6$，0.07%KCN，0.03% NaCN。零件接正极，坩锅接负极。常用工艺参数如：电压0.8～3V，电流密度1.5～3.5A/dm²，温度<200℃，时间10～20min。其反应过程如下：

$$KSCN \longrightarrow K^{+} + (SCN)^{-}$$

$$NaSCN \longrightarrow Na^{+} + (SCN)^{-}$$

$$2[SCN]^{-} + 2e \longrightarrow S^{2-} + (CN)^{2-}$$

$$Fe^{2+} + S^{2-} \longrightarrow FeS$$

在钢铁表面形成的渗硫层，颜色灰黑，没有光泽，浸油之后颜色更深。渗硫层的厚度因工艺而异，低温渗硫层厚度约为5～15μm，中温渗硫（520～560℃）则厚得多，可达300多μm。渗硫层在干摩擦条件下具有很好的减摩作用，在油润滑状态下效果更为明显，因为渗硫层中的微孔可以容纳润滑油，可使油膜抗压能力提高2～3倍。

低温渗硫多用于碳钢和低合金钢，中温渗硫多用于高速钢和工具钢。多数钢铁材料均可进行渗硫处理，很多机器零件和工模具经渗硫处理后，效果都十分显著。如汽车用齿轮，无渗层的寿命为200h，渗硫处理后寿命可达1500h；不锈钢切断刀，无渗层的只能切45件，渗硫处理后可切210件；冷冲模，无渗层的只能冲200件，渗硫处理后可冲2500件。

硫氮共渗或硫氮碳共渗是将渗硫与渗氮或与氮碳共渗相结合。共渗层的外层是渗硫层，内层则是硬度高的氮化层或软氮化层，因而这种渗层兼有渗硫和渗氮的优点。

硫氮碳共渗一般也采用熔盐法，常用的渗硫盐有 Na_2S，Na_2SO_4，Na_2SO_3，$Na_2S_2O_3$ 等，还原盐为 NaCN，载体盐为 NaCl，Na_2CO_3 等。为了获得活性 S 原子，必须使盐浴经常保持还原性。还原盐是不稳定的化合物，在大气中熔化后立即变成氰酸盐，在较低温度下就会分解出 CN^- 和 N 原子，因此同时具有渗氮与渗碳的作用。一般处理温度为 500～600℃，渗硫时间 1～2h。现已用来处理高速钢钻头，热冲模等，使用效果都比较好，寿命超过软氮化处理。此外在齿轮、活塞环、轴承、缝纫机零件等方面正在扩大应用。

近年来随着等离子表面处理技术的发展，渗硫和硫氮碳共渗工艺已可由等离子热处理过程来实现，显著地缩短了处理时间，提高了渗层的质量。

2.7. 氧氮碳共渗

钢铁的氧化处理是在零件表面上生成一层 Fe_3O_4 氧化膜，其厚度约为 0.5～3μm，用以提高耐蚀性和润滑性的表面处理技术（详见 3.1.5. 转化处理技术）。

表面氧化处理与渗硫有共同的要求，即基体表面必须具有较高的硬度，氧化层才能充分发挥作用。因此常采用氮碳共渗与氧化的复合处理。近年来发展了一种叫 QPQ 的处理方法，其工艺过程为：

盐浴氮碳共渗——→330～400℃盐浴氧化
——→机械抛光——→盐浴再次氧化

QPQ 与淬火无关，这一商品名称不能确切反映复合处理的实质，如取氮碳共渗、氧化、抛光和氧化英文词的字头，应称为 NOPO 处理。共渗层的耐磨性有大幅度提高，与调质或高频淬火处理相比，磨损失重可分别减少 1～2 个数量级，至少成倍地降低。复合处理后的耐蚀性也明显提高，如在含 3%NaCl 及 0.1%H_2O_2 的水溶液中浸渍 22h，镀铬层的腐蚀失重达 5.9g/m²，而复合处理层的腐蚀趋近于零。

上述复合处理可以更简单地用 O-N-C 多元共渗（QDS）的方法代替，或用气体渗、或用离子渗，均能获得良好效果。经共渗处理后，最表层为 Fe_3O_4 加少量 Fe_2O_3 膜层，亚表层为 ε 相加少量 γ′ 相组成的化合物层。Fe_3O_4 本身的耐蚀性并不高，ε+γ′ 相虽然具有较高的电极电位，但盐雾试验出现锈蚀的时间一般也不超过 24h。而 Fe_3O_4+ε 相组成的化合物层则显示了十分优良的耐蚀性，在盐雾试验中出现锈蚀的时间可高达 380h，但其机理目前尚不清楚。QDS 新工艺已成功地用于钢铁制品炊具的防锈蚀处理，取得了满意的效果。

2.8. 渗 锌

锌层在大气中可形成一层致密、坚固的保护膜，使其与空气隔绝，从而降低钢铁件的腐蚀速度。另外，锌层的电极电位比其保护的钢铁基体要负，因而可起阳极保护作用。锌层还能显著提高钢铁在水、硫化氢以及苯、油等一些有机介质中的耐蚀能力，是钢铁制品应用最广、最经济的防腐方法。铜、铝及其合金经渗锌处理还能提高其硬度及耐磨性。

获得锌层的方法很多，包括电镀锌、热浸镀锌、渗锌、机械镀锌和热喷涂锌等。目前大量使用的是电镀锌和热浸镀锌。但电镀锌层太薄，一般在 15μm 以下，而且对环境污染严重，发展受到限制。热浸镀锌耗锌量高，坩锅寿命短，成本高。因此近年来粉末渗锌的技术受到广泛的重视。

粉末渗锌的工艺是将工件埋在渗锌剂中密封加热。渗锌剂的配方有多种，最简单的如 97%工业锌粉+3% NH_4Cl。渗锌温度在 390±10℃，渗锌时间 2～6h，渗层厚度可达 20～80μm。渗锌层的组织，由表及里为 η 相（近似纯锌）、ε 相（$FeZn_{13}$）、δ_1 相（$FeZn_7$）、γ 相（Fe_3Zn_{10}）和 α 相（锌在铁中的固溶体）。其中 δ_1 与 γ 相硬度较高，可达 HV450～550。低碳钢受海水腐蚀速度为 300μm/a，渗锌后可下降到 5～10μm/a。

为了获得组织均匀的渗锌层和加速渗锌过程，近年来发展了滚动法粉末渗锌。即将工件与渗锌剂一起装入滚筒内，使滚筒转动并加热。由于改变了靠传导传热的方式为固体流动接触加热，大大提高了加热速度，可节省加热时间 2/3 以上，同时也解决了工件加热温度的均匀性问题。在相同的渗锌温度和保温时间条件下，滚动法渗锌比一般粉末渗锌渗层厚度可增加一倍。

压制塑料制品的钢模经粉末渗锌后，表面硬度比基体可提高 5 倍，耐磨性因而显著提高。铝合金在 250～270℃渗锌 30～78h，再加热到 490℃淬火，并自然时效 8 天后，可获得 100～150μm 的硬化层。

渗锌处理主要用于各种管接头、凸缘件、套筒、标准件、管子、窗框等工件的防腐处理。

3. 表面薄膜涂层技术及应用

3.1. 化学、电化学涂层技术

用化学或电化学原理获得表面涂层的工艺称为化学、电化学涂层技术。主要包括电镀、电刷镀、流镀、复合镀、摩擦电喷镀、化学镀及转化处理等技术。

3.1.1. 电镀技术

电镀是在外加电流的作用下，使电解液中的金属离子在工件表面（阴极）上发生还原反应而沉积成涂层的工艺过程（另见薄膜沉积技术；电镀）。电镀实质上是金属的电结晶过程[19]。

电镀技术是一项非常成熟的表面涂层技术按其镀层的作用可以分为 4 类[20]。

(1) 耐磨性镀层　主要用于提高零件表面的耐磨性，镀铬、镍、铁及镍钨、镍铁钨等各种合金镀层。硬铬是应用最广的工程镀层，其镀层致密、硬度高（可达HV 850～1100）、摩擦系数低，耐磨性好（HV 900时耐磨性最好）[19]，防腐性好。作为耐磨镀层用时，根据不同零件，其厚度可在2～300μm选择，作为恢复尺寸铬层的厚度可达800～1000μm。零件镀铬时，必须注意被镀表面的光洁度，通常进行镀前磨削和镀后磨削，使其R_a为1.6～0.8。

镀铬层广泛用于提高量具、刃具、模具、机械零件的耐磨性，或修复磨损零件的尺寸。

(2) 耐蚀性镀层　主要用于提高零件耐腐蚀能力。耐蚀性镀层又可按其与基体材料的电极电位比较分为以下几种。

a. 阳极性镀层（又称牺牲阳极型镀层）　指在一定条件下，比基体金属电极电位负的镀层。它既能隔离腐蚀介质，又能起电化学保护作用。主要有锌、镉等镀层，锌是应用最广的牺牲阳极型防蚀性镀层。由于锌比钢铁的电极电位负，所以在工业大气中形成电化学腐蚀时，它能牺牲自身镀层保护钢铁结构不被腐蚀。如果对镀锌层进行纯化处理，则可大大提高镀锌层的耐蚀能力和装饰性能。如果在镀锌层表面涂漆或喷塑形成复合涂层，则耐蚀能力更高。

镉镀层比锌镀层具有更好的耐蚀性能，但镉有毒且价格高，所以只在航空、航海等要求高的情况下使用。

b. 阴极性镀层（又称阻隔型镀层）　指在一定条件下，比基体金属电极电位正的镀层。它依靠镀层本身的耐蚀性隔离腐蚀介质，保护基体金属。主要有铬、镍、铜、金、银、锡、铅锡铜锡合金等。镍是很好的阻隔型阴极保护镀层，镍镀层常被用于食品器械和医疗器械的保护与装饰。铜也是钢铁零件的阴极保护镀层，但由于铜的化学稳定性较差，所以通常不单独用作防护层，而是作为其它镀层的过渡层。

(3) 装饰性镀层　主要提高零件的防护性和美观性。如镀铜、锌、铬、金、银、镍等。

装饰性镀层除了电镀工艺自身的特点外，很关键的一步是镀后处理。如镀锌后采用不同的钝化液处理，可获得黑色、军绿色、天蓝色、彩虹色、银白色等不同的装饰效果。当然不同颜色的防腐效果是不同的。又如镀银后可以采用多种防银变色处理，其中最简单的方法是在银镀层表面浸涂电接触固体薄膜保护剂，既能防止银变色，又能提高银镀层的电气性能。镀铜后经防氧化处理可以使其保持光亮的本色，也可经着色处理，使其呈黑色、赭黄色、古铜色。镀镍、镀锡、镀合金等都可进行着色处理，达到装饰效果。

(4) 功能性镀层　主要提高、改善或满足零件某一方面特殊需要的镀层。如镀铟、锡、铅锡合金形成减摩镀层；镀银、铬形成反光镀层；镀黑镍、黑铬形成防反光镀层；镀镍、镍铁合金形成导磁镀层；镀铜、银、金形成导电镀层；镀铜形成防热处理渗碳镀层；镀镍磷、钴镍磷形成非晶态镀层等。

3.1.2. 电刷镀技术

国家标准（BG 3138－82）把电刷镀技术定义为“依靠一个与阳极接触的垫或刷提供电镀需要的电解液的电镀方法。电镀时，垫或刷在被镀的阴极上移动”。电刷镀的实质与电镀一样，都是通过电化学原理获得金属镀层[21]。

(1) 主要技术特点　电刷镀技术主要有如下特点。

a. 设备特点　刷镀不在镀槽中进行，因而不需要镀槽。电源设备体积小、重量轻、便于携带。刷镀不受工件尺寸的限制，只要把被镀表面暴露出来即可实施刷镀。特别适用于大型设备不解体现场修复，只要更换镀笔与镀液，一台电源可完成多种金属镀层的刷镀。镀笔上的阳极通常为不溶性阳极。

b. 镀液特点　刷镀使用有机络合物水溶液，不燃、不爆、无毒、腐蚀性很小，除金银镀液外均不使用氰化物，镀液金属离子含量高，使用中不必调整浓度，不产生离子贫乏现象。不同镀液呈不同的颜色，便于识别。镀液配制工艺简单，保存期长。

c. 工艺特点　刷镀与镀槽的最大区别在于镀笔（阳极）与工件（阴极）必须保持一定的相对运动速度，电化学反应只在镀笔与工件接触的部位进行。新镀液不断补充到镀笔上，散热条件好，氢气也容易逸出，允许使用大电流密度，因而镀积速度快。刷镀工艺参数的选择使用正确与否对镀层质量有明显的影响。

d. 镀层特点　由于镀笔与工件保持相对运动，所以镀层的形成是一个断续结晶过程，结晶时产生大量的超细晶和高密度位错，因而使镀层在结晶中得到强化，例如纯镍的硬度并不高，但刷镀镍镀层的硬度可相当于45钢淬火的硬度。

(2) 应用　电刷镀技术在新产品试制，单件与小批量生产，或设备维修中有广泛的应用，概括起来有以下几个方面。

恢复磨损超差零件的尺寸精度与几何形状精度。如各种轴类、孔类零件的配合表面，导轨表面、箱体配合面、花键键侧等，修复厚度在600μm以下比较好镀，最多可达1000μm以上。

填补零件表面划伤、沟槽、凹坑。对于划伤较浅的沟槽可直接用铜、镍交替镀层填补起来。对于较深的沟槽（在1mm以上）可以采用“夹钎镀”，即先用刷镀镀底层，再钎焊锡铋合金，最后刷镀工作层。也可以先填补粘胶，再填补导电胶，最后在导电胶上刷镀工作层。这种办法对于机床导轨、液压缸、活塞杆上的深划伤十分

有效。

强化零件表面。对于一些材质较差，耐磨性不高的零件，不论是在新品上刷镀耐磨镀层还是在修复件上刷镀耐磨镀层，都可以达到表面强化的效果。例如在某重载车辆上的对比试验表明，刷镀修复零件的耐磨性比新品零件耐磨性平均提高了4倍。

提高零件表面的防腐性。与电镀一样，刷镀同样可以获得阳极性镀层、阴极性镀层或复合镀层。刷镀锌、镉是优良的阳极性镀层，刷镀镍、金是很好的阴极性镀层，往往在刷镀金之前，用刷镀镍作底层。某大型亿次计算机的很多接点，为了保证工作绝对可靠，就是在钢支架上刷镀镍后再刷镀金。

减小零件表面摩擦系数。刷镀铟、锡、铅、巴氏合金、铟锡合金、铟镍合金都能减小零件表面的摩擦系数。在重负荷齿轮齿面刷镀铟或铟锡合金能明显减小齿面挤压应力，避免齿面的粘着磨损。

改善零件表面的导电性。在电器零件表面刷镀铜、银、金、铜钨合金，可修复或改善电器零件的导电性，刷镀金可修复印刷线路板。

改善零件钎焊性，对于一些难于钎焊的材料，可在其上刷镀易钎焊的镀层，如在钢铁、铝及铝合金上刷镀铜层，可有效改善钎焊性能。

装饰零件、工艺品、建筑物。某些机械零件需光亮镀时，可适当选择镀液和刷镀工艺参数，使镀层达到光亮的效果。金属或非金属工艺品、建筑物上的标牌、吉祥物等都可刷镀出需要的光泽。

3.1.3. 化学镀技术

化学镀是使用化学镀溶液，在有催化作用的工件表面上发生氧化还原反应形成金属或合金镀层的技术[19]（另见化学镀）。

(1) 技术特点 化学镀不使用外加电源，因此也称无电镀。化学镀的过程是依靠催化剂自动催化进行的，如果所镀镀层金属（如铜或镍）本身就是反应的催化剂，那么随着反应过程的不断进行，镀层厚度将不断增加。如果镀层金属（如银）本身不能作为反应的催化剂，那么这个过程是非自动催化的，当工件表面被镀层金属完全覆盖之时，反应过程便立即停止，因而只能获得有限厚度的镀层。

化学镀不受零件形状的限制，只要镀液能流浸到的地方，就能获得厚度均匀的镀层。对于某些需要化学镀的零件内腔表面，零件内腔即可作为化学镀镀槽。

镀层与基体材料的结合低于电镀、电刷镀，尤其在非金属材料上进行化学镀时更是如此。镀层较脆，溶液的稳定性较差，溶液的保存、调整、再生都比电镀、电刷镀溶液费事，因此，化学镀溶液最好现用现配，用多少配多少。

(2) 应用 化学镀Ni和镀Ni-P合金是应用最广的镀层。由于化学镀Ni层比电镀、电刷镀Ni层的致密性好、硬度高，所以在耐磨、耐蚀方面得到广泛应用。尤其化学镀Ni-P，当磷在镀层中的含量到达一定比例时，即可获得性能优异的非晶态镀层。如果对Ni-P非晶态镀层进行400℃热处理，可使镀层中析出Ni_3P第二相组织，这种弥散分布的Ni_3P硬质点对镀层起到弥散强化的作用，使镀层的硬度将由HV 600升至HV 1000。化学镀Ni-P在石化、化工行业的管道、泵、阀与零部件上应用效果十分显著。

化学镀镍还可作为铝、钛、镁等轻金属零件的耐磨镀层，也可以改善铝、镁、镁等材料制成的电子元件的钎焊性能。也可作为超阴极保护作用的贵金属镀层的底层，如作金镀层的底层。

化学镀是非金属材料表面金属化的必要手段，对一些非金属材料制成的工艺品，进行化学镀铜、镀镍、着色、抛光等处理，可以获得极高的艺术效果。对于某些特殊用途的非金属材料，需表面导电时可化学镀铜、银、金等镀层。

化学镀在较高的温度下进行反应效果明显，但升温使镀液挥发快，加之某些镀液材料价格昂贵，使化学镀的成本也比较高。

3.1.4. 复合镀技术[22]

从广义上来说，用化学、电化学方法获得复合镀层的技术称为复合镀技术。电镀、电刷镀、流镀、摩擦电喷镀、化学镀都能获得复合镀层。复合镀层又可分为层状复合镀层和固体微粒弥散复合镀层[23]。所谓层状复合镀层就是通过两次或多次化学、电化学沉积形成的两层或多层金属层组成的复合镀层，它只不过是几种单金属或合金镀层的组合。所谓固体微粒弥散复合镀层是指悬浮在镀液中的固体微粒与金属共沉积形成的复合镀层。

通常听说的复合镀技术就是在镀液中加入不溶性固体微粒，用适当的方式使固体微粒均匀地悬浮在镀液中，并有选择地吸附金属离子，与金属离子在工件上共沉积，使固体微粒均匀地嵌镶在金属镀层之中，从而形成固体微粒弥散复合镀层的技术。

(1) 所用材料[24]

a. 镀液 复合镀的镀液通常使用电镀、电刷镀、化学镀溶液作为基液，对镀液配制没有什么特殊要求，常用镀液有Ni、Cu、Cr、Co、Ni-P、Ni-B、Ni-Fe、Ni-Co等单金属或合金镀液。

b. 分散剂 加入镀液中的不溶性固体微粒称为分散剂。分散剂可以是化合物，也可以是难溶于镀液的金属。

常用的无机化合物分散剂有：SiC、Al_2O_3、WC、SiB、TiO_2、ZrO_2、WN、TiN及MoS_2氟化石墨、金刚石微粒等。

常用的有机化合物分散剂有：聚氯乙烯、聚四氟乙烯、尼龙、荧光染料等。

常用的金属分散剂有：Cr、Mo、W等，在某些合金镀液中也可加入Ni、Ag等。

分散剂颗粒的直径一般小于5μm，最大可达40μm。当把复合镀层作为切削刀具使用时，分散颗粒可以达几百μm。

(2) 技术特点[25]　复合镀是获得复合材料最简便的工艺方法。而用其它工艺方法获得复合材料如冶金、喷涂、化学热处理、气相沉积等都比复合镀复杂、昂贵。复合镀不必对工件基体材料进行高温处理，它仅在常温下即可进行，分散剂也不与基体材料相互扩散。

分散剂被均匀地嵌镶在金属镀层当中，孔隙率小，嵌镶牢固。这些分散在镀层中的颗粒形成了分布均匀的许多硬质点或软质点，从而有效地改善了镀层性能。当工件表层的镀层和分散剂磨损后，下面的分散又暴露到表面上，因而能够长期在摩擦副中起到耐磨或减摩作用。

(3) 应用

a. 作为耐磨镀层　在金属或合金镀层中复合碳化物、氧化物、氮化物、硼化物可有效提高镀层耐磨性。如在化学镀Ni-P合金镀液中加入SiC，其耐磨可比硬铬高3倍，而摩擦系数仅为0.08，该镀层已在发动机缸套上得到应用。

b. 作为耐蚀镀层　在工件上镀0.3～5μm的镍基复合镀层，再在复合镀层上镀铬，由于复合镀层中的固体微粒的导电性很差，其上面镀不上铬，这样就使铬镀层上形成了大量的微孔（称微孔铬）。大量的微孔在电化学腐蚀时可有效降低阳极腐蚀电流密度，减缓腐蚀向纵深发展，从而减小了腐蚀速度，提高了耐腐蚀性能。

c. 作为自润滑镀层　石墨、二硫化钼、聚四氟乙烯复合镀层有良好的固体润滑作用。如镍基聚四氟乙烯复合镀层不仅保持了镍镀层的硬度，而且摩擦系数降低很多，可在290℃以下长期工作，因此其耐磨性和减摩性都优于铬镀层，已在塑料模具、缝纫机零件上应用。

d. 作为功能性镀层　有以下几种用途。

(a) 获得需要的复合材料薄膜。把复合镀层镀在未经活化处理的金属基体上，镀后可轻易把复合镀层揭下来，获得复合材料薄膜。

(b) 获得合金层。把铬、钨、钼等难溶于镀液的金属粉末作为分散剂加入到镍基镀液中，镀出复合镀层。然后经热处理扩散，获得均匀的合金层。

(c) 获得反应堆用材料。把UO_2或ThO_2等放射性物质粒子作为分散剂加入到镍基镀液中，镀出的复合镀层可作为反应堆燃料元件。

(d) 生产金刚石刃具。在金属基体（刃具毛坯）上镀镍基金刚石复合镀层，依靠镍与金属基体的牢固结合力，把金刚石颗粒紧紧地嵌镶在镍镀层上，制成金刚石砂轮，金刚石锉刀，金刚石钻头等。

3.1.5. 转化处理技术[19]

通过在工件表面上进行化学或电化学反应，获得附着良好的反应生成膜层，称转化膜。在工件表面生成转化膜的技术称为转化处理技术（另见金属表面处理）。零件表面钝化、磷化、氧化（发蓝、发黑）、阳极氧化等都属于氧化处理技术，近几年推广的带锈涂漆，除锈磷化液等实质上都是转化处理。

(1) 表面氧化处理　钢的表面氧化处理[20]　又称发蓝，发黑，其实质是在钢的表面生成有保护作用的磁性氧化铁（Fe_3O_4）膜层，膜层颜色由材料成分、工艺规范等因素决定。膜层厚度约为0.6～1.5μm。钢的氧化处理常用于机械零件、武器装备、精密仪器和轻工用品，以提高其耐蚀性和装饰性。

(2) 表面磷化处理　钢铁零件在含有锰、铁、锌的磷酸盐溶液中进行化学处理，使其表面生成难溶于水的磷酸盐保护膜叫磷化处理。磷化膜的颜色受基体材料和磷化工艺的影响可呈暗灰色到黑灰色，磷化膜的厚度约为5～20μm，具有微孔结构，因此对油类、油漆类有良好的吸附能力，常作为油漆的底层。磷化膜的耐蚀性高于氧化膜，磷化膜还有较高的电绝缘性，所以变压器、电机、电磁装置的硅钢片均用磷化处理。

磷化处理根据需要可选择高温、中温或常温处理，各有利弊。把除油、除锈、磷化、钝化四道工序合在一个槽子内一次完成叫“四合一磷化法”，大大提高了效率。

(3) 阳极氧化处理　铝及其合金的氧化处理分为化学氧化和电化学氧化两类。

化学氧化处理所得氧化膜厚度约0.5～4μm，其耐磨、耐蚀性较差，但有较好的吸附性，是油漆的良好底层。

电化学氧化处理简称阳极氧化，是铝及其合金作为阳极在外加电流和电解液的作用下，在其表面形成氧化膜的过程。阳极氧化按溶液性质及膜层性质可分为硫酸、铬酸、草酸、硬质及瓷质阳极氧化五类。

硫酸阳极氧化在铝表面形成5～20μm厚的无色膜层，硬度较高、吸附力强，经封闭处理后可作为耐蚀及装饰膜。

铬酸阳极氧化膜厚仅有2～5μm，颜色由灰白色到深灰色。膜层与有机物结合良好，可作油漆底层及连接橡胶过渡层。

草酸阳极氧化膜厚度约8～20μm，在纯铝及合金上呈银白色、黄铜色及黄褐色。膜层孔隙率小，绝缘性好，可作电器绝缘保护层和日用品装饰层。

硬质阳极氧化是应用最多的铝转化膜层。当作为耐磨层时，膜厚为50～70μm，常用于飞机、液压系统附件或泵、鼓风机叶片处理。当作为耐热层时，膜厚为70～

120μm，膜的熔点高达2050℃，可用于活塞处理。当作为耐蚀层时，具有良好的抗大气腐蚀能力和一定的抗盐雾腐蚀能力。当作为绝缘层用时，膜厚为20～40μm，经浸漆等封闭处理，击穿电压达2000V以上。可作为电器元件的绝缘层。当作为修复层时，膜厚可达300μm，膜层上大量存在的微小孔隙可填充润滑油、二硫化钼、聚四氟乙烯等材料，使摩擦系数降低½～⅓，耐磨性甚至高于电镀铬和淬火钢。

瓷质阳极氧化膜厚6～20μm，膜层光滑、致密、不透明，外观有瓷质感，与基体结合良好，具有较高的硬度、耐磨性及绝热、电绝缘性，可作为食品用具的表面装饰，各类高精度机械零件及仪器、仪表零件的装饰防护层。

3.2. 物理气相沉积[26～30]

物理气相沉积(PVD)是用物理方法在高真空下把薄膜涂层沉积在零件表面上的处理方法。物理气相沉积是相对于化学气相沉积(CVD)而言的，并不意味着PVD中不能有化学反应。PVD处理主要包括真空蒸镀、离子溅射和离子镀三大类（另见薄膜沉积技术；气相沉积）。

(1) 真空蒸镀 是在高真空中把金属、合金或化合物蒸发，并凝聚在工件表面上。加热方式有电阻加热、高频加热和电子束加热等。加热温度通常要求使蒸镀物质的饱和蒸气压超过1Pa。由于蒸发原子是直线行进的，所以蒸发源正上方膜的厚度大。偏离角度越大，膜厚度越小。在镀制大面积的膜层时，需要采用多个蒸发源。蒸镀速度约为1×10^{-5}～2.5×10^{-2}mm/min。镀膜与基体的结合强度较差，不如离子溅射和离子镀。所以真空蒸镀只用于镀制对结合强度要求不高的某些功能膜，例如用作电极的导电膜，光学镜头的增透膜等。

(2) 离子溅射 有很多种类型，最简单的溅射方法是阴极溅射，也叫二极溅射。靶或被溅射的材料是阴极，零件是阳极。在大约10Pa左右的真空度下，把数千伏的直流负高压加到阴极上，使阳极接地，在两极之间就会出现辉光放电。阴极发出的电子在电场作用下，飞向阳极，电子在电场中得到加速，并能引起气体原子电离，从而产生大量离子与低速电子。离子向靶轰击，把靶材的原子打出，溅射到零件表面形成镀膜。阴极溅射的优点是结构简单，缺点是不能溅射绝缘材料，溅射速率较低。

为解决绝缘材料的溅射问题，可采用射频溅射方法，即在绝缘材料的靶背面装上金属电极，并施加射频电压。在电压的正半周，电子飞向靶面，中和了负半周内所积累起来的正离子，使下一负半周的正离子能够继续轰击靶材，溅射过程得以继续进行。

为提高溅射速率，从70年代迅速发展起来磁控溅射技术，其特点是在阴极靶面上建立一个环状磁场，用以控制二次电子的运动。磁场方向总是垂直于电场方向，在电磁场的作用下，电子获得了横向的动量，并返回到靶面，这等于增加了溅射系统的有效电流密度，从而使等离子区内的电效率明显增加，离子轰击靶材的速度可提高两个数量级。

在大规模镀制化合物膜时，最适于采用反应溅射，其实质是在金属靶材进行溅射镀膜的同时，向真空室内通入反应气体。金属原子与反应气体在基片上发生化学反应即可得到化合物膜。这种方法的优点就在于不必用化合物靶材，而是直接用金属靶，也不必用复杂的射频电源，而是用直流溅射。

离子溅射主要应用于磁记录、超导、太阳能电池、半导体材料等功能薄膜，耐磨、耐蚀的保护膜，以及各种装饰膜。

(3) 离子镀 是近20年来出现的一种新的沉积技术，它是真空蒸镀与离子溅射两种技术结合而发展起来的新工艺。它利用前者的加热蒸发方式，采用后者的施加高压电场于靶与零件之间，所不同者是离子镀的“靶”(蒸发源)处于正电位(接地)，而零件处于负电位，与离子溅射正好相反。进行离子镀时，系统抽气至高真空，然后通入惰性气体至10^{-2}～1Pa，电压加至1～5kV，于是在两极之间发生辉光放电，并使惰性气体电离。在电场作用下，高能离子轰击零件，使其表面受到溅射清洗。然后接通蒸发源交流电源，使被镀材料汽化蒸发，材料蒸气通过辉光放电区，被电离成正离子，并随同惰性气体离子一起向零件轰击而形成了镀膜。与离子溅射相比，离子镀的主要优点是：

(a) 零件具有自始至终被溅射清洗的表面，而且高能离子流使零件表面产生高温，促进了扩散和化学反应，因而镀膜的结合强度很高，具有极高的牢固性与稳定性；

(b) 蒸发材料原子被电离成正离子，离子按电力线方向运动，凡电力线所及部位，离子均能沉积，因而对于形状复杂的零件都能得到均匀良好的镀膜。

随着加热方式与增加离子化率方法的变化，已发展出很多种离子镀，如高频离子镀、感应加热离子镀、空心阴极离子镀、多弧离子镀、活性反应离子镀等等。

由于离子镀镀膜质量最好，应用范围更广，最典型的应用是在工模具上沉积TiN、TiC等超硬膜层，可显著提高使用寿命，已在工业上大批量生产。如离子镀膜厚为3.8～6.4μm TiN的刀具，使用寿命普遍为原来的3～10倍。在汽车零件精密落料模上沉积TiN，寿命可延长5～6倍。

3.3. 化学气相沉积[26～32]

化学气相沉积(CVD)是一种化学气相生长法，是为区别于物理气相沉积而定义的。它是把含有构成薄膜元素的化合物或单质气体输入炉体，在一定温度下，借助气相反应或在基片表面的化学反应生成所要求的薄膜

（另见薄膜沉积技术；气相沉积）。

CVD的基本组成包括初始气源，加热反应室和废气处理排放系统，初始气体包括惰性气体（如氮气和氩气）、还原气体（如氢气）以及各种反应气体（如甲烷、二氧化碳、水蒸气、氨气、氯气等）。某些初始气体来源于在室温具有高蒸气压的液体，如四氯化钛（$TiCl_4$）、四氯化硅（$SiCl_4$）和甲基三氯硅烷（CH_3SiCl_3）等。混合气体导入反应室，通过电阻或感应加热至所要求温度，大约在900～2000℃范围，决定于沉积物的特性，发生多种化学反应，例如：

(a) 热分解反应　$CH_3SiCl_3 \longrightarrow SiC+3HCl$

(b) 还原反应　$WF_6+3H_2 \longrightarrow W+6HF$

(c) 氧化反应　$SiH_4+O_2 \longrightarrow SiO_2+2H_2$

(d) 水解反应　$2AlCl_3+3H_2O \longrightarrow Al_2O_3+6HCl$

(e) 热分解与还原综合反应

$$TiCl_4+CH_4 \rightarrow TiC+4HCl$$

在零件表面即可形成组织密实、内应力小、附着力强、均匀性好的膜层。反应气体从反应室排出后，进入气体处理系统，中和废气中的有害成分，去除固体微粒，再排入大气。

CVD方法与PVD相比，由于反应温度高，在薄膜与基体之间的结合强度方面明显地优于后者，而且绕射性也好得多，即任何复杂形状的零件表面，只要与气相接触都可以形成厚度均匀的薄膜。但存在零件变形和处理后需要重新热处理以恢复基体原有组织和性能的问题。而且排出的气体引起污染。

CVD技术适于沉积难熔金属和各种化合物，如氧化物、碳化物、氮化物、硼化物和硅化物等。最典型的应用也是各种工模具。主要应用镀层包括TiN、TiC、Al_2O_3以及它们的组合，其它镀层如TaC、HfN和TiB_2也得到了应用。带有CVD镀层的硬质合金刀头，在切削加工中，一般可提高切削速度30～50%，刀具寿命可提高3～6倍，个别情况可达10余倍。在模具上采用CVD处理，一般可提高寿命10余倍，个别情况可达40倍。近年来，在CVD处理刀具中发展了多层复合镀层，如TiC+TiCN+TiN3层复合铣刀在切削钢和铸铁时，比单层TiC镀层寿命增加30～100%。

尽管CVD处理有很多优点，但大多数情况下要在1000℃左右的高温进行。因此降低CVD处理温度的研究，是当前重要的研究方向。近年来物理化学气相沉积(PCVD)技术的发展则是沿着该方向的一种探索。其实质是物理与化学两种气相沉积技术的结合，或用物理的方法促进化学气相反应的进行。PCVD技术包括很多种方法，如金属有机化合物CVD，简称MOCVD。它使用能在相当低的温度下分解的金属有机化合物作为初始反应物，在热敏感的基体上沉积多组元的镀层，主要用于半导体的外延沉积。这种技术的缺点是沉积速率低，晶体缺陷密度高，膜中杂质多，在处理时必须加倍小心。等离子体辅助化学气相沉积，简称为PACVD，它是利用等离子体中电子的动能去激发气相化学反应，从而可使沉积温度降低到600℃以下。但PACVD产生的相成分可能非常独特，它们的形成不受平衡态动力学的限制，镀层的典型组织是非晶态的。PCVD最广泛的应用领域是电子工业，用以制造各种半导体器件。近年来，它的一项重要新进展是沉积类金刚石薄膜，用作切削刀具的耐磨镀层，以及激光反射镜、轴承、电介质和p-n结等的镀层。

激光化学气相沉积，简称LCVD，是通过激光激活而使常规CVD技术得到强化。与PACVD相比它具有某些特殊的优点，如可在任何压强下进行反应，可在精确的位置上进行沉积，由于在局部体积内反应而减少了污染问题等等。LCVD又分为热解和光分解两种。前者是由基体吸收激光，在基体上产生局部加热点，这与常规CVD类似，区别仅在于气体没有被整体加热。后者是由气体物质吸收激光，在靠近基体的被激发气体中发生反应，这些反应可在比常规CVD低得多的温度下进行。LCVD的应用包括激光光刻、大规模集成电路，以及各种需要局部沉积薄膜的零件。

3.4. 离子注入[33～36]

离子注入是在真空中将注入原子电离成离子，使其在强电场下加速，直接注入（或强行挤入）材料表面，形成一定深度的注入层，以获得特殊组分结构和性能的一种表面处理技术（另见离子注入）。

(1) 原理　离子注入需要离子注入机在大约1.3×10^{-4}Pa的真空中进行。离子注入机一般由离子源、加速聚焦部分、质量分析部分、离子束扫描部分和注入室构成。由离子源生成的离子，用聚焦系统形成离子束，用加速系统予以加速，用质量分析器进行质量分离，只让需要的离子从狭缝通过，最后对离子束作电扫描以保证其均匀性。离子注入机按能量大小可分为低能机(60keV)、中能机（60～200keV）和高能机（200keV以上）。按束流强度可分为小束流机（1～100μA以下）、中等束流机（100～1000μA）和大束流机（1000μA以上）。

当离子进入表面，将与固体中的原子碰撞，挤进内部，并在其射程前后和侧面激发出一个尾迹，即撞离原子再与其它原子碰撞，后者再继续下去，大约在10^{-11}s内在材料中形成一个有数百个间隙原子和空位的区域。一个带有100keV能量的离子在其能量耗尽之前，可进入数百到数千个原子层。这一过程在表面下建立了富集注入元素并具有损伤的表层，离子和损伤的分布大体上符合高斯分布。用于表面改性的离子注入能量范围通常是35～200keV，故注入深度一般在0.01～0.5μm之间。注入的原子，从原理上讲，可以注入任何元素，而最常用的是注入氮。

(2) 应用 离子注入在表面改性方面有着广泛的应用。

a. 提高材料耐磨性 如硬质合金拉丝模在注入氮以后，寿命可提高3～5倍，工具钢注塑螺杆经注氮以后，寿命提高10倍。如果同时注入氮和稀土两种元素，可获得异乎寻常的高耐磨性。例如低剂量的 Y^+ (5×10^{15} Y^+/cm^2)与氮离子同时注入不锈钢，其磨损率降低到原来的千分之一。在Ti-6Al-4V制髋关节上采用离子注入(氮)，其寿命明显超过患者的寿命。

b. 提高材料疲劳强度 如将 $2\times10^{17}N^+/cm^2$ 剂量的 N^+ 注入不锈钢和钛中，其疲劳寿命增加了8～10倍。经分析认为，离子注入产生的表面压应力可以起到抑制疲劳裂纹萌生的作用。在1018钢上采用离子注入 ($1\times10^{17}N^+/cm^2$，150keV)，并经100℃，6h人工时效，旋转疲劳寿命提高了2个数量级。

c. 提高材料的抗腐蚀性能 如对Ti、Zr、Ni、Cu、Cr等金属采用离子注入的研究表明，选择合适的条件可使它们的氧化速率降低到原来的1/10。其机理包括阻塞氧的扩散通道。形成致密的氧化物阻挡层，减少氧化膜的应力从而防止其开裂，改善氧化膜的导电性，以及注入离子的催化析氧反应等。将 Y^+ 注入到不锈钢中，在800℃的 CO_2 气氛中，其抗高温氧化性能与含Y的合金相当。

将 $5\times1^{16}Cr^+/cm^2$ 注入到Fe表面，在pH=7.6的醋酸-醋酸钠溶液中，其钝化电流密度下降了一个数量级，用 $5\times10^{16}Ta^+/cm^2$ 注入Fe中，其耐蚀性相当于含5%Cr的整体合金。航空用不锈钢和轴承钢在含 Cl^- 的环境中的点蚀直接影响飞机寿命，采用 Cr^++P^+、C^+、Ta^+、或 Cr^++Mo^+ 注入钢中，可显著改善它们在NaCl溶液中的抗点蚀性能。

(3) 技术特点 总之离子注入的特点是：

(a) 离子注入可以向金属及合金材料表面注入任何需要的元素，不受平衡相图中固溶度的限制；

(b) 离子注入的浓度可以很大，与扩散系数无关；

(c) 不存在变形问题，光洁度也无变化；

(d) 在处理表面形成压应力；

(e) 注入层与基体不存在明显的界面，而且注入离子有由表层向内层推移的效应；

(f) 注入工艺参数便于微机控制，实现自动化操作；

(g) 无废物处理、无污染、安全可靠。

离子注入技术与其它表面处理方法相比，也存在着一些局限性：

(a) 由于离子注入的直线性，对复杂的工件处理比较困难，必须设法转动或移动；

(b) 设备费用比较昂贵，除非建立离子注入技术中心，才能充分发挥设备的作用；

(c) 由于注入层太薄，服役条件受到一定限制。

4. 表面冶金涂层技术及应用

4.1. 热喷涂技术

热喷涂（简称喷涂）是以一定形式的热源将喷涂材料加热至熔化或局部熔化状态，同时用喷射气流使其雾化，喷射在经过预处理的工件表面上，形成喷涂层的一种表面加工方法[137]。其基本过程如图1所示。

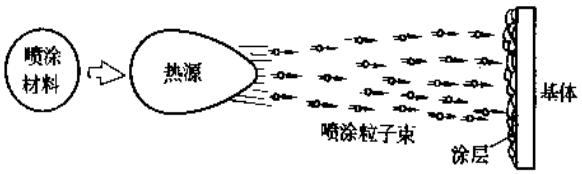


图1 热喷涂过程示意图[138]

依据热源的形式和喷涂材料的形状，热喷涂方法分类见表1。

表1 热喷涂方法分类

喷涂热源	热喷涂方法	喷涂材料形状	喷涂材料的种类
火焰	火焰喷涂	粉末	金属、陶瓷、塑料
		丝材	金属
		棒材	陶瓷
	超音速火焰喷涂	粉末	金属、陶瓷
	爆炸喷涂	粉末	金属、陶瓷
电弧	电弧喷涂	丝材	金属
等离子焰流	等离子喷涂	粉末	金属、陶瓷、塑料
		丝材	金属
激光	激光喷涂	粉末、丝材	金属、陶瓷

热喷涂技术的主要特点如下。

(1) 取材广泛 几乎所有的金属、合金、陶瓷和部分塑料等有机高分子材料都可以作为喷涂材料，喷涂粉末还可以是各类材料的混合物。利用喷涂颗粒凝固结晶的相互独立性及骤冷速凝等特点，热喷涂近年来已做为材料成形工艺来制备某些极脆、难溶、难合成的特殊性能材料[139]。

(2) 工件不限 热喷涂可以在金属、陶瓷、玻璃、塑料、木材、布、纸等几乎所有固体基材表面制备涂层；且工件尺寸大小不限；喷涂过程中，工件温度可控制在200℃以下，基材不发生组织变化，一般不变形。

(3) 工艺灵活 用一般热喷涂方法制备涂层工序少，操作灵活，且便于移动。

热喷涂技术也存在着一定局限性：涂层结合强度及密度受到限制；一般热喷涂方法操作环境较差；难以对

涂层质量进行非破坏性检查。

热喷涂目前已由装饰性涂层技术发展成为耐磨、耐蚀、抗氧化、隔热、导电、绝缘、润滑、防辐射等各种功能涂层技术和新兴的材料成形技术，日益广泛地应用于各行业。

耐腐蚀涂层是热喷涂应用的最大领域之一，除 Zn、Al 涂层已广泛用于控制大气腐蚀外，对于化工制品等恶劣的腐蚀介质，可采用 Ni-Cr 不锈钢、耐蚀 Ni 基合金、因康 Ni 基合金，因科合金及陶瓷材料的热喷涂涂层。表 2 列出了这类保护涂层的部分应用实例。

表 2　化工容器应用热喷涂耐蚀涂层实例[40]

基体	容器尺寸 直径×高 m	腐蚀介质	涂层材料	使用时间 a
SS41①	2.0×2.0	水	Zn+封孔	30
SUS 316	3.0×2.0	HCl 露点腐蚀（200℃）	因科合金+TiO_2+封孔	10
SUS 316	2.0×8.0	$(NH_4)_2SO_4FeSO_4$（制剂容器）	耐蚀 Ni 基合金+Cr_2O_3/TiO_2+封孔	8
SB-50	3.5×23.0	$CO(NH_2)$（制品容器）（140℃）	因康 Ni 基合金+TiO_2+封孔	6
SUS 304	2.0×6.0	聚氯乙烯（150℃）	因科合金+TiO_2+封孔	12
SS41	1.2×3.0	海水（热交换器）（100℃）	NiCrAl+Al+封孔	20

① 基体材料为日本钢材牌号。

4.1.1.　火焰喷涂

以氧-燃料气体火焰为热源，用氧气、空气或其它气体作为喷射气流的热喷涂称为火焰喷涂。

燃料气体包括乙炔（燃烧温度 3260℃）、氢气（燃烧温度 2871℃）、液化石油气（燃烧温度 2500℃）和丙烷（燃烧温度 3100℃）等，其中乙炔应用最为普遍。乙炔和氧反应能产生很高的火焰温度，氧-乙炔火焰具有明显的特征，可方便地调节其燃烧比例，以得到氧化性的、中性的或还原性的火焰[41]。

（1）丝材火焰喷涂　丝材火焰喷涂原理如图 2 所示。燃料气体和氧气通过气阀分别引入喷枪，在喷嘴内混合后于出口处形成燃烧火焰；丝材由喷枪内的驱动机构连续地经过喷嘴中心孔送入火焰，尖端被熔化；压缩空气通过空气帽呈锥形高速气流，使熔化的材料从线材端部脱离并雾化成微粒，喷射到经预处理的基材表面形成涂层。

丝材火焰喷涂的特点是：操作方便；易实现连续均匀送料，喷涂质量稳定；喷涂效率较高，耗能较少；喷涂层氧

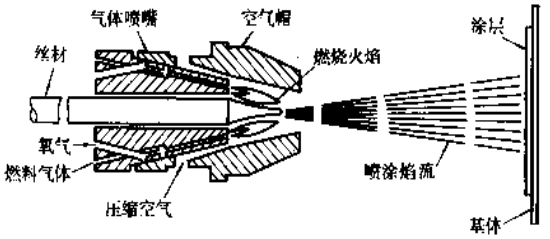


图 2　丝材火焰喷涂原理示意图

化物夹杂少，对环境污染少。但丝材制造受到拉丝成形工艺的限制，目前试制的复合丝品种少，这一点远不及粉末材料。

丝材火焰喷涂主要应用于大型钢铁构件上喷涂锌、铝或锌铝合金，制备长效防护涂层；在机械零部件上喷涂不锈钢、镍铬合金及有色金属等，制备防腐涂层；以及用于机件修复和耐磨涂层的制备等。

（2）粉末火焰喷涂　粉末火焰喷涂原理如图 3 所示。喷枪通过气阀分别引入燃料气（主要为乙炔）和氧气，经混合后，从喷嘴环形孔或梅花孔喷出，形成燃烧火焰。喷枪上方设有料斗，利用送粉气流产生的负压，抽吸料斗中的粉末，使粉末随气流从喷嘴中心喷出进入火焰，被加热熔化或软化，焰流推动熔粒以一定速度喷射到经预处理的基体表面形成涂层[42]。

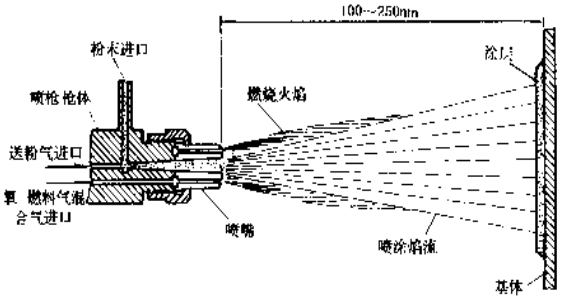


图 3　粉末火焰喷涂原理示意图

粉末火焰喷涂的特点有：设备轻便简单，初投资少；操作工艺简便、噪声较小；可以喷涂纯金属、合金、陶瓷和复合粉末等各种喷涂材料；但由于喷出的颗粒速度较小，火焰温度较低，所以其涂层密度和结合强度明显劣于等离子喷涂涂层。

粉末火焰喷涂广泛用于机械零部件和化工容器、辊筒表面制备耐蚀、耐磨涂层，尤其适合于进行现场施工。

4.1.2.　塑料粉末火焰喷涂

塑料粉末火焰喷涂是将塑料粉末通过喷枪火焰加热到熔融状态后喷射到工件表面而形成涂层的一种热喷涂

技术。

图4为塑料粉末火焰喷涂原理示意图。图4a的左侧是塑料喷涂枪的截面，右侧是熔融的塑料粉末、压缩空气幕帘(空气环)和火焰的相互关系及形成涂层的示意图。用压缩空气将塑料粉末通过喷枪的中心管道喷出；在塑料粉末的外围喷出、冷却，用压缩空气使之形成内幕帘(空气环)；在最外层则为可燃气体燃烧形成的火焰。这样，加热火焰隔着压缩空气将塑料粉末加热至熔融状态并形成涂层。图4b为另一方案，是将加热火焰置于中心，火焰外围为空气环，最外层为塑料粉末。

塑料粉末喷涂的要点是塑料粉末加热程度的控制。塑料粉末的燃烧、过熔或熔融不良都会影响涂层的质量和结合强度。塑料喷涂的火焰一般采用燃气(如乙炔、丙烷、石油液化气)和助燃气(如氧气、空气)燃烧产生热量来加热塑料粉末使其熔融，借助压缩空气喷涂到工件上。

塑料粉末喷涂的工艺流程为：工件预处理(喷砂或磷化)→工件预热(100℃以上)→火焰喷涂→工件冷却(空冷、水冷)→涂层检测→成品。

塑料喷涂工艺流程中工件预处理和预热也是关键步骤，对塑料涂层与基体的结合强度和涂层的性能有重要影响。

塑料喷涂用粉末分为两大类：热固性和热塑性粉末。热塑性粉末在被加热后，随温度升高逐渐变软而成熔融状态，冷却后又变硬，且这一过程是可逆的；热固性塑料粉末则在加热后从塑性状态逐渐固化后，不能再呈熔融状态，即固化过程是不可逆的。

塑料涂层的突出特点是：良好的化学稳定性；良好的耐磨性、减摩和润滑性；电绝缘性；吸震性和抗冲击性；密度小、重量轻，比钢铁小4～8倍。它的主要缺点是涂层强度、硬度低于金属涂层；耐热性也较低，一般不超过200℃；还有吸湿性、老化和膨胀收缩变形较大等。有些缺点可以通过各种工艺措施加以克服和改进。

塑料涂层与金属涂层相比，突出优点是塑料涂层无气孔，为其应用于化学防腐创造优越条件。塑料粉末中可以加入各种添加剂，以提高其各种性能。如加入金属粉末可提高其承载能力，提高耐磨性、导热性等；加入各种陶瓷粉末可以提高硬度和耐磨性；加入石墨、二硫化钼等可以提高润滑性和减摩性等。

能够喷涂的塑料粉末范围广泛，常用的粉末有聚乙烯、EVA、尼龙、环氧树脂等。

塑料火焰喷涂层的厚度较大，一般为0.3～0.5mm，甚至超过2mm；而静电喷涂一般为0.1～0.15mm，流化床为0.3mm。这样使防腐寿命达到20年以上。

塑料粉末火焰喷涂层主要应用在葡萄酒、果汁、牛奶等食品包装容器的防腐无毒涂层[43]；与酸、碱、盐及化学溶液、石油等接触的各类化学容器、装置钢结构的表面防护；海洋气氛、海水中的钢结构或船舶表面的防腐；修复磨损、腐蚀零部件恢复尺寸及功能涂层等[44]。

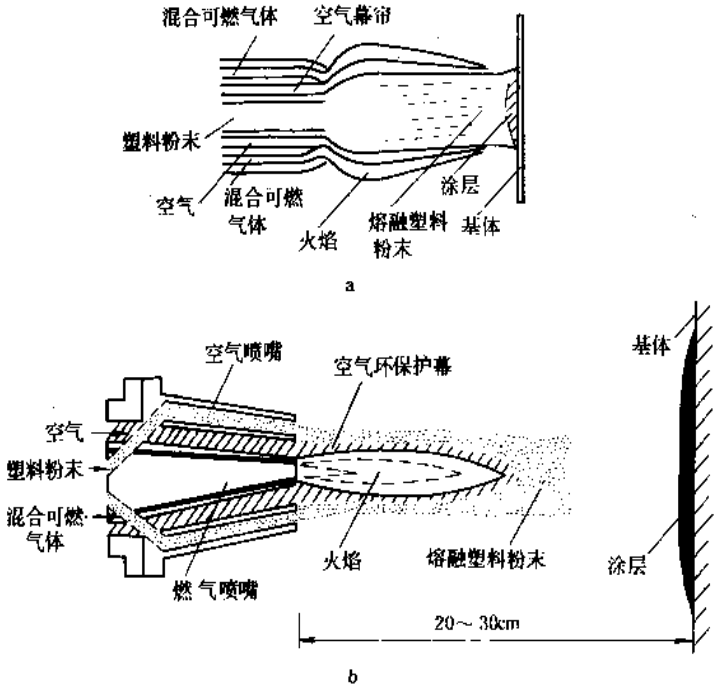


图4 塑料粉末火焰喷涂示意图

a. 塑料粉末从喷枪中心送粉；b. 塑料粉末从喷枪外围送粉

4.1.3. 电弧喷涂

电弧喷涂是以电弧为热源，将熔化了的金属丝用高速气流雾化，并以高速喷到工件表面形成涂层的一种热喷涂工艺。

图 5 为电弧喷涂原理图，用于熔化金属的电弧产生于两根连续送进的金属丝之间，金属丝通过导电嘴与电弧喷涂电源相连结。压缩空气从喷嘴喷出，把熔化的金属雾化成细滴，喷向工件而形成喷涂层。

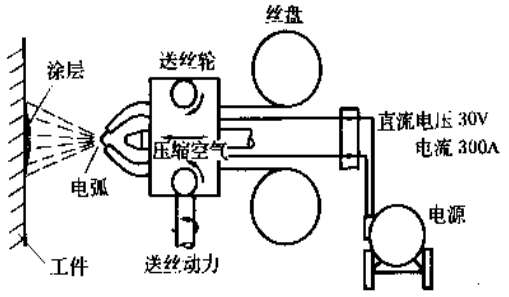


图 5　电弧喷涂原理图

电弧喷涂技术的突出特点是优质、高效率、低能耗、经济、安全。

电弧喷涂铝青铜结合强度大于 20MPa，一般电弧喷涂涂层结合强度是火焰喷涂涂层的 2.5 倍。电弧喷涂的生产率正比于电弧电流，如喷涂电流为 300A，喷 Zn 为 30kg/h；喷 Al 为 10kg/h；喷不锈钢为 15kg/h，比线材火焰喷涂提高 2～6 倍。电弧喷涂能源利用率显著高于其它喷涂方法，如电弧喷涂能源利用率为 90%以上，而等离子喷涂则为 12%，线材火焰喷涂为 13%。用电代替氧气和乙炔，能源费用降低 50%以上。电弧喷涂仅用电和压缩空气，不用氧气和乙炔等易燃易爆气体，使其安全性大大提高。电弧喷涂的孔隙率较高且不能制成丝材喷涂，使其应用受到限制。

电弧喷涂主要应用在防腐、耐磨、装饰及特殊功能等四个方面。电弧喷涂层厚度为 0.25～2mm 以上。

电弧喷涂防腐技术是最有效、最经济的技术，美国焊接学会热喷涂专业委员会于 1953、1954 年在美国 6 个不同大气类区和海滨区，对喷 Zn、喷 Al 的试样，进行了 19 年的现场挂片腐蚀试验，证明 Zn、Al 层不被腐蚀，显著高于钢铁，腐蚀速率约为钢铁的 0.5～10%。在船舶、煤矿井筒、水坝钢结构、输电铁塔、公路桥梁等方面得到广泛应用。

水管壁的高温腐蚀是造纸、电力、化工锅炉中的重大问题。美国 TAFA 公司开发应用电弧喷涂 45CT 钢丝取得了成功，该防护涂层使用 5 年后仍然完好可继续使用，甚至使用 9 年后，基本上无磨损、腐蚀、剥落。

电弧喷涂 Cr13 涂层应用于轧辊生产、水压机柱、造纸烘缸等耐磨、耐蚀防护或修复。

电弧喷涂在木质、石头、石膏等材料上喷涂铜、锡、铝等金属，是一种优良的装饰技术。

4.1.4. 等离子喷涂

等离子喷涂是以等离子弧为热源的热喷涂方法。

(1) 等离子弧　电弧在等离子喷枪中受到机械压缩作用、热收缩作用和电磁收缩作用，能量集中，其横截面的能量密度可提高到 10^6～$10^8 W/cm^2$，弧柱中心温度可升高到 15000～33000K。在这种状况下，弧柱中气体随着电离度的提高而形成等离子体，这种压缩电弧称为等离子弧。

等离子弧与自由电弧相比，具有温度高、能量集中，焰流速度高，稳定性和调节性好等特点。

(2) 气稳等离子喷涂　气稳等离子喷涂是用气体产生等离子体并稳定等离子弧的等离子喷涂。一般未作特别说明时，等离子喷涂即指气稳等离子喷涂。

气稳等离子喷涂原理如图 6 所示。工作气体（氩气、氮气或混入 5～10%的氢气）从喷嘴与钨极间的缝隙中通过。电源接通后，高频发生器在喷嘴与钨极端部间引发高频电火花，将等离子弧引燃后，切断高频电路。连续送入的工作气体穿过电弧后，成为由喷嘴喷出的高温高速等离子焰流。喷涂粉末由送粉气送入等离子焰流，加热至熔融状态，并高速喷射在工件表面上，形成喷涂层。

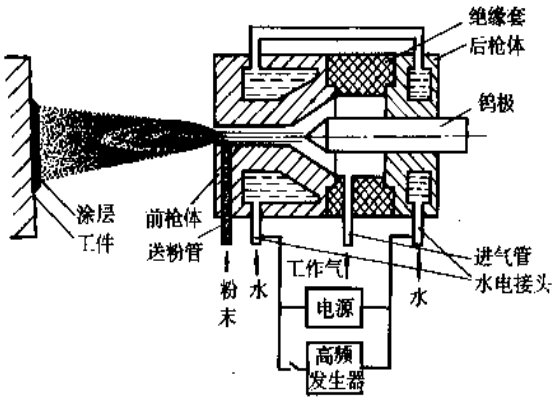


图 6　等离子喷涂原理示意图

等离子喷涂的主要特点有：喷涂材料范围广，尤其能喷涂难熔金属、陶瓷粉末；工艺稳定，涂层性能再现性好；涂层结合强度高，气孔率低。但等离子喷涂设备投资大；安全防护措施要求严格。

等离子喷涂主要用于制备质量要求高的耐蚀、耐磨、

隔热、绝缘和各种功能涂层，在航空航天、军工、化工、冶金、轻纺等领域里应用。

(3) 低压等离子喷涂 低压等离子喷涂是美国Muehlberger在1973年首创，它是在低于大气压的低真空的密封空间内进行的等离子喷涂。

低压等离子喷涂将等离子喷枪、工件及其运转机械置于密闭室里，在室外控制喷涂过程。通过抽真空和过滤系统，保证等离子喷涂在低真空（10^3Pa）的惰性气氛下完成。

低压等离子喷涂设备复杂、昂贵，使用成本高，操作较复杂。

低压等离子喷涂最早应用于航空涡轮发动机叶片上喷涂MCrAlY耐高温氧化涂层，成本比采用物理气相沉积法低许多。目前，低压等离子喷涂已在制作高性能涂层和热喷涂成形等方面得到新的应用[45]。

(4) 水稳等离子喷涂 水稳等离子喷涂是用水作电离介质产生并稳定等离子弧的喷涂方法。

水稳等离子喷涂与气稳等离子喷涂相比，具有功率大、生产效率高、使用成本低等特点。但水稳等离子射流具有氧化性，不利于喷涂金属；其喷枪复杂笨重，只能用机械方式操作，整套设备庞大，移动不便。

水稳等离子喷涂适合于大面积喷涂陶瓷厚涂层，在捷克、德国已应用于冶金、化工、电力等部门[46]。

(5) 感应等离子喷涂 前面所述的等离子喷涂采用的都是直流（DC）等离子体，而感应等离子喷涂属无电极感应型（RF）。

感应等离子喷涂粉末被送入等离子焰流中心，且焰流速度慢，粗粒度粉末也可充分熔化；感应等离子焰流热荷和速度均显著低于直流等离子喷涂，可减少对基体上预置纤维的破坏；感应等离子喷涂无电极消耗、喷枪寿命长、噪音小。但由于具有高频发生装置，故设备投资大。

感应等离子喷涂主要用于制备粗粒度粉末涂层、多孔涂层和在连续纤维上弥布涂层的复合材料[47]。

4.1.5. 特种喷涂

(1) 超音速火焰喷涂 超音速火焰喷涂也称高速氧-燃气喷涂，它是利用特殊火焰喷枪获得超音速焰流喷涂粉末状材料并得到优异性能的喷涂层方法。

图7给出了几种超音速火焰喷涂喷枪的原理图。图7a所示的是80年代初发明的Jet-Kote喷枪[48]。在枪体后身设有燃烧室，高压燃气（丙烷、丙烯或氢气）和氧气输入燃烧室后点燃，产生的火焰通过一个回喷嘴系统转向并进入一长150mm枪管，形成高速火焰。粉末是以氮气或压缩空气作载体自枪后与枪成同轴向中心输入，通过喷枪时被熔化和加速。枪管与燃烧室均用水冷却。80年代末公开的超音速火焰喷涂枪，设计发生了变化，燃气和氧气在进入燃烧室之前就混在一起，火焰在由燃烧室射出后不再转向。图7b所示的Diamond Jet喷枪[49]。燃气（丙烷、丙烯、液化石油气或氢气）与氧气的混合气体在高压下被送至位于喷枪出口处的点燃区处点燃，环状火焰喷射，受到外围压缩空气气流的作用形成高速冲击焰流。且压缩空气还保证了喷枪的冷却。粉末由载体气体在喷枪出口处被送入焰流中心。

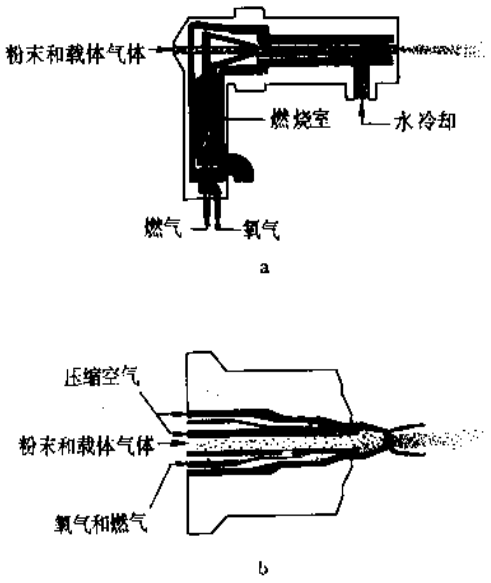


图7 超音速火焰喷涂喷枪原理图
a. Jet-Kote喷枪；b. Diamond Jet喷枪

超音速火焰喷涂特点有：火焰射流的速度可达2000m/s，喷涂粒子速度比普通火焰喷涂高3～4倍[49]，喷涂粉末以轴向中心方式输入，受热加速均匀，因此其涂层致密，结合强度高，喷涂材料热相变小；另外，熔粒与周围大气接触时间短，可避免喷涂材料氧化。但超音速火焰喷涂设备投资大，使用时气体耗量远大于一般火焰喷涂；且不适于喷涂高熔点的陶瓷材料。

超音速火焰喷涂可制备优异的碳化钨等涂层，正日益广泛地应用于耐磨、耐腐蚀和间隙控制等用途。

(2) 爆炸喷涂 爆炸喷涂也称冲击火焰喷涂，英文为D (detonation缩写)-Gun，由美国Union Carbide公司于1953年推出，它是靠突然爆发的高压、高温火焰冲击波来熔化并加速喷涂粒子的方法。

爆炸喷涂原理如图8所示，将一定比例的氧气和乙炔气送入水冷喷枪内，与同时引入的喷涂粉末混合，火花塞点火，使氧-乙炔混合气爆炸，形成冲击波。喷涂粉末获得加速同时被加热，由枪口喷出，撞击工件表面形成涂层。然后通入氮气清洗枪管。爆炸喷涂频率为4～8次/s。

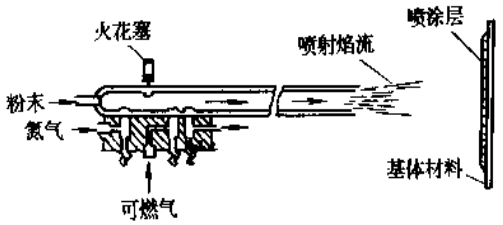


图 8　爆炸喷涂原理图

爆炸喷涂的最大特点就是喷涂粒子飞行速度高，动能大，所以涂层结合强度高，孔隙率低。喷涂角度可在 60～90°范围内变化。但爆炸喷涂时产生强烈噪音（140～150dB）；一般只适于外表面喷涂。

爆炸喷涂主要应用于航空、石油、纺织等部门喷涂陶瓷常温或高温耐磨及耐蚀涂层[50]。

（3）超音速等离子喷涂　超音速等离子喷涂由美国 Browning 工程公司在 1986 年推出，商品名为 Plaz Jet，它是利用转移型等离子弧与高速气流混合时出现的“扩展弧”，得到稳定集聚的高热焓、超高速等离子焰流进行喷涂的方法。

超音速等离子喷涂枪体结构如图 9 所示，分前、后枪体。工作原理如下：由后枪体输入主气（氩气）和大流量的次级气（氮气或氮与氢的混合气），经气体旋流环作用，通过拉伐尔管型的二次喷嘴射出；钨极接负极，引弧时一次喷嘴接正极，在初级气中经高频引弧，正极转接二次喷嘴，即在钨极与二次喷嘴内壁间产生电弧，在旋转的次级气强烈作用下，电弧被压缩在喷嘴中心并拉长至喷嘴外缘，形成弧压高达 400V 的扩展等离子弧；大功率（80～200kW）的扩展弧有效地加热气体，从喷嘴中射出稳定集聚的超音速等离子射流，送入的喷涂粉末被有效地加温加速、撞击工件形成涂层[51]。

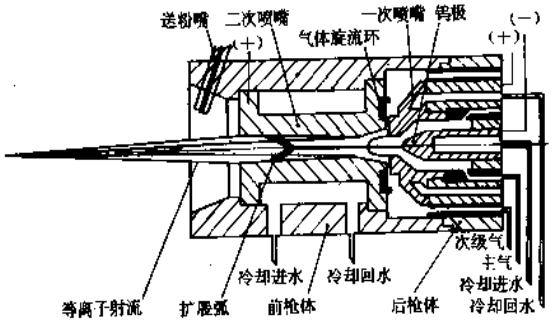


图 9　超音速等离子喷枪示意图

超音速等离子喷涂功率高，气流量大，焰流热焓、速度极高，可喷涂任何高熔点陶瓷粉末，得到结合强度高、致密坚硬的涂层。

（4）激光喷涂　激光喷涂是采用激光为热源进行喷涂的方法。

激光喷涂原理是：从激光发生器射出的激光束，经透镜聚焦，焦点落在喷枪出口的喷嘴旁，要喷涂的粉末或线材向焦点位置输送，被激光束熔融。压缩气体从环状喷嘴喷出，将熔融的材料雾化，喷射到基材上形成涂层。喷枪中的透镜通保护气保护。

4.2.　熔结涂层技术[42,49]

熔结涂层技术就是使预先涂敷在基体表面的涂层粉料经过熔融凝固的过程，形成与基体牢固结合的所需涂层的一种表面冶金技术。

形成熔结涂层的过程是将足够而集中的热能作用于基体材料的待涂表面，在很短的时间内使预先涂敷在基材表面上的粉料熔化并润湿基材表面，涂层与基体之间发生界面反应和扩散、互溶，在内界面逐渐形成一条狭窄的互溶区。冷凝时涂层与互溶区一起重结晶，与基体牢固焊合。

熔结涂层粉料主要有各种合金粉、金属元素粉和加有金属间化合物的混合粉[42]。

熔结涂层采用最多的是自熔性合金粉末。

熔结涂层粉料还有硬度较低的铜基、锡基和银基合金粉；为保护 Mo 合金和 Nb 合金部件高温抗氧化使用的 Si-Cr-Ti、Mo-Cr-Si、Si-Cr-Fe 系元素合金粉；为得到更好的耐磨耐蚀或抗氧化效果，还以金属间氧化物加入元素合金粉或合金粉中，形成混和粉。例如为提高抗氧化寿命加入 $MoSi_2$、$CrSi_2$ 和 VSi 等 Si 化合物，为提高耐磨性，加入 WC 和 CrB 等硬质化合物等。

熔结技术所保护的基体材料可以是陶瓷、石墨、难熔金属、高温合金或各种钢材。

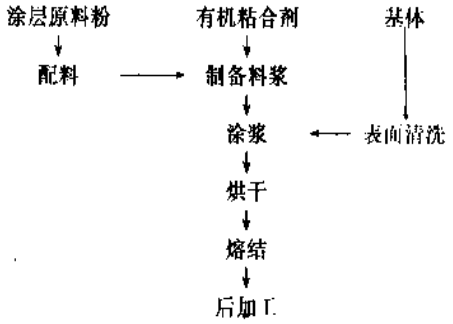
熔结涂层厚度范围较宽，最薄 100μm，最厚 5mm 以上；熔结涂层的涂敷方法可以用喷涂、浸渍、刷抹等，因此许多具有复杂形状的零部件均可应用熔结涂层，特别是堆焊工艺无法进行涂层的内腔、内孔等处。

熔结过程所需环境可以是氧化气氛，也可为还原气氛，必要时也可在惰性气氛或真空中进行熔结；熔结热源可采用火焰、辐射或感应加热，也可用电子束或激光等高能量密度热源。

熔结涂层的应用范围很宽，冶金、机械、化工、航空至国防工业许多部门均已应用熔结技术制备耐磨耐蚀涂层、多孔润滑涂层、增加比表面涂层和非晶态涂层。

4.2.1.　真空炉熔结技术

在真空中以电阻元件为辐射加热源的炉子熔结是应用较多的一种熔结方法。其工艺过程如下：



真空环境不仅对涂层合金与基体材料有防氧化保护作用，而且在涂层合金粉熔化时易排除熔融涂层中的气体夹杂而得到较致密的涂层。当涂层材料中含有 Ti 或 Al 等活性元素时，真空度高于 1.33mPa (1×10^{-5}mmHg)；而熔结一般自熔性合金粉时仅需达到低真空(1.33Pa，即 1×10^{-2}mmHg) 即可。

真空炉熔结技术简便易行，适用于对形状复杂大型部件进行高质量的涂层，其缺点是对基体有中等程度的热影响。

4.2.2. 火焰喷熔

火焰喷熔是以气体火焰（氧-乙炔）为热源，把自熔性合金粉末喷涂在经过预处理的工件表面上，在工件不熔化的情况下，再对喷涂层进行重熔，使其与工件形成冶金结合的方法。

工件体积较小时，可用火焰喷涂枪或喷涂喷熔两用枪来重熔操作；若工件体积较大，就需专门的大功率水冷火焰重熔枪。

火焰喷熔与火焰喷涂一样，具有设备简单、投资少、操作方便等特点；涂层光滑致密、结合强度高；但工件加热温度较高，热影响区大。

4.2.3. 高频感应熔结

高频感应熔结是利用被加热物体在电场和磁场作用下本身所析出的热能直接对物体加热的方法。

高频感应电流（即涡流）的大小与磁场强度和磁场变化频率有关，频率越高，则涡流通过物体的表面层越薄，物体的加热深度也越浅。

利用高频感应加热也可以对喷涂层进行重熔。

高频感应熔结法速度快，对工件热影响小，但设备复杂，对工件形状适应性差，适于小件批量生产。

4.2.4. 激光、电子束熔结

激光、电子束等高能量密度热源已逐步应用于熔结工艺，有效地解决了对基体的热影响问题。

用于熔结的激光器多为 10kW 以上的 CO_2 激光器，合理地调节激光束聚焦宽度，功率与扫描速度，可以熔结涂层而使基体受热影响极小，激光熔结速率极高，涂层致密均匀，氧化物夹杂极少。

激光除可对喷涂层进行重熔外，也可把载有涂层粉料的氩气流与激光束一起打到基体表面，形成涂料熔池，扫描后骤冷凝固成结合牢固的涂层。

在真空条件下，用聚焦电子束扫描也可进行熔结涂层；由于注入电子束能量 85～95%可被基体吸收，所以电子束是一种比激光束效率更高的聚焦能源；但由于电子束能量稳定性较差，熔融带不均匀，所以电子束熔结涂层均匀性劣于激光熔结。

4.3. 堆焊技术

堆焊是用焊接方法在零件表面堆敷一层具有一定性能材料的工艺过程，其目的是为了提高零件的耐磨、耐热、耐蚀等性能或恢复零件尺寸[52]。

堆焊技术可合理利用不同性能的材料，获得优异的综合性能，可显著提高零件的使用寿命，节省制造、维修费用。目前堆焊已广泛地用于新零件的制造和旧零件的修复。

堆焊过程中焊接材料和母材表面均熔化混合形成原子结合的接头，其物理本质与一般焊接工艺相同。但由于堆焊的主要目的在于发挥表面堆焊层的性能，所以需注意下述特点。

a. 选定合适的堆焊合金　根据零件的工况条件和失效形式合理选择堆焊层材料，才能保证堆焊零件有较高的使用寿命。表 3 给出了一般堆焊材料选择指南[53]。

表 3　堆焊合金选择的一般指南[53]

工作条件	堆焊用合金
高应力金属间磨损	亚共晶钴基合金、含金属间化合物钴基合金
低应力金属间磨损	堆焊用低合金钢
金属间磨损＋腐蚀或氧化	大多数钴基或镍基合金
低应力磨料磨损、冲蚀、磨蚀	高合金铸铁
低应力严重磨料磨损、切割刃气蚀	碳化物 钴基合金
严重冲击	高合金锰钢
严重冲击＋腐蚀＋氧化	亚共晶钴基合金
高温下金属间磨损	亚共晶、含金属间化合物钴基合金
凿削式磨料磨损	奥氏体锰钢
热稳定性、高温蠕变强度 (540℃)	钴基合金、碳化物型镍基合金

b. 尽量降低母材对堆焊层的稀释率　堆焊层一般含有较多的合金元素，零件基体多为普通低碳钢或低合

金钢，只有降低稀释率才能以最少的堆焊层数实现所需的堆焊金属成分。

c. 注意堆焊层与基体的匹配　堆焊合金一般含碳量较高、合金元素较多，焊接性较差，与基体成分相差悬殊，在堆焊层中易产生大的热应力和组织应力，导致开裂甚至剥离。因此要求堆焊层与基体材料有相近的膨胀系数和相变温度。

堆焊方法很多，几种主要的堆焊方法的特点列于表 4[54,55]。

表 4　几种主要的堆焊方法的特点比较[54]

堆焊方法	渗合金方法	稀释率① %	熔敷速度 kg/h	单层最小堆焊层厚度 mm	熔敷效率 %
氧乙炔焰堆焊	实芯焊丝、管状焊丝	1～10	0.5～2.7	0.8	100
	合金粉末	1～10	0.5～6.8	0.8	90
手工电弧堆焊	实芯焊条、药芯焊条	10～20	0.5～5.4	3.2	65
熔化极气体保护堆焊	实芯焊丝、管状焊丝	10～40	0.9～5.4	3.2	90
钨极氩弧堆焊	实芯焊丝、管状焊丝	10～20	0.5～4.5	2.4	98
埋弧堆焊					
单丝	管状焊丝	30～60	4.5～11.3	3.2	95
多丝	管状焊丝	15～25	11.3～27.2	4.8	95
单带极	带极	10～20	12～36	3.0	95
多带极	带极	8～15	22～68	4.0	95
等离子堆焊	合金粉末	5～15	0.5～6.8	0.8	90
	焊丝	5～15	0.5～3.6	2.4	98
电渣堆焊	焊丝	10～14	20～60	15	98
	板极		<150		98

① 稀释率指单层堆焊结果。

4.3.1.　氧-乙炔焰堆焊

氧-乙炔焰堆焊是利用氧-乙炔为热源的堆焊方法。其火焰温度较低（约 3100℃），火焰能量可调，可获得很小的稀释率（1～10%）和小至 1mm 以下的均匀薄堆焊层。一般使用碳化焰。这种方法简便、灵活、成本低。但由于是手工操作，生产率低、劳动强度大。所以氧-乙炔焰堆焊主要用于要求表面光洁、质量高、精密的零件的堆焊、以及在批量不大的中、小型工件上进行小面积的堆焊。现已在阀门、带锯杆、犁铧及各种农用机械上得以广泛应用。

4.3.2.　手工电弧堆焊

由于手工电弧堆焊的设备就是一般的交、直流焊机，通过实心焊条或药芯焊条，能获得几乎所有的合金堆焊成分，因此这种方法仍是目前在生产小批量堆焊件和修复强化零件中应用最多的一种堆焊方法。这种方法的缺点是生产率低、劳动条件差、难以获得薄而均匀的堆焊层。手工电弧堆焊最常见的缺陷是裂纹和零件变形，防止方法是焊前预热工件和焊后缓冷。

4.3.3.　埋弧堆焊

埋弧堆焊又叫熔剂下自动堆焊，其电弧在焊剂下形成。

埋弧堆焊常使用 300～900A 大电流，其生产率高；堆焊过程系自动化生产，其堆焊层质量稳定；由于电弧完全为焊剂所覆盖，无飞溅及弧光辐射，改善了劳动条件。但埋弧堆焊设备较大，焊剂使用前须烘干，不易现场施工；且稀释率高，常须堆焊 2～3 层才能保证所需性能；堆焊时易开裂变形；熔池大，只适于水平位置堆焊。

埋弧堆焊是各种堆焊方法中应用最广的一种，主要堆焊铁基材料。如在大直径石油化工容器内壁堆焊耐腐蚀不锈钢层，轧钢机轧辊上堆焊耐磨层等[55]。

单丝埋弧堆焊用于堆焊面积小或工件线能量受限制的场合。例如 1000 吨水压机工件缸柱塞采用 2Cr13 焊丝配合焊剂 260 堆焊 2mm 厚，堆焊层硬度达 HRC45，使用寿命提高 4 倍。

多丝埋弧堆焊分串列、并列两种，可提高电流，减少熔深。

带极埋弧堆焊可进一步提高熔敷速度，焊道宽而平整、熔深浅而均匀、稀释率低，一般带极厚 0.4～0.8mm，宽约 60mm。如果借助外加磁场控制电弧，可用 180mm 宽带极[55a]。

4.3.4.　熔化极气体保护堆焊

熔化极气体保护电弧堆焊时焊接电弧、熔池和工件表面主要用氩气或二氧化碳气体或加入少量氧气的混合气保护。

用氩气保护时，合金元素在施焊中不会烧损，所以堆焊层质量高，常用于钴基、镍基合金堆焊；也是自动化堆焊铝青铜最合适的方法。

二氧化碳气体保护电弧堆焊成本较低，但堆焊层质量差，只适合堆焊性能要求不高的零件。

振动电弧堆焊是熔化极气体保护电弧堆焊的一种，它是焊丝以一定频率和振幅振动的电弧脉冲自动堆焊。其特点是熔深浅、堆焊层薄而均匀、工件受热影响小；但堆焊层质量不高。常用于修复汽车、拖拉机曲轴等零件。

4.3.5.　等离子堆焊

等离子堆焊是利用联合型等离子弧或转移型等离子弧为热源，以合金粉末或焊丝做填充金属的一种熔化焊工艺。

与其它堆焊工艺相比，等离子堆焊的弧柱稳定、温度高、热量集中，规范可调性好，可控制工件熔深、降低稀释率，熔敷效率高，焊道宽4.8～38mm，焊层厚度0.8～6.4mm；等离子堆焊设备成本高、堆焊时存在噪音、辐射等污染。

粉末等离子堆焊材料来源广，堆焊过程可实现机械化，特别适用于大批量、高效率地堆焊钴基、镍基、铁基合金。例如石油裂化设备的管道其工作温度达540～590℃，又受到磨料侵蚀，可用等离子堆焊单层高铬铸铁即确保质量。

4.3.6. 电渣堆焊

电渣堆焊可用丝极或板极，板极最宽达300mm，其堆焊熔深均匀、稀释率低、熔敷速度很高而焊剂的消耗远低于埋弧堆焊。堆焊层的厚度最高达150mm。其主要缺点是熔合线附近成分变化过陡，高温使用时堆焊层易剥离。因此常采用第一层埋弧堆焊后，第二层电渣堆焊的工艺。

电渣堆焊除常堆焊不锈钢外，也用于堆焊镍铬合金。

5. 特种表面强化及涂层技术

5.1. 粘涂技术

粘涂技术全称为胶粘涂层技术，是指将填加金属材料的复合材料胶粘剂涂敷于清理好的零件表面，以获得零件所需性能的一种表面技术。

粘涂作为粘胶技术的发展，具有适用材料广泛、应力分布均匀等粘接技术的优点。作为一种表面涂层技术，与堆焊、电镀、热喷涂相比，粘涂技术工艺简便，无需专门设备，一般室温操作，不会产生热影响区和变形，成本最低。

粘涂层厚度可从几十微米到几十毫米。粘涂工艺适用于某些特殊工况和特殊部位失效的零件的修复，比如燃气罐、贮油箱、井下设备等易燃易爆的零部件、形状复杂或薄壁的零件、及某些大型的难以拆卸的零件，采用其它表面涂层技术修复困难，而采用粘涂技术，只需将配制好的胶涂敷于清理好的工件表面，固化后略加修整即可使用，十分便利安全。

对某些难于或无法焊接的材料，比如铸铁、硬化钢板、塑料、橡胶、陶瓷等制成的零部件以及对某些缺乏热修复条件却又急需修复的零部件，采用粘涂方法更为理想[55b]。

粘涂技术主要缺点是涂层中含有大量高分子材料，存在老化问题、涂层冲击韧性低，与堆焊等冶金结合比，结合强度较低，所以粘涂层一般仅适用于低应力条件下零件的修复；粘涂层使用温度受到限制，除少数无机型涂层工作温度较高外，多数粘涂层在150℃下使用。

(1) 粘涂层种类 粘涂层按用途可分为以下几类。

a. 填补涂层 主要用于修补铸件缺陷和恢复零件尺寸。例如修复铸铁机壳、各类箱体、沟槽、铸造砂眼、缩孔等缺陷。这种涂层分膏状和液状两种，其中液状涂层主要用于填补不易流入的深而窄小的孔隙。

b. 密封堵漏涂层 主要用于裂纹修补、端盖密封及油、气管道堵漏等。

c. 耐磨涂层 耐磨涂层分为抗磨涂层和减摩涂层两种。抗磨涂层主要靠填加硬质材料提高耐磨性，它又可分一般涂层和弹性涂层。一般涂层用于犁铧、混砂碾、浆料输送槽及各种泥浆泵等低应力磨料磨损零件的修复；弹性涂层一般由高弹性耐磨橡胶交联化合物和硬质材料组成，可有效抵制冲击应力和流体介质中悬浮颗粒对金属表面的凿削，主要用于修复水轮机叶片、流化床、风扇、螺旋桨等受冲蚀、气蚀磨损的零件，并需采用底胶粘接。减摩涂层主要填加了石墨、二硫化钼、聚四氟乙烯等减摩材料，主要用于维修机床导轨、轴套、活塞等摩擦磨损工件[55c]。

d. 耐腐蚀涂层 由具有良好耐磨蚀性的粘结剂和填料组成，主要用于修复化工泵、腐蚀液槽、输送酸碱管道、箱体等腐蚀件，亦可作为预保护涂层。

e. 导电涂层 主要用于需要导电部位的修补，如粘涂-电刷镀复合工艺中沟槽的填补。

f. 其它涂层 如耐高（低）温涂层、绝缘涂层、抗辐射涂层等。

(2) 粘涂层的组成、粘涂层品种繁多，配方不一，但一般是由粘料、固化剂、特殊填料及辅助材料组成。

a. 粘料 粘料是涂层的粘合物质，也称基料。粘料通常为有机高分子化合物，常用的有环氧系、氨基系、酚醛系、呋喃系和不饱和聚酯等热固性树脂。其中双酚A型环氧树脂应用最多。

b. 固化剂 固化剂是一种可以使低分子聚合物或单体经一定化学反应，生成高分子化合物或使线型高分子化合物交联成体型高分子化合物的物质。其作用是与粘料发生化学反应，形成网状体型聚合物，粘涂料各组分包络在“网状体”中，形成固化物涂层。

粘涂层用固化剂要求其固化物硬度高、韧性好、耐磨性好，最好能室温固化，固化时间短。

c. 特殊填料 特殊填料在粘涂层中起着非常重要的作用，如抗磨、减摩、耐蚀、绝缘等，特殊填料的选择决定了粘涂层的性能。要求填料应是中性或弱碱性，不含结合水、与粘料亲和性好，对液体及气体吸附性少；要有足够的耐热性和一定纯度；其粒子密度小，分散性好，在树脂中沉降要少。

填料包括一种或多种具有一定粒度大小的粉末或纤维，有氧化物、碳化物、氮化物、硼化物和人造金刚石等抗磨材料，有石墨、二硫化钼、聚四氟乙烯等减摩材

料，耐腐蚀涂层可选耐化学性好的陶瓷和塑料，导电涂层可选择银镍、铜或石墨作填料。

d. 辅助材料 辅助材料包括增塑剂、增韧剂、稀释剂、固化促进剂、偶联剂、消泡剂、防老剂等，其作用是改善涂层性能如韧性、抗老化性等以及降低胶的粘度、提高涂敷质量等。

根据上述四种组分所起作用，按照不同使用要求，选择合适的配方，这是粘涂技术的关键。

(3) 粘涂层涂敷工艺 粘涂剂一般是双组分糊状物质，使用时须按规定配比称取、混匀后在适用期内涂敷于清洗干净的基材表面，固化形成涂层。粘涂工艺一般可归纳为：初清洗→预加工→最后清洗及活化处理→配胶→固化→修复、清理或后加工。

(4) 粘涂产品及应用发展 列举一些产品及应用情况如下。

a. 美国 Belzona 高分子合金修补剂 粘涂技术最早是 Belzona Molecalar 公司在 1952 年建立，该公司发展的高分子合金修补剂已在各行业得以应用，美国航天飞机、南极站等恶劣条件下的修补也曾使用该产品。中国吉林化学工业公司曾采用 Belzona 合金修补剂，在不间断生产条件下，修复了带压脱碳塔和阀门、泵叶轮等，确保设备连续运行。

b. 瑞士 MeCaTeC 系列涂层 MeCaTeC 系列涂层是瑞士 Castolin Eutectic 公司的产品，有 8 个品种。北京矿务局机电厂，用 MeCaTeC 粘涂层修补了煤水泵漏室、渣浆泵室及杂质护板等挽救这批已报废产品价值 1.77 万元，而维修费仅几百元。

c. SKC 及 DIAMANT 系列修补涂料 SKC 系列耐磨涂层由联邦德国滑动涂层技术公司制造；DIAMANT 系列粘涂层则由联邦德国 Szulc 公司生产，其产品主要用于机床制造行业滑动面的耐磨强化。

d. TG 系列胶粘修补剂 中国北京天工表面材料技术有限公司研制开发的 TG 系列产品有九大类几十个品种，广泛用于耐磨、耐蚀修复和预保护涂层。如太原橡胶厂炼胶车间 XHM-140 密炼机端盖固定孔受水气腐蚀，单边蚀损超过 1mm，漏水严重，若用传统方法共需材料加工、运输等费用几万元，还要停产多天。采用 TG406 耐腐蚀胶修复，8 个内径 ϕ70 的孔仅用 2 天修复，成本仅几百元。

e. 快速堵漏胶 “渗、漏、滴、冒”一直是化工领域十分棘手的难题，停机堵漏会造成巨大经济损失。70 年代以来逐步发展起来的带压堵漏粘涂技术简称带压堵漏技术，指在不影响正常生产的情况下，带温带压修复泄漏部位，达到重新密封的一种特殊技术手段[58]。在贮存各种油类及水、酸、碱、盐、大部分化学品及各种气态的罐、箱、管等设备产生泄漏时，均可用带压堵漏技术边漏边补，修复时间短。中国兰州化工研究院、沈阳橡胶工业制品研究所已成立了带压堵漏集团，在石油、化工领域发挥了巨大作用。

5.2. 激光表面处理

激光是目前能量密度最高的热源，具有很好的方向性、单色性和相干性，利用这些特性对金属或零件进行表面处理，可有效地改变材料表面的化学成分和物理结构，获得具有独特性质的过饱和固溶体、亚稳相、超细化晶体结构、陶瓷化合物和非晶态等，可有效改善零件表面的机械和物理化学性能，这些方法称激光表面处理，也叫激光表面改性。

激光表面处理技术主要有激光表面强化、激光合金化、激光涂敷、激光“上光”等。激光表面改性技术与其它表面改性技术相比有以下特点。

a. 改性层有足够的厚度，适应工程需要 激光改性层厚度一般在 0.10～1.0mm，激光涂敷则可根据需要增加厚度，不象离子注入或镀膜只有数百 nm 至数十 μm 的改性层，工程应用受限。

b. 结合状态良好 激光处理中改性层和基体材料之间及改性层内部都是致密的冶金结合，不会发生改性层与基体的脱落。而 CVD 和 PVD 镀层和基体属机械或半机械结合，工艺掌握不慎就会造成镀层脱落。热喷涂涂层中也有一定气孔率，影响涂层和基体的结合。

c. 高功率密度的激光，能量集中 适于进行局部表层处理，对零件整体热影响小，因此对一些细长的杆件、导轨和薄片的处理，热影响和热变形都很小。

d. 工艺柔性大 激光器本身作为一独立单元，可用导光系统将激光导向需要处理零件的局部，如深孔、内孔、盲孔、凹槽等。

e. 激光束的功率、光束大小和形状、扫描速度等参量可控性好 采用数控技术，配以计算机 CAD/CAM 技术，不仅可自动完成一般平面图形的改性，而且可用于三维工件的表面改性。

f. 方便可行 多数情况下可在大气中进行，无污染、噪音、辐射等公害，劳动条件大大改善。

因此激光表面处理成为当前国际上倍受重视的新兴表面技术，一些工业发达国家已实现商品化，美国以年产值递增 25%(包括切割和焊接)。日本光学产业技术协会曾预测，日本表面处理机销售产值到 2000 年可达 535 亿日元。中国的激光处理技术曾被列入“六·五”、“七·五”技术攻关项目，现 1～2kW 的 CO_2 激光器已实现商品化，5kW 和 10kW 的激光器已相继研制成功，正从实验室走向工业市场，为激光表面处理技术提供了必要的物质基础。

5.2.1. 激光相变硬化

激光相变硬化是激光表面处理中最成熟、应用最多

的一种。它是利用激光照射到具有固态相变的铁碳合金的表面上，使表面的薄层金属迅速升温至奥氏体温度，当激光离开后，高温的表层被处于常温的内层材料快速冷却，即"自淬"，使表层的组织结构和性质发生明显变化，所以激光相变硬化也称激光表层淬火。

激光相变硬化的金属学过程是经相变硬化处理后，其组织为超细化的隐晶马氏体，并出现高密度位错等，表层存在较大残余压应力。因此，表层的硬度、耐磨和抗疲劳性能均得以提高[57]。

金属材料成分、表面光泽和粗糙度对光能的吸收和反射均有影响。通常在激光处理前，将金属表面黑化，增加对光的吸收率。

激光相变硬化工艺所需功率密度在10^3～10^6W/cm²间，其大小依赖于光斑面积、材料特性和扫描速度。硬化层深度约在0.1～3mm内，其硬化深度、激光功率、光斑面积等参数间，存在如下关系[58]：

$$H=\frac{P}{\sqrt{VD}}$$

式中 H——硬化深度；

P——激光功率；

V——处理速度；

D——光斑直径。

美国通用汽车公司的Saginaw工厂首先于1974年9月将激光相变强化技术处理可锻铸铁材料的转向器箱体，采用15台激光器，实现日产3万件的激光淬火生产线，耐磨性提高10倍，费用仅为氮化的1/5，节电90%。

中国长春第一汽车制造厂已成功地对汽车缸套内壁进行激光固态相变处理，用8台1.5kWCO_2激光器建立自动生产线，全部汽车缸体均采用激光淬火工艺。

5.2.2. 激光表面合金化

激光表面合金化需要比激光固态相变硬化更大的激光功率密度。在廉价材料的表面上添加新的合金元素，用高能激光束辐照熔化，新添元素与基体表层熔合而成一种与基体及新添材料性质完全不同的新的合金表层，达到表面改性的目的。这种方法既可改变表面物理状态，又可改变化学成分；既可使廉价金属获得各种高级性能，又可使非相变硬化材料（如Al、Cu、Ni等）得以强化。

激光合金化过程中，合金元素的加入工艺常用电镀、蒸镀、离子注入、溅射及粉末涂层等方法。美国、英国、日本等国多用5～10kW连续CO_2激光器，光斑面积6×8～18×18mm²，由光束摆动或组合镜实现；扫描速度4～8mm/s；合金层厚度1～2mm[59]。

美国VACO公司在汽车排气阀上进行激光合金化，把配有30%Cr的金属粉末预涂于排气阀基体上，然后激光熔化并机加工，零件的耐磨性、耐蚀性和抗冲击能力提高。该工艺的采用使排气阀的价格下降80%。

5.2.3. 激光涂敷

激光涂敷的原理与堆焊相似，把预先配好的合金预制在要处理的零件表面，然后用大功率的激光熔化或激光熔化的同时把合金粉末喷注在熔池内。不像激光合金化那样新添入合金与基体表层全部混合，而是预制新合金全部熔化，基材表面微熔，激光离去后，凝固并形成与基体牢固结合的涂敷层。

激光涂敷的目标主要是提高零件表面的耐磨、耐热和耐腐蚀性。例如在刀具和石油钻头上涂敷WC，提高耐磨性；汽轮机和水轮机叶片上涂敷Co-Cr-Mo合金，提高耐磨和耐腐蚀性。目前最引人注目的是陶瓷和某种金属粉末混合而进行的涂敷，很有发展前途。

5.2.4. 激光"上光"

激光"上光"是美国康涅狄格州United Technologies公司在1975年开发的技术，用功率密度高达10^4～10^7W/cm²激光迅速进行扫描能建立起很高的温度梯度，使激光能量几乎全部用来熔化表层形成1～10μm的熔化层，移去激光后得到10^8℃/s的平均冷却速度，使凝固层形成极细乃至超细化晶粒或非晶态层。

激光"上光"处理可减少表层成分偏析、熔合表面缺陷，提高零件表面强度、塑性和耐腐蚀性。

5.2.5. 其 它

激光冲击硬化、激光熔融扩渗、激光化学气相沉积等，对提高零件表面性能都很有成效，目前均在进行探索性研究。

5.3. 电子束表面改性技术

电子束表面改性技术是利用空间高速定向运动的电子束，在撞击工件后将部分动能转化为热能，对工件进行表面处理的技术。

电子产生及电子束形成的原理较简单。发射材料加热后，表面由于热发射效应发射电子，热发射电子在电场作用下沿场强反方向运动，当工件接正极，热发射材料接负极，热发射电子会连续不断地加速飞向工件，形成电子束流，通过电子偏转线圈，将束流会聚形成较高的能量密度。一般将产生、加速及会聚束流的装置称为电子枪。电子枪的工作电压通常几十到几百千伏，为防止高压击穿，束流散射及其能量减损，电子枪的真空度须保持在6.67×10^{-2}Pa（5×10^{-4}Torr）以上[60]。

电子束在真空条件下可同激光一样用于表面改性。与激光表面处理相比，电子束表面处理具有高能量密度热源共有的特性，但加热原理完全不同，因此用于表面改性也存在差别。电子束比激光更容易被固体金属吸收；

电子束功率可比激光大一个数量级；二者防护方法也不同，电子束照射时防护X射线，激光照射时，则防护散乱的光。总之，在真空中进行表面改性时，电子束要远比激光优越。

电子束表面改性的方法主要包括电子束淬火，电子束表面合金化等。

5.3.1. 电子束表面淬火

电子束表面淬火是利用电子束为热源，使基体材料表层发生马氏体相变而进行的表面强化。

电子束表面淬火在美国于76年曾用于柴油机阀门凸轮推杆制造中，用于气缸底部球座部分的表面淬火[61]。

5.3.2. 电子束表面合金化

提高电子束功率，基体材料表面发生熔化，在熔敷的地方添加合金元素即可进行电子束合金化[62]。

汽车用转缸式发动机中振动最厉害的顶部密封件的制造，采用了电子束熔融处理。密封材料是有贝氏体组织的铸铁，不仅有一定的强度和韧性，还要使其侧面和端面具有抗磨性。将密封面用电子束熔化约3mm深，由于急冷，就可得到比任何铸件都细的渗碳体组织。

电子束处理是在真空中进行的，可使对活泼元素材料进行合金化。例如钼的镍覆盖层电子束表面合金化，严格控制热输入，在最佳规范区内，表面可得到很薄、均匀的镍层。

5.4. 电火花表面强化技术

电火花表面强化技术是通过电火花放电的作用把一种导电材料涂敷熔渗到另一种导电材料的表面，从而改变后者的表面物理、化学性能的金属表面处理方法。

金属表面电火花强化原理为：在工具电极与工件间接上电源，振动器的作用使工件与电极间放电间隙频繁变化，电极与工件间不断产生火花放电，从而实现表面强化。

电火花表面强化过程如下：当电极与工件分开较大距离时，电源经过电阻R对电容C充电，同时工具电极在振动器带动下向工件运动。当工具电极与工件间接近到某一距离时，间隙中空气被击穿，产生火花放电，使电极和工件局部熔化。当工具电极继续接近工件并与工件接触时，火花放电停止，接触点流过短路电流，使该处继续加热。电极继续下降，使适当压力压向工件，使熔化了的材料互相粘结、扩散形成合金或产生化合物熔渗层。工具电极在振动器的作用下离开工件，由于工件热容量比电极大，工件放电部位急剧冷却。经多次放电，并相应移动工具电极位置，工具电极的材料粘结，覆盖在工件上，形成表面强化层。

电火花表面强化包含有超高速淬火、渗碳渗氮、工具电极材料转移等金属学过程。其强化层金相组织由"白亮层"的司太立合金层、合金扩散层和热影响层组成。

电火花表面强化的工艺特点如下。

a. 强化在空气介质中进行。不需要特殊复杂的设施，电火花强化机小巧轻便、价格便宜。接通220V电源随时可进行表面强化处理。

b. 可用于机械零件、夹具、量具、刀具等局部表面处理，强化前不需经特殊预处理，强化过程不会产生热变形。

c. 可根据工件表面不同要求，选择适应的电极材料。对于耐磨零件强化，常选用含WC、TiC等硬质合金材料；对于需修补或防蚀要求的工件，则可选择W18Cr4V、Cr12、T12、T10等材料。

d. 电火花表面强化主要缺点是生产率低，表面粗糙度差，强化层厚度不够理想。

电火花表面强化主要用于模具、刃具和机械零件修补，也可用于提高耐磨性及耐蚀性。例如把硬质合金材料通过电火花表面强化在碳钢制成刃具表面形成涂层，可提高其表面强度（达到HV1100～1200，相当于HRC70～72），增加了耐磨性，使用寿命提高3倍。

对于机械零件易磨损部位的表面强化或修补，一般不需要在整个表面上形成强化层，只需用电火花强化层涂敷成网状。

6. 涂层表面检验及试验

6.1. 涂层表面形貌观察及分析[70,71,74,77,78]

表面形貌分析主要包括两方面内容：表面金相组织的变化及表面几何轮廓的变化（另见表面分析）。

光学显微镜是观察显微组织的一种常用仪器，所采用的照明源是可见光。图像衬度主要来源于试样表面的高低不平对光线产生不同的反射和吸收。所取金相试样表面经抛光、腐蚀后，不同组织被腐蚀程度不同，出现高低的差异，因而可清楚地分辨出来。近年来，随着高温技术、激光技术、全息摄影技术等新技术的发展，又出现了各种新型的光学显微镜。

扫描电子显微镜（SEM），是用聚焦得非常细的电子束作为照明源，以扫描方式照射到试样上，然后将从被照射点所激发出的表面信息（如二次电子、背反射电子、俄歇电子、特征X射线和阴极发光等）加以处理放大，从而获得几倍到几十万倍放大像的一种电子光学仪器。目前这种显微镜的分辨率最高可达0.8nm（8Å）。由于扫描电子显微镜试样制备的要求比较简单，有些大块试样，甚至实际零件也可放入样品室直接进行观察，分辨率又高，如果显微镜与能谱仪（EDX）和波谱仪（WDX）联机，还可同时进行表面成分的分析，因此它是一种应用最普遍

的表面形貌分析仪器。

透射电子显微镜(TEM)的物理基础是高速运动的电子具有波动的性质，其波长和加速电压之间存在固定关系。其次经特殊设计的电磁透镜对电子束可进行汇聚并使之成像，其原理与光学显微镜类似。根据入射电子与物质相互作用原理，当电子束穿过薄试样时，将会发生吸收和散射现象。如果试样是晶体薄膜，则会产生衍射现象。透射电子显微镜的图像衬度主要是由电子在试样上不同区域的散射程度不同所造成，也与衍射密切有关。由于电子能穿透的试样厚度有限，这种仪器只能用以观察薄膜样品，如其工作电压为100～200kV，最多只能观察几百nm（几千Å）厚的样品。如果要求用透射电子显微镜观察厚块试样，则只能采用复型技术，即在试样表面上复上一层复型材料，把其表面轮廓复印下来，再在显微镜下观察取下来的复制品试样。这种复型样品的制备十分麻烦，如不小心，往往会歪扭原来的组织。透射电子显微镜是深入观察分析金属内部微观结构的有力工具，但由于样品制备的困难，其应用不如扫描电子显微镜普遍，仅在特殊需要时使用。

对表面几何轮廓的立体观察和分析，主要借助于光学的体视显微镜，即对于同一部位采用两个不同角度观察的图像进行复合观察，可获得具有立体感和深度感的图像。但其局限性是所能观察的倍数有限，一般不大于150倍，且不能拍摄立体对照片和进行立体分析。在透射电子显微镜中，应用倾角试样台，可以对样品同一区域拍摄两张照片，因而可从立体的角度去观察样品的三维特征。但扫描电子显微镜比其它类型显微镜具有特殊的优点，可以从低倍到高倍实现立体观察和立体分析，基本上概括了从光学显微镜到透射电子显微镜的放大倍数范围，而且一次聚焦后可以随意改变倍数，真正实现了全面的立体观察和立体分析。

6.2. 涂层表面成分分析[70,71,74,77,78]

如果样品中被分析的体积是1μm³的数量级，则这种成分分析称为显微成分分析。为了实现显微成分分析，通常采用一定能量的电子束或离子束作为微探针去激发固体样品，使产生反映样品表面特性的二次束，然后对其进行能谱分析或质谱分析，从而获得表面的元素组成和浓度等信息（另见表面分析）。

利用入射电子激发X射线以进行元素分析的仪器，称为电子探针显微分析仪。在近代的扫描电子显微镜中，一般都备有电子探针X射线显微分析的功能，与X射线波谱仪（WDX）和X射线能谱仪（EDX）组成联合分析系统。波谱仪的工作原理是：将激发出的特征X射线入射到分析晶体上，再反射到探测器上，转动探测器，使具有一定波长的X射线能被接收，并转换为电信号，通过对信号的处理进行成分的定性定量分析。能谱仪的工作原理为：将激发出的X射线谱，用一种专门的（漂移锂硅）探测器接收，X射线使硅原子电离而产生若干电子-空穴对，其数量与X射线的能量成正比。将收集的电子-空穴对转换为电压脉冲，通过多道脉冲分析器，可以得到一个按能量展开的特征X射线能量分布图谱。一般来说，EDX方法适于进行原子序数大于11以上元素的快速定性或半定量分析，而WDX方法则适用于要求分析精度较高和超轻元素（如$Z<11$）的分析。对于粗糙表面试样通常采用EDX分析，因为试样表面的凹凸对这种分析方法的定量结果影响较小。

利用波谱或能谱仪进行试样表面化学成分分析的方法有3种：一种是点分析，即把电子束固定照射在特定点上，对该点作定性定量分析，被分析的选区尺寸可以小到1μm；第二种是线分布，使电子束在试样表面沿一条直线作缓慢扫描，就可以得到一种以元素浓度对应试样位置的线分布曲线；第三种是面分布，即使电子束在试样表面上做光栅状扫描，X射线分析只输出某一种感兴趣元素的信号，在荧光屏上以亮点的形式形成一个成分分布图。

当需要知道表面几个原子厚度的化学组成时，上述电子探针的分析方法显然不能满足要求，需要采用俄歇电子能谱分析（AES）技术。它的分析深度为0.5～1nm（5～10Å）。它的基本工作原理为：电子束照射到试样表面，激发出俄歇电子，经过圆筒型反射镜分析器，进入检测器，经放大即可获得俄歇电子能谱曲线。与其它表面分析技术比较，AES具有以下一些特点：

(a) 可以分析除氢和氦以外的所有元素，特别适用于原子序数低于20的元素分析；

(b) 检测极限为0.1%，对浓度小于10^{12}原子/cm²的信息也能测到；

(c) 可做微区分析，分析区域约为50nm(500Å)～1μm；

(d) 同离子溅射相结合，可以进行深度分析，给出元素沿深度方向的分布；

(e) 根据俄歇谱能峰的位移，也可以获得有关化学态的信息。

类似于电子探针显微分析，AES也能对试样进行点分析、线分析和面分析。

作为表面成分分析方法，还有电子能量损失谱分析(EELS)，二次离子质谱分析（SIMS），离子散射谱分析(ISS)，卢瑟福背散射谱分析（RBS）等等。

6.3. 涂层厚度无损检测法[70,75,79]

它是一种非破坏性测量方法，即利用机械的或物理的工作原理，不破坏试样（或工件）即能迅速、准确地测出涂层的厚度。在选择测试方法时，必须根据被测涂层的种类和厚度，选择合适的方法。

目前主要应用的无损检测涂层厚度方法有，磁性法、涡流法、X 射线荧光法和 β 射线反向散射法等。

磁性法的工作原理是以探头对磁性基体的磁通量或互感电流为基准，利用其表面的非磁性涂层的厚度不同，对探头磁通量或互感电流的线性变化值来测量涂层的厚度。因此它适用于磁性基体上的非磁性涂层的厚度测量。

涡流法的工作原理是利用一个载有高频电流线圈的探头，在被测试样表面产生高频磁场，由此引起金属内部涡流，此涡流产生的磁场又作用于探头内的线圈，使其阻抗发生变化。随着基体表面深层厚度的变化，探头与基体金属表面的间距改变，探头线圈的阻抗亦发生相应变化，因此测出探头线圈的阻抗值，就可获得涂层的厚度。这种方法同样适用于磁性基体上各种非磁性涂层厚度的测量。也可用来测量阳极氧化膜的厚度。

X 射线荧光法的工作原理是利用 X 射线管或放射性同位素释放出 X 射线，激发涂层或基体金属材料的特征 X 射线，通过测量被测涂层衰减后的 X 射线强度来确定涂层的厚度。这种方法能快速而精确地测量大多数涂层和基体材料的组合，但需要用标准厚度样品进行校正。可以测量直径小于 2mm 断面上的涂层，测厚范围一般在 4～25μm 之间。但由于测试仪器的成本高和其它条件的影响，应用尚不够普遍。

β 射线反向散射法的工作原理是用放射性同位素（如^{147}Pm）释放出 β 射线，在射向被测试样后，一些进入金属的 β 射线被反射至探测器。被反射的 β 粒子的强度是涂层种类和厚度的函数。因此，从探测器测量由被测涂层反射的 β 射线强度，即可确定涂层的厚度。这种方法也适用于大多数金属涂层和基体材料的组合，具有较高的精度。特别是当涂层金属与基体金属材料之间的原子序数差增大时，仪器对单位面积上涂层厚度的灵敏度也增大，因此特别适用于测量各种贵金属的薄镀层。

无损检测涂层厚度时，其测试精度除与仪器的性能有关外，测量误差往往涉及很多方面，如被测工件表面有无油污，灰尘或杂质，探头与测量表面的接触状态，探头定位是否良好，试样表面的曲率和粗糙度，测量部位的边缘效应等等，因此在测量时应充分注意尽量消除这些因素的干扰。

6.4.　涂层机械性能试验

6.4.1.　涂层自身抗拉强度

涂层自身抗拉强度是指涂层本身的强度，同涂层与基体相互作用无关。其试验方法见图 10[63]。

涂层自身抗拉强度测试时，将试样装在试验机上，在规定的拉伸条件下，均匀、连续地施加载荷，至试样断裂，记录最大断裂载荷，并计算抗拉强度。试验时要注意：

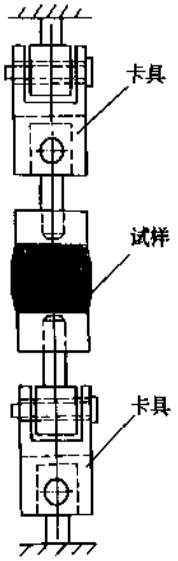


图 10　涂层自身抗拉强度测试原理图

a. 涂层厚度一般不小于 1.2mm，机加工后保留 1.0mm，涂层宽度不小于 60mm；

b. 拉伸的连接装置宜选用万向节连续装置，拉伸速度一般不超过 1mm/min 或加载速度不超过 9807N/min；

c. 测试结果应取同样条件下 5 个试样测定的算术平均值。

6.4.2.　结合强度

目前仅有结合强度不太高的热喷涂层等有标准的结合强度测试方法。其原理图见图 11。

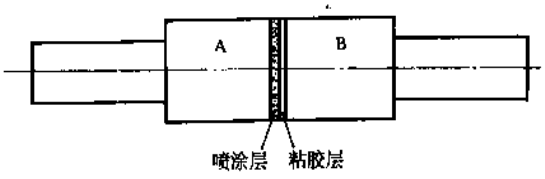


图 11　喷涂层结合强度测试原理图

喷涂层结合强度采用胶接对偶试样法测试，即在圆柱形试件 A 的端面喷涂后，再将喷涂面与同尺寸的圆柱形试样 B 用胶粘剂粘接起来，然后在拉伸试验机上施以均匀连续的载荷，直至试样拉断，记录最大断裂载荷，并计算结合强度。

试验时要注意以下几点。

a. 试验时，试件尺寸的变化，会得到不同的试验结果。一般规律是，随试件直径的增大，测定的结合强度值也增高。因此，在做同一批试验时，应保证试件尺寸

相同。目前，各国标准规定试验所选试样直径多在10～40mm[64~65]。

b. 同一批试件的喷涂厚度应尽量接近，且必须在整个试件横断面上保持均匀一致。因此，可先将喷涂层喷至0.8mm，再磨削至0.4～0.5mm，然后再与试件B粘接。试验时，喷涂层厚度最少不低于0.38mm，以防胶粘剂通过涂层孔隙等渗到结合界面，影响试验结果[67]。

c. 若试验中是结合型断裂，即涂层与基体间的破坏，则为拉伸结合强度；若发生内聚型断裂，即涂层颗粒间本身内聚力发生破坏，则为拉伸内聚强度，即涂层颗粒间的结合强度；若断裂处是在胶粘层内，则说明胶粘剂强度低于喷涂层强度，应换用粘合强度更高的胶粘剂[68]。

d. 测试结果应是5个相同试样在同种条件下测试结果的算术平均值。

对于粘涂层等，有时需测试涂层的剪切强度。其原理是在规定条件下，对单搭接结构试样的胶接面上施加拉伸剪应力，测定试样能承受的最大剪应力。胶接面的最大剪应力即为胶粘层的拉伸剪切强度。

除上述定量测试结合强度的方法外，还有些定性测量结合优劣的方法，如杯突试验、弯曲试验、划痕试验、锉削试验等。

对于薄涂层（涂层厚度低于最小渗胶层深度）及结合强度高于胶粘剂的涂层，目前尚无理想的手段定量测试其涂层与基体的结合强度。

6.4.3. 硬 度

涂层的硬度分为宏观硬度和微观硬度。宏观硬度是测量总涂层抗压入负荷的能力，采用布氏或洛氏硬度计测量。但由于许多金属涂层都具有一种非均质涂层结构，内含氧化物、空隙等，所以涂层的宏观硬度值一般比相同材料铸造或锻造组织都要低。

一般涂层硬度多采用维氏硬度，即采用显微硬度计，用锥角为136°的金刚石正四棱锥体，在选定负荷作用下，测定压痕正方形的对角线长度，再换算为显微硬度值。

测量维氏硬度时，须注意以下几点。

a. 涂层厚度一般应为0.1mm，以避免基体对测量值的影响。

b. 涂层在测硬度前试样表面须加工，表面粗糙度$R_a \leqslant 0.8\mu m$。当测量镀层时可直接抛光。

c. 测量时锥体应避免打在孔隙处，防止影响量测值。测量结果需是同一试样5个测量点的算术平均值。

6.4.4. 疲劳强度

涂层的疲劳强度难以量测；一般均指带有涂层的基体材料的疲劳强度，即涂层对坯料疲劳强度的影响。如果坯料的粗化处理方法不同，涂层材料不同，涂层工艺不同，都会使坯料的表面形态，应力状况产生变化，影响其疲劳强度。

一般涂层对基体坏料疲劳强度的影响可用旋转弯曲式疲劳试验法进行测定[69]。

6.4.5. 抗热震试验

抗热震试验也称热循环应力试验，是测定在反复加热-冷却状态下，涂层抗应力剥离的能力。试验是将试样按规定的时间暴露于火焰中，或放置于已加温的炉内，然后自然冷却或用空气吹冷，反复试验直至试样损坏为止。试样损坏后记录循环时间、循环次数和试样损坏情况。

6.5. 涂层的摩擦学性能试验

6.5.1. 摩擦的测定方法[73,75,76]

摩擦试验的目的，是为了测定相互摩擦的材料在不同条件下摩擦系数的变化规律，包括静摩擦与动摩擦试验。

测定静摩擦系数最简单的方法，是把重力为N的欲测物体放在对偶材料的斜面上，逐渐增加斜面的倾角，测得物体开始滑动时的倾角θ，然后采用下式计算即可得到静摩擦系数μ：

$$\mu=\frac{N\sin\theta}{N\cos\theta}=\mathrm{tg}\theta$$

也可把重力为N的物体放在对偶材料的平面上，用P力牵引，物体开始滑动时的力F就是静摩擦力，此时$F=P$。然后按$\mu=F/N$公式计算出摩擦系数。

动摩擦试验可在各种试验机上，通过安装的测定摩擦力机构，测出摩擦力，换算出摩擦系数。常用的测量机构有以下几种：

(a) 杠杆法，用杠杆加砝码的方法来平衡摩擦过程所产生的摩擦力矩；

(b) 弹簧法，用弹簧直接或间接地拉住摩擦副一方，然后从弹簧的弹性变形读出摩擦力；

(c) 电测法，把传感器附加在测力元件上，将摩擦力转换成电量。

传感器的类型可以用滑动电阻法、电阻应变片法、液体电阻法、电容法、电感法、差动变压器法等等。最常用的是电阻应变片法。

6.5.2. 磨损的测定方法[70,72,74~76]

磨损量的测定方法有很多种，需要根据实际情况选用合适的方法。

(1) 失重法 用试样磨损前后的重量变化来确定磨损量，这是最常用的一种方法。需要根据试样的重量和精确度要求选择合适的天平，一般采用万分之一或十万

分之一的微量天平。称量前后必须注意试样的清洗和干燥。

(2) 测长法　用摩擦面磨损前后的法向尺寸变化来确定磨损量。需要有一个测量的基准部位。常用的测量仪器有千分尺、千分表、测长仪、万能工具显微镜、读数显微镜等。对于微量磨损的情况，可以用专门的金刚石压头在试样上预先做出压痕，用磨损前后刻痕尺寸的变化来确定磨损量。

(3) 表面轮廓法　用轮廓仪或表面形貌仪测定摩擦表面磨损前后的轮廓或光洁度变化来确定磨损量。

(4) 沉积法　将润滑介质中的磨屑过滤或沉淀分离出来，用沉积物的质量来确定磨损量。

(5) 放射性同位素法　先将试样进行放射性处理，包括照射法、熔铸法、镀层法、镶嵌法等等，使之带有放射性，然后进行磨损，测量磨屑的放射性计量，即可换算出磨损量。近来用放射性同位素源 X 荧光法测量磨损，可不需要将试样进行放射性处理，只要将磨屑过滤收集，用放射性同位素源照射，激发磨屑中元素的特征 X 射线，再用仪器进行测量。

6.5.3. 磨料磨损试验[70,72,76]

磨料磨损试验机是根据磨损类型来设计的，因此它的分类与磨料磨损类型的分类是一致的。如按应力状态可分为凿削式、高应力及低应力磨损试验机；按磨料运动方式可分为固定、半固定和自由磨料磨损试验机。针对某些特殊工况条件，还设计有特殊类型的磨料磨损试验机，如冲击、动载、冲蚀、腐蚀、高温等。最常用的典型磨料磨损试验机有如下几种。

(1) 销-盘式试验机　这是一种固定磨料的试验机。一般采用一定直径的转动圆盘，在其上固定各种磨料制成的砂纸或砂布。销试样为不同直径的圆柱体。试样上用砝码加载，使销盘在一定速度下相对滑动。为保证试样永远与新砂粒接触，销在盘上运动的是一个螺旋形轨迹。

(2) 销-板式试验机　考虑到在销-盘试验机上试样的滑动速度在磨损过程中是变化的，因而将固定砂纸的圆盘改为长板式，将回转运动改为往复的直线运动。

(3) 橡胶轮试验机　这是一种三体磨料磨损试验机。其基本结构是将块状试样用一定载荷压在转动着的圆盘橡胶轮缘上，磨料被送入两个相对运动的固体表面之间，靠橡胶轮带动磨料在试样表面作有限的滚动并产生磨损。这种试验机能较好地模拟低应力磨料磨损而被广泛采用。

(4) 凿削式磨损试验机　这是专门为评价颚式破碎机零件材料而设计磨损试验机。用标准材料作为动颚板，试样为固定的矩形衬板，破碎一定量和尺寸的矿石等物料后测定磨损失重。

(5) 泥浆冲蚀磨损试验机　它主要用来模拟各种泵和水轮机类型零部件的磨损状态。其基本结构是在一个装有一定量砂浆的圆筒形容器中，由一个垂直的轴带动圆盘转动，圆盘上安装一个或一组柱形试样。试验进行一定时间后，测定磨损体积或失重。

(6) 腐蚀磨损试验机　基本结构也是试样在一装有介质的圆筒形容器中旋转，但为了进行腐蚀磨损试验，主轴和容器需要采用耐蚀的聚四氟乙烯和玻璃制做。由主轴连接出铜柱至铜环，通过碳刷引出导线，作为工作电极与参比电极。另有一个辅助电极与恒电位仪共同组成电化学测试系统。在试验过程中可以测出材料在介质中的极化曲线，然后换算出腐蚀速度。材料的腐蚀磨损总量则用失重法测定。用这种设备可以同时评价材料的腐蚀与磨损的综合影响和单独因素的影响。

6.5.4. 滑动磨损试验[70,73,75,76,78]

在干摩擦，特别是在油润滑条件下出现的粘着磨损、疲劳磨损和磨粒磨损等磨损形式，大都是在滑动摩擦过程中发生的。磨损机制的鉴别需要借助于各种微观分析手段，而其宏观磨损性能的评价则都是采用各种各样的滑动磨损试验机。

根据摩擦副的接触和运动形式、载荷和速度特征、环境条件以及试验要求分类，已有的磨损试验机类型不下百余种，需要本着最大限度模拟实际工作条件的原则正确选用。目前应用最普遍的典型滑动磨损试验机有如下几种。

(1) 滚子式摩擦磨损试验机（国内型号 MM-200）这是一种滑动兼滚动的试验机，可以采用线接触或面接触试样，试样尺寸 $\phi(30\sim50)\times10$mm，最大载荷 2000N，滚子转速 400r/min。可进行纯滑动、纯滚动和滚动兼滑动（允许滑差 10%）的磨损试验，可用于涂层材料耐磨性及润滑剂性能的评价。

(2) 环块磨损试验机（国内型号 MHK-500）　这种试验机可以对各种材料进行滑动摩擦磨损试验。试样制造方便，应用较为普遍，摩擦力用机械的方法测定，用一个测试杆的逆时针方向转动的趋势去平衡负荷杆顺时针方向转动的趋势。载荷范围 0～200N，速度范围 0～2000r/min。可用试样失重和测量磨痕宽度的方法确定磨损量。

(3) 四球机（国内型号 MQ-12）　这种试验机主要用于评价润滑剂承载能力，应用很普遍。也可用于测定涂层材料的摩擦磨损性能，方法简便，麻烦在于球试样的制备。基本结构是采用 4 个 $\phi12.7$mm 直径的钢球，1 个在上，卡在夹头内与主轴一起旋转，3 个固定在下面球座中，因此也是一种纯滑动接触的试验机。载荷范围 0～12600N，速度范围 60～3000r/min。从固定球座引出测力装置，借助扭力杆、差动变压器、或电子电位差仪显示

并记录摩擦力。用测量球试样失重或磨斑直径的方法确定磨损量。

6.5.5. 接触疲劳试验[76,80]

研究评价涂层材料的接触疲劳性能，需要选用适当的接触疲劳试验机和试验方法，迄今，对模拟性试样的接触疲劳试验已进行了大量研究，中国已先后研制出了ZYS-5型双面对滚式、ZYS-7型锥体式、JPM-1型和JP-BD1500型滚子式及TLP型推力片式等不同类型的接触疲劳试验机。在轴承、齿轮等零件的试验研究中发挥了重要作用。下面以应用最广的JPM-1型滚子试验机为例，简要介绍接触疲劳的试验方法。

试验机的结构主要包括传动系统，加载系统和润滑系统。传动系统由一系列变速齿轮构成，转速从1000至3000r/min分3档，改变挂轮可得到从0到30%的相对滑差。加载负荷通过杠杆机构实现，最大负荷为12740N。试件润滑是由齿轮油泵、经滤油器、通过试件再流回油箱。

上下滚子试样的直径可在 ϕ 50～70mm范围内变化，但需保证两试样的中心距等于60mm。为避免试验结果分散性太大，试样的硬度、表面粗糙度、尺寸精度、表面缺陷等必须经过严格检查，不符合要求者不得投入试验。疲劳失效的判据为：对硬表面（>HRC 50）以出现体积≥0.8mm^{3}或长度≥1.5mm的涂层剥落为准，对软表面以出现2%的麻点率为准。

作为材料、工艺的筛选试验，可选5个以上的应力水平，每一应力水平试验2个试样，测得一条中等寿命（10^4～10^7次）的*S-N*曲线。以连续3个试样的疲劳寿命超过10^7次的试验应力作为疲劳极限，也可以用10个左右的试样，在对比性试验应力水平下，做完全破坏试验，然后按韦布尔函数进行参数估计，测出*P-N*曲线。

作几种材料或工艺与接触疲劳寿命关系的定性比较试验时，可选取16个试样，在对比性试验应力水平下进行完全破坏试验，其中试样破坏数必须≥14个，然后按韦布尔函数进行处理，测出*P-N*曲线。

作为设计依据的高可靠性试验，可采用两种方案。(a) 用20个试样做完全破坏试验，其中破坏数≥16个，然后得到*P-N*曲线。(b) 选择5个以上应力水平，每一应力水平按(c)法求出*P-N*曲线，再按等概率的应力-循环次数曲线分布函数求出*P-S-N*曲线。

材料的接触疲劳性能是一种随机变量，一般接触疲劳试验的结果是极为分散的，为了获得较准确的接触疲劳性能，必须采用统计方法对数据进行处理，韦布尔方法就是目前最通用的处理方法。它的基本假设是在同一应力水平下，试样的疲劳破坏循环次数*N*服从破坏的概率*P*分布。采用具有特殊坐标的概率纸，可以使*P-N*曲线成为直线。

7. 安全与防护

几乎所有的金属涂层技术都存在着一些不安全因素，如高温、高电压、粉尘、有害气体、化学品、噪音、弧光等。因此，在实施各种金属涂层技术之前，必须对该种工艺方法的危险因素及对环境的影响有详细的了解，在制定了全面合理的防护手段之后，方可实施。

7.1. 化学电化学涂层技术的安全防护

化学电化学涂层技术安全防护内容基本相同，主要危害及防护措施如下：

a. 电源壳体均应接地；

b. 操作室，要戴橡胶手套，穿工作服。工作完毕后应清除手套，摘下手套后仔细洗手，工作室须通风良好；

c. 镀氰化物的溶液时，须严格用专门的水槽，毛刷清理，应防止酸、碱性强的镀液接触皮肤，如已接触，应立即清洗；

d. 镀后的废水须经处理后方可排放。

7.2. 表面冶金涂层技术的安全防护

各种表面冶金涂层技术的安全防护内容相差不多，现以热喷涂技术为例说明。

热喷涂生产中可能出现的有害因素见表5。

表5 热喷涂生产中可能出现的有害因素

工序	工　种	有害因素
工件表面制备	除锈 去油 酸洗	异种气体，粉尘
	喷砂	粉尘，噪音
热喷涂	等离子喷涂	弧光辐射，金属粉尘，臭氧，氮氧化物，噪音，高频电场等
	氧-乙炔火焰喷涂，喷熔，电弧喷涂	金属粉尘，热辐射，紫外线辐射，红外线辐射

对于热喷涂生产中出现的有害因素，只有保护措施得当，可以消除其危害性。热喷涂生产中主要有害因素相应的防护措施见表6。

7.3. 激光、电子束表面涂层技术的安全防护

在使用激光工艺的涂层技术中，应避免弧光照射到眼睛。

在使用电子束设备时，须严格注意超高电压的危险性。

表 6 热喷涂生产中主要有害因素的防护

有害因素	防护措施
臭氧，氮氧化物，金属粉尘	保持工作现场空气流通 安装封密式防护通气罩，并隔离操作 现场操作人员戴防护口罩 实现机械化、自动化操作，使操作者远距离控制
火焰及弧光辐射	现场操作人员戴护目镜或防护面罩 保护身体各部分，防止等离子弧光照射
噪声	戴隔音面罩 采用隔音室机械化操作
高频电场	对等离子喷涂设备的高频发生器加装屏蔽装置 提高设备的引弧能力、减少引弧时间

7.4. 粘涂技术的安全防护

粘涂技术的安全防护问题主要涉及化学物品的污染、有机溶剂的毒害、成品气味的刺激、易燃熔剂的燃烧等。

胶粘剂是由树脂、橡胶、稀释剂、固化剂、溶剂、防老剂、填料等组成。树脂、橡胶为聚合物材料，气味小、难挥发、基本无毒，但在固化时有会放出低分子物质，往往有毒。用于溶解、稀释和表面处理用的有机溶剂多是有毒的。有的固体填料亦有毒。

表 7 有害物质及粉尘的最高容许浓度

物质名称	最高容许浓度 g/m³	物质名称	最高容许浓度 g/m³
苯	50	甲苯二异氰酸酯	0.2
甲苯	100	丙烯腈	2
二甲苯	100	吡啶	4
甲醛	5	苯酚	5
苯胺	5	四氯化碳	50
氯化氢	1	氯苯	50
氨	30	甲醇	50
丙酮	400	乙醇	1500
溶剂汽油	300	二甲基苯胺	5
乙醚	600	二甲基甲酰胺	10
松节油	300	三氯乙烯	50
环氧氯丙烷	1	苯乙烯	40
丙醇	200	石棉粉	40
丁醇	200	石英粉	2
醋酸乙酯	200	滑石粉	4
醋酸丁酯	200	水泥粉	6
醋酸戊酯	100	三氧化二铬	0.1
光气	0.5		

因此，粘涂技术实施场地要有良好的通风条件，须将空气中的有害气体、蒸气粉尘的最高浓度控制在规定标准内，如表 7 所示。

参考文献

[1] 徐滨士，“表面工程——蓬勃发展的新兴领域”，科技日报，(北京)(1992.1.14)。

[2] 徐滨士、刘世参、马世宁等，“表面工程及其学科的发展”，《现代机械维修》，5～10 页，中国铁道出版社，北京，1993 年。

[3] 刘家浚主编，《材料耐磨抗蚀及其表面技术概论》，第 2 版，283 页，338 页，350 页，机械工业出版社，北京，1988 年。

[4] 杨烈宇等著，《离子轰击渗扩技术》，1～2 页，人民交通出版社，北京，1990 年。

[5] 杨烈宇等，《材料表面薄膜技术》，1～2 页，人民交通出版社，北京，1991 年。

[6] T. S. Sudarshan 著，范玉殿等译，《表面改性技术——工程师指南》，1 页，清华大学出版社，北京，1992 年。

[7] 速藤吉郎著，“表面工学”，pp. 1～2，日本養賢堂，1985.

[8] Ma shining, Xu Binshi, Liu Jiajun, “Development and Application of Surface Engineering of China”, in “The 2nd Japan-China Joint Symposium on Surface Engineering”, Welding Research Institute, Osaka University, Osaka Japan, November, 1993.

[9] 《钢铁热处理原理及应用》，上海科学技术出版社，上海，1979 年。

[10] 雷廷权，《热处理工艺方法 300 种》，中国农机出版社，北京，1982 年。

[11] 林化春，金属热处理，(12)，23～33(1982)。

[12] Sudarshan, T. S., “Surface Modification Technologies”, Marcel Dekker, Inc., New York, 1989.

[13] 熊剑，《国外热处理新技术》，冶金工业出版社，北京，1990 年。

[14] 刘家浚，《材料磨损原理及其耐磨性》，清华大学出版社，北京，1993 年。

[15] “Metals Handbook vol. 4. Heat Treating”, 9th ed., ASM, 1981.

[16] “Metals Hand book vol. 5. Sartace Cleaning, Finishing and Coating”, 9th ed., ASM, 1982.

[17] 《热处理手册》，第 1 分册，机械工业出版社，北京，1984 年。

[18] 《表面处理工艺手册》，上海科学技术出版社，上海，1991 年。

[19] 同[3]，351 页。

[20] 《电镀手册》编写组，《电镀手册》，210 页，518 页，国防工业出版社，北京，1986 年。

[21] 徐滨士等,《刷镀技术》,3页,天津科学技术出版社,天津,1985年。
[22] 同[6],10页,82页。
[23] 交通部镀铁课题组,《当代新型电镀技术》,3页,河海大学出版社,1988年。
[24] 陈其忠,《电镀技术基础》,271页,上海科学技术出版社,上海,1984年。
[25] 田民波,《薄膜科学与技术手册》,584页,机械工业出版社,北京,1991年。
[26] 田民波、刘德令编译,《薄膜科学与技术手册》,机械工业出版社,北京,1991年。
[27] Bunshah, R. F., "Deposition Technologies for Films and Coatings", Noyes Publication, New Jersey, 1982.
[28] Vossen, J., Kern, W., "Thin Film Processes", Academic Press, New York, 1978.
[29] Westwood, W. D., Cuomo, J. J., "Spuffer Deposition and Ion Beam Processes", American Uacuum Society, New York, 1985.
[30] "Metals Handbook. vol. 4. Heat Treating", 9th ed., ASM, 1981.
[31] "Proceedings of 10th International Conference on CVO", The Electrochemical Society Inc., 1987.
[32] "Proceedings of 6th European Confevence on CVD", Israel, 1987.
[33] Kirvonen, J. K., "Ion Implantation Treatise on Materials Science and Technology", Academic Press, New York, 1980.
[34] "Proceedings of International Confereuce on Application of Ion Ptafing and Implantafion fo Maferials", Attanta, Cteorgia, 1985.
[35] 同[6],206～257页。
[36] 汪泓宏、田民波,《离子束表面强化》,机械工业出版社,北京,1992年。
[37] 中国机械工程学会焊接学会,《焊接词典》,198页,机械工业出版社,北京,1985年。
[38] 大森 明,溶接技術,37(6),110(1989).
[39] Smith, W., Novak, R., *Powder Metallurgy International*, 23(3), 147～155(1991).
[40] Ueno, G., *Japan Ass. Corr. Cont.*, 31(2), 1(1987).
[41] 徐滨士,表面工程,4(1),12(1991)。
[42] 高荣发,《热喷涂》,38页,化学工业出版社,北京,1992年。
[43] 陈惠国等,"聚乙烯塑料粉末火焰喷涂技术及应用",载于《第七届全国焊接学术会议论文集》,第1册,220页,中国机械工程学会焊接学会,青岛,1993年。
[44] 韩文政等,"热塑性塑料火焰喷涂技术及其应用的试验研究",载于《中国第二届表面工程学术研讨会论文集》,369页,中国机械工程学会表面工程研究所,北京,1991年。
[45] Gruner, H., "Proc. 11th Intl Thermal Spray Conf.", p. 73, Montreal Canada, 1986.
[46] Kretschmar, E., "Proc. 9th Intl Thermal Spruy Conf.", p. 181, Netherlands Institut voor Lastechnic, Den Hague, Netherlands, 1980.
[47] Savkar, S., Siemers, P., "Proc 9th Intl Symp. on Plasma Chemistry", IUPAC, Pugnochiuso, Italy, 1989.
[48] "Jet Kote Revolutionary Hypersonic Spraying", Browning Engineering Corp., Techn Inf., 1980.
[49] 贾永昌,表面工程,4(3),22(1991)。
[50] 陈建平,表面工程,5(3),31(1992)。
[51] 朱胜等,《第七届全国焊接学术会议论文集》,第1册,202页,中国机械工程学会焊接学会,青岛,1993年。
[52] American Welding Society, "Welding Handbook", 6th ed., section 3A, 1970.
[53] Shewchuk, S. et al., "Applications for Hardfacing in Mining Industry", *Canadian Mining and Metallurgical Bulletin*, 11 (1980).
[54] Dawson, R. J. et al., *Welding Journal*, 61(11), 15(1982).
[55] 陈学成,《热喷涂与堆焊》,冶金工业部技术情报网,1992年。
[55a] 李春旭、王希靖、魏继昆,《第七届全国焊接学术会议论文集》,第1册,230页,中国机械工程学会焊接学会,青岛,1993年。
[55b] 王孟钟、黄应昌,《胶粘剂应用手册》,化学工业出版社,北京,1987年。
[55c] 胡大超、林亭耀,《环氧耐磨涂层及其应用》,机械工业出版社,北京,1987年。
[56] 高清多,机械工人,(6),(1992)。
[57] 周昌炽、唐西南,表面工程,4(2),27(1991)。
[58] 季汉庭,表面工程,5(3),45(1993)。
[59] 陈祖寿、蒲万林、肖敏等,表面工程,3(1),19(1990)。
[60] 沈世瑶主编,《焊接方法与设备·第3分册·电渣焊与特种焊》,45页,机械工业出版社,北京,1982年。
[61] Dreger, D. R, *Machine Design*, 50(24), (1987).
[62] 宮永稔久,電子ビーム表面焼入ワ・熱処理,23(2),(1983).
[63] GB 8641—88.
[64] GB 8642 88.
[65] DIN 50160 1979.
[66] JIS H8666—80.
[67] 彭日辉等,物理测试,(1988)。
[68] 朱胜、徐滨士,《第六届全国焊接学术会议论文集》,第5卷,100页,西安,1990年。
[69] GB 3733;GB 3774.
[70] 刘家浚,《材料耐磨抗蚀及其表面技术概论》,机械工业出版社,北京,1986年。
[71] 廖乾初、兰芬兰,《扫描电镜分析技术与应用》,机械工业出版社,北京,1990年。
[72] 周平安、刘英杰,《材料的磨料磨损》,机械工业出版社,北京,1990年。
[73] 《机械工程手册·第22篇,摩擦磨损与润滑》,机械工业

出版社，北京，1978 年。

[74] 陆家和、陈长彦，《表面分析技术》，电子工业出版社，北京，1987 年。

[75] Bhushan, B. , "Handbook of Tribology —— Materials, Coatings, and Surface Treatments", McGraw- Hill INC, New York. 1991.

[76] 刘家浚，《材料磨损原理及其耐磨性》，清华大学出版社，北京，1993 年。

[77] Quinn, T. F. J. "Physical Analysis for Tribology", Cambridge University Press, Cambridge, 1991.

[78] "ASM Handbook. vol. 18. Friction, Lubrication, and Wear Technology", 1992.

[79] 田民波、刘德令，《薄膜科学与技术手册》，机械工业出版社，北京，1991 年。

[80] 高彩桥、刘家浚，《材料的粘着磨损与疲劳磨损》，机械工业出版社，北京，1989 年。

jinshu xianwei

金属纤维　Metal Fibers

刘古田　北京有色金属研究总院

1. **概述**…… 679
2. **制作**…… 680
2.1. 拉拔法…… 680
2.1.1. 单线拉拔法…… 680
2.1.2. 集束拉拔法…… 680
2.2. 切削法…… 681
2.2.1. 振动切削法…… 681
2.2.2. 纵切法…… 682
2.2.3. 刺削法…… 682
2.3. 熔抽法…… 682
2.3.1. 悬滴熔融牵引法（PDME）…… 682
2.3.2. 坩埚熔融牵引法（CME）…… 682
2.3.3. 玻璃包覆熔纺法…… 682
2.3.4. 自由喷射熔体纺丝法…… 682
2.3.5. 熔融抽拉法…… 683
3. **性能**…… 683
3.1. 影响性能的因素…… 683
3.1.1. 杂质…… 683
3.1.2. 制作方法…… 683
3.1.3. 纤维直径…… 683
3.1.4. 复合工艺…… 683
3.2. 性能数据…… 685
3.2.1. 金属纤维的成分和性能…… 685
3.2.2. 金属纤维制品的性能…… 688
4. **应用**…… 689
4.1. 纺织物…… 689
4.1.1. 抗静电织物…… 689
4.1.2. 导电布及屏蔽布…… 690
4.1.3. 雷达敏感织物…… 690
4.1.4. 不锈钢纤维织物…… 690
4.2. 多孔材料…… 690
4.2.1. 过滤器…… 690
4.2.2. 燃气涡轮的摩擦密封…… 690
4.2.3. 润滑与密封…… 690
4.2.4. 吸声材料…… 691
4.2.5. 节能热管材料…… 691
4.3. 增强复合材料…… 691
4.3.1. 增强耐火材料…… 691
4.3.2. 增强陶瓷工具…… 691
4.3.3. 增强混凝土…… 691
4.3.4. 增强金属基复合材料…… 691
参考文献…… 692

1. 概　述

长度不小于1μm，等效直径从0.05μm至1mm，长度与直径之比不小于20的金属、合金或金属化合物细丝。横截面呈圆形或不规则多边形。等效直径是指与纤维横截面积相等的圆形面积的直径。由多根纤维集拢的丝束叫纤维束。纤维束可以是无限长的也可以是牵切定尺的。

一般分为金属细丝（filament），晶须（whisker）和多相纤维（multiphase fiber）3类。

金属细丝通常指用拉拔法或熔融纺丝法制成的长纤维。具有塑性的金属及合金几乎都可以制成纤维。显微组织为多晶体，熔抽法可能获得非晶体。由于它除了金属固有的高热导、高电导、高强度、耐高温及化学性能以外，制作方法和工艺引起纤维断面形状、表面状态、组织结构的变化又赋予了金属纤维新的特性，因而受到重视。铜、铁、镍、金、铂及不锈钢纤维已经得到广泛应用。和玻璃纤维，碳纤维及硼纤维相比，金属纤维的比强度不高（铍除外），容易和其它金属起反应，与非金属基体的相容性差，因而作为复合材料增强体的应用受到限制。但是，金属纤维增强复合材料的耐高温性能和疲劳性能是其它纤维增强复合材料所不可比的，具有广泛的应用潜力，因此引起人们极大的兴趣，并且取得了显

著的进展，很可能成为航空航天飞行器中耐热承力构件的新型材料。

晶须，结构近似理想晶体的单晶纤维[1]。直径一般1～30μm，长度最长可达几千μm，截面呈不规则的多边形。有100多种材料能够制成晶须，例如Fe、W、Cr、Co、Al、Al_2O_3、以及BeO等。通常用固相升华法、液相凝固法和气相合成法制造。由于晶须几乎是无缺陷的，所以强度接近按原子键键能计算的理论值，比相应的非晶材料高1～2个数量级，例如最受关注的氧化铝晶须的抗拉强度高达20000MPa，弹性模量为500GPa。晶须的强度随直径的增大而迅速减小。陶瓷晶须比金属更耐氧化、耐化学腐蚀、低密度、高模量以及有用的强度范围2.8～24GPa，比强度及比模量高使得适合于最小重量结构材料的要求。用高强度晶须增强金属、塑料和陶瓷可望制成特种性能的复合材料。可以用几种技术将晶须掺到复合物中。浇铸法和粉末冶金法已经成功地制备出晶须与金属的复合材料。晶须主要用于耐烧蚀的航天结构复合材料，因其成本高，复合工艺复杂，目前很少使用。

多相纤维是两种以上物质组成的复合纤维，通常指用化学气相沉积法（CVD）生产的硼纤维（即硼-钨纤维），它是将炽热的钨丝连续地通过H_2和硼的氯化物混合气体起反应，使硼沉积在钨丝表面而制成的，钨丝直径0.01mm，硼-钨纤维直径0.05～0.14mm，抗拉强度约2760～3450MPa，抗拉模量400GPa，接近于S-玻璃的5倍[1]。在便宜的金属纤维表面镀铂的多相纤维，可以代替纯铂作催化剂。金属化纤维（metallic fiber）也是多相的。例如，金属细丝外面涂塑料或塑料丝外面涂金属，化工用的包聚四氟乙烯的金属细丝和纺织品装饰用的金线、银线都属这一类。

2. 制 作

制作方法和工艺不但对金属纤维的形状和尺寸起着决定性的作用，而且对产品的价格有着重要的影响。价格也是影响金属纤维推广应用的关键问题之一。常用的制作方法分为拉拔，切削和熔抽3种类型[2,3]。

2.1. 拉拔法

2.1.1. 单线拉拔法

线棒通过拉丝模减径。是生产金属线材或纤维的传统方法。用这种方法制作的金属纤维表面光滑、尺寸精确，但是，工序繁琐、生产周期长、价格昂贵。普通强度的金属拉拔到直径10μm几乎是不可能的。

2.1.2 集束拉拔法

将几十甚至上万根金属线棒集成一束并装入圆筒形外套，再压缩减径[4～8]。为了防止被加工金属线与线之间粘连，集束前需在金属线表面涂敷隔离剂，拉拔到所需的芯丝直径时剥去外套并清除隔离剂，得到纤维束。工艺流程见图1。欲获得每束数千上万根纤维的纤维束，一次集束减径不可能实现，可采用二次集束，即将一次集束的锭坯压缩减径到一定尺寸后截成短节，再集束成锭坯压缩减径到所需要的尺寸。压缩减径是将集束锭坯经过热挤成棒，而后拉拔。每束纤维根数较少而且集束时线径较细，则可直接拉拔集束棒制取纤维。金属在压缩减径的过程中产生加工硬化，使塑性降低，所以要配置适当的退火工艺恢复塑性，以便进一步加工。

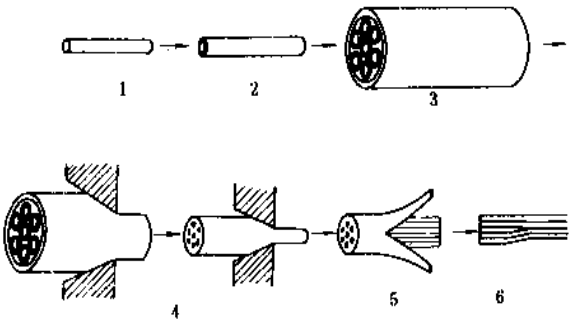


图1 集束拉拔法制作金属纤维流程

1. 金属线棒；2. 敷设隔离剂；3. 加外套集束；
4. 压缩减径；5. 除去外套；6. 除去隔离剂得到纤维束

由于实现了拉拔时多根线同时减径，减少了拉拔的道次和时间，亦不需要昂贵的金刚石拉丝模，所以极大地提高了生产效率，降低了成本。不锈钢纤维主要用该法生产，以直径12μm不锈钢纤维为例，其价格仅为单线拉拔法的$^1/_{30}$～$^1/_{50}$。用这种方法能够拉制出直径4μm的精细纤维。纤维表面不如单线拉拔的光滑，横截面基本呈圆形。

集束拉拔用的外套管，一般采用软钢、蒙耐尔合金或者铜，生产熔点较低的金属纤维也可用铝及铝合金做套管。

隔离剂根据下述原则选择：纤维的材质，直径，长度，沿长度方向直径的均匀性，表面粗糙程度以及生产成本等。要求直径比较细而且均匀，表面光滑，熔点较高的金属纤维，一般宜采用金属材料作隔离剂。直径比较粗，而且对直径的均匀性及表面粗糙程度要求不严格的金属纤维，一般采用有机物或者矿物质作隔离剂。目前，金属隔离剂使用最为普遍。

金属材料作为隔离剂应当具备的条件如下。

(a) 冶金和化学性能与纤维材料有较大的差异，以便在退火温度不与纤维扩散，能比较方便地把隔离剂与纤维分离开来；

(b) 机械性能、流动性能与纤维材料相近，以便同步变形得到表面光滑直径均匀的纤维；

表1　适合作隔离剂的4种矿物质的性能[5]

类　型	矿物名称	化　学　式	密度 g/cm³	莫氏硬度	结晶水的分解温度 ℃
叶蜡石型矿	滑石	$Mg_3(Si_4O_{10})(OH)_2$	2.83	1	900～1000
		$Al_2(Si_4O_{10})(OH)_2$	2.84	1～1.5	600～700
蒙脱土矿	膨润土 酸性粘土 硅藻土	$(Al,Mg)_2(Si,Al)_4O_{10}(OH)\cdot nH_2O\cdot Na$，部分Al和Si被Mg和Al取代	1.5	2.5～2.6	850～900
高岭土矿	高岭土 珍珠陶土 地开石	$Al_2(Si_2O_5)(OH)_4$	2.61 2.58 2.59	2～2.5 2.5～3 2.5～3	520～570 550～700 600～700
粉末状矿	硅藻土	SiO_2	2.1～2.5		无结晶水时可950℃热处理

(c) 价格低廉。制作不锈钢纤维可以用铜、软钢或者蒙耐尔作隔离剂，制作钛及钛合金纤维、镍纤维可以用软钢或者蒙耐尔作隔离剂，制作直径不太细生产过程中不需要退火的镍纤维还可以用铝作隔离剂。

有机物作为隔离剂应当具备的条件如下。

(a) 含有高粘性的物质，能够附着在金属丝上；

(b) 在高压下能够保持连续的薄膜状态，使被加工的金属线之间以及金属线与外包套之间处于隔离状态；

(c) 在退火温度或者压缩变形产生温升时不气化。制作几百根以下的不锈钢、铝、镍、铜、钽、铌及贵金属纤维，可以用含硅酮的油脂、钠皂粉、聚四氟乙烯等作隔离剂[6]。

这类隔离剂在高温下会气化或分解，所以不宜采用热挤压及高温退火。适合于用细金属线作原料，拉拔道次不多，不需要中间退火或者只需要中间低温软化退火的作业。

矿物质作隔离剂的条件如下。

(a) 不应使金属线互相扩散粘连，也不应使金属线与外套管粘连；

(b) 隔离剂本身不应粘结得非常牢靠难以粉碎；

(c) 隔离剂微粒之间，以及隔离剂与金属之间要有足够的摩擦力，靠着这种摩擦力传递变形压力；

(d) 隔离剂微粒应随加工程度的增大而变小，只有如此才能逐渐减薄隔离层的厚度，而且在厚度减薄的同时不应断裂，因而要求隔离剂的性质是软质的或者是多孔的颗粒以及颗粒的可分裂性，但是象石墨、二硫化钼之类可分裂性极强的物质是非常好的润滑剂，不宜用作靠摩擦力来传递变形力的隔离剂；

(e) 拉拔工艺中有热处理时，隔离剂不应分解(如含结晶水，吸附水等)，不与金属丝或金属套管起化学反应。

能够满足以上条件的矿物质隔离剂有以下4种。

(a)具有叶蜡石晶型结构的矿物粉末，为3层结构，可分裂性强，呈鳞片状，软质，粘性比二硫化钼高得多；

(b) 蒙脱土矿石粉末，亦称胶岭石、高岭石，具有叶蜡石晶体结构；

(c) 高岭土矿粉末，具有双层结构，不同金属起反应，一般为含水的硅酸盐；

(d) 多孔矿物粉末，是一种含水非晶态二氧化硅为基的硅藻土，有许多个直径≤1μm的孔隙，加压后能破碎成极小的颗粒，化学稳定性好。

以上4种物质的性能列于表1中。用法是将隔离剂的一种粉碎成直径1～5μm，与硅酸钠或者有机粘结剂及一定量的水溶剂相混合做成混合粘结剂涂在金属丝的表面，加热干燥后集束拉拔。使用的有机粘结剂有甲基纤维素、羧甲基纤维素、羟乙基纤维素、聚乙烯醇、甘油、淀粉、糊精。无机水玻璃溶液也是合适的粘结剂。拉拔工艺中的热处理温度应低于结晶水的分解温度。蒙脱土和硅藻土含有吸附水，用前应加热到100～200℃干燥。含有有机粘结剂时，应加热到粘结剂的分解温度或者燃烧温度以上，使其气化或者烧掉，只剩下隔离剂再集束。

2.2. 切削法

以固态金属作为原料，用刃具将其切削成纤维屑[9]。方法简单，生产周期短，成本低。纤维表面比较粗糙，截面不呈圆形而且均匀性差。主要用来生产短的金属纤维，有的方法也能制出长纤维。

2.2.1. 振动切削法

用金属锭坯作原料，依靠刃具振动实现断续切削制取短纤维[2]。图2为振动切削法工作原理图。刃具发生自激振动现象，振动频率为500～5000Hz，每振动一个周期切削出一根纤维，纤维直径随振动频率而改变。最小直径可达20μm，长度0.5～20mm，横截面多呈扁状。凡是切削性能良好的金属几乎都可以用振动切削法制成纤维，

如碳钢、不锈钢、铜及铜合金、铁及铝合金。

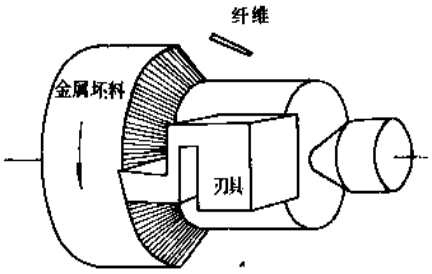


图2 振动切削法原理图

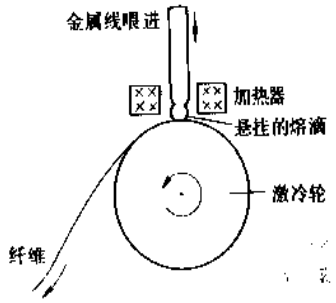


图3 悬滴熔融牵引法（PDME）

2.2.2. 纵切法

以直径3mm的钢丝作为原料，用螺纹刀沿轴线方向刮削，螺纹刀的螺距决定了纤维的有效直径，可以同时切削几十根钢丝，形成纤维束。这种方法的成材率稍低。

2.2.3. 剃削法

原材料为直径大约12mm的铁合金、低碳钢或不锈钢，用锯齿状刃具沿表面纵向剃削。纤维截面通常为三角形，沿纤维的长度方向有锋利的边角，最小纤维的平均宽度15～25μm。还可以用成卷的金属箔作原料，沿箔卷端面横向剃削。纤维的截面呈矩形或方形。这种方法还没有便宜的产品上市。

2.3. 熔抽法

一种从液态金属直接制取金属纤维的方法。生产成本低，需要专门的设备。传统的熔融纺丝法不能简单地用于制取高熔金属纤维，因为这类金属液体粘度低表面强力大，所以一出喷丝孔便很快断开而球化，很难制备具有一定长度的金属纤维。采用以下3种措施能得到不同程度的解决：

(a) 用间接物理方法使喷流稳定；

(b) 改变喷流的表面状态；

(c) 加速从喷流表面移走热量，使液态纤维在球化以前凝固[2]。

2.3.1. 悬滴熔融牵引法（PDME）

又称液体粘取法（参见玻璃态金属），其装置主要由加热器和激冷轮组成。工作原理见图3。金属线棒在加热器中熔化形成液滴，高速旋转的激冷轮边缘与液体表面接触，液体以约10^5℃/s的冷却速度凝固，并受激冷轮离心力的作用而被抛出。金属线棒连续送入加热器形成连续生产过程[3,10,11]。直径25～75μm的纤维横截面基本呈圆形，粗纤维横截面为月牙形。

2.3.2. 坩埚熔融牵引法（CME）

装置主要由坩埚和激冷轮两部分组成，金属在坩埚中熔化成液体，激冷轮安装在坩埚的上部并且边缘正好接触到液面，使靠近激冷轮边缘小范围内的液态金属凝固，在高速旋转的激冷轮离心力的作用下抛出，形成连续的金属纤维[3,12]。纤维的断面形状取决于轮边的几何形状和浸入液体的深度，25～75μm小直径的纤维基本呈圆形，大直径的近似新月形。在激冷轮边缘设置隔断槽就可以生产出不同长度的短纤维。

2.3.3. 玻璃包覆熔纺法

根据液态玻璃的粘度高易制成纤维的道理，把金属棒插入玻璃管中作原料，在其下端设置一个高频感应线圈，原料逐渐通过感应线圈被加热熔化，熔化的玻璃包覆着液态金属，改变了表面状态，冷却速度为10^5～10^6℃/s，可制得圆而长的细丝，纺在线轴上，再用化学方法除去玻璃层[2,3]。金属纤维直径1～100μm，表面有500～2000nm的微细多晶或非晶。由于激冷而受到热应力，同时由于拉伸而受到加工变形，因而呈现出高强度。例如，直径2μm的IN865不锈钢纤维的抗拉强度达到14500MPa。用这种方法已制得金、银、镍、钴、铁、钛、钒、铂、铱、铜、铝等纤维，正尝试用于金属间化合物及脆性材料。

对于铝、锡、锌及铅等低熔点金属不用包覆玻璃，采用熔融纺丝法制作金属纤维已经获得成功，纤维直径50～250μm。

2.3.4. 自由喷射熔体纺丝法

在液态金属容器底部设有一个可调节流速的小孔，给液面施加压力强迫金属液迅速从小孔中流出（见玻璃态金属）[3]。通常采用化学活性激冷剂在液态纤维表面形成韧性膜，或者附加一个电磁场，使液流稳定并促进其凝固形成纤维。冷却速度为1～10^3℃/s，纤维直径25～1000μm，可以获得连续长纤维，也可以生产短纤维，用

这种方法已经制成铍、高温合金、铝、硼及不锈钢纤维。

2.3.5. 熔融抽拉法

液态金属从容器侧面的小孔中流出立即到高速旋转的金属鼓上凝固并被抽出成丝[3]。用此方法制成了铝及铝合金、钢、青铜等纤维。纤维的横截面积较大，例如阿尔姆科铁纤维的截面积为 $0.2\times2mm^2$。

近年来，人们对用铸造的方法直接制取金属纤维的基础研究、高熔点耐腐蚀合金纤维及钛合金纤维的制作取得了新的进展[13,14]。

3. 性　能

和非金属纤维相比，金属纤维具有良好的导电、导热、耐高温及高密度等性能；和大块金属相比，金属纤维又具有大的比表面积（表面积与体积之比）和挠性。金属的成分，组织结构及状态直接影响金属材料的理化性能和力学性能。在不同的应用场合选择适合的金属纤维时，还应当考虑纤维的长度、横截面的形状、等效直径以及沿长度方向直径的均匀性等。

3.1. 影响性能的因素

3.1.1. 杂　质

经过熔炼和加工的金属不可避免地存在某些杂质，有些杂质以区别于母相晶体结构的独立相弥散在金属中（例如金属化合物），相对于粗金属线它们的尺寸很小，对力学性能几乎没有不利的影响。但是，它们存在于纤维之中情况就完全不同了，当杂质相的尺寸与纤维的直径相近时就足以使纤维的机械性能急剧下降甚至造成断裂。试验还发现，随着测试样品长度的增加杂质对纤维力学性能影响的几率也增加。由此可见，生产精细纤维不但要严格控制工艺参数，而且必须对原材料的成分提出严格的要求。

3.1.2. 制作方法

拉拔法生产的金属纤维直径均匀表面比较光滑，呈加工态组织，退火以后为等轴状细晶粒，因而物理、化学及力学性能与大块金属相近。切削法生产的金属纤维表面粗糙，因而与基体机械结合性较好，但是表面缺陷会引起力学性能下降。熔抽法生产的金属纤维一般为多晶体铸态组织，其力学性能低于拉拔的纤维，熔抽的非晶态金属纤维强度非常高[参见玻璃态金属]。用气相沉积或者气体化合物分解的金属晶须是几乎没有杂质的单晶体，力学性能接近于理论值。

3.1.3. 纤维直径

细化直径对于某些应用是有利的。直径细的纤维具有大的比表面积。直流电是电流均匀地通过纤维截面，而交流电特别是高频情况下电流是从纤维的表面层通过的，随着频率的增高表面层的电流密度增大，因而细直径纤维有利于高频导电。同样，用作催化剂的金属纤维也希望是细直径的，以利用大的比表面积提高催化效率。

集束拉拔的金属纤维直径均匀，通过工艺设计可以控制沿长度方向横截面的相对变化和表面粗糙程度在许可范围以内。直径 12μm 纤维抗断裂能力的偏差能达到 6～8%，直径 25μm 纤维抗断裂能力的偏差能达到 3～4%的精度。证明直径越细力学性能偏差越大。

3.1.4. 复合工艺

金属纤维常常与其它材料混合制成复合材料。合理的复合工艺能够最大限度地利用金属纤维的固有特性。其复合体的性能与纤维的排列取向，纤维长度，纤维截面的几何形状以及纤维与基体的结合状况等有关。

(1) 排列取向　图 4 示出纤维在增强体中的几种排列方式。纤维单向排列的一维（1D）复合体，沿纤维轴向的抗拉强度和模量最高，当载荷方向偏离纤维轴向很小的角度时复合体的力学性能会急剧降低。连续长度的

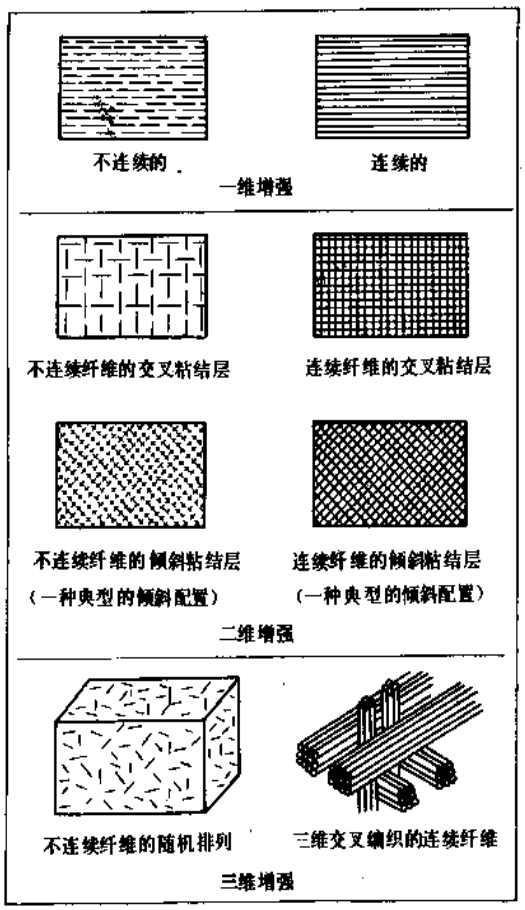


图 4　纤维增强体中几种合理的纤维排列方式[1]

纤维二维排列(2D)，层与层间纤维呈一定的夹角形成几乎是各向同性（即类无向性）的复合体，它的强度和模量分别是复合体沿纤维轴向的1/4和1/3。高强度的连续纤维在软基体中（如塑料）三维排列（3D）的长纤维复合体的强度约为复合体中纤维轴向强度的1/3。短纤维的排列和性能与连续纤维的不同：短纤维在2D方向随意排列的薄片复合体，每个方向上抗压强度相当于纤维轴向的1/3；然而，短纤维在3D方向随意排列复合体的抗压强度还不到纤维轴向的1/5；如果短纤维无规则地分布在高强度基体中，其复合体的强度与基体的强度相近。

（2）纤维长度　实际上在（1）中已经对纤维长度对复合材料性能的影响作了比较，这里主要比较用它们制作复合体的工艺性能、产率和成本。连续金属纤维制作复合材料零件比较方便，将纤维束围绕一个具有零件形状的胎具缠绕，然后注入基体材料，得到的复合体中纤维分布均匀排列合理，适合于单件生产。短纤维增强复合材料多用浇铸法成型，比连续纤维缠绕法生产效率高成本低，适合于批量生产。在使用场合和产品性能方面它们不能互相取代。

表2　各种方法制作的金属纤维的外观特征[2]

制作方法	纤维外观特征
单线拉拔	≥12μm，连续，圆形，尺寸精确，表面光滑
集束拉拔	≥4μm，连续，基本呈圆形，表面不如单线拉拔的光滑
剥　削	≥8μm，短连续，横截面通常为三角形或矩形
振动切削	≥20μm，长0.5～20mm，非圆形，表面粗糙
熔融纺丝	≥25μm（熔点较低的金属），连续，圆形
坩埚熔融牵引	≥25μm，连续或控制长度，小直径的基本为圆形，大直径的为新月形

表3　已经制成纤维的金属、不锈钢和高温合金的化学成分

材料或牌号	化学成分，%（重量）													
铜 铝 铁	Ni Fe	Co	Fe	Cr	Ti	Mn	Mo	W	Al Al	C ≤0.2	Si	S	Cu Cu	Ta+Nb
镍	>99		≤0.4							<0.15			<0.25	
钛	Ti		≤0.25							≤0.08				
304	8～10.5		余量	17.5～19.0		≤2.00				≤0.08	≤1.00	≤0.03		
304①	8～12		余量	10～20		2				≤0.08	≤1			
316L	8～14.5		余量	16.5～18.5		≤2.00	2～3			≤0.03	≤1.00	≤0.03		
316L-T②	8～12		余量	16～18		≤2	2～3			≤0.03	≤1			
316L-F②	11～14		余量	16.5～18		≤2				≤0.03	≤1			
A-286	26		余量	15	2.0	1.35	1.25				0.5			
Elgiloy	15	余量	16	20		2.0	7							
Hastelloy C	58	余量	6.0	16			15.5	3.5						
Hastelloy B	余量	2.5	6	1.0		1.0	28				1.0			
Hastelloy-X②	余量	1.5	18	22			9	0.6		1.1				
Chromel R	余量		3	20					3					
Inconel 702	余量		0.35	15.6	0.7				3.4					
Inconel 601	余量		14	23		≤1			1.35	≤0.05	≤0.5		0.5	
Carpenter 20CB3	34		余量	20		≤2	2.5			0.06	1		3.5	≤1
M—252	余量	10	2.0	19	2.5	0.5	10		1.0		0.5			
Rene 41	余量	11	3.0	19	3.1		10		1.5					
Udimet 500	余量	19	4.0	19	3.0		4		2.9					
Udimet 700	余量	19	5.0	15	3.5		5		4.5					
Was paloy	余量	15	1.0	19	3.0		4		1.3					

① Bru lswick 公司产的 Brunsmet304 型不锈钢纤维。

② Bekaert 钢线公司产。

(3) 截面形状　常用的金属纤维是实心的，而且横截面基本呈圆形，其它形状的截面和空心纤维有可能改善复合体的力学性能。例如，截面为六边形、矩形和不规则形状的纤维，具有潜在的优点，它们的等效直径也是不可忽视的因素，尤其是表面光滑、等效直径较细的六边形截面纤维，在高强度圆柱形结构复合体的应用中表现出较好的效果。空心纤维能够改善复合材料的刚性和压缩强度，但是当空心部分的直径大于纤维直径一半时，其复合体的压缩强度低于实心纤维增强的复合体，而且空心纤维本身生产困难，制作复合体也较困难。

(4) 纤维与基体结合状况　作为耐火材料及汽车刹车带的增强剂，主要是利用金属纤维的耐热强度和高导热性能，因此必须使纤维与基体之间牢靠的结合。首先，选择的纤维与基体材料之间不应起化学反应，具有良好的浸润性，以及相近似的膨胀系数。其次，在复合之前对纤维表面进行严格的淡化处理，以保证纤维与基体之间连接的完整性。

此外，在纺织工业中掺有金属纤维的纱捻应采用最佳捻度，使所有纤维均匀地承担载荷。

3.2.　性能数据

3.2.1.　金属纤维的成分和性能

表3和给出已经制成纤维的材料成分。表2、表4～表9，图5和图6给出某些金属纤维性能数据。

表4　各种金属纤维的特性[15]

材料名称	直径 μm	密度 g/cm³	抗拉弹性模量 GPa	抗拉强度 GPa	熔点 ℃
难熔金属					
钨	13	19.4	407	4.02	3400
钼	25	10.2	329	2.16	2630
铁系材料					
高碳钢	13	7.74	196	4.12	1400
钢琴丝	80	7.8	199	3.43	1400
钢琴丝	100	7.8	196	2.99	
钢琴丝	700	7.8	196	2.5～2.7	
Rene 41	25	8.3	170	2.0	1350
304不锈钢	15	7.8	196	2.30	1177
304不锈钢	80	7.8	196	0.52	1177
有色金属					
铝	10	2.8	63	0.2	660
铝	600	2.8	6.3	0.1～0.16	660
铝-1%硅	10	2.7	63	0.04～1.25	
铝-1%硅	25		63	0.32	
金(99.99～99.999)	25～50	19.3	80		1093
银	25～50	10.5	74		960
铍	127	1.83	245	1.27	1280

续表

材料名称	直径 μm	密度 g/cm³	抗拉弹性模量 GPa	抗拉强度 GPa	熔点 ℃
铜	1000	8.94		0.54	1080
铜	100		108	0.44～0.45	
复合纤维					
硼(硼-钨)	142	2.31	378～400	324～351	
杜美丝①	200	8.4			
镀锡铜	300	8.9		0.34～0.49	
非晶体					
铁系条	20×200②			2.45	
Co Fe-Cr-Si-B	100	7.6～7.7	157～160	3.53～3.58	

① 电子管与玻璃结合的铜合金丝。

② 厚20×宽200。

表5　直径7μm 304不锈钢纤维及纤维束的典型性能[1,2]

纤　维①		纤　维　束	
密度：	7.9g/cm³	纤维直径：	7.26μm
最大抗拉强度：	1448MPa	每束纤维根数：	1159
屈服极限：	1241MPa	纤维束尺寸：	0.254×0.457×6.35mm
伸长率：	1.2×1.5%	粘结剂含量：	6～8wt%
洛氏硬度：	38	松装密度②：	1.52g/cm³
电阻率：	75μΩ·cm		

① 304，Brunsmet纤维。

② 长6.35mm纤维束的松装密度。

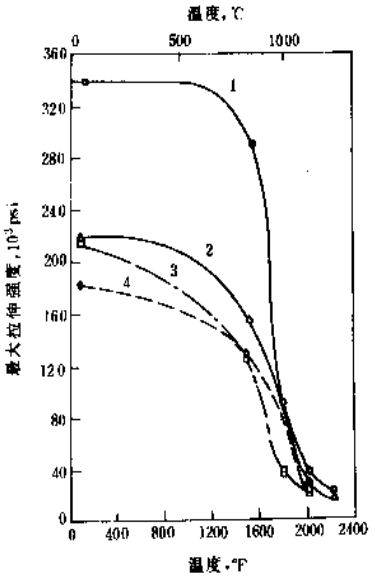


图5　某些耐热合金细丝的抗拉强度[1]

1—尤迪麦特700，直径17μm；2—尤迪麦特700，直径25μm；3—埃尔基洛伊，直径51μm；4—雷内41，直径51μm

(1psi=6894.76Pa)

表 6 难熔金属纤维的机械性能和熔点[1]

合金牌号	名义成分	典型直径 μm	密度 ρ g/cm³	抗拉强度 σ MPa	比强度 σ/ρ 10^6cm	弹性模量 E MPa	比模量 E/ρ 10^6cm	熔点 ℃
铬	Cr	250	7.2	1590	2.2	290	411	1865
铌 Su16	Nb11W3Mo2Hf0.08C	250～890	9.27	690～890	0.98～1.1	12.1～13.4	约 159～177	约 2590
铌 Su31	Nb17W3.5Hf0.12C	610～1020	9.46	1050～1500	1.1～1.6	12.2～13.5	约 160～178	约 2590
铌 FS85	Nb28Ta10W1Zr0.005C	130	10.6	1510	1.5	140	132	2590
铌 AS30	Nb20W1Zr	130	9.6	1760	1.9	约 140	约 147	约 2590
铌 B88	Nb28W2Hf0.06C	380	10.3	1620	1.6	约 140	约 137	约 2590
钼	Mo	150	10.2	2210	2.2	360	358	2610
钼 0.5Ti	Mo0.5Ti	130	10.1	1790	1.8	320	318	2610
钼 TZM	Mo0.5Ti0.08Zr0.015C	200～250	10.2	1970	2.0	320	318	约 2610
钼 TZC	Mo1.25Ti0.3Zr0.15C	130	10.1	2270	2.3	320	318	约 2610
钽 ASTAR 811C	Ta8W1Re0.9Hf0.03C	380～510	16.9	1700	1.0	200	122	约 2990
钨	W	51～1270	19.3	1690～3270	0.9～1.7	410	216	3410
钨 218CS	W	200～380	19.2	2390～2660	1.3～1.4	410	216	3410
钨 1 ThO_2(NF)	W1ThO_2	200～510	19.1	2250～2310	1.2～1.2	410	216	约 3410
钨 2ThO_2	W2ThO_2	200～510	18.9	2650～2750	1.3～1.5	410	218	约 3410
钨 3 Re(3D)	W3Re	76～200	19.4	2790	1.5	410	213	约 3410
钨 5Re	W5Re	250～1270	19.4	1690～2650	0.9～1.4	410	213	约 3410
钨 Hf-C	W0.03Hf0.036C	380	19.4	2250～2700	1.2～1.4	410	213	约 3410
钨 Re-Hf-C	W4Re0.38Hf0.02C	380	19.4	3160	1.7	410	213	约 3410

表 7 难熔金属纤维的抗拉性能[1]

材 质	直径 μm	试验温度 ℃	最大抗拉强度 MPa	2.5cm 的伸长率 %	断面收缩率 %	材 质	直径 μm	试验温度 ℃	最大抗拉强度 MPa	2.5cm 的伸长率 %	断面收缩率 %
W-Hf-C(加工退火过程的,in-Process annealed)	380	室温	2700	5.4	21.1	B-88	380	室温	1620	7.7	54.8
		1093	1430		67.8			1093	490		94.5
		1204	1390		70.9			1204	310		95.7
W-Hf-C(拉拔的硬态)	380	室温	2250	2.8	1.9	W-2ThO_2	380	室温	2650	5.5	14.2
		1093	1740		44.2			1093	1190		50.2
		1204	1540		46.9			1204	1030		51.0
W-Re-Hf-C(拉拔的硬态)	380	室温	3160	4.8	27.5		250	室温	2751		
		1093	2160		24.7			1093	1014		
		1204	1940		37.6			1204	910		
ASTAR 811C	510	室温	1700	6.9	51.0	W 1ThO_2	510	室温	2310		
		1093	744		80.8			1093	800		
		1204	490		89.8			1204	738		
	380	室温	1740	5.3	42.9	W-2ThO_2-5Re	510	室温	2137		
		1093	779		66.4			1093	1276		
		1204	550		66.9			1204	1014		
B-88	510	室温	1480	4.8	26.5	218 CS	380	室温	2386		
		1093	530		87.4			1093	765		
		1204	350		97.9			1204	648		

表8　难熔金[illegible]维在1095℃和1205℃温度下100h的断裂强度和100h的断裂比强度[4]

线材材质	近似密度 g/cm³	直径 μm	100h的断裂强度 MPa	100h的断裂比强度 m
试验温度,1095℃				
W-Hf-C（拉拔的硬态）	19.37	380	1240	6450
W-Re-Hf-C（拉拔的硬态）	19.37	380	1410	7440
W-Hf-C（加工退火过程的）	19.37	380	1110	5840
Astar 811C	16.9	510	580	3500
		380	580	3500
B-88	10.3	510	330	3280
		380	300	3000
W-2-ThO_2	18.91	380	660	3560
试验温度,1205℃				
W-Hf-C（拉拔的硬态）	19.37	380	827	4340
W-Re-Hf-C（拉拔的硬态）	19.37	380	910	4800
W-Hf-C（加工退火过程的）	19.37	380	765	4040
Astar 811C	16.9	510	260	1600
		380	355	2100
B-88	10.3	510	190	1900
		380	200	2000
W-2-ThO_2	18.91	380	480	2570

表9　钨基、钼基、铌基合金纤维的应力断裂性能[1]

线材材质	直径 μm	试验温度 ℃	应力 MPa	断裂时间 h	断面收缩率 %
W-Hf-C（拉拔过程退火的）	380	1095	1300	4.4	44.2
			1290	10.3	58.4
			1230	21.1	23.2
			1210	19.1	35.0
			1150	61.5	44.5
			1110	108.5	18.0
		1205	918	28.3	15.3
			841	42.9	21.9
			765	104.3	11.5
			689	188.4	28.5
W-Hf-C（拉拔的硬态）	380	1095	1310	17.7	44.2
			1240	139.4	37.0
			1230	88.6	22.6
			1210	262.0	57.3
			1100	(a)	
		1205	1170	6.0	29.4
			1140	4.3	30.6
			1100	11.1	20.2
W-Hf-C（拉拔的硬态）			1040	22.5	24.9
			965	18.6	20.2
			896	37.4	16.6
			827	63.0	22.6
			793	74.3	17.8
			758	334.1	50.2
			689	329.6	65.8
W-Re-Hf-C（拉拔的硬态）	380	1095	1590	15.6	15.7
			1520	36.2	19.5
			1480	42.8	34.0
			1450	72.1	27.1
			1380	442.6	34.7
			1310	104.2	16.7
			1240	522.3	37.3
		1205	1140	11.4	32.0
			1040	18.4	43.2
			965	39.7	23.0
			896	49.8	32.8
			862	365.5	33.7
			827	345.5	44.3
			793	342.2	43.2
W-5Re 2ThO_2	501	1095	690	18.4	28.6
			621	41.2	26.9
			621	41.2	31.9
			586	85.3	48.1
			552	144.3	47.4
		1205	552	4.6	33.6
			552	5.2	27.7
			414	17.1	30.3
			345	55.3	
			276	174.1	
W-2ThO_2	250	1095	827	14.0	
			758	24.0	29.4
			738	36.5	11.6
			724	61.0	13.5
			690	(b)	
		1205	621	13.4	
			552	34.1	15.4
			517	66.4	13.5
			483	118.7	29.4
	380	1095	690	6.5	45.0
			669	43.3	26.2
			655	228.1	42.2
			641	218.5	38.2
		1205	552	17.8	15.4
			517	26.1	14.2
			503	51.7	
			483	89.6	29.3

续表

线材材质	直径 μm	试验温度 ℃	应力 MPa	断裂时间 h	断面收缩率 %
W-2ThO$_2$			483	120.6	49.1
			448	116.0	20.4
			414	146.6	17.8
218 CS 钨	380	1095	379	86.8	2.8
			414	44.2	8.0
			483	9.5	45.2
			552	4.0	83.5
		1205	276	105.9	5.5
			296	36.5	9.2
			310	29.3	10.4
W-1ThO$_2$	510	1095	621	5.1	65.7
			586	7.7	56.5
			572	23.4	56.5
			552	133.5	68.7
			517	(c)	
		1205	310	279.1	7.0
			345	79.3	13.5
			379	33.9	20.0
			379	12.2	32.7
			414	19.5	36.0
			414	21.3	28.6
Astar 811C (钽基)	510	1095	690	7.3	17.5
			620	68.5	8.7
			590	43.0	7.0
			520	338.2	3.8
	380	1095	620	14.6	29.8
			590	94.6	4.2
			570	19.1	19.3
			570	162.8	6.6
			550	338.2	7.4
			550	(d)	
	510	1205	350	10.8	8.8
			310	28.5	9.7
			280	78.3	8.3
			240	166.7	7.3
	380	1205	520	10.2	15.3
			480	14.7	10.3
			410	45.4	5.2
B 88(铌基)	510	1095	380	20.1	6.5
			350	62.7	2.8
			310	391.9	<1.0
			380	4.1	32.8
			370	37.1	15.8
	380	1095	350	101.3	18.6
			310	102.1	16.6
			350	44.8	22.1
			310	55.4	23.3

续表

线材材质	直径 μm	试验温度 ℃	应力 MPa	断裂时间 h	断面收缩率 %
B 88(铌基)	510	1205	280	199.3	20.7
			280	2.6	34.7
			240	14.4	39.9
			210	78.5	20.9
	380	1205	240	25.4	32.0
			210	86.8	28.6
			170	224.1	26.1

(a) 233.4h 时试验停止；(b) 328.9h 后试验停止；(c) 282.5h 后试验停止；(d) 348.9h 时试验停止。

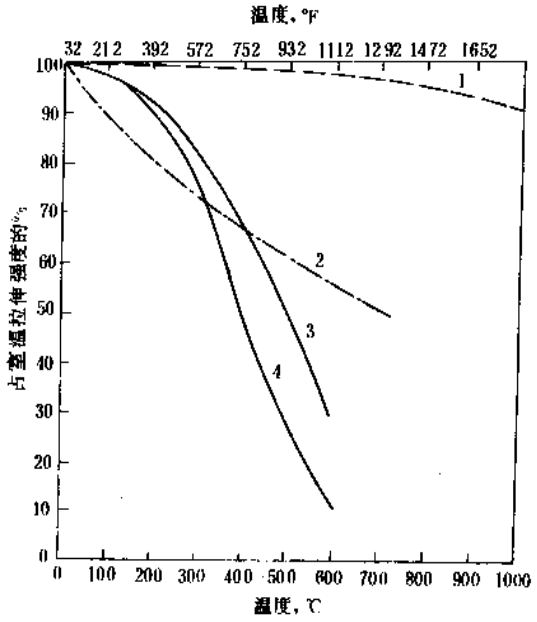


图 6　FP 纤维与其它纤维高温强度的比较[1] (Du Pont Co)

1－FP (Al_2O_3) 纤维；2—钨纤维；

3—硼-钨纤维；4—不锈钢纤维

3.2.2. 金属纤维制品的性能

表 10～表 12 给出某些金属纤维的塑料，布料和叶轮翼片的性能数据。

表 10　用于屏蔽电磁波掺金属短纤维导电塑料的性能[2]

项　　目	数　值
体积固有电阻，Ω·cm	5×10^{-1}
抗拉强度，MPa	42
伸长率，%	5
弯曲强度，MPa	69.6
弯曲弹性系数，MPa	382.2
洛氏硬度，RHB	105
热变形温度，℃	94
密度，g/cm^3	1.7

表11　掺不锈钢纤维的布料性能[16]

品　种	性　能	使用范围
防静电工作服用布系列(共十几个品种)	布料电荷密度<1μmC/m² 衣服带电量≤0.1μC/m²	石油、化工、军工、火工、电子、煤炭、制药、橡胶等
防静电过滤布	布料电荷密度≤4μC/m² 500mm间的电阻小于10Ω	炸药、煤炭、橡胶、水泥、化工等作业的粉尘过滤
防微波、防电磁波布料	屏蔽效率30dB左右	一切有电磁波辐射的场所
500kV变电站巡视服布料	屏蔽效率≥40dB 布料电阻≤200Ω	用于500kV变电站工作人员的巡视服装
高压带电作业服布料	屏蔽效率≥83.5dB 布料电阻≤0.281Ω 布料熔断电流>6A	用于500kV高压电路带电作业人员的工作服
防静电帆布	布料电荷密度≤1μC/m² 布料体电阻<10Ω	用于制作防静电鞋、传送带等
除电布、导电松紧带		用于制做自感式消电器 用于制做电子行业的接地手腕带

表12　钨纤维增强高温合金复合叶轮翼片材料的性能[17]

纤维含量
　纤维：W-1.5ThO₂，平均占59%(体积)
　基体：Fe-24Cr-6Al-Ir
　密度：14g/cm³
热学性能
　热导率

温度	沿跨距和翼弦方向	沿厚度方向
647℃	56W/(m·K)	45W/(m·K)
1037℃	57W/(m·K)	52W/(m·K)

　热膨胀(典型的)
　　在一级伸长阶段　9.1μm/m
　　在二级伸长阶段　7.5μm/m
机械性能
　982℃时的拉伸性能
　(在跨距和翼弦方向相同，具有各向同性特点)
　最大抗拉强度　235MPa
　最大伸长率　5%

续表

特性	一级伸长	二级伸长
弹性模量	210GPa	52GPa
剪切模量	81GPa	19GPa
泊松比	0.301	0.334
屈服应力	21MPa	165MPa
屈服应变	98μm/m	2700μm/m

36000周下的低周疲劳(LCF)
(在跨距和翼弦方向相同)

温度	交变应力范围
982℃	185MPa
1092℃	165MPa

1037℃下500h的应力破裂　145MPa

4. 应　用

随着金属纤维生产方法的不断创新和生产工艺的完善，其应用范围日益扩大。它不仅应用于化工、机械、冶金、纺织等一般工业部门和日常生活中，而且在航空、航天、原子能、电子及军工部门的高技术领域有着重要用途。应用形式可以分为纺织物，多孔材料及纤维增强复合材料3类。

4.1. 纺织物

掺有不锈钢纤维的纺织物广泛地用于抗静电，导电服和雷达敏感织物等。不锈钢纤维主要有集束拉拔法生产的316L和304两种牌号，316L纤维用量最大，这是因为它具有好的挠性、韧性、耐热性、耐磨性、耐酸碱性、导电性、高强度及耐水洗等一系列优点[18]。不锈钢纤维的直径6～22μm，常用的有8μm和12μm两种。8μm的性能要求为抗拉强力0.059N，伸长率1%，电阻率158Ω/cm。12μm的性能指标分别为0.167N，10%和65Ω/cm。掺有不锈钢纤维的布料的性能和使用范围见表11。

4.1.1. 抗静电织物

含0.5～1%（重量）不锈钢纤维。制成抗静电工作服、仪器罩等，具有不产生静电火源及不吸附灰尘的特点，并且可以用水洗涤。可用在军工、火工、石油、化工、煤炭、橡胶、仓库等易燃易爆的场合和医院、制药、电子工业等需要高纯净的工作环境。织成帆布用来制做抗静电鞋、袜及传送带。将<1%（重量）不锈钢纤维与合成纤维混纺织或抗静电地毯，防止静电对工业、人身及设备的危害。抗静电过滤织物是在涤沦中掺入2.5～4%（重量）不锈钢纤维，用在有爆炸性粉尘的场合，如炸药、煤炭等作业用的粉尘过滤器[2,15,19]。

4.1.2. 导电布及屏蔽布

用作导电布的不锈钢纤维含量高达25～40%（重量），布料的熔断电流大于5A，主要用于250kV以上的高压电路检修工人的带电作业服。屏蔽布的不锈钢纤维含量为5～15%（重量），要求织物的屏蔽效率为25～35dB（屏蔽效率$=20\lg V_1/V_2$，式中V_1为屏蔽前的电压，V_2为屏蔽后的电压），主要用于微波、电磁波环境的人身防护，如高压变电站附近工作人员的巡视服。做成屏蔽罩可以反射外来电磁波的干扰，保证电子仪器处于正常的工作状态。还可以用它做成"反窃听"制品[15,16]。

4.1.3. 雷达敏感织物

利用金属能反射电磁波的特性，将金属纤维与有机纤维混纺在一起使之能够反射雷达波，并被雷达所接收的纺织物叫做雷达敏感织物。常用的金属纤维是镀银的铜、铝及其合金纤维，其次是不锈钢纤维和阳极氧化的铝纤维。含5～15%（重量）不锈钢纤维织物的反射率高达96%，因而雷达能够接收到强回波。在军事防御方面用来制作假目标（如船舰等）以混淆敌人的视觉，达到保护真目标的目的。在军事训练中用这种织物制成靶标伞、靶旗、筒形标靶等雷达靶子，用来训练空对空及地对空炮手。做成海上漂浮的重炮靶用来训练地对地射手。用在救生方面，制成海上作业人员（渔民、领航员、飞行员）的雷达反射帽及救生衣救生筏等，以便在他们遇难时能及时用雷达检测到出事地点。用在充气天线上和空间研究用的气球上，便于雷达跟踪它们的移动轨迹[20]。

在电子对抗方面有两种不同目的的用途。用作防御时，把铝纤维纺成一定的长度作为雷达干扰箔条，形成偶极子天线撒在空中破坏敌方雷达的探测。用作进攻时利用撒布大量一定长度和截面的偶极子天线来探测敌方雷达所使用的波长。

4.1.4. 不锈钢纤维织物

用100%不锈钢纤维织成的金属布。用于冶金工业中高温干式吸尘袋，用它取代湿法吸尘节约水资源。

4.2. 多孔材料

传统的金属多孔材料用粉末烧结制成［参见粉末冶金］。金属纤维冶金技术的发展使多孔材料的孔隙度，渗透性，强度和塑性都得到了改善[21,22]。明显的优点是：

(a) 孔隙度能在0～98%以内调节，而粉末冶金的不超过50%；

(b) 孔隙度相同时，其强度和塑性比粉末冶金产品高几倍；

(c) 在具有高净化精度的同时还能保持很高的渗透性；

(d) 能够制成大面积的薄板形多孔材料。

因而，扩大了应用范围。

4.2.1. 过滤器

用金属粉末烧结的过滤器普遍用来过滤气体或液体。金属纤维烧结产品以其优良的性能逐渐取代部分粉末冶金制品，并开辟了新的应用领域。Brunswick公司用金属纤维制成的金属毡60年代就用做过滤器。

一种用直径100μm纤维制成厚度2mm孔隙度40%的纤维层，与厚度0.5mm孔隙度70%的粉末烧结细层相焊合而成的双层制品，其净化精度比纯粉末烧结细层提高5倍。金属纤维过滤器比陶瓷过滤器的渗透系数高一个数量级，例如孔隙度都是81%，过滤精度分别为39μm和40μm时，它们的渗透系数分别为$68.5\times10^{-6}cm^2$和$1.58\times10^{-6}cm^2$[23]。金属纤维还可以提高粉末过滤元件的过滤效率，在粉末中掺入10%金属纤维的制品，在压力降相同的情况下渗透空气的流量比粉末制品高3倍。金属纤维过滤器的强度高，耐冲击，可用来精制高粘度液体[23～25]。

4.2.2. 燃气涡轮的摩擦密封

1964年Garrett公司开发出金属毡阶梯迷宫式密封件。1969年Pratt & Whitney飞机集团将金属毡密封件叶片和内锐边密封材料列为正式采用材料。这种密封毡是用8μm镍钴基合金纤维制造的，孔隙度大到80%，抗拉强度只需6.6～13MPa就足够了，工作温度660℃。10年以后，Wrigh-Patterson空气动力学材料实验室研究的Brunslloy金属纤维密封件，工作温度达到880℃。Brunsbond Pad是一种低模量金属纤维制品，可用于高温涡轮发动机密封及燃烧器等[26～28]。

4.2.3. 润滑与密封

金属纤维烧结体除了点连接以外还有线连接和纤维与纤维之间的互相咬合，构成牢固的金属网络骨架。和粉末冶金产品相比具有高的机械性能，良好的物理性能，密封性能及可加工性能。

1989年北京钢铁研究总院对活塞环、密封环、气缸套的研究表明，用直径90μm的磷青铜纤维和直径≤88μm的磷青铜粉末各自制成空隙度20～30%的烧结体进行比较，前者的抗拉强度和冲击韧性值分别为后者的2～5倍和5～17倍[29]。而且，金属纤维的通孔多、渗透性好、有利于润滑剂的贮存和流动，实现了良好的自润滑作用。由于它的弹性好，用作动态密封零件时有自动补偿磨损的功能，延长了使用寿命。例如，在同样工作条件下，用磷青铜纤维制成的固体自润滑活塞环，比传统的加油润滑铸铁环的使用寿命长一倍多，固体自润滑

气缸套比铜或铸铁气缸套寿命长两倍以上。

振动切削的铸铁短纤维与石墨混合烧结的自润滑轴承是录像机、电影放映机及其它电子产品用的优质自润滑轴承。

4.2.4. 吸声材料

金属纤维多孔材料结构中，空隙曲折相连，改变了声音传播的直线性，由于粘滞流动而使其能量损失。60年代中期波音公司用8～100μm不锈钢纤维制成吸声材料，用于发动机辅助机组的进排气处理。Brunswick公司比较了各种金属纤维的吸声性能，347型不锈钢可用于540℃工作环境，Hoshin 875用于650℃的环境[30～32]。

在普通环境工作时，将扁平的铝纤维压成块，不经过烧结也有足够的强度，材料内部有较大的比表面积，在气流的压力作用下彼此之间能相对地移动一段很短的距离，这种移动造成内耗，具有惊人的声音阻尼能力，是理想的防噪声材料。

4.2.5. 节能热管材料

节能热管的工作过程是一种利用蒸发/冷凝循环输送热量的装置，先使某种液体在热管的一端蒸发，而后以汽相的形式通过管子输送到另一端并冷凝，从而放出热量，冷凝了的液体在管芯的毛细作用下返回到原来的出发点，如此循环输送热量，传热效率很高。纤维定向排列形成定向毛细通道，适合制作热管的管芯。目前，高质量的热管管芯每英寸成本达数美元，因而只能在复杂的宇航系统或电子装置中使用。与其质量相当的金属纤维热管芯每英寸成本仅几美分，可以普及到一般工业及民用产品。

金属纤维多孔材料有着广泛的应用领域。做成密度5%的丝网，用于火箭引擎喷管的隔热。制成发汗材料用作涡轮叶片表面冷却。利用它的高热容和高导热性制成阻焰器，作易燃流体的防范装置。利用弹性纤维结构做陶瓷与金属的连接物，以消除由于二者膨胀系数相差过大而引起断裂。利用金属纤维之间的高摩擦系数和高回弹力制作减震阻尼器。此外，金属纤维结构件还用来制作多孔镍-镉电池的电极，吸油绳、复印机的自感应消静电器、低磨损大电流导电刷子，笔尖，催化介质及加热构件等。

4.3. 增强复合材料

金属纤维增强的耐火、工具、建筑、结构、耐磨、导电、导热等材料具有一系列优点。

4.3.1. 增强耐火材料

1978年美国国家标准公司将碳素钢短纤维增强的耐火材料应用于高温加热炉。当今高炉烟道衬里，氧气底吹转炉点火器衬里及各种加热炉的耐火材料普遍采用这一技术。使用这种材料使缝隙式锻造炉的寿命提高一倍、吊砖顶和过梁能经受1684℃的高温及锻锤的震动。使均热炉的寿命提高两倍[32]。上海第三轧钢厂锻造车间加热钢锭最高炉温为1250℃，用高铝砖铺设的出钢槽每3个月需检修一次，每次停产16h，劳动条件恶劣，每年减少100t锻件产量。近年来，改用掺钢纤维的耐火材料捣出钢槽衬，使用1年后表面无麻点凹坑和裂纹，估计还可以使用2～3年，将同样材质的试块加热到1250℃立即淬入水中，重复3次也没有断裂[33]。

4.3.2. 增强陶瓷工具

冶金工业用的陶瓷工具常因脆裂而报废。美国Wahl Refractory公司使用直径0.33mm，长25.4mm的310不锈钢增强的氧化铝陶瓷工具有很好的耐高温性能[34]。它在1185℃可以长期使用，573℃能够保持室温强度的82%，70年代初开始用这种材料取代碳化硅制件。用作化铁搅拌棒使用温度1565℃，因为它有优异的抗热震性能可以使用130～150次，而传统的材料只能用30～70次。用作C-环形炉的拱顶要支撑跨度1830mm，重1.8t，炉温1460℃，可使用2.5年以上，而一般耐火材料寿命仅用1年。用作D-H除气罐的预燃烧器，工作温度1295～1407℃，可用7周期，而其它材料只能用1周期。1295℃的模量和抗压强度均高于不含不锈钢纤维的陶瓷。

4.3.3. 增强混凝土

把短的金属纤维加到混凝土中提高了支撑载荷的能力并且能够遏制裂纹产生。采用钢纤维直径0.2～0.6mm长13～60mm，占混凝土体积的0.5～2%，是一种新颖的建筑结构材料，已经用来建造隧道及飞机跑道[3]。这种用途对金属纤维的成分、形状、尺寸都没有严格的要求，废钢及低档钢材都可以作为混凝土增强纤维的原料。

4.3.4. 增强金属基复合材料

飞机和航天飞行器中某些承力件使用的环氧树脂基硼纤维（或碳纤维）复合材料的比强度分别为钢、铝合金及钛合金的5、4和3.5倍，比模量为它们的4倍。但是树脂基复合材料的导热性差，易燃烧，使用温度低于150℃，使用受到了限制。铝合金基硼纤维增强复合材料的比强度为铝合金的3倍，比模量为3.5倍，使用温度可达260℃，已试用于飞行器的压气机叶片和风扇叶片[21]。

碳纤维可以作为1050℃左右使用的复合材料的增强剂，其价格比硼纤维便宜，遗憾的是碳同大部分金属不能很好的结合，在某种温度下能同基体发生激烈的化

学反应，所以目前还不能用[2]。

不锈钢纤维的抗拉强度高达2000～3500MPa，为铝合金的4～5倍，用来增强铝镁合金能大幅度提高在高温及低温下的机械性能[35～37]。其性能取决于不锈钢纤维的含量，铝中掺50%（体积）不锈钢纤维可将铝的抗拉强度提高3倍。这类材料用来制作小轿车中的连接圆杆已投入工业生产，由于重量减轻了30%，所以提高了发动机的燃油效率。

飞机燃气涡轮叶片用的高温合金工作温度已达950～980℃，接近镍基和钴基合金的物理极限值[38]，因而提出研究新的耐高温材料，金属纤维增强复合材料受到关注。它要求纤维具备的性能有：(a)高蠕变断裂强度和疲劳强度；(b)在使用温度下有足够的冲击韧性；(c)成本较低。

要求基体具备的性能有：(a)高抗氧化性能和耐热蚀性能；(b)在高温下与纤维材料有相容性；(c)在使用温度下具有高的机械性能和抗热疲劳性能；(d)具有低密度以补偿纤维的高密度；(e)低温下具有高韧性和塑性，在低温下基本能提供抗冲击破坏和保护纤维；(f)具有足够的剪切蠕变强度。研究证明，钨纤维增强高温合金(TFRS)是一种很有希望的涡轮叶片材料[38,39]。评估了W、W-ThO_2、W-Hf-C和W-Re-Hf-C纤维，Hastelloy-x、Nimonic SOA、Inconel 600、Inconel 625、IN-102和FeCrAlY高温合金基体材料。认为W-Re-Hf-C是最佳纤维材料，它在1090℃的抗拉强度是传统高温合金的16倍，比强度是传统高温合金的7倍，1200℃的比强度为13倍。目前市场供应的W-1%ThO_2纤维的抗拉强度在同样温度下只有W-Re-Hf-C纤维的一半。还认为FeCrAlY是最佳的基体材料，它能粘结纤维并能有效地保持纤维在涡轮环境不被氧化和腐蚀。

目前，最佳高温合金在1090℃，100h的断裂强度约为100MPa。W增强的高温合金是它的1.5倍，W-ThO_2增强的高温合金为它的2倍，W-Hf-C增强的高温合金为它的3倍。W-Hf-C增强的高温合金的蠕变断裂温度比最佳高温合金高出150℃。钨纤维增强高温合金的工作温度比目前使用的高温合金高出200℃，抗热震性能高2～9倍，抗热疲劳性能相等或优于它，具有优异的低周和高周疲劳强度，使用寿命长数倍，因而，有希望用于航天飞机主发动机中火箭发动机的高压涡轮泵，取代目前的材料。美国宇航局将钨纤维增强FeCrAlY高温合金复合材料作为第一代TFRS复合材料，准备将它加工成TQD第一级冷对流叶片，实验室规模生产这种叶片的成本大致相当于直接凝固高温合金涡轮叶片的成本。

此外，金属纤维分别与塑料、橡胶、树脂等材料复合，制成不同用途的复合材料。

金属纤维增强塑料复合材料。将铝、铜合金或不锈钢纤维加入塑料中制成复合材料有许多用途。如屏蔽电磁干扰和射频干扰的机壳或屏蔽室，减小电子仪器的噪声和误动作。还可以制成导电塑料，导热塑料及发热体[40,41]。

金属纤维增强橡胶。利用金属纤维的高强度、高回弹性及尺寸稳定性好的特性，用做轮胎的帘子线及无伸缩牙轮皮带。利用金属的耐磨性和抗割断能力，把金属纤维掺入橡胶中或者粘在飞机轮胎的表面来延长轮胎的使用寿命。还可制成导电橡胶，抗静电橡胶传送带[1,42]。

铁纤维增强树脂刹车材料。利用铁、黄铜等金属纤维的高导热性、高耐磨性及不产生污染物的特点，代替石棉纤维与树脂混合制成高效长寿命的汽车制动零部件。

参考文献

[1] Weeton, J. W., Peters, D. M., Thomas, K. L., "Engineers' Guide to Composite Materials", pp. 1-5～10, pp. 5-5～25, pp. 4-6～18, American Society for Metals, Metals Park, Ohio, 1987.

[2] 刘吉田，稀有金属材料与工程（宝鸡），23（1），7～15（1994）。

[3] 姚守堪，上海金属（钢铁分册）（上海），3（3），65～70（1981）。

[4] US 3698863 (1972), Roberts, J. A., Roberts, P. R. (Brunswick Co.).

[5] US 3807026 (1974), Takeo, K., Ogita, H. (Sumitomo Electric Ind., Ltd.).

[6] US 3540114 (1970), Roberts, P. R., Martin, A. D. (Brunswick Co.).

[7] US 5071713(1991), Francois, R. (Bekaert, N. V.).

[8] US 4925539(1990), Francois, R. (Bekaert, N. V.).

[9] 刘吉田，"金属纤维"，载于（曾汉民主编），《高技术新材料要览》，143～145页，中国科学技术出版社，北京，1993年。

[10] Rudkowski, P., Rudkowska, G., Strom-Olsen, J. O., *Mater. Sci. and Eng.*, **A133**, 158～161(Switzerland)(1991).

[11] 张纪，盛建新，邓素珍，刘知非，矿冶工程（长沙），8(2)，51～55(1988)。

[12] Lotze, G., Stephani, G., Loset, W., Fiedler, H., *Mater. Sci. and Eng.*, **A133**, 680～683(Switzerland)(1991).

[13] Heyder, B., Frommeyer, G., *Mater. Sci. and Eng.*, **A133**, 667～670(Switzerland)(1991).

[14] Gaspar, T. A., Hackman, L. E., *Mater. Sci. and Eng.*, **A133**, 676～679(Switzerland)(1991).

[15] 森田幹郎，日本複合材料学会誌（東京都），17（5），186～192(1991).

[16] 杨树元，王德海，王晓春，产业用纺织品（上海），(4～5)，12～15(1988)。

[17] Winsa, E. A., "Tungsten-Fiber-Reinforced Superally Composite, High Temperature Component Design Considerations", in

Hack, J. E. et al. (eds), "Mechanical Behavior of Metal-Matrix Composites", pp. 283～299, Dallas, Texas, Feb. 16～18, 1982, The Metallurgical Society of AIME, US, 1983.

[18] Toon, J. J., "Fine Metal Fibers as Engineering Materials", in Society for the Advancement of Materials and Process Engineering, "14th National SAMPE Technical Conference. Vol. 14. Materials and Process Advances' 82", pp. 101～105, Atlanta, Georgia, Oct. 12～14, 1982, SAMPE National Business Office, Azusa, California, 1982.

[19] US 3582444(1971), Ngo, R. M., News, N., Kirkman, W. G., Lowry, C. E. (Dow Chemical Company).

[20] 王晓春译, 产业用纺织品(上海), (3), 41～44(1988)。

[21] 林素梅, 粉末冶金, (北京), (1), 59～63(1982)。

[22] Goeminne, H., Bruyne, R. D., Roos, J., "Porosity-Controlled Products Made from Fine Stainless Steel Fibers. 1. Fundamantals(6-4-1～6-4-6), 2. Application(6-5-1～6-5-6)", in European Symposium for Powder Metallurgy, "Selected Papers from the Preprints of the European Symposium for Powder Metallurgy", 4th, pp. 201～212, Grenoble, May 13～15 1975, Societe Francaise de metallurgie, Paris, 1975.

[23] Morgan, V. T., *Chem. and Proc. Eng.*, **51**(12), 57～58(London)(1970).

[24] Bruyne, R. De., Goeminne, H., "Sintered Metal Fibers for the Filtration of Liquids", in Shirley Institute, "Fibrous Materials for the Filtration of Liquids", pp. De Bruyne & Goeminne 1～15, Manchester, 1975.

[25] Dillmann, H. G., Pasler, H., Wilhelm, J. G., *Keratech.*, **53**(1), 75～80(Germany)(1988).

[26] Bill, R. C., Shiembob, L. T., *J. of Lubric. Tech., Trans. ASME, Series F.* (*US*), **99**(4), 421～427(1977).

[27] Tolokan, R. P., Beaton, M. S., "Fiber Metal Abradable Seals", "American Society of Mechanical Engineers, International Gas Turbine Conference and Exhibit, 29th", pp. 1～7, Amsterdam Netherlands, June 4～7, 1984, ASME Paper 84 GT-67.

[28] *Turbomach. Int.* (*US*), **20**(2), 53～57(1979).

[29] 刘英华, 粉末冶金技术(北京), **7**(4), 203～208(1989)。

[30] Beaton, M. S., *J. Eng. for Gas Turbines Power, Trans. ASME* (*US*), **111**(1), 181～185(1989).

[31] Beaton, M. S., "Fiber Metal Acoustic Materials for Gas Turbine Exhaust Environments, ASME, Gas Turbine and Aeroengine Congress and Exposition", pp. 1～8, Amsterdam, Netherlands, June 6～9, 1988, ASME Paper 88 GT 175.

[32] Wooldridge, J. F., Easton, J. A., *Indus. Heat.* (*US*), **46**(4), 42～43(1979).

[33] 李乍涛、祁克成、江世伟, 上海金属(钢铁分册)(上海), **10**(2), 58(1988)。

[34] *Iron Age*(*US*), **211**(21), 68～69(1973).

[35] Gruenthaler, K. H. et al., "A Contribution to the Manufactured Characteristics of Steel Wire Reinforced Aluminum", NASA Technical Memorandum, NASA TM-76977, Washington, D. C., 1982.

[36] Botvina, L. R., Ivanova, V. S., Kopev, I. M., "Prospects of Increasing the Strength of Aluminum by Reinforcing it with Stainless Steel Wire", NASA Technical Memorandum, NASA TM-76992, PP. 1～16, Washington, D. C., 1982.

[37] Kolpashnikov, A. I. et al., "Reinforcing Aluminum Alloys with High Strength Fibers", NASA Technical Memorandum, NASA TM-76980, pp. 1～7, Washington, D. C., 1982.

[38] Signorelli, R. A., "High Temperature Composites Status and Future Directions", in Hayashi, T., Kawata, K., Umekawa, S. (eds), "Progress in Science and Engineering of Composites", ICCM-IV, vol. 1, pp. 37～48, Tokyo, 1982, The Japan Society for Composite Materials, Japan, 1982.

[39] Vaccari, J. A., *Amer. Mach*(*US*), **125**(11), 147～148 (1981).

[40] Yanagisawa, A. et al., "Recent Advancement in the EMI Shielding Technique with Conductive Platics Mixed with Metal Fibers" in Bauer, J. L. et al. (eds), "31st International SAMPE Symposium, Materials Science for the Future", pp. 1583～1594, Apr. 7～10, 1986, Society for the Advancement of Material and Process Engineering, California, 1986.

[41] Bigg, D. M., Stutz, D. E., *Polym. Compos.* (*US*), **4**(1), 40～46(1983).

jinshu yangji

金属阳极　Metal Anodes

沈曼丽　天津大学应用化学系

1. 概述…… 695
2. 以 RuO_2 为主要涂层组分的钛基阳极 …… 695
2.1. 制备方法和结构特性…… 696
2.2. 电催化活性…… 696
2.3. 氯碱工业中的金属阳极…… 697
3. 钛基铂-铱阳极 …… 698
4. 钛基二氧化铅阳极…… 699
5. 金属阳极制造过程中的安全防护…… 700
参考文献…… 700

1. 概　述[1]

金属阳极分可溶性和不溶性两类。可溶性金属阳极用于某些特定的场合，如化学电源中的阳极活性物质、电镀过程为补充电解液中消耗掉的金属离子采用的可溶性金属阳极等（见电池；电镀）。不溶性金属阳极是本条目讨论的对象。这类电极材料在阳极极化条件下本身不溶解，其阳极过程为电解液中某些离子的氧化反应，其中析气反应（如析 O_2、析 Cl_2 等）最为常见。能够用作不溶性阳极的金属或合金材料并不多，因为它们需要具有很强的稳定性，能在腐蚀介质中承受很高的阳极极化电位而不被腐蚀。

金属铂是最早选用的阳极材料。由于铂价格昂贵，人们提出各种铂涂层的专利，后来为克服基体易受腐蚀的缺点，改将铂箔包覆于基体材料上。这种阳极曾用于电解生产过硫酸盐、高氯酸盐等强氧化性产物；但由于包覆技术不能满足要求，而且投资大，未能用于大规模工业生产。磁性氧化铁（Fe_3O_4）也曾被用作阳极材料。这种阳极的特点是尺寸稳定、耐腐蚀、耐高温；但导电性差，析氯过电位高，而且性脆，难于加工，因此只在19世纪初氯碱工业创建伊始时和某些氯酸盐生产中被采用过。石墨阳极曾经是水溶液电解中广泛采用的电极材料；因为它的析氯过电位比铂和磁性氧化铁低，导电性好，机械强度和化学稳定性基本能满足要求，而且价格低廉。它的主要缺点是容易被阳极析出的氧化学氧化，致使电极材料由于机械脱落厚度不断减薄，其结果不仅使电极间距加大，槽电压上升，而且易使隔膜堵塞，必须经常维修电解槽。此外，石墨阳极在提高电流密度时析氯过电位增幅过大，难于强化生产，无法满足现代工业继续扩大生产规模的要求。

20世纪50年代，随着航空航天事业的发展，金属钛大规模工业化生产，价格相应下降，而且钛具有良好的耐蚀性，这就为实用化金属阳极的问世提供了重要条件。但钛为阀型金属，表面容易生成电阻很大的氧化膜，阳极电流不能顺利通过。因此，新型金属阳极是以钛为基体，表面覆盖具有电催化活性涂层的被覆电极。它以优异的电催化性能和突出的稳定性获得全世界的推广，几乎全部取代了石墨阳极。

金属阳极除用于氯碱工业等无机电合成生产以外，并在有机电合成、环境保护、电解冶金及阴极保护等领域中得到推广应用。不同用途对金属阳极的要求迥异，为此开发了各种以贵金属为主的多组分涂层。非贵金属涂层由于原料容易取得，价格低廉，一直是人们感兴趣的一项研究内容。

2. 以 RuO_2 为主要涂层组分的钛基阳极[2,3]

20世纪60年代中期，荷兰人 Henri Bernard Beer 开发以钛为基体的金属阳极获得成功。1965和1967年，Beer分别申请了以 RuO_2 为主要涂层组分的钛基阳极和铂族金属氧化物和阀金属氧化物混合涂层金属阳极的专利。1968年意大利 Oranzio de Nora 公司对这种复合电极进行改进，并实现工业化；取商标名为“形稳阳极”（dimensionally stable anodes，即 DSA）。

形稳阳极（DSA）是在钛基体上，涂覆铂族贵金属氧化物涂层，一般以 RuO_2 为主要组分。RuO_2 虽对析氯反应具有良好电催化活性，但耐蚀性差；加入非铂族金属氧化物 TiO_2 以后，由于生成稳定的金红石相 RuO_2-TiO_2 固溶体，大大提高了涂层的稳定性。这类钌-钛双组分涂层金属阳极在氯化物溶液中性能优越，因此首先在氯碱工业中推广应用。

2.1. 制备方法和结构特性

钌-钛形稳阳极一般采用高温热分解氧化法制备：将含钌和钛盐的水溶液或有机溶液用喷涂、蘸涂或刷涂的方法，涂覆于经过预处理的粗糙的钛基体上，经过干燥使溶剂挥发后，在450℃高温下加热氧化，转变为氧化物涂层。重复涂刷工艺直至达到所需要的涂层厚度或催化剂用量。为使涂层性能稳定，最后在450℃下保温1h。

阳极的析氯电催化活性与涂层中 RuO_2 含量密切有关。在双组分涂层中，随 RuO_2 相对含量降低，阳极活性随之减小；当 RuO_2 含量低于20～30%（摩尔）时，析氯过电位骤增，在氧化物涂层中出现独立的锐钛矿相。具有电催化活性的钌氧化物是非化学计量的 RuO_{2-x}；分布于晶粒边缘等结晶缺陷处的钌离子被认为是析氯反应的活性中心。阳极寿命也随涂层中 RuO_2 相对含量减少而缩短。一般控制 RuO_2 含量不低于20%。涂层中单位面积的钌含量约为10～20gRu/m^2，随用途而异。

涂层中的 TiO_2 是提高阳极稳定性的重要组分；因为 TiO_2 与 RuO_2 具有相似的晶体结构（表1），它们在高温下形成金红石型准稳态固溶体，不仅使涂层具有良好的耐蚀性，而且也改善了与钛基体上氧化物膜之间的结合力。TiO_2 为半导体，导电性差，但 RuO_2 却具有良好导电性。当 RuO_2 含量在30%以上时，涂层具有类似金属的导电性，但 RuO_2 低于30%时，电阻明显增大，变为半导体性质[4]。因此实用中 RuO_2 含量多采用30%（摩尔）。

表1 TiO_2，RuO_2，Ti，Ru的结晶特点[4]

氧化物	TiO_2	RuO_2
对称类型	$P4_2/mnm$	$P4_2/mnm$
晶型	四方	四方
晶体结构	金红石	金红石
a_0	0.4594nm	0.44902nm
c_0	0.2958nm	0.31059nm
V	6.24280nm	6.26202nm
元素	Ti	Ru
离子半径	0.068nm	0.065nm
电负性	1.5	1.8
价数	+4	+4

钛基体影响涂层结构[5]。除将钛材进行机械和化学预处理，洁净和粗化表面以外；高温氧化时控制升温速度和热分解氧化温度，可使钛基体表面生成导电的非化学计量钛氧化物 TiO_x；这种中间层可以缓解涂层和金属钛之间的介面应力，改善涂层与基体的粘结力。

用高温热分解氧化方法所制备的涂层具有很高的比表面积。在高温加热过程中，涂液中的溶剂首先挥发，剩下的胶体涂液逐渐收缩产生裂缝，因此涂层具有龟裂的结构（图1），其真实表面积为基体平面面积的几百倍，甚至上千倍。此外，烧结后的涂层中，含有剩余的 Cl^- 离子，使晶格产生缺陷。这些涂层的结构特征，对提高阳极的电催化活性有重要作用。



图1 DSA涂层表面形貌（1000倍）

涂层结构与氧化温度密切有关。氧化温度较低时，涂层比较疏松，催化活性较高但结合力差；氧化温度升高则涂层结构变紧密，结合力改善，但催化活性降低。当烧结温度升高至600～700℃时，RuO_2-TiO_2 固溶体分解，电极稳定性大大下降[4]。

2.2. 电催化活性

钌-钛金属阳极的析氯过电位比石墨阳极低得多，如在氯碱工业的电解条件下，当电流密度为1550A/m^2时，石墨阳极上析氯过电位为330mV，而钌-钛阳极上仅20～30mV，降低了90%。这种过电位的差异在高电流密度区更为显著，因此金属阳极适于高电流密度下工作（图2）。

在氯化物溶液中，钌-钛金属阳极性能稳定，电极尺寸不变，在隔膜电解槽中使用寿命可达十年左右。

RuO_2-TiO_2 涂层对析 O_2 反应也具有较好的电催化活性，如在1mA/cm^2电流密度下，RuO_2 上析 O_2 过电位为149mV，而在相同条件下，Pt上的过电位为260mV。因此，在电解水溶液时，要防止析 O_2 副反应的干扰。氯碱工业中，由于在饱和氯化钠溶液中电解，采用较高的电流密度和较高温度，阳极液的pH值较低，这些操作条件有利于析 Cl_2 反应，却增大析 O_2 反应的动力学阻力，因

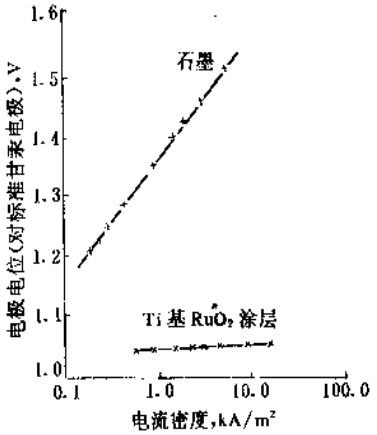


图 2　析氯极化曲线（22%食盐水，70℃）

此其钌-钛金属阳极析 Cl_2 电流效率可达 97%以上。

金属阳极的寿命除与制备方法、表面结构密切有关以外，电解条件也是决定因素。低的盐水浓度、高电流密度以及频繁的停电都会使金属阳极的寿命缩短。钌-钛金属阳极不能用于析 O_2 反应，因为这会使阳极寿命明显降低。当阳极电位骤然升高时，金属阳极开始失效。失效的原因可以有多种，但不外乎在涂层与溶液介面，以及钛基和涂层介面发生变化所引起。涂层表面活性组分的溶解和减少，涂层受气泡冲刷机械脱落，以及钛基体表面生成电阻很大的 TiO_2 钝化膜是经常遇到的可能原因[6~8]。高电流密度下涂层组分变化的影响增大；对于疏松多孔的涂层和析 O_2 量较高的情况，则钛基钝化的可能性较大。水银电解槽中，两极短路导致金属阳极失效是电解槽结构对阳极寿命影响的典型例子。

失效后的金属阳极可修复重涂[3]。

2.3.　氯碱工业中的金属阳极[3,7]

20 世纪 60 年代中期氯碱工业发展水银法电解，并采用金属阳极以强化生产，提高经济效益。这种最早采用的金属阳极为 de Nora 公司的专利[8]。70 年代初，氯碱工业以金属阳极置换石墨阳极后，技术经济指标大幅度改善（表 2）。其中水银电解槽的电流密度由石墨阳极的 3700A/m² 提高到 13000A/m²，槽电流由 30kA 增大至 500kA，但直流电耗不仅不增大，反而有所减小。隔膜电解槽采用金属阳极后，获得类似效果。特别在 70 年代末采用扩张阳极、改进隔膜材料后，阳极电流密度已经由原来石墨阳极每 m² 几百 A 提高至 2000A 以上，而电耗却显著降低。70 年代后期开发成功的离子膜电解法，目前已成为氯碱工业的发展方向。其电解槽优越的技术经济指标，除了受益于性能优良的离子交换膜以外，还与采用金属阳极密切有关。因此，氯碱工业至今仍是大量应用金属阳极的主要领域。

各种氯碱电解槽对金属阳极的要求有所不同。隔膜电解槽中，阳极电流密度较低，一般为 1.5~2.5kA/m²，涂层的腐蚀速度比较缓慢，钌的消耗量保持在100mg/t Cl_2 以下，双组分钌-钛金属阳极基本能满足要求。其氯中含氧量 2~4%，比石墨阳极高。当氯中含氧量要求必须降低时（如氧氯化法制备二氯乙烷），涂层中加入铱或锡等组分，以增大析 O_2 过电位。为使阳极反应产生的氯气气泡迅速离开电极表面，减小气泡效应，可采用平板型拉网式多孔电极结构。用装有伸缩弹簧的阳极和聚合物改性后的石棉隔膜，极间距可缩小至 3mm，电耗明显下降。离子膜电解槽中，阳极电流密度约 4kA/m²，比隔膜电解槽高，阳极涂层损耗比隔膜法严重。涂层中常加铱、钽、铌等组分以加强其稳定性。当阴极室浓碱液扩散、渗透至阳极室，或由于离子交换膜局部损坏，浓碱液与阳极表面接触时，都会使金属阳极寿命明显缩短。离子膜电解槽的金属阳极寿命一般在七年左右。为防止离子膜受到机械损伤，金属阳极采用平板多孔结构。水银电解槽中阳极电流密度最高，达 10kA/m² 以上，而且由于阴、阳极之间没有隔膜，两极间距较小，汞阴极表面逐渐形成的汞渣容易引起两极局部短路；所引起的高温可以达到钛材熔点，使金属阳极遭受严重损伤。因此，在设计此类金属阳极时，除尽量降低电流通过电极时的欧姆电压降，并使气体产物易于逸出外，还要采取措施尽量减小短路电流。此类措施可以有多种，一般用 3~5mm 直径的钛棒定间距焊接在开孔率约 40%的钛板上，电极上部与钛铜复合棒相联，使电流均匀分布。在钛基体和涂层间用溅射的方法，形成非化学计量的导电的钛氧

表 2　氯碱工业金属阳极应用前后的技术经济指标[3]

项　目	水银电解槽		隔膜电解槽					
	1950 年	1970~1977 年	1940 年	1950 年	1970 年	1978 年		
						Glanor	HookerH-4	DS85
Cl_2 直流电耗,kW·h/t	3600	3400	3370	3640	3450	2535	2671	2876
电流密度,A/m²	3700	13000	900	1200	1300	2200	2300	2000
槽电压,V	4.5	4.2	4.4	4.75	4.5	3.55	3.79	3.66
阳极材料	石墨	金属阳极	石墨	石墨	金属阳极	金属阳极改进槽型		

化物 TiO_{2-x} 中间层，增大两极短路时的电阻，可使水银电解槽金属阳极的寿命延长一倍[9]。为适应高电流密度的要求，涂层钌含量增至 20g/m² 左右。图 3 为氯碱工业 3 种不同电解方法中金属阳极电位与涂层电催化剂残余量之间的关系[10]。水银法中阳极电位随涂层残留量的减少不断增大，不象隔膜法或离子膜法，虽然涂层电催化剂残余含量不断减少，但在一定范围内阳极电位仍恒定不变，直至残余量达某临界值，电极电位才开始急剧上升。说明水银电解槽中金属阳极对涂层催化剂的含量十分敏感。

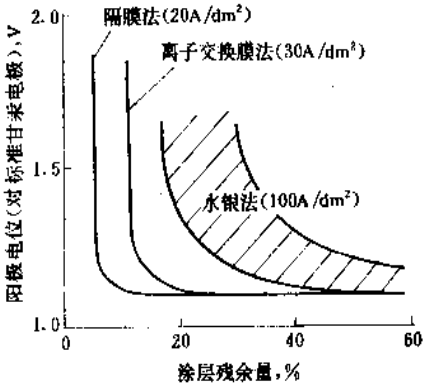


图 3 金属阳极失效前后阳极电位与涂层中电催化剂残余量间的关系

钌-钛双组分 DSA 阳极仅适用于析氯反应。当溶液中 Cl^- 离子浓度比较低或由于含氧阴离子存在，析氧副反应干扰严重时（如电解海水或低浓度食盐水制次氯酸钠、电解饱和 NaCl 水溶液制 $NaClO_3$，或用氯化物与硫酸盐混合液电解提取 Zn，Cu，Ni 等），需对阳极涂层的组分进行调整。Ir 和 Sn 是常用的增大析 O_2 过电位和延长阳极寿命的组分。阀金属 Ta、Nb 的氧化物可显著提高涂层的稳定性。涂层中加入 Zr 组分，可增强阳极对碱液的耐蚀性。非贵金属 Co 的氧化物对析 Cl_2 反应具有高的催化活性但寿命短，可作为助催化剂加入钌-钛涂层[3,7]。因此，多组分的 DSA 型金属阳极不断问世，以满足各种不同的需要。涂层的具体配方和工艺为各公司专利，不公开发表。研究开发析 O_2 反应用的电极材料是 DSA 型阳极的另一个重要发展方向，含有 Ru，Ir，Sn，Ta 等组分的氧化物涂层很有发展前途[11~13]；非贵金属的钴尖晶石涂层，由于价廉、来源充足，也受到重视[14]。

目前除意大利外，美、英、俄、日、德、印度等国也都拥有自己开发的 DSA 型金属阳极。中国在 70 年代初即已开发了以二氧化钌为涂层主要组分的钛基阳极，并相继在隔膜电解槽和水银电解槽中实现工业化。到 1990 年底，全国已形成年产烧碱 200 万吨以上的生产能力[15]，并设计开发了多种型号的金属阳极电解槽，扩张阳极和改性隔膜也在积极推广，以求发挥金属阳极强化生产和节能的特点。此外还曾对多种贵金属、非贵金属氧化物涂层进行研究，开发了钌-钛-锡[16]、钌-钛-铱[17]等多组分氧化物涂层；以及含有二氧化锡和三氧化二锑混合物[3]、二氧化钛[18]、二氧化铱[19]等中间层的涂层；并在应用基础方面进行了系列研究[20~22]。

3. 钛基铂-铱阳极

20 世纪 60 年代中期，英国 Marston Excelsior 和美国 Engelhard Industries 公司开发的钛基铂-铱阳极[23]具有析 Cl_2 过电位低，析 O_2 过电位高，耐蚀性强的特点；适用于电解制 $NaClO_3$，$NaClO_4$ 和离子膜电解法制氯和烧碱等对抑制析 O_2 副反应和耐蚀要求比较高的场合。

热分解法也是常用的制备这类电极的方法。与钌-钛涂层类似，将铂、铱贵金属化合物溶于有机溶剂中，涂敷于经过机械和化学法预处理的钛基体上，在 500℃下高温热处理。重复多次直至涂层中铂、铱含量达到预定要求。涂层中铱的相对含量为 30～40%（重量）。如果含铱量过低，在高电流密度下电极容易钝化，析 Cl_2 过电位急剧增加；而含铱量过高，则涂层与钛基体的附着力变差，且铱的价格昂贵，经济上不合理[24,25]。

铂-铱涂层的组成和结构比较复杂，与制备方法密切有关。Hayfield P. C. S. 等用 X 射线衍射等物理方法研究结果表明[25]，涂层具有非均相特性；其中少量铱与铂组成固溶体，大量铱以二氧化铱形式存在。随烧结温度的不同，在钛基体和涂层之间形成金红石或锐钛型结构的二氧化钛中间层；并提出二氧化铱膜包覆于铂-铱固溶体外的球形结构模型。IrO_2 是铂-铱涂层的主要组分，它对析 Cl_2 反应具有催化活性[26]。它的电化学活性由结晶度和非化学计量程度，以及基体表面二氧化钛特性所决定。涂层中铂-铱含量与析 Cl_2 电极电位之间存在临界值[25]（图 4）；当铂-铱涂敷量低于 4g/m² 时，电极电位急剧上

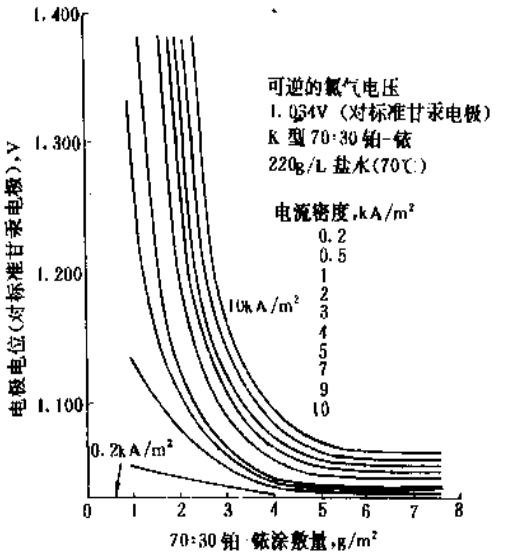


图 4 电流密度对不同涂敷量铂-铱（70：30）涂层的钛电极电位的影响

升，发生钝化现象。该临界值随工作电流密度的升高而增大。为延长电极寿命，一般涂层中铂-铱含量为7～10g/m²。

图5为电解制氯酸盐时各种阳极材料极化特性的比较[24]。在相同电流密度下，钛基铂-铱阳极的过电位最小，具有适宜于在高电流密度和较高温度下工作的特点。

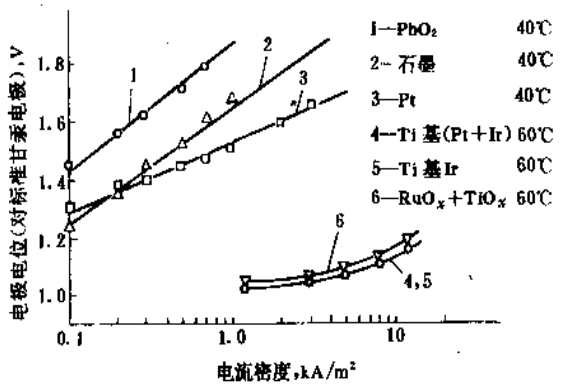


图5　各种阳极材料电解制氯酸盐时的极化曲线

钛基铂-铱阳极与钌-钛阳极相比，具有更高的析氧过电位。表3为它们对析Cl_2、析O_2反应倾向的相对比较[25]。

表3　钛基铂-铱阳极与钌-钛阳极析Cl_2，析O_2倾向的相对比较

电　极	析O_2，析Cl_2反应电位差 mV
Ti基Pt-Ir涂层	400～450
Ti基RuO_2涂层	150～200
Ti基RuO_2与TiO_2涂层	
RuO_2含量为60%分子比	230
RuO_2含量为45%分子比	280
RuO_2含量为30%分子比	340

注：实验条件：
析O_2反应：1*M*硫酸溶液，25℃，i=1A/m²；
析Cl_2反应：300g/L NaCl溶液，70℃，i=1550A/m²。

电解过程中，涂层中的铂会缓慢地选择性溶解，但IrO_2组分仍可持续维持低的析Cl_2过电位，直至铂-铱含量低于临界值。铂-铱涂层金属阳极的工作寿命与制备方法密切有关，图6为碱性食盐水中，高电流密度下，不同钛基铂-铱阳极工作寿命与钌-钛阳极的比较，说明其耐碱性优于钌-钛阳极[26]。

铂-铱金属阳极虽价格昂贵，但性能稳定，成功地应用于氯酸钠生产中。当铂-铱涂敷量>10g/m²时，即使电流密度高达6kA/m²，涂层的损耗率仍可低于45mg/t

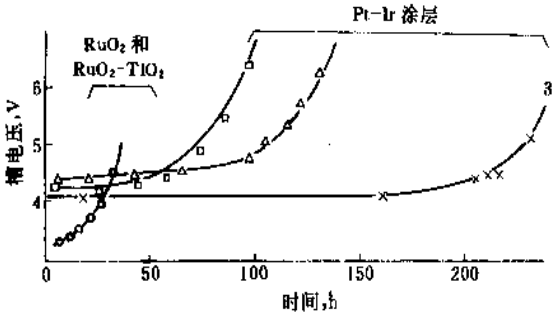


图6　在碱性盐水中电极的稳定性
注：实验条件：5*N* NaOH＋220g/L NaCl，20kA/m²，90℃

$NaClO_3$。它也被用于高氯酸盐的生产中，承受很高的电极电位。在离子膜法氯碱工业中，铂-铱金属阳极以其优良的极化性能和耐碱性，成为很有竞争力的阳极材料[27]。

4. 钛基二氧化铅阳极

非化学计量的二氧化铅PbO_{2-x}电导率为2～3×10^4S/cm，导电性能优于石墨及包括汞在内的许多金属；并具有一定硬度和耐磨性。此外，它在多数氧化剂和酸性溶液中性能稳定，而且具有很高的析氧过电位。因此，20世纪50年代初期，二氧化铅即被人们认为是一种廉价的可取代铂的阳极材料[28,29]。

但是二氧化铅性脆、机械强度差，必须采用基体材料制成被覆电极。60年代初，美国太平洋工程公司用电沉积法制成石墨基二氧化铅阳极，用于电解合成高氯酸盐。但石墨耐蚀性差，后改用陶瓷基体。后者制造复杂，且不够紧凑，无法与现代电解槽相匹配。新型的二氧化铅电极，采用钛材为基体，用硝酸铅镀液以电化学方法将二氧化铅电沉积于钛基上。所得到的是β-PbO_2晶型，具有四方金红石结构[30～33]。

图7和表4分别表示钛基二氧化铅阳极的析O_2高过电位和在H_2SO_4，NaCl等腐蚀介质中的阳极耐蚀性能[33]。

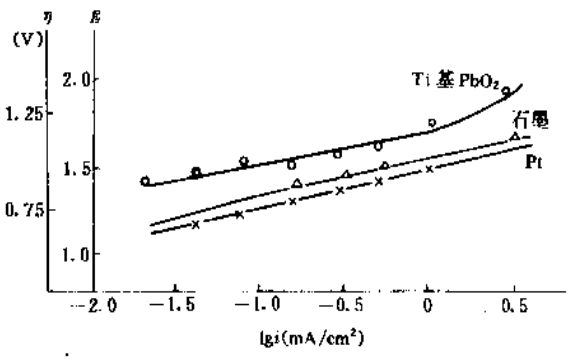


图7　在Na_2SO_4溶液中析氧极化曲线

表4 钛基二氧化铅电极在各种介质中的耐蚀性能

基 体	腐蚀介质	阳极电流密度 A/dm²	通电时间 h	平均失重 mg/(A·h)	腐蚀速度 mg/(cm²·d)
0.3mm钛板(5×8cm)	20%H_2SO_4	50	90	0.34	4.09
钛网(5×6cm)	3%NaCl	10	24	0.534	1.28
钛网(5×6cm)	3%NaCl	5	24	0.29	0.349
钛网(5×6cm)	镀锌钝化液	20	0.66	1.26	7.58

二氧化铅上析Cl_2过电位比贵金属氧化物高，在碱性介质中不稳定，不耐阴极还原和高温[34,35]。

二氧化铅金属阳极的电化学特性与镀层的结构和基体材料有关[36,37]。用加NaF添加剂的酸性$Pb(NO_3)_2$镀液电沉积制得的二氧化铅镀层表面粗糙多孔，镀层内存在内应力；阳极极化时稳定性差，不耐蚀，容易呈片状脱落，使电极失效[38]。镀液中加入不同添加剂，或改变电沉积工艺，可改变镀层结构，使镀层机械性能改善[39,40]。

与石墨、陶瓷基体相比，钛基体不仅电化学稳定性较好，电极失效后可重复再镀，而且结构紧凑，易于加工。但二氧化铅镀层与钛基体间的结合力差，钛基体表面容易生成高电阻的氧化层，使电极寿命明显缩短。为此进行了各种中间层的研究，如Sb_2O_5-SnO_2，Pt，RuO_2-TiO_2等[41-46]。

钛基二氧化铅阳极常用于卤酸盐(特别是氯酸盐)溶液中，作为无机电合成、有机电合成、水处理及阴极保护的阳极材料。

5. 金属阳极制造过程中的安全防护

采用金属阳极有益于改善环境保护，因为它彻底消除了石墨阳极加工和浇制过程的石墨粉尘、沥青、铅等污染。但一般涂制金属阳极采用挥发性的有毒、易燃的有机溶剂，因此金属阳极涂制车间必须具备良好的通风条件，严格监控大气中有毒气体含量，加强劳动保护。

参考文献

[1] Kuhn, A. T., "Industrial Electrochemical Processes", Chap. 14, pp. 525～574, Elsevier Publishing Company, Amsterdam-London New York, 1971.

[2] Trasatti, S., O'Grady, W. E., in Gerischer, H., Tobias, C. W. (eds), "Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering", vol. 12, pp. 177～261, Wiley, New York, 1981.

[3] 方度等编著，《氯碱工艺学》，第三章，67～95页，化学工业出版社，北京，1990年。

[4] Novak, D. M., Conway, B. E., "Modern Aspects of Electrochemistry", vol. 14, Chap. 4, pp. 195～318, Plenum Press, New York & London, 1982.

[5] Gerrard, W. A., Steele, B. C. H., *J. of Applied Electrochemistry*, **8**, 417～422(1978).

[6] Hine, F., Yasuda, M., Yoshida, T., *J. of Electrochemical Soc.*, **124**, 500～508(1977).

[7] Trasatti, S., Lodi, G., in Trasatti, S. (ed.), "Electrodes of Conductive Metal Oxides", Part B, pp. 521～626, Elsevier, Amsterdam, 1981.

[8] GB1147442(1969).

[9] Bergner, D. et al., *J. of Applied Electrochemistry*, **13**, 341～350(1983).

[10] 中川诚二，ソーダと塩素，**38**(5)，17～24(1987).

[11] Kötz, R. et al., *Electrochimica Acta*, **31**(10), 1311～1316(1986).

[12] Angelinetta, C. et al., "Extended Abstracts 175th Electrochemical Society Spring Meeting", p. 582, 1989.

[13] Comninellis et al., *J. of Applied Electrochemistry*, **21**, 335～345(1991).

[14] Tarasevich, M. R. et al., in Trasatti, S. (ed.), "Electrodes of Conductive Metal Oxides", part A, pp. 221～256, Elsevier, Amsterdam, 1981.

[15] 刘启照，氯碱工业，(10)，1～9(1991)。

[16] 黄碧明，氯碱工业，(10)，16～19(1989)。

[17] 上海电化厂，氯碱工业，(2～3)，61～68(1979)。

[18] 黄碧明，氯碱工业，(10)，4～9(1987)。

[19] 陈康宇，华东师范大学学报，(3)，60～66(1984)。

[20] 沈曼丽等，化工学报，(3)，291～297(1990)。

[21] 崔成强等，氯碱工业，(11)15～24(1988)。

[22] 柳哲洙，氯碱工业，(1)，14～21(1988)。

[23] US?234110(1966), 3236756(1966).

[24] Atanasuski, R. T. et al., *J. of Applied Electrochemistry*, **5**, 155～158(1975).

[25] M. O. Coulter 著，胡善珍、丁振威等译，《现代氯碱技术》，第九章，89～108页，化学工业出版社，北京，1985年。

[26] Kuhn, A. T. et al., *J. of Electrochemical Soc.*, **120**, 231～237(1973).

[27] Toshio Muranaga et al., "Extended Abstracts 175th Electrochemical Society Spring Meeting", p. 556, 1989.

[28] Huss, R. et al., *Metalloberfläche Angew. Electrochemistry*, **28**, 305～311(1974).

[29] Narasimham, K. C. et al., *J. of Electrochemical Soc.*, **123**, 1294～1302(1976).

[30] 王荣春，无机盐工业，(6)，1～8(1978)。

[31] 天津化工研究院电极组，无机盐工业，(3)，13～14

(1985)。
[32] Yasuici Shībasaki, *J. of Electrochemical Soc.*, **105**, 625～632 (1958).
[33] 黄永昌，无机盐工业，(2)，14～20(1980)。
[34] Littauer, E. E. et al., *Electrochim. Acta*, **12**, 465～471(1967).
[35] Udupa, H. V. K. et al., *Chem. Age India*, **23**, 545～551 (1972).
[36] Gnanasekaran, K. S. A. et al., *J. Appl. Electrochem.*, **6**, 189～195(1976).
[37] 陈振方等，化工冶金，**12**(2)，122(1991)。
[38] Gilroy, D., *J. Appl. Electrochem.*, **12**, 171～178(1982).
[39] 周元全等，高等学校化学学报，**11**(7)，729～732(1990)。
[40] Munichandraiah, N. et al., *J. Appl. Electrochem.*, **17**, 22～28 (1987).
[41] GB 1534950(1978).
[42] 赵淑珍等，化工学报，(2)，135(1981)。
[43] 船井巡岩食千秋等，電気化学および工業物理化学，**47**，668～674(1979).
[44] 黄永昌等，上海交通大学学报，(4)，25(1982)。
[45] 天津化工研究院 102 组，无机盐工业，(2)，32(1978)。
[46] Hine, F. et al., *Electrochim. Acta*, **29** (10), 1447～1452 (1984).

jinshu youji juhewu

金属有机聚合物　Organometallic Polymers

林展如　四川师范大学化学系

1. **过渡金属聚合物**…… 703
1.1. 乙烯基过渡金属聚合物…… 704
1.1.1. 单体…… 704
1.1.2. 聚合反应…… 705
1.1.3. 阳离子聚合反应…… 705
1.1.4. 自由基聚合反应…… 705
1.1.5. 性质…… 707
1.1.6. 共聚合反应…… 708
1.2. 1，1′-二取代二茂铁 …… 708
1.3. 乙炔基二茂铁聚合物…… 709
1.4. 乙烯基环戊二烯基羰基金属化合物…… 709
1.4.1. η^5-乙烯基环戊二烯基三羰基锰 …… 710
1.4.2. η^5-乙烯基环戊二烯基二羰亚硝酰基铬 … 710
1.4.3. η^5-乙烯基环戊二烯基三羰甲基钨 …… 710
1.4.4. 其它环戊二烯基羰基金属化合物…… 710
1.4.5. η^6-苯乙烯三羰基铬 …… 711
1.4.6. η^4-(2,4-己二烯丙烯酸酯) 三羰基铁 …… 711
1.5. 异丙烯基环戊二烯基金属（或二茂金属）化合物…… 711
1.6. 乙烯基-金属键聚合物 …… 712
2. **主族金属聚合物**…… 712
2.1. 含锡聚合物…… 712
2.1.1. 丙烯酸三烷基锡酯共聚物…… 713
2.1.2. 有机锡聚合物防污涂料…… 714
2.2. 含锗聚合物…… 714
2.3. 含铅聚合物…… 714
3. **金属有机缩聚物**…… 714
3.1. ⅣA族金属缩聚物 …… 714
3.2. 聚硅烷二茂铁及聚硅氧烷二茂铁…… 715
3.3. ⅣB族金属缩聚物 …… 717
3.4. Ⅷ族金属缩聚物 …… 717
3.4.1. 聚二茂铁亚甲基缩聚物…… 717
3.4.2. 聚二茂金属…… 718
3.4.3. 聚二茂铁…… 719
3.5. 聚二茂铁西佛（Schiff）碱 …… 720
3.6. 金属有机单体对聚合物的改性…… 720
4. **金属有机配位聚合物**…… 721
4.1. 双 β-二酮金属有机配位聚合物 …… 721
4.2. 西佛碱金属有机配位聚合物…… 721
4.3. 羟基喹啉金属有机配位聚合物…… 722
4.4. 金属酞花青聚合物…… 722
4.5. 含铂配位聚合物…… 722
参考文献…… 723

自20世纪50年代发现二茂铁聚合物以来，已合成了许多主链或侧链含金属的聚合物，称为金属有机聚合物。可参与金属有机聚合物组成的金属元素多达44种以上。此外，过渡金属元素尚能以变价形式存在，因此，已制得和可能制得的金属有机聚合物的数量极大，这就为未来的合成、表征和应用研究提供了一个理想的新领域。

金属有机聚合物具有较高的介电常数，良好的耐热性，独特的流变性、抗氧化性和对化学试剂的稳定性。但它在许多领域中的应用还刚刚开始，其中包括粘合剂、阻燃剂、聚合物负载催化剂（supported catalyst）；医药上用作治癌药物的控制释放剂、海洋防污涂料及电器方面的应用等。但是，金属有机聚合物的价格较高以及许多金属日趋短缺，使它在应用上受到一定的限制。

1. 过渡金属聚合物

环戊二烯基和芳基金属 π-络合物具有类似于苯的化学反应（见有机金属化合物），茂环上的氢原子能发生一系列的芳香性取代反应，它与亲电试剂的反应甚至比苯还活泼。1955年，F. S. Arimoto 和 A. C. Haven[1a]首次合成二茂铁烯烃聚合物。70年代，E. W. Neuse、C. U. Pittman 和 M. D. Rausch 等系统地研究了过渡金属聚合物，包括含 Fe、Mn、Cr、Co、Mo、W 等乙烯基环戊二

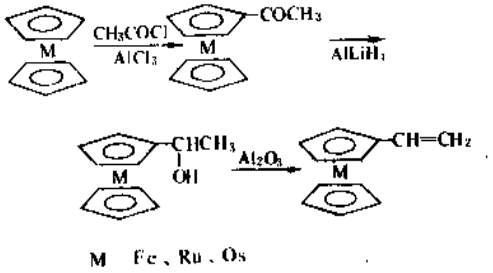
烯基单体的合成和聚合，并测定了这些单体的 Q、e 值，发表了许多专著和评述[2~5]。

1.1. 乙烯基过渡金属聚合物

乙烯基过渡金属单体在引发剂或催化剂作用下聚合而成的聚合物，称为乙烯基过渡金属聚合物。它是研究得最多的金属有机聚合物，所发表的论文几乎占金属有机聚合物的 2/3。

1.1.1. 单 体

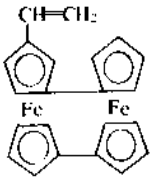
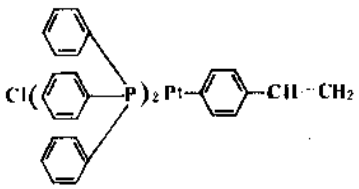
乙烯基二茂金属可按 F. S. Arimoto 等[1a]或 M. D. Rausch[1b]法合成［见反应式（1）］。



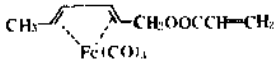
M Fe、Ru、Os (1)

迄今为止，已合成了许多含过渡金属的乙烯基单体（表 1）。

表 1 乙烯基过渡金属有机单体[6]

单体序号	结构名称	CAS 登录号	分子式
乙烯基二茂金属类			
(1)	乙烯基二茂铁	[1271-51-8]	$C_5H_5FeC_5H_4CH{=}CH_2$
(2)	乙烯基二茂钌	[76082-22-9]	$C_5H_5RuC_5H_4CH{=}CH_2$
(3)	乙炔基二茂铁	[1271-47-2]	$C_5H_5FeC_5H_4C{\equiv}CH$
(4)	1,1′-二乙烯基二茂铁	[1291-66-3]	$Fe(C_5H_4CH{=}CH_2)_2$
(5)	1,1′-二异丙烯基二茂铁	[12289-78-0]	$Fe[C_5H_4C(CH_3){=}CH_2]_2$
(6)	1,3-丁二烯二茂铁	[12126-86-2]	$C_5H_5FeC_5H_4CH{=}CHCH{=}CH_2$
(7)	(1-亚甲基烯丙基)二茂铁	[12504-78-8]	$C_5H_5FeC_5H_4CCH{=}CH_2$ ‖ CH_2
(8)	3-乙烯基-1,1″,1′,1‴-双二茂铁	[53775-36-3]	
(9)	乙烯基环戊二烯基三羰基锰	[12116-27-7]	$(CO)_3MnC_5H_4CH{=}CH_2$
(10)	乙烯基环戊二烯基二羰基亚硝基铬	[61539-15-3]	$(CO)_2NOCrC_5H_4CH{=}CH_2$
(11)	乙烯基苯基三羰基铬	[31870-79-8]	$(CO)_2CrC_6H_5CH{=}CH_2$
(12)	乙烯基环戊二烯基二羰基钴	[73231-00-2]	$(CO)_2CoC_5H_4CH{=}CH_2$
(13)	乙烯基环戊二烯基二羰甲基钨		$(CO)_3CH_3WC_5H_4CH{=}CH_2$
(14)	1,3,5-己三烯三羰基铁	[50277-87-7]	
(15)	卤代(4-乙烯苯基)双(三丁基膦)钯	[54407-93-1]	$X(Bu_3P)_2Pd$–C_6H_4–$CH{=}CH_2$ X = Cl、Br、CN、C_6H_5
(16)	氯(4-乙烯苯基)双(三苯基膦)铂	[76082-13-8]	

续表

单体序号	结 构 名 称	CAS 登录号	分 子 式
(17)	氯(4-乙烯苯基)双(三丁基膦)铂	[76095-57-3]	$Cl(Bu_3P)_2Pt$–C$_6$H$_4$–CH=CH$_2$
丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯类			
(18)	丙烯酸甲酯二茂铁	[31566 60-6]	$C_5H_5FeC_5H_4CH_2OOCCH$=CH$_2$
(19)	甲基丙烯酸甲酯二茂铁	[31566-61-7]	$C_5H_5FeC_5H_4CH_2OOCC(CH_3)$=CH$_2$
(20)	丙烯酸乙酯二茂铁	[34802-13-6]	$C_5H_5FeC_5H_4CH_2CH_2OOCCH$=CH$_2$
(21)	甲基丙烯酸乙酯二茂铁	[34802-12 5]	$C_5H_5FeC_5H_4CH_2CH_2OOCC(CH_3)$=CH$_2$
(22)	三羰基[(η^6-苯基)甲基丙烯酸酯]铬	[35004-37 6]	$(CO)_3CrC_6H_5CH_2OOCCH$=CH$_2$
(23)	三羰基[2-(η^6-苯基)乙基甲基丙烯酸酯]铬	[53761-68 5]	$(CO)_3CrC_6H_5CH_2CH_2OOCC(CH_3)$=CH$_2$
(24)	三羰基[(2,3,4,5 η)-2,4-己二烯基丙烯酸酯]铁	[51745-70-1]	
(25)	氯 双[(1,2,3,4,5 η)-2,4-环戊二烯基][甲基丙烯酸酯]钛		$(C_5H_5)_2Ti(Cl)OOCC(CH_3)$=CH$_2$
(26)	氯-双[(1,2,3,4,5-η)-2,4-环戊二烯基](丙烯酸酯)钛		$(C_5H_5)_2Ti(Cl)OCH_2CH$=CH$_2$
ⅣA 族金属单体			
(27)	3,3-二甲基丁烯	[558-37-2]	$(CH_3)_3CCH$=CH$_2$
(28)	二甲基乙烯基硅烷	[754-05-2]	$(CH_3)_2SiCH$=CH$_2$
(29)	三甲基乙烯基锗烷	[753-97-9]	$(CH_3)_3GeCH$=CH$_2$
(30)	三甲基乙烯基锡烷	[754-06 3]	$(CH_3)SnCH$=CH$_2$

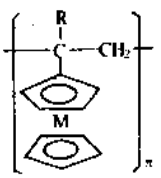
① "Kirk-Othmer", 3rd ed., vol. 15, pp. 185～189, 1980.

1.1.2. 聚合反应

乙烯基二茂金属单体的一个显著特点是乙烯基上有较高的电子云密度。因此，可进行阳离子型[单体(1)～(8)]和自由基型[单体(1)～(3)]聚合反应，但不能进行阴离子型聚合反应。

1.1.3. 阳离子聚合反应

乙烯基二茂金属的阳离子聚合反应常用的催化剂是路易斯酸，例如，$BF_3O(C_2H_5)_2$、$(C_2H_5)_2AlCl/M(CH_3—COCHCOCH_3)_2$ (M=Ni, Cu, VO) 或 H_2SO_4，其聚合物结构(31)如下：



(31)

M = Fe, Ru;
R=H, CH_3

阳离子聚合反应的机理如下。

链开始：

$$R^+ + CH_2{=}CH(Fc) \longrightarrow RCH_2\overset{+}{C}H(Fc) \quad (2)$$

链增长：

$$RCH_2\overset{+}{C}H(Fc) + (n-1)\ CH_2{=}CH(Fc) \longrightarrow R{-}(CH_2CH)_n{}^+(Fc) \quad (3)$$

链终止和链转移：

$$R{-}(CH_2CH)_n{}^+(Fc) \xrightarrow{\text{链转移}}$$

$$R{-}(CH_2CH)_n{-}CH_2\overset{+}{C}H{-}(CH_2CH)_{m-n-1}H \longrightarrow \text{带支链的聚合物} \quad (4)$$

以上各式中 Fe 代表二茂铁基。

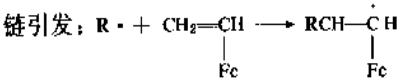
阳离子聚合反应中，常生成高度稳定的中间物——α-正碳离子[17,8]，而得到带支链低分子量聚合物。

1.1.4. 自由基聚合反应

乙烯基二茂金属单体在过硫酸盐或重氮化物的引发

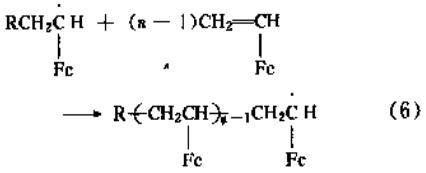
下，容易发生自由基聚合反应，前者用于乳液聚合反应，得到的是低分子量油状物；后者用于本体聚合与溶液聚合反应，得到的是高分子量聚合物。但不能用过氧化物作引发剂，因为乙烯基二茂金属易被氧化。乙烯基二茂铁的自由基聚合反应机理如下。

链引发：



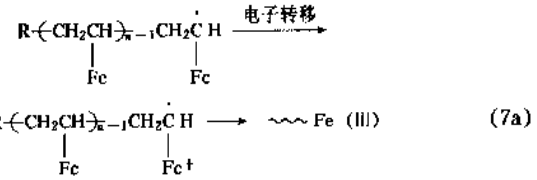
(5)

链增长：



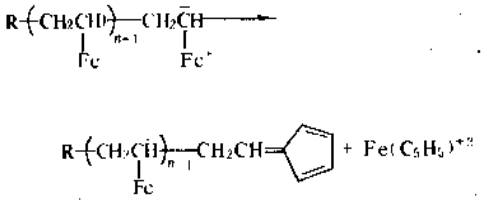
(6)

链终止：



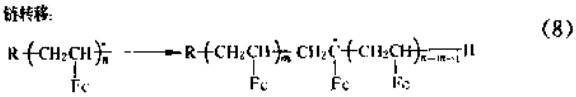
(7a)

(高自旋络合物)

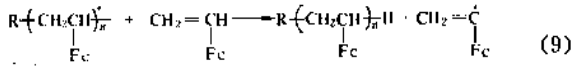


(7b)

链转移：



(8)



(9)

由此可见，乙烯基金属单体的自由基聚合反应机理不同于一般的不含金属的乙烯基单体，尤其是链转移和链终止反应。对乙烯基二茂铁的聚合反应动力学的研究表明，它在60℃的苯中，以AIBN作引发剂时的聚合反应级数介于1.05～1.16[7]。许多乙烯基金属单体在AIBN作用下都发生自由基聚合反应（表2），且产率较高，其聚合物的分子量也比阳离子聚合物高得多。

乙烯基二茂铁在自由基聚合反应过程中，链转移[见反应式(8)]的结果使聚合物支链化，所得聚合物的$\overline{M}_w/\overline{M}_n$比较高。对乙烯基二茂铁单体的链转移[见反应式(9)]，其链转移常数C_m较一般的乙烯基单体大得多。例如，60℃时乙烯基二茂铁的$C_m=8.5\times10^{-3}$，而苯乙烯的$C_m=6.0\times10^{-5}$。当聚合转化率低于75%时，平均聚合度$\overline{DP}<10^4$，产物中大部分为线型聚合物，转化率高时，乙烯基二茂铁聚合物带有支链，证实了在聚合反应过程中存在着大分子链对聚合物的链转移反应[8]，因此，在自由基聚合反应中，聚乙烯基二茂铁的可能结构[7]如表3所示。

表2 乙烯基金属有机单体的聚合反应①

单体序号	聚合物	CAS登录号	溶剂	引发剂	温度℃	产率%	$\overline{M}_n$	$\overline{M}_w$	η,gf/(cm·s)或Pa·s/10(=P)
(1)	聚乙烯基二茂铁	[34801-99-5]	无	AIBN	70	69	11400	119000	6.80
(2)	聚乙烯基二茂钌	[76082-17-2]	无	AIBN	70	93	19660	118950	
(3)	聚乙炔基二茂铁	[33410-56-9]	无	AIBN	80～150	82	2700		
(8)	聚(3-乙烯基-1,1″,1′,1″-双二茂铁)	[53775-36-3]	苯	AIBN	70	31	8000		
(9)	聚乙烯基环戊二烯基三羰基锰	[35443-49-3]	苯	AIBN	70	25	9900	17000	
(10)	聚乙烯基环戊二烯基二羰基亚硝基铬	[64552-93-8]	无	AIBN	70	95	18500	236000	
(18)	聚丙烯酸甲酯二茂铁	[35443-50-6]	苯	AIBN	70	57	20100	80000	12.76
(19)	聚甲基丙烯酸甲酯二茂铁	[35560-97-5]	苯	AIBN	70	67	35500	211000	12.44
(20)	聚丙烯酸乙酯二茂铁	[35560-98-6]	苯	AIBN	70	86	36000	81000	
(21)	聚甲基丙烯酸乙酯二茂铁	[35560-99-7]	苯	AIBN	70	89	24000	65000	
(22)	聚二羰基[(η^5-苯基)甲基丙烯酸酯]铬	[33338-60-2]	苯	AIBN	70	90	60000		

① "Kirk-Othmer", 3rd ed., vol. 15, p. 188, 1980.

表 3　引发剂和链终止方式对聚乙烯基二茂铁结构的影响①[7]

引发剂自由基	链终止的方式	聚合物结构单元
$(CH_3)_2\dot{C}(CN)$	分子内的电子转移	$R\text{-}[CH_2\text{—}CH]_n\text{—}CH_2\text{—}CH$（Fc；=Y）②
$(CH_3)_2\dot{C}(CH)$	从单体中夺取 H	$R\text{-}[CH_2\text{—}CH]_n\text{—}CH_2\text{—}CH_2$（Fc；Fc）
$CH_2\text{—}\dot{C}$（Fc）	分子内的电子转移	$CH_2\text{=}C\text{-}[CH_2\text{—}CH]_n\text{—}CH_2\text{—}CH$（Fc；Fc；Y）
$CH_2\text{—}\dot{C}$（Fc）	从单体中夺取 H	$CH_2\text{=}C\text{-}[CH_2\text{—}CH]_n\text{—}CH_2\text{—}CH_2$（Fc；Fc；Fc）

① 单体用 AIBN 作引发剂，在 60℃苯中进行自由基聚合反应。

② R＝$(CH_3)_2C(CN)$；Y＝高自旋 Fe(Ⅲ)的二茂铁核。

1.1.5.　性　质

（1）一般性质　乙烯基二茂金属［单体（1）～（3）、（7）、（9）～（10）］可以发生阳离子或自由基聚合反应，但不能发生阴离子聚合反应。生成分子量为2000～20000的聚合物；单体（9）和（10）的 $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ 比较高，得到的是高支化度的聚合物，单体（11）和（14）因易发生链转移而得不到均聚物。通常，乙烯基二茂铁［单体（1）～（10）］的聚合物能溶于芳香烃和氯代烷烃溶剂中，后者在光的照射下容易分解，在铁存在下分解速度明显加快。蒸发乙烯基二茂金属的聚合物溶液可得透明的脆性薄膜。但含二茂铁和二茂钌的乙烯基聚合物，其特点是吸收紫外光。

（2）热性能　TGA 测定表明[2,10]，乙烯基二茂铁聚合物有两个 T_g，第一个为 170～190℃。第二个为 225～247℃，在空气中软化点为 280～290℃。耐热性较差使乙烯基二茂金属聚合物在应用上受到一定限制。

（3）导电性　聚乙烯基二茂铁是绝缘体（导电率 $10^{-15}/(\Omega\cdot cm)$），用 Ag^+、苯醌或 DDQ（2，3-二氯-5，6-二氰苯醌）等温和的氧化剂部分氧化后，能生成混合价的二茂铁基-二茂铁正离子聚合物[11]［见反应式（10）］，当氧化度为 20～70%时，其导电率增至 $10^{-8}/(\Omega\cdot cm)$，导电率大小与两个二茂铁基的距离成反比。

$$\text{-[CH}_2\text{CHCH}_2\text{CH]-}_n \xrightarrow{\text{DDQ 或 Ag}^+} \text{-[CH}_2\text{CHCH}_2\text{CH]-}_n \quad (10)$$
（Fc　Fc → Fc⁺　Fc；DDQ·）

D. O. Cowan 等[12]研究了三种二茂铁型聚合物，证明其导电率与氧化度有关，而与氧化剂阴离子［DDQ^-、O-CA^-（2，3，4，5-四氯苯酚）和 BF_4^-］及金属有机聚合物结构的共轭体系大小无关，氧化度的极限值为 73%。

表 4　乙烯基金属有机单体与苯乙烯、甲基丙烯酸酯的共聚合反应（苯，60～70℃）①

单体 $M_1$②	质量，g	单体 $M_2$③	质量，g	AIBN，g	产率，%	共聚物中 M_1 的含量，%（摩尔）	CAS 登录号
(1)	1.68	STY	1.03	0.014	22	33	[57604-89-4]
	1.82	MA	2.00	0.011	66	27	[35139-57-2]
(2)	2.00	STY	1.03	0.020	57	30	
	1.00	MA	1.00	0.020	76	20	
(9)	2.28	STY	1.88	0.027	44	14	[35443-58-4]
	2.45	MA	1.46	0.020	20	61	[35443-59-5]
(10)	2.20	STY	1.08	0.010	30	41	
(11)	0.30	STY	0.30	0.010	49	32	[35443-66-2]
	0.30	MA	0.26	0.010	44	26	[35443-57-3]
(15)	1.67	STY	0.17	0.023	21	46	
(18)	4.32	STY	2.50	0.006	60	24	[32612-76-3]
	2.83	MA	2.85	0.014	40	23	[32612-78-5]
(19)	12.78	STY	0.28	0.008	60	58	[32612-77-4]
	2.85	MA	2.85	0.014	40	23	[32612-79-6]
(22)	2.50	STY	0.37	0.004	68	60	[33338-61-3]
	1.23	MA	0.36	0.009	56	40	[33338-62-4]
(23)	1.25	STY	1.01	0.005	77	33	[53775-41-0]
	1.25	MA	0.83	0.009	77	29	[53775-40-9]
(24)	1.22	STY	0.81	0.020	30	22	[51745-73-4]
	1.02	MA	0.56	0.016	63	33	[51796-23-7]

① 摘自 "Kirk-Othmer"，3rd ed.，vol. 15，p. 189，1980.

② 单体序号见表 1。

③ STY＝苯乙烯；MA＝甲基丙烯酸酯。

(4) 应用 乙烯基二茂铁和乙烯基二茂锰的聚合物能吸收紫外光，故可作为抗紫外光或抗辐射涂料，乙烯基二茂铁可与许多烯烃类单体共聚合，以改善聚烯烃的抗辐射、耐热和防火消烟性，乙烯基二茂金属 (Fe, Ru) 已在化学修饰电极获得广泛的应用。此外，乙烯基二茂金属 (Fe, Ru) 用于酶催化和聚合物负载催化剂已显得越来越重要 (见催化和催化剂)。

表 5 乙烯基金属有机单体与有机单体在自由基聚合反应中的竞聚率[2]

单体①	共聚单体	r_1	r_2
(1)	苯乙烯	0.08	2.70
	N-乙烯基吡咯烷酮	0.67	0.33
	甲基丙烯酸酯	0.73	0.61
	甲基丙烯酸甲酯	0.56	1.25
	丙烯腈	0.11	0.17
(6)	乙烯基环戊二烯基三羰基锰	0.49	0.44
(9)	苯乙烯	0.10	2.5
	N-乙烯基吡咯烷酮	0.14	0.09
	乙酸乙烯酯	2.35	0.06
	甲基丙烯酸甲酯	0.19	0.47
	丙烯腈	0.19	0.22
	乙烯基二茂铁	0.44	0.49
(10)	苯乙烯	0.30	0.82
	N-乙烯基吡咯烷酮	5.34	0.079
(11)	苯乙烯	0.00	1.35
	甲基丙烯酸酯	0.00	0.70
(18)	苯乙烯	0.02	2.3
	甲基丙烯酸酯	0.14	4.46
	甲基丙烯酯甲酯	0.08	2.9
	乙酸乙烯酯	1.44	0.46
(19)	苯乙烯	0.03	3.7
	甲基丙烯酸酯	0.08	0.82
	甲基丙烯酸甲酯	0.12	3.37
	乙酸乙烯酯	1.52	0.20
	丙烯腈	0.30	0.11
(20)	苯乙烯	0.41	1.06
	甲基丙烯酸酯	0.76	0.69
	乙酸乙烯酯	3.4	0.07
(21)	苯乙烯	0.08	0.58
	甲基丙烯酸甲酯	0.20	0.65
	乙酸乙烯酯	8.8	0.06
(22)	苯乙烯	0.10	0.34
	甲基丙烯酸酯	0.56	0.62
(23)	苯乙烯	0.04	1.35
	甲基丙烯酸甲酯	0.90	1.19
	丙烯腈	0.07	0.79
(24)	苯乙烯	0.26	1.81
	甲基丙烯酸酯	0.30	0.74
	丙烯腈	0.34	0.74
	乙酸乙烯酯	2.0	0.05

① 单体序号见表 1。

1.1.6. 共聚合反应

(1) 共聚单体 许多乙烯基金属有机单体 [单体 (1) ～ (26)] 都可与烯烃类单体，例如，苯乙烯、丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯腈和 *N*-甲基吡咯烷酮等进行共聚合反应[2] (表 4)。

(2) 竞聚率 70年代，C. U. Pittman 等[2,3]研究了乙烯基金属有机单体与许多有机单体的共聚合反应，测得乙烯基金属有机单体的竞聚率 (表 5) 及 e 值 (表 6)。

表 6 乙烯基二茂铁与烯烃共聚单体自由基共聚合反应时的竞聚率 r 与 e 值的关系[2]

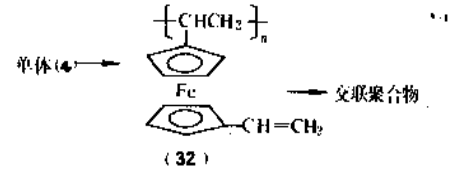
共聚单体	e_2	r_1	r_2	e_1
乙烯基环戊二烯基三羰基锰	−1.99	0.49	0.44	−2.6
N-乙烯基咔唑	−1.40	0.60	0.20	−2.4
p-*N*,*N*-二乙氨基苯乙烯	−1.37	0.15	3.5	−2.4
1,3-丁二烯	−1.05	0.30	3.50	−1.05
	−1.05	0.14	3.97	−1.80
	−1.40	0.14	3.97	−2.1
N-乙烯基-2-吡咯烷酮	−0.90	0.67	0.33	−0.21
苯乙烯	−0.80	0.08	2.70	−2.04
甲基丙烯酸甲酯	+0.40	0.52	1.22	−2.9
丙烯酸甲酯	+0.58	0.82	0.63	−0.21
丙烯腈	+1.20	0.11	0.17	−0.81
顺丁烯二酸酐	+2.25	0.02	0.19	−0.11

由表 5、表 6 可看出，乙烯基二茂铁与烯烃共聚单体发生自由基共聚合反应时，乙烯基二茂铁的 e_1 负值相当大。因此，在催化剂 $Et_2 \cdot AlCl_2$、*t*-BuCl 或 $BF_3 \cdot OEt_2$ 作用下，极易发生阳离子聚合反应。

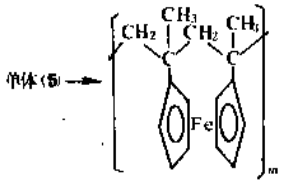
1.2. 1,1′-二取代二茂铁

(1) 单体 二取代二茂金属单体的合成类似乙烯基二茂金属[13～15] (见 1.1.)，例如，将 1,1′-二乙酰基二茂铁先还原成醇，再在 Al_2O_3 存在下加热脱水可制得 1,1′-二乙烯基二茂铁 (4)。

(2) 聚合反应 早期，V. V. Korshark 等[13～14]用 AIBN 和 $BF_3 \cdot OEt_2$，使 1,1′-二乙烯基二茂铁和 1,1′-二异丙烯基二茂铁通过自由基及阳离子聚合反应，分别得到交联和可溶性环状聚合物 (32)、(33)，分子量约 (2～8) × 10^4 [见反应式 (11)、(12)]。



(32) (11)



(12)

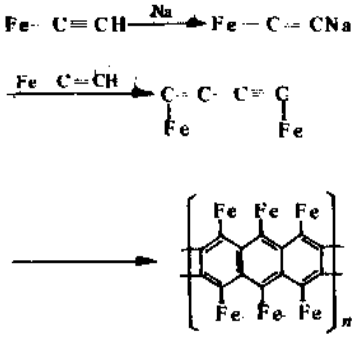
(33)

1.3. 乙炔基二茂铁聚合物

乙炔基二茂铁极易发生自由基聚合反应，得到高分子量聚合物。

(1) 单体　1966年，M. Rosenblum[13a]用改良的Vilsmeier反应，以乙酰基二茂铁为原料，在$POCl_3$作用下于DMF中进行氯化，再用NaOH水溶液处理制得乙炔基二茂铁(3)。

(2) 聚合反应　V. V. Korshark等[13a]宣称用单体质量10%的钠作催化剂，可得M_n=1700的聚乙炔基二茂铁(34)，并指出若改变聚合反应条件可制得梯型结构的聚合物[见反应式(13)]。



(13)

(34) [33410-56-9]

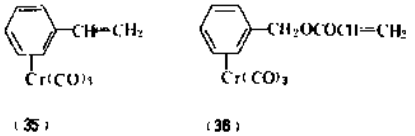
C. U. Pittman等[16]用AIBN或$RbCl_2$为引发剂，使乙炔基二茂铁发生自由基聚合反应，得到分子量高达5000，产率为80%的聚乙炔二茂铁。它是一种导电率为4.5×10^{-14}/(Ω·cm)的绝缘体，若用碘或DDQ将聚乙炔二茂铁进行部分氧化，(氧化度为40～60%)可制得半导体，其反应机理与聚乙烯基二茂铁的部分氧化相似(见1.1.5.)。它是一种颇有发展前途的半导体。

近年来，Asatiani等[17]以二茂铁为原料合成了一系列含乙炔基和硅烷基团的二茂铁聚合物，有可能成为一类新型的液晶。

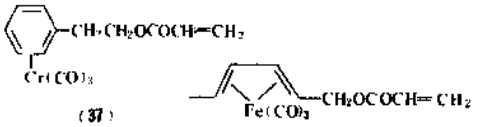
(3) 应用　聚乙炔基二茂铁是一种低导电率、不溶、不熔的聚合物，加工十分困难，长期以来未得到实际应用。最近，Chien等[18]用Wittig缩聚法，将芳基嵌入到乙炔基二茂铁中，合成了共轭结构型的双乙炔基二茂铁聚合物，它是一种导电率低于10^{-12}/(Ω·cm)，但易加工的绝缘体，经I_2、Br_2和AsF_5在室温下部分氧化后，可得到导电率为$10^{-4}\sim10^{-9}$/(Ω·cm)的混合价聚合物。它既保持了聚合物主链共轭体系的构型，又改善了聚乙炔基二茂铁的僵硬性，为制备可溶性、易加工的二茂铁型导电性聚合物开辟了新途径。

1.4. 乙烯基环戊二烯基羰基金属化合物

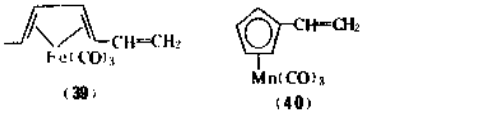
迄今为止，乙烯基环戊二烯基羰基金属化合物的聚合反应研究较少。例如，含铬单体的聚合反应仅限于1974年C. U. Pittman[19]报道的3个实例(35)～(37)，含铁单体只有(38)～(39)发表过。近年来，M. D. Rausch和C. U. Pittman等[20-23]合成了一系列含Mn、Cr、W、Ti、Cu、Mo、Co、Ir、V和Ru的环戊二烯基羰基金属化合物(40)～(42)及(45)～(50)(其中Y代表产率)。



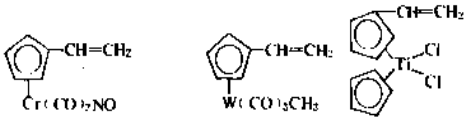
(35)　(36)



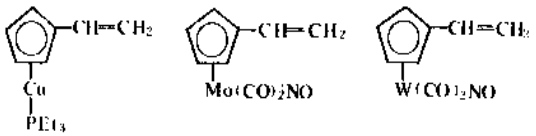
(37)　(38)



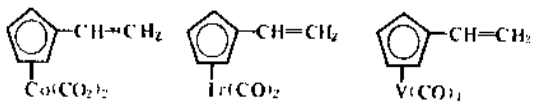
(39)　(40)



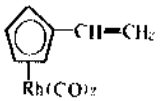
(41)(Y=86%)　(42)(Y=8%)　(43)(Y=16%)



(44)(Y=90%)　(45)(Y=58%)　(46)(Y=36%)



(47)(Y=17%)　(48)(Y=91%)　(49)(Y=68%)

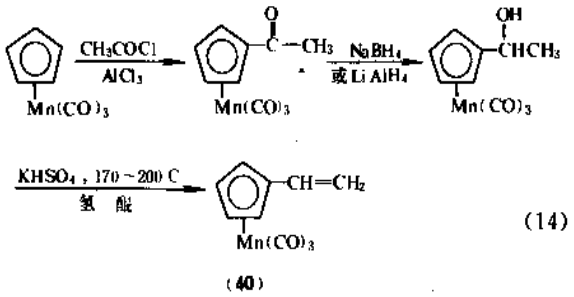


(50)(Y=17%)

1.4.1. η^5-乙烯基环戊二烯基三羰基锰

1967年M. Casis等[25]首先合成含锰单体（40），它的聚合物是一种橙黄色透明薄膜。

（1）单体 环戊二烯基三羰基锰经乙酰化、羰基还原和脱水，即可得η^5-乙烯基环戊二烯基三羰基锰（40）[25]［见反应式（14）］。



（14）

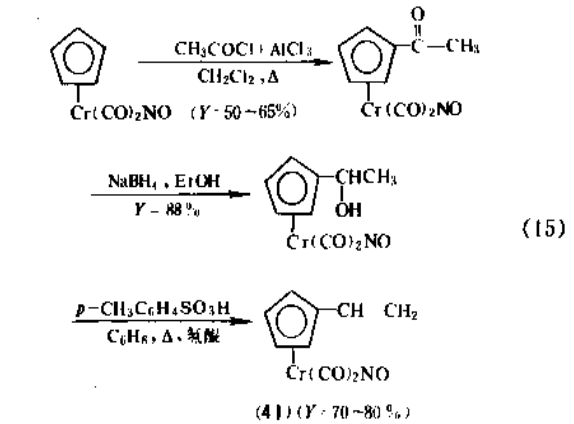
（40）

（2）聚合反应 C. U. Pittman等[25]将单体η^5-乙烯基环戊二烯基三羰基锰（40）用AIBN引发聚合反应，得到M_n高达25000的聚合物，并发现单体（40）易与苯乙烯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯腈、乙酸乙烯酯、乙烯基二茂铁[25]和*N*-乙烯基吡咯烷酮等[26]进行共聚合反应，并测得各种金属有机单体的竞聚率。当单体（40）与苯乙烯进行自由基共聚合时，测得它的e值为－1.99，证明它是一种极强的供电子单体。

单体（40）的聚合物是一种能抑制真菌的绝缘体。

1.4.2. η^5-乙烯基环戊二烯基二羰亚硝酰基铬

（1）单体 1977年M. D. Rausch[27]改进Fischer合成法，合成η^5-乙烯基环戊二烯基三羰亚硝酰基铬单体（41）［见反应式（15）］。



（15）

（41）（Y 70～80%）

（2）聚合反应 单体（41）能进行自由基聚合反应，也能与苯乙烯共聚合，得出$r_1=0.3$；$r_2=0.82$（M_2为苯乙烯），单体(41)的极性因素值$e=-1.98$，其聚合反应机理与单体(40)相似，即单体(40)中的$Mn(CO)_3$基转换成单体(41)中的$Cr(CO)_2NO$基后，对单体的反应活性影响不大，但单体(41)不能在BuLi或$LiAlH_4$作用下发生阴离子聚合。

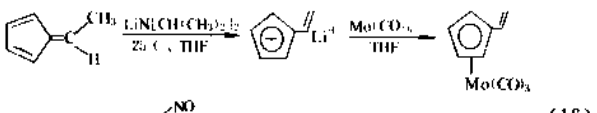
1.4.3. η^5-乙烯基环戊二烯基三羰甲基钨

（1）单体 1981年C. U. Pittman和M. D. Rausch[28,29]用环戊二烯基甲醛与$W(CO)_6$在DMF中反应，再用CH_3I及$Ph_3P^+CH_3I$处理，得产率为80%的含钨的η^5-乙烯基环戊二烯基三羰甲基钨单体（42）。

（2）聚合反应 含钨单体（42）的自由基聚合反应相当缓慢，但它很易与丙烯腈、甲基丙烯酸甲酯等发生共聚合反应。单体（42）与苯乙烯共聚合时，测得竞聚率$r_1=0.16$，$r_2=1.55$，$e_1=-1.98$，这几乎与乙烯基二茂铁（$e=-2.1$），乙烯基环戊二烯基三羰基锰（$e=-1.99$）相同，说明它们是同一类具有强供电基的乙烯类单体，因此，单体(42)也不发生阴离子聚合。C. U. Pittman等[28]用萘化钠、正丁基锂、氢化锂铝等作催化剂，在THF中，聚合温度从－78～25℃，单体（42）不能进行阴离子聚合反应，但在0℃下搅拌22h后，可得4%的聚合物。

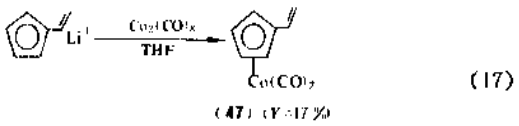
1.4.4. 其它环戊二烯基羰基金属化合物

（1）单体 C. U. Pittman和M. D. Rausch等[2,30]还合成了含Mo（45）、Co（47）和Ir（48）等单体（见1.4.）。如反应式（16）、（17）。



（16）

（45）（Y 58%）



（17）

（47）（Y 17%）

（2）聚合反应 单体（45）能发生自由基聚合和共聚合反应，并测得$e=-1.97$，这与含Mn单体（40）（$e=-1.99$）、含Cr单体（41）（$e=-1.98$）和含W单体（42）（$e=-1.98$）几乎相等。说明乙烯基环戊二烯基羰基金属化合物中，金属类型的转变（例如由Mo转变成Cr、Mn或W）对自由基共聚合反应的影响不大。

M. D. Rausch等[20]用类似的方法试图使含钴单体（47）进行自由基聚合反应，但未成功，因聚合时，单体（47）发生分解。含Ir单体（48）则可进行自由基聚合反应，若将此聚合物用$NaHBEt_3$还原，其产物作为加氢催

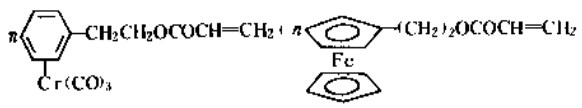
化剂，可将 1,5-环辛二烯催化加氢成环辛烷。

1.4.5. η^6-苯乙烯三羰基铬

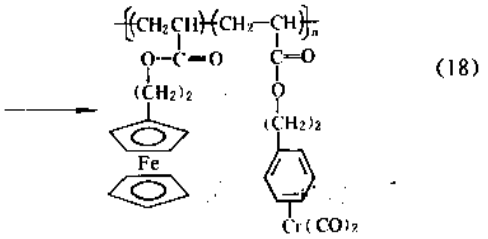
(1) 单体　M. D. Rausch 等[31~33]以苯乙烯为原料与 $(NH_3)_3Cr(CO)_3$ 在二氧环己烷中反应，得到含铬的 η^6-苯乙烯三羰基铬单体 (35)，其产率为 83%。

(2) 聚合反应　引发剂 AIBN 或 BPO 都不能使对酸不稳定的单体发生自由基聚合反应，若用 *n*-BuLi 为催化剂可得低聚物，但单体 (35) 易与苯乙烯、甲基丙烯酸甲酯或含锰单体 (40) 进行自由基共聚合反应，其 $r_1=0$; $r_2=1.39$ (共聚单体 M_2 为苯乙烯) 和 $r_1=0$; $r_2=0.75$ (共聚单体 M_2 为丙烯酸甲酯)。说明增长链的自由基不能与相同组成的另一大分子链发生反应，这与单体 (35) 不发生自由基聚合反应是一致的。

然而，单体 (35) 的丙烯酸酯 (37) 则易与苯乙烯共聚合生成无规共聚物 ($r_1=0.10$; $r_2=0.34$)，它也能与丙烯酸二茂铁乙酯生成含 Fe-Cr 的双金属共聚物 [见反应式 (18)]。



(37)



(18)

含铬单体 (36) 也能与苯乙烯、丙烯腈等共聚合，生成可浇铸成黄色薄膜的共聚物，这种薄膜在阳光、紫外光或高压汞灯下很易失去 CO 和 Cr_2O_3，生成淡绿色的化合物。

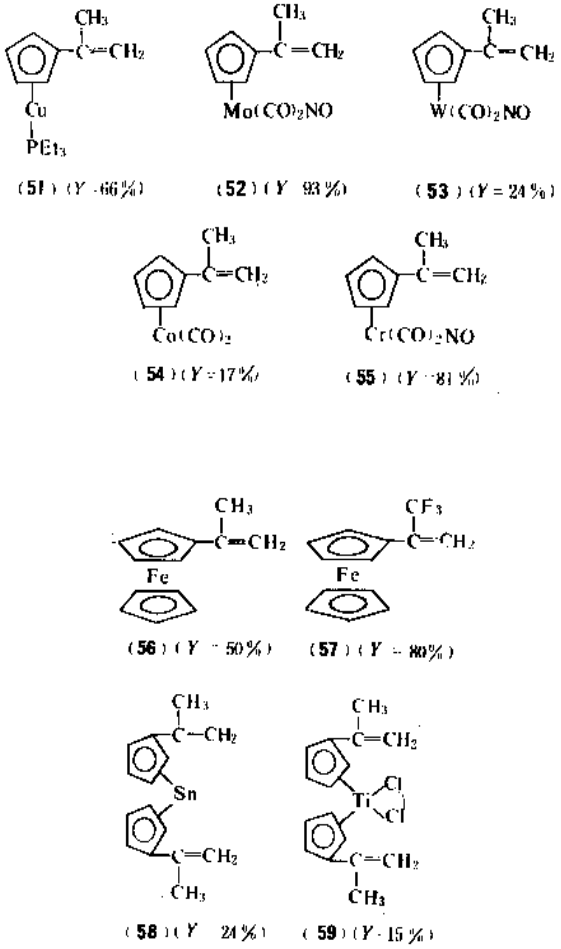
1.4.6. η^4-(2, 4-己二烯丙烯酸酯) 三羰基铁

(1) 单体　C. U. Pittman 等[34]以 2,4-己二烯醇 (或醛) 为原料，与 $Fe(CO)_5$、$NaBH_4$ 等进行多步反应，最后与丙烯酰氯反应得含铁的 η^4-(2, 4-己二烯丙烯酸酯) 单体 (38)。

(2) 聚合反应　单体 (38) 是迄今为止成功地进行聚合反应的极少数 η^4-双烯 (络) 三羰基铁类乙烯基单体之一，其聚合反应活性大大超过丙烯酸二茂铁甲酯。

1.5. 异丙烯基环戊二烯基金属 (或二茂金属) 化合物

(1) 单体　近年来，M. D. Rausch 等[23,35,36]合成了许多含异丙烯基环戊二烯基金属有机单体 (51) ~ (55)。并合成了一系列异丙烯基二茂金属 (Fe、Sn、Ti 和 Mo) 的单体 (56) ~ (59)[36~38]。



(51) (Y=66%)　(52) (Y=93%)　(53) (Y=24%)

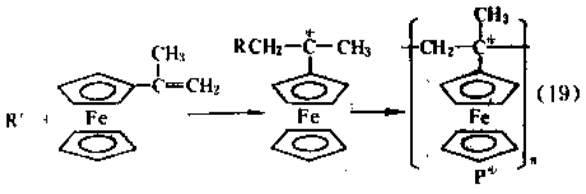
(54) (Y=17%)　(55) (Y=81%)

(56) (Y=50%)　(57) (Y=80%)

(58) (Y=24%)　(59) (Y=15%)

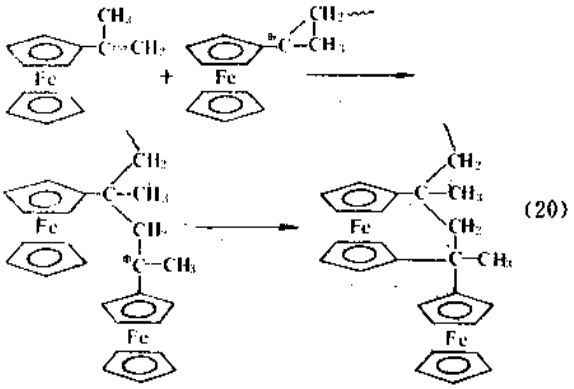
(2) 聚合反应　迄今为止，文献中极少报道金属有机单体的阳离子聚合反应。早期，M. Howard 等[39]曾报道单体异丙烯基二茂铁 (56) 的合成法，但产率极低，并证明不能用 AIBN 和 BPO 发生自由基聚合反应。C. U. Pittman 等[34]指出，单体 (56) 与乙烯基二茂铁 (1) 在化学性能上的关系，就象 α-甲基苯乙烯与苯乙烯的关系。最近，M. D. Rausch 等[36~38]用“反格氏法”合成了高纯度和高产率的单体 (56)，并用 $BF_3\cdot OEt_2$、$SnCl_4$、$AlCl_3$ 或 $(C_6H_5)_3\overset{+}{C}SbCl_6$ 等进行阳离子聚合反应，得到以间同立构为主的立构规整性聚合物 ($\overline{M}_n=4000$)，证明单体 (56) 在阳离子聚合反应过程中，链增长按 Bernoulli 或一级 Markov 的构型模式进行[40]。

与乙烯基二茂铁 (1) 的阳离子聚合反应相似 (见 1.1.2.)，聚合反应中生成了稳定中间物正碳离子 P⊕[见反应式 (19)]。

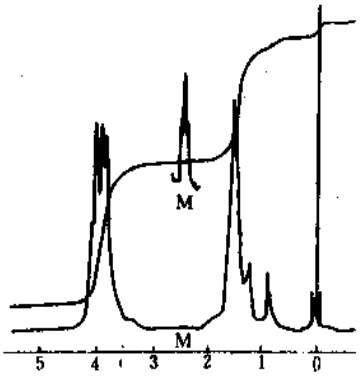


(19)

它还能与活性链末端倒数第二个二茂铁环发生亲电取代反应生成含亚甲基桥联端基的聚合物[见反应式(20)]，这已由它的250MHz ^{1}HNMR谱图所证实(图1中M点)。



(20)

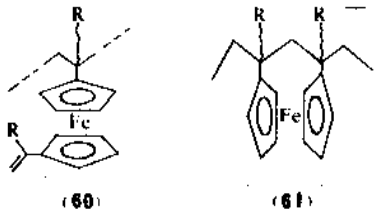


化学移位 δ, ppm

图1　聚异丙烯基二茂铁的250MHz高分辨率^{1}HNMR谱图
(溶剂 $COCl_2$，TMS内标)

1983年A. S. Chishti等[16]用CF_3COOH或$BF_3 \cdot OEt_2$作催化剂，研究了1，1′-二异丙烯基二茂铁的阳离子聚合反应，得到线型(60)和环状(61)两种结构的聚合物，其分子量为$8100<\overline{M}_n<14700$，产率大于90%以上。

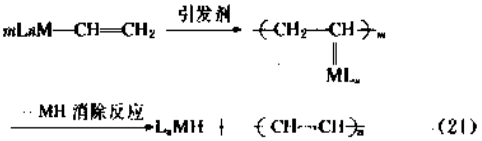
试图用Sn或Ti代替Fe生成1，1′-二异丙烯基二茂金属(Sn或Ti)，但聚合反应极难进行[41]，研究结果表明，金属元素(Fe、Sn、Ti)对环戊二烯基环上的异丙烯基聚合反应活性影响很大，这是因为Sn和Ti大大降低了异丙烯基的反应活性之故。



(60)　　(61)

1.6. 乙烯基-金属键聚合物

迄今为止，试图将过渡金属直接联接于含双键有机单体的聚合反应都没成功，因为所生成的金属有机聚合物很不稳定，极易发生消除反应，结果得到的是聚烯烃[见反应式(21)]。



(21)

(L=配位基；M=过渡金属)

虽然含ⅣA族的金属有机单体(27)～(30)(见表1)用^{60}Co γ射线、阳离子催化剂或自由基引发剂都无法得到其聚合物[42]，但用n-BuLi作催化剂不仅能使此种单体进行阴离子聚合得到$\overline{DP}=8$的聚合物，尚能与苯乙烯进行共聚合反应。

2. 主族金属聚合物

虽然，主族金属聚合物与过渡金属聚合物相比为数甚少，且仅限于ⅣA族金属聚合物，但却是重要的防腐和抗菌涂料，素有“海洋杀菌剂”之称(见2.1.2.)。

2.1. 含锡聚合物

1958年M. Montermoso[43]首次合成聚丙烯酸三丁基

表7　三烷基锡酯单体

单体序号	结　构	CAS登录号
(62)	$(Bu_3Sn)_2O$	[56-35-9]
(63)	$Pr_3SnO_2CC(CH_3)=CH_2$	[24154-35-2]
(64)	$Bu_3SnO_2CCH=CH_2$	[13331-52-7]
(65)	$Bu_3SnO_2CC(CH_3)=CH_2$	[2155-70-6]
(66)	$Bu_3SnO_2CCH_2NH_2$	[45213-29-4]
(67)	$Bu_3SnO_2C(CH_2)_3NH_2$	[76082-06-9]
(68)	$Bu_3SnO_2C(CH_2)_5NH_2$	[76082-07-0]
(69)	$Bu_3SnO_2C(CH_2)_{10}NH_2$	[76082-08-1]

表 8　合成三烷基锡酯聚合物所用的交联剂

单体序号	结　构	CAS 登录号
(70)	CH_2—$CHCH_2O_2CCH$═CH_2	[106-90-1]
(71)	CH_2—$CHCH_2O_2CC(CH_2)$═CH_2	[106-91-2]
(72)	$(CH_2$—$CHCH_2OC_6H_4)_2C(CH_3)_2$	[1675-54-3]
(73)	$H_2NCH_2CH_2NHCH_2CH_2NH_2$	[111-40-0]
(74)	$H_2NCH_2CH_2NHCH_2CH_2$—$NHCH_2CH_2NH_2$	[112-24-3]
(75)	$1,3-(NH_2)_2C_6H_4$	[108-45-2]
(76)	$(4-H_2NC_6H_4)_2CH_2$	[101-77-9]

锡酯用作耐热聚合物。后来，含锡聚合物作为节约能耗和减少污染的海洋防污材料受到广泛的重视。含锡的丙烯酸类共聚物已有不少专利报道和综述文章[44~46]。所用的有机锡单体及交联剂如表 7、表 8 所示。

2.1.1.　丙烯酸三烷基锡酯共聚物

通常，三烷基锡酯很难进行自由基或离子型聚合反应，甚至在^{60}Co γ-射线照射下也如此，但它却极易与苯乙烯、丙烯酸甲酯等发生自由基聚合反应［见反应式(22) ~ (26)］。

丙烯酸三烷基锡共聚物能溶于有机溶剂，干燥后生成坚韧的薄膜，可用作防污涂料。

一些比较典型的丙烯酸烷基锡共聚物的性质如表 9 所示。

单体 (63) + CH_2═$CHCO_2CH_3$ ⟶ $-[-C(CH_3)(CO_2SnPr_3)-CH_2-]_m-[-CH(CO_2CH_3)-CH_2-]_n-$　(22)

(77) [30444-62-3]

单体 (64) + 单体 (70) ⟶ $-[-CH(CO_2SnBu_3)-CH_2-]_m-[-CH(CO_2CH_2CH-CH_2)-CH_2-]_n-$　(23)

(78) [65289-97-6]

单体 (73) ~ (76) + 聚合物 (78) ⟶ $-[-CH(COSnBu_3)-CH_2-]_m-[-CH(CO_2CH_2CH(OH)NH-聚合物链)-CH_2-]_n-$　(24)

(79)

单体 (66) ~ (69) + 单体 (72) ⟶ $R_3SnO_2C(CH_2)_nNHCH_2CH(OH)CH_2O$—(对-$C(CH_3)_2$-对)—$OCH_2CH$—$CH_2$　(25)

(80) R = Bu, n = 1 ~ 10

单体 (62) + $-[-CHCl_2(OCH_3)-CH_2-]_m-[-CH(CO_2HCO_2H)-CH-]_n-$ ⟶ $-[-CH(OCH_3)-CH_2-]_m-[-CH(CO_2SnBu)-CH(CO_2SnBu_3)-]_n-$　(26)

(81)

表 9　一些典型的丙烯酸三烷基锡共聚物的性质[6]

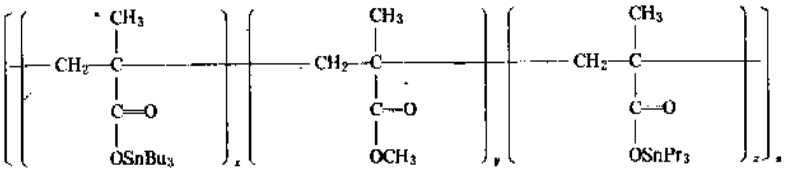
聚　合　物	$\bar{M}_n$	$\bar{M}_w$	$\bar{M}_w/\bar{M}_n$	性　质
单体((63)和(64))与甲基丙烯酸甲酯(1∶1∶1)的共聚物	134000	131600	0.98	能溶于有机溶剂，干燥后生成坚韧的薄膜
单体(64)和甲基丙烯酸甲酯的共聚物(1∶1)	109000	160800	1.46	能溶于有机溶剂，干燥后生成坚韧的薄膜
单体(62)和聚丙烯酸的反应产物	1430000			仅溶于丙酮，干燥后生成坚韧性较差的薄膜

2.1.2. 有机锡聚合物防污涂料

传统的金属有机防污涂料（见涂料；有机金属化合物）为溶解型、接触型或扩散型，它是通过渗透方式把毒剂渗透到涂膜表面而毒杀附着的生物，此种方法毒料浪费大且污染海水。

1965年有机锡防污涂料专利问世以来，研究和应用有机锡聚合物的热潮席卷全世界[44,45,47~49]。目前，有机锡聚合物防污涂料已进入实用阶段，防污有效期4年左右（见杀菌剂；涂料）。

金属有机聚合物防污涂料的原理是有毒基团（如有机锡基团）以化学键结合到聚合物的链上，此时，聚合物既是涂料成膜物，又是毒剂。为改善成膜性能，通常采用有机锡与丙烯酸、顺丁烯二酸、苯乙烯等共聚改性，效果十分显著，明显地提高了涂膜的防污效率，典型的有机锡共聚物防污涂料的结构如下：



通常，聚合物主链为丙烯酸、乙烯、聚酯或环氧。侧链为三丁基锡、三丙基锡、三甲基锡或三苯基锡。为提高共聚物的"杀菌谱"，一般采用两种以上的金属有机基团。研究表明，共聚物中金属有机部分的有机基团以3～4个碳原子为好（例如，丙基或丁基），其防污效果最佳。对毒杀附载于船体上的茗荷介和藤壶（一种附着于船底的贝类动物）很奏效。毒剂利用率高于"传统"的防污涂料，其最大差别在于金属有机聚合物释放杀菌金属离子的速率比典型的防污涂料系统（例如铜盐系统）小一个数量级，从而，提供了长期防污的效能，对环境污染也减少到1/9。因此，被称为"海洋杀菌剂"的金属有机聚合物防污涂料是很有发展前途的。

2.2. 含锗聚合物

(1) 单体 含锗单体三甲基乙烯基锗（29）可用乙烯基氯化镁与三甲基氯化锗反应制得。

(2) 聚合反应 含锗单体（29）与含锡单体三甲基乙烯基锡（30）相似[42]，用^{60}Co γ射线及自由基引发剂都不能使之聚合，但高浓度的*n*-BuLi可使含锗单体（29）发生阴离子聚合，得到的是低分子量的无色油状物，它能与苯乙烯发生自由基共聚合反应，并测得$Q_1=0.0049$，$e_1=0.43$（共聚单体M_2为苯乙烯）。

2.3. 含铅聚合物

(1) 单体 烷基乙烯基铅单体的合成与单体（29）或（30）相似，它在BPO的引发下发生聚合时很易分解，若单体中所含的铅与双键系间接结合，则较稳定。例如$(C_6H_5)_3PbC_6H_4CH{=}CH_2$。

(2) 聚合反应 早在60年代，便有人研究含铅单体的聚合反应，V. V. Korshak等[50]发现二乙基二乙烯基铅和二乙基乙烯基铅单体在120～130℃下进行自由基聚合时均发生分解。H. Notes等[51]研究*p*-三甲基铅、苯乙烯和*α*-甲基苯乙烯的ⅣA族衍生物时，发现其聚合速率按Pb>Si>C>Ge>Sn的顺序依次递减。

铅聚合物一般溶解度较差，很难成膜，但其共聚物的成膜性能良好。

3. 金属有机缩聚物

金属有机缩聚物是一类品种繁多、性能特殊、制备容易、用途广泛的缩聚物，这类缩聚物从60年代起便发展很快，某些金属有机缩聚物（例如Fe和Sn的缩聚物）至今仍是人们研究的重要课题。

1965年D. Gentner等[52]用界面缩聚法合成硅锡聚酯，随后，C. E. Carraher等[53~54]用此法合成了多种聚酯、聚醚和聚酰胺等［见反应式（27）］。

$$n\,H{-}A{-}H + n\,X{-}M{-}X \longrightarrow \left(A{-}M\right)_n \qquad (27)$$

式中 HAH——二元醇、二元酚、二肟、肼、二元胺、二酰胺肟、二元酸和混合的路易斯碱官能团；

XMX——含Ti、Zr、Hf、Si、Ge、Sn、Pb、Mn、Co、Fe、U、Pt、As、Sb和Bi等金属的卤化物。

界面缩聚反应中，所用的路易斯酸和路易斯碱如表10所示。

3.1. ⅣA族金属缩聚物

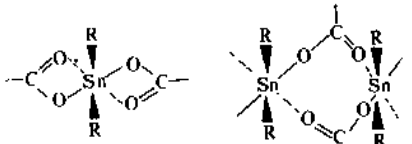
按反应（27），用ⅣA族金属的二卤化物与二元酸进行缩聚反应可生成聚酯，但二元酸必须是双阴离子，因此，溶液的pH值对产率影响较大。通常，ⅣA族金属聚酯是片状物或白色粉末，$\overline{M}_n$为2000～3000，热稳定性较差，在200℃左右开始分解，300℃时失重达75～80%。其溶解度为Si>Ge>Sn>Pb。其中，含锡聚酯在碱性溶液中有良好的稳定性，红外光谱证明[55]这是由于生成配位结构（82）和（83）所致。

表 10　界面缩聚反应中常用的路易斯酸和路易斯碱[61]

路易斯酸		路易斯碱	
金属有机单体	M	有机化合物	茂金属
$Cp_2MX_2$①	Ti、Zr、Hf	HON—C(R)—C(R)—NOH 二肟	$(HOCR_2Cp)_2M$
R_2MX_2	Ti、Zr、Hf、Si、Ge、Sn、Pb、Mn、Sb、UO_2、MoO_2、$PtCl_2$	HON—C(NH$_2$)—R—NOH 胺基二肟	$(HON=CRCp_2)_2M$ $(^-O_2CCp)_2M$
		HSRSH 二硫醇	（其中 M＝Fe，Ru，Co^+和 Rh^+）
		HO—R—OH 二醇	
$R_3MX_2$②	As、Sb、Bi	$H_2N—NHR$ 肼	
		$H_2NNH—C(=O)—R—C(=O)—NHNH_2$ 二酰肼或二硫酰肼	
		H_2NRNH_2 二胺	
		仲胺	
		$—O_2C—R—CO_2^-$ 二羧酸盐	
		糖类，纤维	

① Cp＝环戊二烯基。

② R＝烷基，芳基；X＝Cl，Br，I。

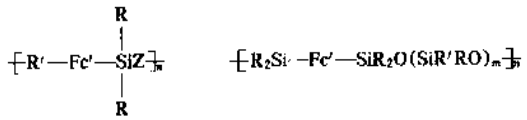


(82)　　(83)

用类似方法可合成含锡聚胺[56~58]。至于含铅和含锗缩聚物的报道则甚少，只是最近 P. Trefonas 等[59]用 n-Bu_2GeCl_2 与钠在苯中发生偶合反应时，得到加工性和溶解性良好的高分子量（$\bar{M}_n=423\times10^3$）聚有机锗烷（n-Bu_2Ge）$_n$ 及一系列聚有机锗-硅烷[（R'_2Ge）$_x$（$R''ZSi$）$_y$]$_n$[式中 $R'=n$-Bu；$R''=n$-C_6H_{11}（环已基）；Z＝CH_3]。它是一种光敏聚合物和光敏抗蚀剂。

3.2.　聚硅烷二茂铁及聚硅氧烷二茂铁

最早研究的聚硅烷二茂铁（84）及聚硅氧烷二茂铁（85）为：



(84)　　(85)

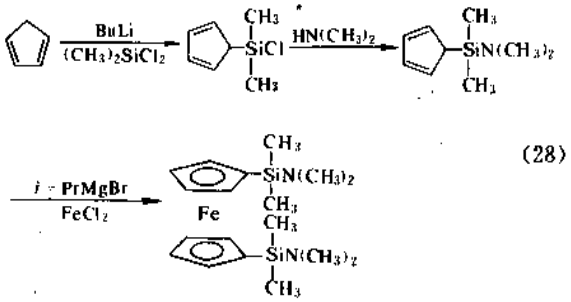
式中 R＝烷基、芳基；R′＝含共轭键的亚烷基、亚芳基；Fc′＝1，1′-$C_5H_4FeC_5H_4$（以下同）；Z＝亚烷基、亚芳基。

二茂铁改性的聚硅烷和聚硅氧烷，既有二茂铁基团的耐热性、抗紫外光和抗 γ 射线性能，又有聚硅烷和聚硅氧烷在－50～150℃的广泛温度范围内保持优良柔性的特点。此类缩聚物的分子量约 10^4～10^6，耐热性大于类

似结构的烯烃聚合物，可用以制成韧性薄膜或熔融纺丝。低分子量的 Fe-Si 型和 Fe—O—Si 型缩聚物是油状物，可用作高温润滑油或液压介质。

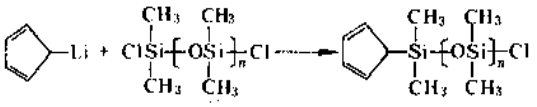
(1) 缩聚反应 以环戊二烯或二茂铁为原料合成 Fe-Si 或 Fe—O—Si 型缩聚物的缩聚反应 [见反应式(28)～(32)]。

① 以环戊二烯为原料

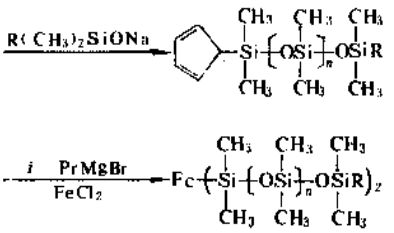


(28)

(86) [35625-88-8]



n =0, 1, 2

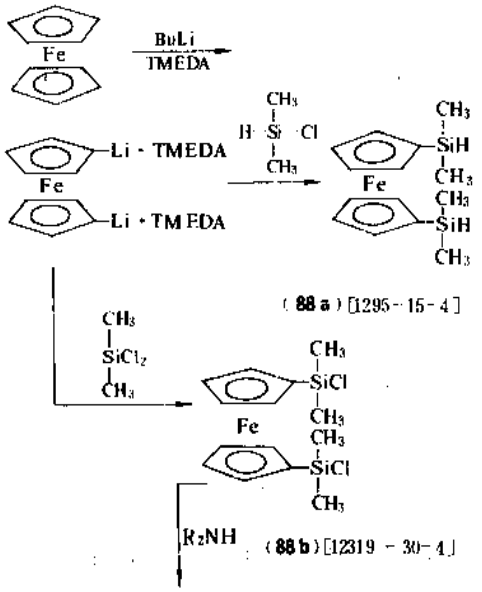


(29)

(87)

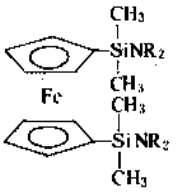
式中 R=烷基、芳基。

② 以二茂铁为原料通过锂化与二氯硅烷反应



(88a) [1295-15-4]

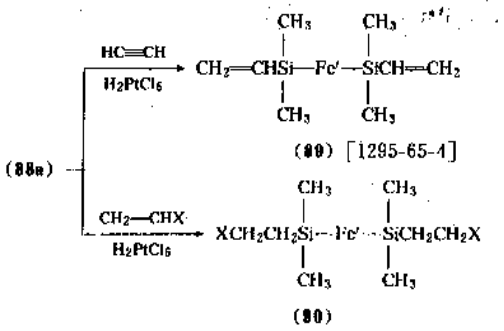
(88b) [12319-30-4]



(31)

(88) [35625-88-8]

式中 R=烷基或芳基；TMEDA=N, N, N', N'-四甲基乙二胺。



(89) [1295-65-4]

(90)

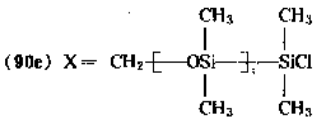
(32)

式中 (90a) X=CO_2CH_3 [1295-84-7]；

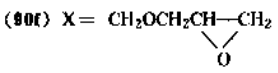
(90b) X=CH_2OH [1295-75-6]；

(90c) X=CH_2NH_2 [12190-11-3]；

(90d) X=$CH_2OSi(CH_3)_3$ [1295-94-9]；

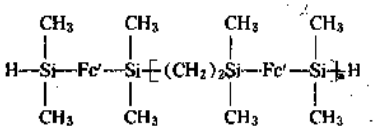


[1295-99-4]；

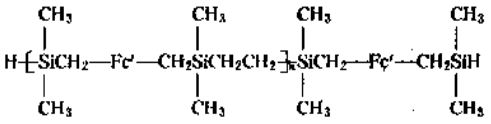


[1295-93-8]

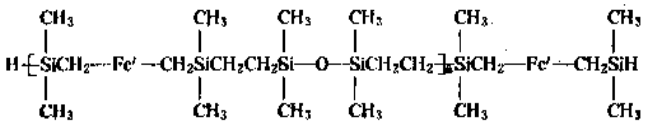
(2) 性质 为改善聚硅烷和聚硅氧烷的耐热性和机械性能，可将杂环、苯环以及二茂铁基和—M—O—基团(M=Ti、Zr、Hf)等引入聚硅烷或聚硅氧烷中。C. U. Pittman 等[60~61]研究了许多聚硅烷二茂铁和聚硅氧烷二茂铁(91)～(93)。



(91) [76082-28-5]



(92) [76082-29-6]



(93) [76095-58-4]

虽然，其耐热性并无显著改善，但抗紫外光和抗辐射性能却大大增加，共聚物的玻璃化温度也有所提高。

3.3. ⅣB 族金属缩聚物

C. E. Carraher 等[3,62,63]合成了［反应式 (27)］ⅣB 族聚酯、聚醚、聚硫醚和聚胺，并研究了这些反应的动力学[62,64]，认为 Cp_2Ti^{2+} 是反应物质，反应的速率仅与 Cp_2TiCl_2 的浓度有关，而与二元羧酸盐的浓度无关。ⅣB 族聚酯的产率依次为 Hf>Zr>Ti[65~66]，但它们的耐热性相当差。在空气中约 100℃左右或在氮气中 200℃以下便开始分解，但在 400℃以上时，其耐热性却相当好，甚至高达 1200℃左右还有过半的剩余质量(图 2)，ⅣB 族金属聚酯可与碳纤维一起加工成耐高温复合材料。

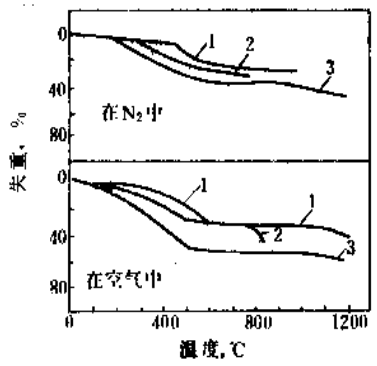


图 2　Cp_2MCl_2 与甲叉丁二酸二钠缩聚物的 TGA 谱图

1—Hf 的聚酯；2　Zr 的聚酯；3—Ti 的聚酯

(加热速率 20℃/min，气体流量 0.3L/min)

用反应 (27) 也可合成ⅣB 族金属聚醚或聚硫醚，无论是界面缩聚还是水溶液缩聚，ⅣB 族金属聚醚和聚硫醚的反应却相当快。例如，界面缩聚的反应时间约需 40s，水溶液缩聚的时间仅需 10s 便可完成，其产率依次为 Hf>Ti>Zr。碱性大小对界面缩聚的影响如下[67]：

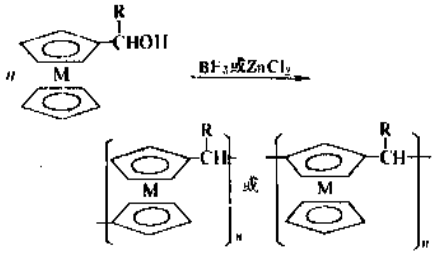
Et_3N>NaOH>$(CH_3)_3N$>$Mg(OH)_2$>不加碱

3.4. Ⅷ族金属缩聚物

70 年代以来，研究得最多和最有实用价值的是二茂铁及 Ru、Rh、Co、Ni 等聚合物[3]。

3.4.1. 聚二茂铁亚甲基缩聚物

(1) 自缩聚反应　1963 年 F. W. Neuse 等[4]由二茂铁醇在 $ZnCl_2$ 的催化下用熔融的缩聚法合成了聚二茂铁亚甲基，后来，又用路易斯酸催化二茂金属(Fe,Ru)醇自缩聚生成同环(1,2 或 1,3 位)取代或异环(1,1′位)取代的金属有机缩聚物(94a)及(94b)[见反应式(33)]。

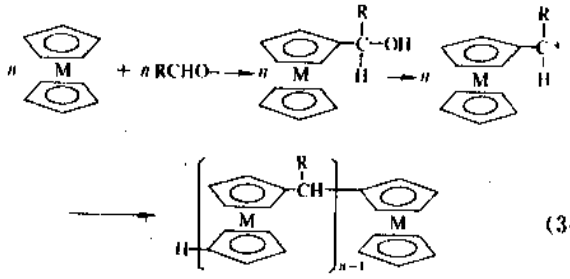


(33)

(94a)　(94b)

式中 M=Fe，Ru。

(2) 缩聚反应　E. W. Neuse 等[4,68]发现二茂金属(Fe，Ru) 在酸性催化剂的作用下，能与醛类缩聚成类似结构 (94a，94b) 的所谓无氧酚醛型结构 (95) [见反应式 (34)]。



(34)

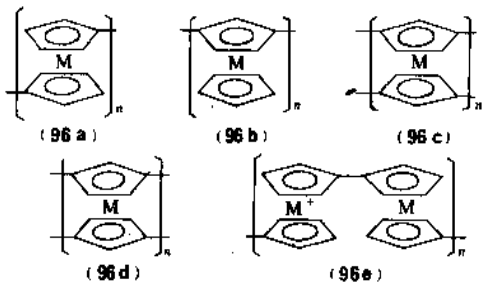
(95)

(3) 应用　H. Rosenberg 等[69]用与上述类似结构的

聚二茂铁亚甲基（$\overline{M}_n$=2000～20000）（聚合物 **94a**，**94b**）和交联剂 1，1′-双羟甲基二茂铁及酸性催化剂混合，再与玻璃纤维在 3×10^6Pa 的压力和 200～300℃下层压成型，制得拉伸强度达 2×10^8N/m²，能抗紫外光、抗降解，且在高温下不熔融只能焦化的新材料。美国宇航局曾用此材料作宇宙飞船密封舱的热防护罩。目前，二茂钌缩聚物已用作通讯卫星的抗辐射防护罩。

3.4.2. 聚二茂金属

聚二茂金属（Fe，Ru）是一类重要的金属有机缩聚物，它包括同环取代、异环取代缩聚物和混合价缩聚物（**96a**～**96e**）等。



（96a） （96b） （96c） （96d） （96e）

式中 M=Fe，Ru。

3.4.2.1. 聚二茂铁 聚二茂铁是 70 年代以来最引人注目的研究领域，关于聚二茂铁的报道也最多，其数量超过任何其它的金属有机聚合物。聚二茂铁可用多种途径合成。

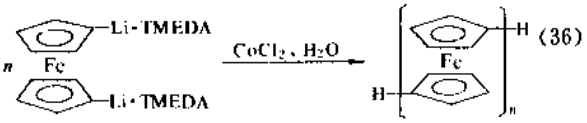
（1）缩聚反应 双官能团二茂铁的偶合反应或交联反应[5]，包括 1，1′-二卤、1，1′-双格氏试剂及 1，1′-双氯汞二茂铁的偶合或交联反应：



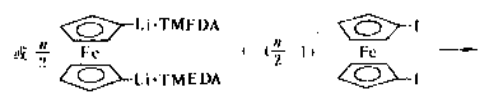
(35)

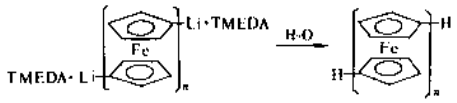
式中 X=I，Br，HgCl，MgBr，Li，Cu。

聚二茂铁也可用二茂锂化物的 TMEDA 在无水、无氧和无二氧化碳的条件下进行偶合反应[70]：



(36)





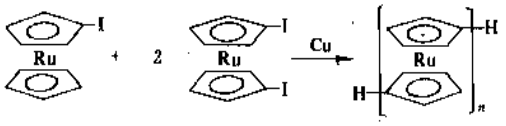
(37)

（2）性质 低分子量的聚二茂铁为橙黄色粉末，高分子量的聚二茂铁则为棕褐色或暗棕色粉末，溶于卤代烷和芳烃溶剂中。聚二茂铁的环上配体和中心金属原子易分别发生亲电取代、离子化或氯化反应，聚二茂铁也能在氧化条件下生成混合价聚二茂铁，它有良好的耐热性，在 400～600℃仍相当稳定，这是一些非金属材料所不及的。

（3）应用 在尖端技术上，聚二茂铁用作固体火箭的推进剂[71]，此外，还可用作绝缘材料的添加剂、光和热和稳定剂[72]。环氧树脂、聚氯乙烯、聚氨酯等的消烟剂、杀虫剂和杀螨剂的增效剂、甲基丙烯酸甲酯自由基聚合的助催化剂以及聚丙烯酸酯在镉表面上的硬化剂等。

3.4.2.2. 聚二茂钌 它在许多方面与聚二茂铁相似，其耐热性优于聚二茂铁，由于其优异的性能，早已用于宇航工业。

（1）缩聚反应 1970 年首次用 Ullmann 反应合成聚二茂钌[5]［见反应式（38）］。

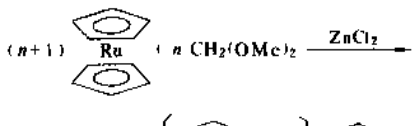


(38)

（n ≈ 2～4）

用其它反应也可制得中等分子量的聚二茂钌（见表 11）。

（2）性质 低分子量的聚二茂钌熔点低于 300℃，实用价值不大，但含亚甲基桥键的聚二茂铑（或铱）的耐热性超过类似的聚二茂铁。聚二茂钌的合成如下［见反应式（39）］。



(39)

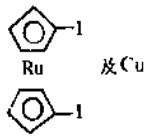
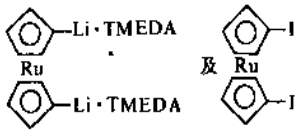
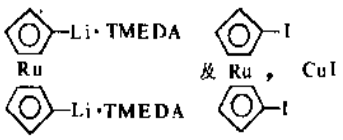
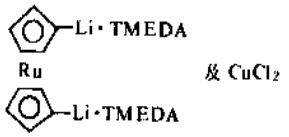
(97)

分子量为 1300～3600 的聚二茂钌（**97**）在 450、500 和 600℃失重仅 10、20 和 25%。聚二茂钌尚有良好的抗辐射性能。

（3）应用 聚二茂钌可用作宇航密封舱和通讯卫星的耐热涂料，但价昂，使之难以广泛应用。

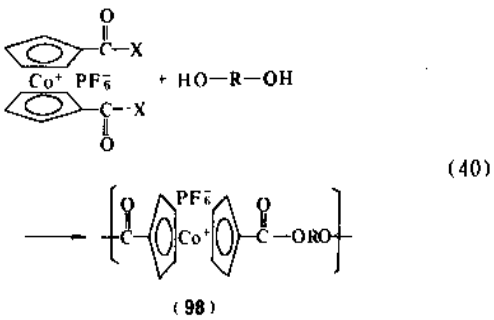
3.4.2.3. 聚二茂钴 虽然还没有合成类似聚二茂

表 11　聚二茂钌的合成[5]

序号	反　应　物	溶　剂①	反应条件	产率,%	$\bar{M}_n$
1		37	24h, 130℃ 2h, 150℃	68	1160 (1%)
2		DBE	20h, 25℃ 8h, 70℃	20～40	1200 (15%) 1620 (1%)
3		THF DIO	2h, −70℃ 12h, 50℃	38	1280 (9%) 2000 (0.5%)
4		DBE	1h, 0℃ 19h, 25℃	70	1250 (4%) 2400 (0.9%)

① DBE=二丁基醚；THF=四氢呋喃；DIO=二氧环己烷。

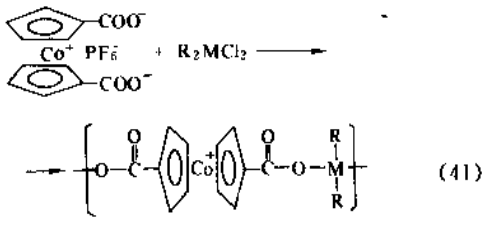
铁（或钌）的聚二茂钴，但其酯类和酰胺却早为 J. E. Sheats[73]和 C. U. Pittman 等[74]用界面缩聚法制得［见反应式（40）、（41）］。



(40)

(98)

式中　X=OH，Cl，OCH_3；　(98a) 中 R=$(CH_2)_4$；(98b) 中 R=p-$CH_2C_6H_4CH_2$⋯。



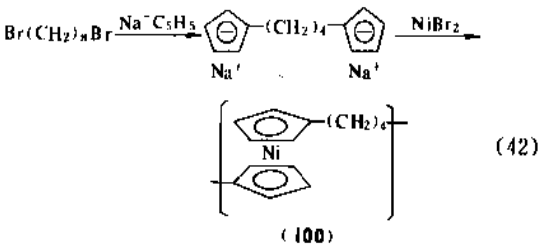
(41)

(99)

式中 M=Ti，Zr，Sn，Sb；R=CH_3，C_2H_5，n-C_4H_9，n-C_8H_{17}，CH_2=CH，C_6H_5。

所得的聚二茂钴酯的分子量一般为 10^3～10^6，不溶于多数有机溶剂。E. W. Neuse[75]以熔融的 $SbCl_3$ 为聚合反应介质，将二茂钴酸盐与二胺反应合成了聚二茂钴酰胺。

3.4.2.4.　聚二茂镍　聚二茂镍研究得不多，仅合成了对空气敏感的聚四亚甲基二茂镍［见反应式（42）］。



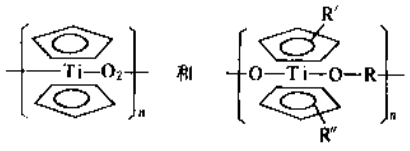
(42)

(100)

近 10 年来，含镍缩聚物的研究几乎没有实质性进展。

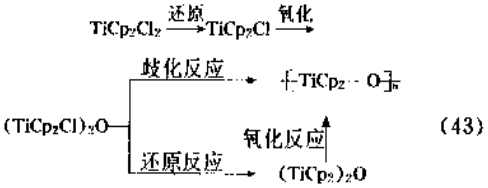
3.4.3.　聚二茂钛

通常，聚二茂钛以钛原子与氧桥键的形式存在。



(101)　　(102)

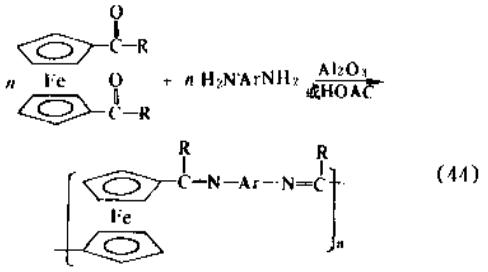
以 $TiCp_2Cl_2$ 为原料可合成分子量为2000以上的聚合物[4]［见反应式（43）］。



(43)

3.5. 聚二茂铁西佛（Schlff）碱

（1）缩聚反应 聚二茂铁西佛碱可由1,1′-二乙酰基二茂铁与二胺反应[76,77]制得［见反应式（44）］。



(44)

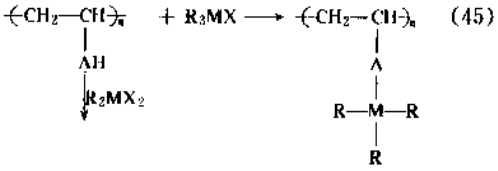
式中 R=—H，CH_3；Ar=—C_6H_4，C_6H_4—，—C_6H_4—C_6H_4—，—C_6H_4—。

（2）性质 聚二茂铁西佛碱是一种具有较好热稳定性的无定形粉末，不易溶于普通的有机溶剂中。聚二茂铁西佛碱中引入苯撑基或联苯撑基对热性能的影响不大。聚二茂铁西佛碱经大剂量（1.7×10^8rad）的^{60}Co γ射线长期辐射后仍十分稳定。

3.6. 金属有机单体对聚合物的改性

通常，聚合物中引入Fe、Ru、Co等金属可提高抗辐射和抗紫外光的能力。近年来，金属有机单体对聚合物的改性越来越受到人们的重视，特别是C. E. Carraher等[53]用界面缩聚法将Ge、Sn、Pb、Ti、Zr、Hf、Pt和Mn等金属元素结合到聚乙烯醇、聚乙烯、聚丙烯酸及其衍生物、天然或合成纤维中，大大提高了它们的抗热、防霉、防蛀和防腐性能，为金属有机聚合物的应用开辟了新的领域。

（1）ⅣA族金属（Si，Ge，Sn，Pb）卤化物对乙烯类聚合物的改性 C. E. Carraher等[53,78,79]广泛地研究了ⅣA族金属卤化物对乙烯类聚合物的改性［见反应式（45）］。



(45)



式中 AH=—COOH，—NH_2，—OH，—NOH；M=Ge，Sn。

实验证明，ⅣA族金属改性的聚合物溶于极性溶剂，改性后的聚烯烃热稳定性大大提高（见图3）。

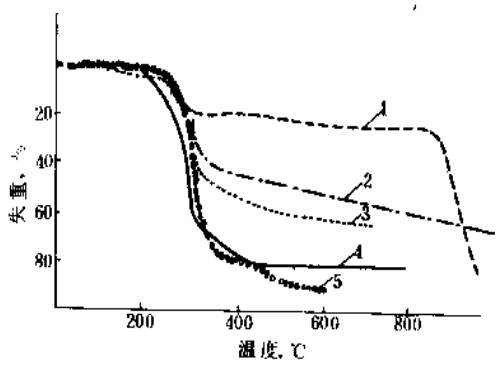
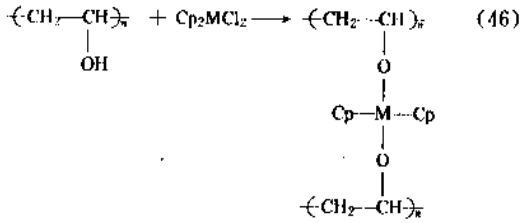


图3 ⅣA族金属卤化物（N，P）改性的PVA与PVA的TGA谱图比较

1—PVA与Bu_3SnCl缩聚物；2—PVA与Bu_2SnCl_2缩聚物；3—PVA与Ar_2SnCl_2缩聚物；4—PVA与Ar_3SnCl缩聚物；5—未改性PVA的TGA谱图

（2）ⅣB族金属（Ti，Zr，Hf）卤化物对聚合物的改性 C. E. Carraher等[80~82]用Cp_2MCl_2（M=Ti，Zr，Hf）对聚乙烯醇或聚丙烯腈进行改性［见反应式（46）］，结果明显地提高了聚合物的耐热性。



(46)

经ⅣB族金属改性后的聚乙烯醇在600℃的空气或氮气中仅失重30%。

（3）有机锡卤化物对天然纤维的改性 80年代C. E. Carraher等[83~85]研究了有机锡对天然纤维的改性，经改性后的棉花、羊毛的防腐、抗菌和抗酶性能大大提高。此外，含As、Sb和Sn等聚合物对黄曲霉菌、青霉菌和烟曲霉菌也有强烈的抑制作用。

4. 金属有机配位聚合物

金属元素与有机配体以螯合方式生成的高分子化合物称为金属有机配位聚合物，它的主链大都含有过渡元素与茂环形成的稳定夹心结构，或通过过渡元素与羰基化合物等形成的内络合键。因此，它具有优良的耐热性和化学稳定性。配位数和金属离子的立体化学决定金属有机配位聚合物是线型、网状或三维结构。合成稳定的金属有机配位聚合物的影响因素和考虑原则[85a,86b]是：

① 在金属有机配位聚合物中，金属-配位体间的配位键具有部分离子键的性质，因此金属有机配位聚合物容易发生解聚、重排和取代反应；

② 金属有机配位聚合物对热、氧和水解等稳定性之间彼此无关，因此必须根据要求设计和寻求具有某种特性的金属有机配位聚合物的合成途径；

③ 配位体的结构对金属有机配位聚合物稳定性的影响大于金属离子；

④ 金属离子使配位聚合物的柔性降低；

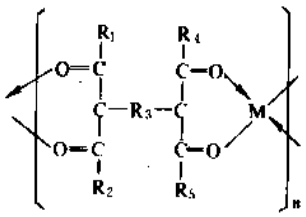
⑤ 金属有机配位聚合物的结构（线型、网状或三维结构）决定于金属离子的配位数和配位体的官能团数；

⑥ 聚合时不能使用与金属离子或配位体生成稳定络合物的溶剂。

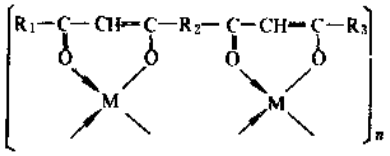
含双螯合基的聚合物与配位数 4 的金属（例如 Be，Cu，Ni 或 Zn）经离子反应可生成线型配位聚合物，常见的双螯合基配体是 β-二酮、1，2-二肟、二胺、氨基酸、羟醌、羟胺、硫醇、硫酮、羟基-西佛碱和水杨酸等。

4.1. 双 β-二酮金属有机配位聚合物

双 β-二酮金属有机配位聚合物的结构如下：



(103a)



(103b)

式中 R_1，R_2，R_3，R_4，R_5=烷基；M—主族或过渡金属。

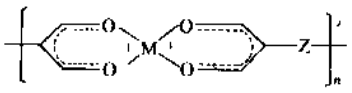
（1）合成　合成（103a，103b）两类金属有机配位聚合物的方法[85b]有以下 3 种：第一种是将双 β-二酮的碱性溶液加到金属离子的溶液中；第二种是从双 β-二酮金属盐和过量的尿素溶液中将金属有机配位聚合物沉淀出来；第三种是熔融聚合法，将金属乙酰基丙酮络合物与双 β-二酮在低压下加热发生反应。前两种方法所得的是粉末状聚合物，后一方法所得的是无定形玻璃状聚合物。另外，金属有机配位聚合物的颜色与金属离子有关。

（2）性质　分子量为 3000～4000 的金属有机配位聚合物可浇注成脆性薄膜，含铍的有机配位聚合物可制成纤维，耐热性较高（表 12）。

表 12　癸二酰苯乙酮与不同金属离子所生成的金属有机配位聚合物的性质[86b]

金属	颜色	熔点 ℃	300 ℃在空气中加热 3h 后失重，%
Be	棕色	约 70	20
Al	黄色	230～250	26
Cu	棕色	约 100	16
Ni	绿色	230～250（分解）	43
Co	黑色	约 230	20
Zn	棕色	150	16
Fe	黑色	300	30

双官能团不饱和酸与羧酸铍制得的金属有机配位聚合物甚至在 400 ℃下加热也无失重现象[87]。双 β-二酮与乙酸盐生成的金属有机配位聚合物（104）在 225～350 ℃分解，其耐热性依次为：Ni>Co>Cu>Zn>Cd。

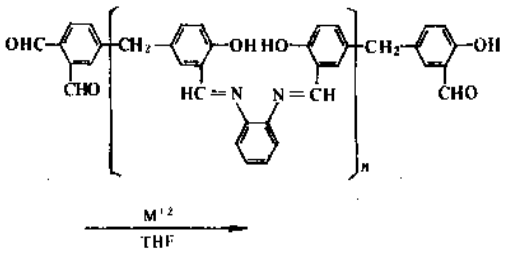


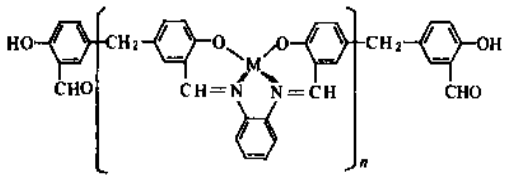
(104)

式中 M—Mg，Ni，Co，Zn，Cd，Be；Z= $(CH_2)_{6\sim10}$。

4.2. 西佛碱金属有机配位聚合物

（1）合成　西佛键（—CH=N—）旁有—OH 和—SH 等高分子配位体与金属盐反应生成西佛碱金属有机配位聚合物[88～89]「见反应式（47）」。





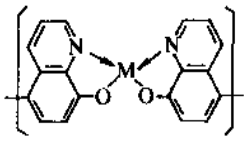
(47)

式中 $n\approx45$；M=Cd，Fe，Ni，Zn，Co，Cu。

(2) 性质 金属有机配位聚合物的颜色和耐热性与金属离子的种类有关，通常由橙色到深棕色，耐热性依次为：Cd>Fe>Ni>Zn>Co>Cu，在250℃加热3h后失重仅11～26%。

4.3. 羟基喹啉金属有机配位聚合物

(1) 合成 双-8-羟基喹啉作配体与Ni、Cu等乙酰丙酮金属螯合物反应，生成一系列羟基喹啉型金属有机配位聚合物(105)，产率达90%以上[90~93]。



(105)

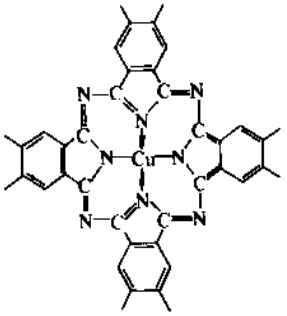
式中M=Cu，Ag，Be，Mg，Zn，Cd，Al，Pb，Cr，Mn，Fe，Co，Ni。

(2) 性质 这些金属有机配位聚合物是不溶、不熔的僵硬物质，耐热性高达500℃，含铍的有机配位聚合物在300℃加热2h失重仅0.8%，非过渡金属有机配位聚合物的耐热性高，这类配位聚合物是导电率为10^{-8}～10^{-9}/(Ω·cm)的半导体。

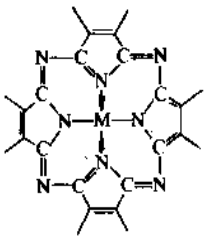
4.4. 金属酞花青聚合物

将多螯合基低分子配体(例如均苯四酸)在熔融状态及催化剂作用下与金属离子反应，可得平面网状聚合物中镶入金属的镶嵌型金属有机配位聚合物——金属酞花青聚合物。它的最突出特点是具有大的共轭体系，其分子结构与血红素和叶绿素等的基本结构相似。目前，它已成为发展具有高导电性和高耐热性高分子材料最有前途的聚合物之一。但由于难加工和力学性能较差，故在应用上始终没有取得突破。最近，B. N. Achar等[94]合成了许多具有半导体性、光电性、生物电性能和极高耐热性的聚金属酞花青，可望作为超耐热高分子材料、静电复印材料、电色显示材料、太阳能电池材料等多功能材料用于现代科技的各个领域。

(1) 合成 合成酞花青聚合物有两种方法，一种是苯四羧酸及其衍生物(例如1，2，4，5-苯四羧酸)及其酰胺或酸酐与金属盐、尿素在催化剂作用下反应而得，其结构如(106a)所示；另一种是在硝基苯、环己酮、甲酰胺/乙二醇等高沸点溶剂中，由四氰基苯与乙酰丙酮铜或铜盐进行反应而得，其结构为(106b)。



(106a)



(106b)

(2) 性质和应用[95] 它的重要性质与应用如下。

① 耐高温性 聚金属酞花青是一种不溶、不熔的无定形粉末，也是一类新型的耐高温材料。例如，用含四个氨基的金属(Cu，Co，Ni，Zn)酞花青化合物与均苯四甲酸二酐进行溶液缩聚反应，可得在空气中起始分解温度为500～600℃的聚金属酞花青酰亚胺，用于宇航工业中作为高温耐热层压材料。

② 导电性 聚金属酞花青的导电性主要决定于制备时所用的原料，它比不含金属的聚酞花青或单体酞花青的导电率高8个数量级以上。若采用掺杂技术，其导电性还可进一步提高10～12个数量级。但大部分聚金属酞花青都属P型半导体。

T. J. Marks[92]等用部分氧化"面对面"聚合物[MPcO]。(其中Pc=酞花青基团；M=Si，Ge，Sn)的方法，合成了导电率为1×10^{-1}～10^{-3}/(Ω·cm)的导体。M. F. Kenney[96]等首先合成了新型的绝缘体[MPcX]。(其中M=Al，Ga，Cr；X=F；M=Si；X=O)，当它用Br_2或I_2氧化后，其导电率即增至10^{-1}/(Ω·cm)。

③ 光电性 聚金属酞花青是一类很好的光电导体。例如，聚酞花青铜经光照后，其体积电阻率可下降2个数量级。近年来，它在光电池的应用上特别引人注目。例如，将聚酞花青铜的p型半导体与n型硅制成的光电器件，具有明显的二极管效应，且有微安级的短路电流，开路电压可达数百毫伏。

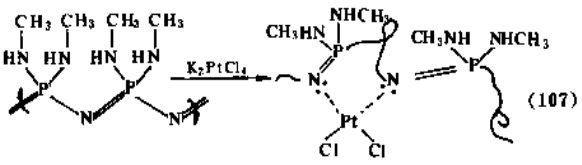
④ 热电效应 聚金属酞花青有较高的热电势。例如，聚铜酞花青具有可与无机材料Bi_2Te_3相比拟的热电效率，前者的G_T值为5×10^{-4}；而后者为2×10^{-3}。

⑤ 催化活性 聚金属酞花青作为电极催化剂具有相当高的活性。例如，在硫酸-甲醇燃料电池中，聚酞花青铁催化氧的阴极还原活性能力比铂还高；聚酞花青铜(或钴)也可代替铂用作燃料电池中的电极催化剂。

4.5. 含铂配位聚合物

(1) 合成 B. Rosenberg等[97~98]用配位聚合法将K_2PtCl_4与二胺化合物(例如芳胺、脂肪胺、嘧啶和噻吩

等）反应，合成了一系列含铂（Ⅱ）的聚胺，称为顺式二卤（1,6-已二胺）铂配位聚合物，（简称 Cis-DDP），其结构如（107）所示：



(107)

（2）性质　含铂配位聚合物（107）为分子量 $3\times10^3\sim2.7\times10^7$ 的黄色固体，它对肿瘤和癌转移细胞有强烈的抑制作用（最低浓度为 30μg/ml），并克服了顺式二氯二氨铂（Ⅱ）的毒副作用。含钯的类似物对癌细胞也有抑制作用，但药效较低。

（3）应用　Cis-DDP 可用作长效控制释放治癌药物及对大肠杆菌、肺炎杆菌和绿脓杆菌有极好的抑制作用的片剂，它对治疗老人寿斑也有良好的疗效。

参考文献

[1] Arimoto, F. S., Haven, A. C., Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 6295, 6297(1955); Rausch, M. D., Siegel, A. J., *Organomet. Chem.*, **11**, 317(1968).

[2] Pittman, C. U., Jr., in Becker, E., Tautsui, M. (eds), "Organometellic Reactions", vol. 6, pp. 1 ~ 62, Plenum Press, New York, 1977.

[3] Carraher, C. E., Jr., Sheats, J. E., Pittman, C. U., Jr. (eds), "Organometallic Polymers", John Wiley & Sons, Inc., New York, 1977.

[4] Neuse, E. W., Rosenberg, H., "Metallocene Polymers", Marce Dekker, New York, 1970.

[5] Neuse, E. W., *J. Macromol. Sci-Chem.*, **A16**(1), 3~71 (1981).

[6] 林展如编著，《金属有机聚合物》，成都科技大学出版社，成都，1987 年。

[7] 同[3], pp. 13~24; *J. Polym. Sci., Chem. Ed.*, **14**, 475~488 (1976).

[8] Lin, Z. R. et al., *J. Polym. Sci., Chem. Ed.*, **23**, 347(1986).

[9] Sasaki, Y., Walker, L. L., Harst, E. L., Pittman, C. U., Jr., *J. Polym. Sci., Chem. Ed.*, **11**, 1213(1973).

[10] Willis, T. C., Sheats, J. E., *J. Polym. Sci., Chem. Ed.*, **22**, 1077~1084(1984).

[11] Pittman, C. U., Jr., Sasaki, Y., *Chem. Lett.*, **283**(1975).

[12] Cowan, D. O., Park, J., Pittman, C. U., Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 5110(1972).

[13] Rosenblum, M., Brown, N., Popemeier, J., Applebaum, M., *J. Organometal. Chem.*, **6**, 173(1966); 同[3], pp. 25~38.

[14] Okunitake, T., Nakashima, T., Asao, C., *Makromol. Chem.*, **146**, 79(1971); Knox, G. R., Pauson, P. L., *J. Chem. Soc.*, **46**, 10(1961).

[15] Chishti, A. S., Jablonski, C. R., *Makromol. Chem.*, **184**, 1837~1848(1983).

[16] Pittman, C. U., Jr., Sasaki, Y., Grube, H., *J. Macromol. Sci., Chem.*, **A8**(5), 923(1974).

[17] Asatiani, L. P., Ei-agameg, A. A., Diab, M. A., *J. Polym. Sci., Chem. Ed.*, **21**, 2529(1983).

[18] Chein, J. C. W., Gooding, R. D., Lillya, L. P., *Polym. Mater. Sci., Engn.*, **49**, 107(1983); *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, **151** (1983).

[19] Pittman, C. U., Jr., Surynanayuan, B., *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 7616(1974).

[20] Rausch, M. D., in Culberston, B. M., Pittman, C. U., Jr. (eds), "New Monomers And Polymers", Plenum Press, New York, 1984.

[21] Pittman, C. U., Jr., Rausch, M. D. et al., *Macromolecules*, **11**, 560(1978).

[22] 同[21], **14**, 237(1981).

[23] Rausch, M. D., Mintz, E. A., Macomber, D. W., *J. Org. Chem.*, **45**, 689(1980).

[24] US 3290337(1966), Kozikowski, J., Casis, M..

[25] Pittman, C. U., Jr., Martin, G. V., Rounsfeff, T. D., *Macromolecules*, **6**, 1(1973).

[26] Pittman, C. U., Jr., Grube, P. L., *J. Polym. Sci.*, **9**, 3175 (1971).

[27] Mintz, E. A., Rausch, M. D., Edwards, B. H., Sheats, J. E., Rounsefell, T. D., Pittman, C. U., Jr., *J. Orgmomet. Chem.*, **137**, 199(1977).

[28] Pittman, C. U. J., Jayaraman, T. V., Priester, R. P., Jr., Spencer, S., Rausch, M. D., Macomber, D. W., *Macromolecules*, **14**, 237(1981).

[29] Macomber, D. W., Rausch, M. D., Pittman, C. U., Jr., *J. Organomet. Chem.*, **205**, 353(1981).

[30] Rausch, M. D., Mintz, E. A., Macomber, D. W., *J. Org. Chem.*, **45**, 689(1980).

[31] Rausch, M. D., Moser, G. A., Zaiko, F. J., Lipman, A. L., *Organometal. Chem.*, **23**, 185(1970).

[32] Pittman, C. U., Jr., Gruber, P. L., Ayers, O. E., Memannus, S. P., Rausch, M. D., Moser, G. A., *J. Polym. Sci., A* 1, **10**, 379(1972).

[33] Knox, G. R., Leppard, D. G., Pauson, P. L., Watts, E. S., *J. Orgmometal. Chem.*, **34**, 347(1922).

[34] 同[3], pp. 1~12.

[35] Pittman, C. U., Jr., Jayaraman, T. V., Priester, R. D., Jr., Rausch, M. D., Macomber, D. W., Hart, W. P., *ACS Polym. Preprints*, **23**, 73(1982).

[36] Rausch, M. D., Macomber, D. W., Gonsalves, K., Fang, F. G., Lin, Z. R., Pittman, C. U., Jr., *Polym. Mater., Sci. and Eng.*, **49**, 358(1983).

[37] Gonsalves, K., Lin, Z. R., Lenz, R. W., Rausch, M. D., *J. Polym. Sci., Chem. Ed*, **23**, 1707(1985).

[38] 林展如,高分子材料科学与工程,2,41(1985)。
[39] Haward, M., Reed, S. F., Jr., *J. Polym. Sci.*, *A-1*, **9**, 2085 (1971).
[40] 林展如,四川师范大学学报(自然科学版),4,75(1987)。
[41] 林展如,高等学校化学学报,8(11),1001～1003(1987)。
[42] Minoru, Y., Sakanaka, Y., *J. Polym. Sci. A-1*, **4**, 2757 (1966); **5**, 2927(1967); **7**, 3282(1969).
[43] Montermoso, M., *J. Polym. Sci.*, **32**, 523(1985).
[44] 同[3],pp. 181～194;吴元辉等,福建师范大学学报(自然科学版),1,79(1981)。
[45] 同[3],pp. 175～180.
[46] Dharia, J. R., Pathak, C. P., Babu, G. N., Gupta, S. K., *J. Polym. Sci., Chem Ed.*, **26**, 595(1988).
[47] 同[3],pp. 195～206.
[48] 同[3],pp. 207～218.
[49] 刘登良,化工新型材料,13(3),1(1985)。
[50] Korshak, V. V., Polyakova, A. M., Suchiva, M., *J. Polym. Sci.*, **42**, 28(1960).
[51] Notes, H., in Sharpiro, H., Rey, F. W. (eds), "The Organic Compounds of Lead", chapt. X, John Willey & Sons, Inc., New York, 1968.
[52] Gertner, D., Frankel, M., Wagner, D., Zilkha, A., *J. Appl. Polym. Sci.*, **9**, 3383(1965).
[53] Carraher, C. E., Jr., "Interfacial Synthesis", vol. II, chapt. 21, Marcel Dekker Inc., 1977.
[54] Carraher, C. E., Jr., Dammeier, R. L., *Makromol. Chem.*, **141**, 245(1971).
[55] Carraher, C. E., Jr., *Makromol. Chem.*, **31**, 115(1973).
[56] Carraher, C. E., Jr., Scherubel, G. A., *J. Polym. Sci.*, **9**, 983 (1971).
[57] Carraher, C. E., Jr., Scherubel, G. A., *Makromol. Chem.*, **152**, 61(1972).
[58] Carraher, C. E., Jr., Winter, D. Q., *Makromol. Chem.*, **141**, 259(1971); **141**, 237(1971); **152**, 55(1972).
[59] Trefonas, P., West, R., *J. Polym. Sci., Chem. Ed.*, **23**, 2099 (1985).
[60] Patterson, W., Mcmanus, S., Pittman, C. U., *J. Polym. Sci., Chem. Ed.*, **12**, 837(1974).
[61] Carraher, C. E., Jr., *J. Macromol. Sci., Chem.*, A17(8), 1293 (1982).
[62] Carraher, C. E., Jr., *J. Polym. Sci., A* 1, **9**, 3661(1971).
[63] 同[55],**31**,166(1973).
[64] 同[61],**A9**(2),191(1975).
[65] Carraher, C. E., Jr., Reimer, J., *Polymer*, **13**, 153(1972).
[66] Carraher, C. E., Jr., *Irp. Polym. J.*, **8**, 215(1972).
[67] Carraher, C. E., Jr., Nordin, C., *J. Appl. Polym. Sci.*, **18**, 53 (1974).
[68] Neuse, E. W., Trifan, D. S., *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 1952 (1963).
[69] US 3560425 (1971), 3460963 (1972), Bilow, N., Rosenberg, H..
[70] Bednarik, L., Gohdes, R. O., Neuse, E. W., *Transition Metal Chem.*, **2**, 212(1977).
[71] US 3038299(1962), Pedersen, C. J..
[72] US 3655606(1972), Lucas H. R..
[73] Sheats, J. E., *ACS Org. Coat. And Plast. Chem.*, **31**(2), 277 (1970).
[74] Pittman, C. U., Jr., Ayers, O. E., Mcmanus, S. P., Sheats, J. E., Whitten, C. E., *Macromolecules*, **4**, 360(1971).
[75] 同[3],pp. 95～100.
[76] Neuse, E. W., Rosenberg, H., Carlen, R., *Macromolecules*, 1, 424(1968).
[77] 林展如、倪训铭,科学通报,**35** (20), 1550 (1990); *Chinese Sci. Bull.*, **36**(8), 656(1991).
[78] Carraher, C. E., Jr., Piersma, J. D., *Makromol. Chem.*, **28**, 153(1973).
[79] Carraher, C. E., Jr., in Carraher, C. E., Jr., Tsuda, M. (eds), "Modification of polymers", **121**, pp. 60～69, ACS Symposium Ser., Washington, D. C., 1980.
[80] Carraher, C. E., Jr., Piersma, J. D., *J. Macromol. Sci-Chem.*, A7(4), 913(1973).
[81] Carraher, C. E., Jr., Wang, L. S., *Makromol. Chem.*, **25**, 121 (1972).
[82] Carraher, C. E., Jr., Piersma, J. D., *Makromol. Chem.*, **152**, 49(1972).
[83] Carraher, C. E., Jr., Gehrke, T. J., Giron, D. J, Gerutis, D. R., Mollog, H. M., *J. Macromol. Sci. Chem.*, **A19**, 1121 (1983).
[84] Carraher, C. E., Jr., Brut, W. R., Giron, P. J., Schroeder, J. A., Taylor, M. L., Molloy, H. M., Tiernan, T. O., *J. Appl. Polym. Sci.*, **28**, 1919(1983).
[85] Carraher, C. E., Jr., in Carraher, C. E., Jr., Gebelein, C. G. (eds), "Biological Activities of Polymers", **186**, pp. 382～390, ACS Symposium Ser., Washington, D. C., 1982.
[86] Bailar, J. C., in "Inorganic Polymers at International Symposium", p. 51, Burlington House London, 1961; Kenney, C. N., in Lappert, M. F., Leigh, G. J. (eds), "Development in Inorganic Polymer Chemistry", pp. 256～274, Elsevier Publishing Co., 1962.
[87] Marvel, C. S., Martin, M. M., *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 619 (1958).
[88] Marvel, C. S., Torkoy, N., *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 6000 (1975).
[89] Marvel, C. S., Bonsignore, J., *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 2668 (1959).
[90] Bailar, J. C., in Jolly, W. L. (ed.), "Preparative Inorganic Reactions", vol. I, pp. 1～24, Interscience Publishers, New York, 1964.
[91] 曾宪谋、余淑文、徐仁贡,中国科学院高分子讨论会会刊,286～295(1961)。

[92] Dirk, C. W., Inable, T., Schoch, K. F., Jr., Marks, T. J., *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 1539(1983).

[93] Achar, B. N., Fohlen, G. M., Parker, A. J., *J. Polym. Sci., Chem. Ed.*, **20**, 2073(1982).

[94] 同[93], **22**, 319(1984).

[95] 日本高分子学会高分子实验学编委会编，李福绵译，《功能高分子》，212页，科学出版社出版，北京，1983年。

[96] Kaznesof, P. M., Nohr, R. S., Wynne, K. J., Kenney, M. E., *J. Macromol. Sci. Chem.*, **A16**(1), 299(1981).

[97] Rsenberg, B., Camp, L. L., Kriges, T., *Nature*(London), **205**, 698(1965).

[98] 同[2], pp. 283～287.

jinshu zao

金属皂 Metallic Soaps

刘国杰　化学工业部涂料工业研究所

1. **概述**…… 727
2. **经济概况**…… 728
3. **组成和性能**…… 728
3.1. 组成…… 728
3.2. 性能…… 728
4. **生产方法**…… 730
4.1. 沉淀法…… 730
4.2. 熔融法…… 731
4.3. 直接金属反应…… 731
4.4. 碱超量法…… 731
5. **包装和贮运**…… 732
6. **产品规格和分析方法**…… 732
7. **毒性与安全**…… 732
8. **用途**…… 732
8.1. 催干剂…… 732
8.1.1. 应用原理…… 732
8.1.2. 性能…… 733
8.1.3. 进展情况…… 734
8.2. 防水剂…… 734
8.3. 燃料添加剂…… 734
8.4. 橡胶添加剂…… 734
8.5. 润滑、润滑油和化学增稠剂…… 735
8.6. 塑料添加剂…… 735
8.7. 催化剂…… 735
8.8. 杀菌剂…… 735
8.9. 化妆品和医药添加剂…… 735
8.10. 其它应用…… 735
参考文献…… 735

1. 概　述[1]

金属皂是碱土金属、重金属和7～22个碳原子的一元羧酸化合反应生成的不溶于水的化合物。中性皂的通式为 $(RCOO)_xM$，R代表脂肪烃基或脂环烃基，M是具有 x 价的金属离子。金属皂不同于普通肥皂，组成较复杂，且不溶于水。它们可根据不同用途分别在不同的溶剂中溶解或溶剂化，见表1。

据有关记载，金属皂的使用可以追溯到公元前1400年，古埃及人用石英、铁制作战车车轴，用足量的脂肪和石灰作润滑剂，是使用钙皂的一例。在制作木乃伊时，尸体用铅和油脂的混合物来防腐，是使用铅皂的证明[1]。18世纪 Macquer 报道了一种从铅和油脂化合的金属皂。Liardet 提出了红丹(四氧化三铅)和干性油化合做润滑剂的报道[1]。

作催干剂是金属皂最重要的一种用途。催干剂能促进或加速油基涂料的涂膜干燥固化。公元200年 Galen 报道了亚麻油可用氧化铅催化干燥。以植物油（不饱和）为基础的涂料与颜料混合使用时，少量的颜料与植物油脂肪酸结合，从而形成了金属皂，起到了催干剂作用。19世纪一个新的发展是用氧化锌代替铅白（white

表1　金属皂的应用

应用范围	金属皂名称
塑料稳定剂	Ba，Cd，Sn，Sr等金属皂
杀菌剂	Cu，Hg，Zn等金属皂
催干剂	Co，Mn，Pb，Zn，Ca，Fe，Ce，Zr等金属皂
催化剂	Co，Cu，Mo，Mn，Cr，Ni等金属皂
燃料添加剂	Ba，Fe，Mg，Mn，Pb等金属皂
防水剂	Zn，Ca，Al等金属皂
橡胶用添加剂	Zn，Ca，Mn，Pb等金属皂
化妆、医药	Ca、Al、Ba、Ni、Hg、Sr等金属皂
涂料用助剂(消泡剂、防沉淀剂、分散剂等)	Ca，Zn，Al等金属皂

lead）作为主要白颜料。随后，熔融的铅和锰的亚油酸皂和松香酸皂，溶解在亚麻油、石脑油和苯乙烯中用作油漆催干剂。直到1900年才开始引入钴皂，随后生产环烷酸钴，在油漆工业中正式形成钴皂/铅皂的催干剂体系。

中国具有较早使用金属皂作催干剂的历史。桐油是中国的特产，用作涂料已有2000～3000年之久，加上子（含氧化锰的矿石）热炼，变成熟油，增加干率[2]。建国初，油漆工业中已形成钴皂/铅皂的完整催干剂体系。稀土盐（皂）用作油漆催干剂中国起步虽较晚，但自80年代以来，已广泛在全国推广[3]。

铜皂、锌皂都可作为杀菌剂。

2. 经济概况

表1列出了金属皂的应用范围，但使用价值和用量大的是催干剂，其次是塑料热稳定剂和润滑剂。

液体金属皂作为以不饱和油脂为原料的油漆催干剂，是涂料中重要的固化交联助剂[4]。美国1977年涂料总产量约4000kt[5]，其中添加催干剂的涂料500～600kt，生产和使用液体催干剂15310t[1]。中国1988年涂料总产量859kt，需加催干剂的涂料521kt[6]，按通常使用的金属浓度计算，全国生产和使用液体催干剂约15～20kt，钴催干剂占1/4，总价值在1.2～1.5亿元。到公元2000年，中国涂料总产量计划达到1800～2000kt/a，其中醇酸树脂涂料增长幅度大，将有1000kt以上的涂料需添加催干剂，催干剂的用量仍要大量增长。品种的发展主要是用稀土及其它金属取代毒性大的铅及资源紧缺的钴[7]。

热稳定剂是防止聚氯乙烯塑料在加工过程中发生热降解作用的一类重要助剂。美国1985年使用热稳定剂37760t[8]，金属皂是其中最大的一类，主要是硬脂酸的钙、锌、钡、镉、铅皂等，在热稳定剂中应用价值较高。1986年中国塑料热稳定剂用量达27010t，金属皂的用量占32%[8]，其中铅皂比例很大（占63%）。铅皂虽然原料易得、价廉，但毒性大，要逐步用其它热稳定剂取代。

塑料加工用的润滑剂也是塑料一类所用的重要的助剂。美国1984年消耗润滑剂41190t，脂肪酸皂占39.45%[5]。中国塑料润滑剂也是以脂肪酸皂和石蜡为主，但尚未形成专业生产厂，估计在90年代会有大的发展。

在塑料加工中，金属皂同时起稳定剂和润滑剂的作用[10,11]。

综上所述，金属皂是聚合物材料中的重要助剂，对化工发展有重要意义。

3. 组成和性能[1]

3.1. 组 成

金属皂由阳离子和阴离子两部分组成。阳离子有钴、锰、铅、锌、钙、锆、稀土、锂、钡、铁、铜、铝、镍、镉、锡、锶和汞等。阴离子是有机羧酸。因所用羧酸的品种不同，阴离子也各不相同。常用的有机一元羧酸有松香酸、松浆油脂肪酸（tall oil fatty acid）；从天然植物油中获得的C_7～C_{22}饱和与不饱和的一元脂肪酸，如月桂酸、硬脂酸、棕榈酸、油酸等；从石油炼制中得到的环烷酸。人工合成的一元羧酸有石蜡氧化合成的C_7～C_{22}混合一元脂肪酸，合成的支链酸有新癸酸（neodecanoic acid）、2-乙基己酸、叔碳酸（tertiary acid）等。不同羧酸赋予金属皂的性能也略有不同。

酸性金属皂含游离羧酸，显正酸值，酸与金属的当量比大于1，其通式为$(RCOO)_xM \cdot nRCOOH$，其中M是具有x价的金属，n可以大于1，也可以小于1。当酸与金属当量比等于1，得到标准中性皂，酸值为零，其通式为$(RCOO)_xM$。碱性皂是金属与羧酸当量比大于1，通过调节碱性而获得的，通式有羟型$(RCOO)_{x-1}M(OH)$、氧化物型和其它类型[12]，根据不同的性能要求来制备。

3.2. 性 能[1]

金属皂的性能取决于其组成及生产方法。就其组成来说，所用有机酸和金属的类型及其浓度对金属皂影响较大，此外，溶剂和添加剂也有一定的影响。

一般直链、饱和的脂肪酸制成的金属皂具有较高熔点，支链、不饱和的脂肪酸制成的皂熔点较低。低原子量金属制得的皂具有高熔点。

金属皂有臭味，主要取决于有机物组成。硬脂酸皂、月桂酸皂和棕榈酸皂是无臭味的。环烷酸皂、亚麻油酸皂和松浆油酸皂具有特殊的臭味，但使用时浓度已降低，臭味并不强烈。这些金属皂已被有关卫生部门认可，用于油漆、油墨和与食品有关的用途。

金属皂的颜色及其它性质由所用金属的类型和含量、有机原材料的颜色和质量以及生产方法和工艺过程决定。用碱土金属、铝制得的液体皂是无色透明的，粉状皂是浅色的。铜皂显绿色，铁皂呈暗红色，钴皂是蓝色、紫色或红色，而锰皂是红褐色的。金属含量增加，液体皂的颜色加深。所用有机酸的种类也影响金属皂的颜色，由合成的2-乙基己酸、叔碳酸制得的稀土皂颜色较浅，环烷酸稀土皂颜色深，其它有机酸稀土皂颜色介于这两者之间。熔融法制得的皂一般比沉淀法制得的皂颜色深。不同颜色的皂用途不同，如铁皂用于黑色、棕褐色的油漆催干剂；色深而又活泼的钴和锰皂用于白色或浅色油漆中时要特别审慎，用量要小（金属量占油漆展色剂量的0.02～0.05%），以对油漆的色相没有明显影响为准。

金属皂的状态与生产工艺有关。用沉淀法能生产出细粉末状的金属皂，而用熔融法制得的皂一般是块状固体的。液体皂和糊状皂是皂溶解在有机溶剂中的溶液，或

表 2　液体金属皂（催干剂）典型性质[1100]

化合物	CAS 登录号	密度 kg/L	色泽②	含量，%		粘度③		化合物	CAS 登录号	密度 kg/L	色泽②	含量，%		粘度③	
				金属	固体	25℃	−7℃					金属	固体	25℃	−7℃
2 乙基己酸皂								钙	[61789-35-3]	0.89～0.92	9	4.0	66	B	Z-5
铅	[16996-40-0]	1.08～1.11	3	24.0	62	A-1	V	铁	[61788-81-6]	1.00～1.04	暗褐色	6.0	75	J	
钴	[136-52-7]	0.86～0.90	紫蓝色	6.0	38	A-3	H	新癸酸皂							
		1.01～1.06	紫蓝色	12.0	75	E		钙	[27253-33-4]		1	5	71	F	
								钴	[27253-31-2]		蓝色	12	68	A	
锰	[15956-58-8]	0.87～0.91	17	6.0	46	A-2	A	铅	[27253-28-7]		2	24	61	A-2	
								锰	[27253-32-3]		10	6	44	D	
锌	[136-53-8]	0.86～0.90	1	8.0	40	A-3	A	合成脂肪酸皂④							
钙	[136-51-6]	0.89～0.92	4	5.0	61	B	Y	铅		1.32～1.37	4	36.0	80	D	
铁	[19583-54-1]	0.88～0.90	暗褐色	6.0	48	A-3				1.06～1.10	3	24.0	55	A-2	A
锆	[22464-99-9]	0.84～0.88	2	6.0	28	A-5	A-2	钴		1.01～1.06	蓝紫色	12.0	75	E	Y
环烷酸皂										0.86～0.90	蓝紫色	6.0	38	A-3	H
铅	[61790-14-5]	1.05～1.11	7	24.0	64	A-2	K	锰		1.03～1.06	暗褐色	12.0	100	W	
钴	[61789-51-3]	0.91～0.96	紫蓝色	6.0	67	A	K			0.94～0.98	17	9.0	70	C	L
锰	[61788-57-6]	0.94～0.97	17	6.0	65	A	K			0.87～0.91	17	6.0	46	A-2	A
锌	[12001-85-3]	0.86～0.95	7	8.0	59	A-2	C	锌		1.01～1.05	2	16.0	72	A-1	C
		0.96～1.00	8	10.0	75	A	Z-1			0.86～0.90	1	8.0	40	A-3	A
钙	[61789-36-4]	0.89～0.92	7	4.0	63	D	X	钙		0.92～0.96	5	6.0	75	N	Z-2
		0.91～0.95	8	5.0	68	D	T			0.89～0.92	4	5.0	61	B	Y
铁	[1338-14-3]	0.93～0.98	黑	6.0	67	M				0.86～0.90	3	4.0	46	A-1	M
铈		0.90～0.93	17	6.0	57	A-1	D	锆		1.23～1.25	5	24.0	84	J	
树脂酸皂										1.08～2.19	4	18.0	70	A-1	B
铅	[61788-54-3]	1.10～1.14	10	24.0	64	A-1	I			0.95～0.99	4	12.0	50	A-2	A
钴	[61789-52-4]	0.93～0.96	红紫色	6.0	72	C	Z-2			0.84～0.88	2	6.0	28	A-5	A-2
锰	[61788-58-7]	0.94～0.98	17	6.0	76	1	Y	铁		0.94～0.98	暗褐色	9.0	65	A	A-2

① 表中所有产品闪点都是 40℃（Pensky-Marten 闭杯）。

② Gardner 色标。

③ Gardner-Holdt 粘度。

④ 合成脂肪酸按用途不同而变化，但金属含量可以不变。合成脂肪酸包括新癸酸、异壬酸、庚酸及它们的混合物。

表3 固体金属皂典型性质[1]

化合物	CAS登录号	游离脂肪酸,%	相对密度	熔点,℃	色泽	细度,μm(美国标准)
硬脂酸皂						
铝	[637-12-7]	3.0～3.5	1.01	110～150	白	95～98%<74(−200)
钡	[6865-35-6]	0.5～1.0	1.23	分解		<44(−325)
钙	[1592-23-0]	0.5	1.12	145～160	白	<44(−325)
镉	[2223-93-0]	0.5	1.21	104	白	99%<74(−200)
钴	[13586-84-0]	2.0	1.13	140	紫	98%<74(−200)
铜	[660-60 6]	1.0	1.10	112	蓝～绿	99%<44(−325)
铁	[2980-59-8,555 36-2]	4.0	1.12	100	红褐	99%<74(−200)
铅	[7428-48 0]	0.1～0.6	1.34～2.0	103～分解	白	<74(−200)
锂	[4485-12-5]	无	1.01	212	白	99%<149(−100)
镁	[557-04 0]	0.5	1.03	145	白	<44(−325)
锰	[10476-84-3]	1.0	1.22	110	浅褐	99%<74(−200)
镍	[2223-95-2]	5.2	1.13	180	绿	<44(−325)
锶	[10196-69-7]	0.5	1.03	155	白	<44(−325)
锌	[557-05-1]	0.5～0.9	1.09～1.11	120	白	<44(−325)
辛酸皂						
铝	[6028-57-5]	3.0	1.03	分解	白	98%<74(−200)
锂	[16577-52-0]	无	1.01	分解	白	<149(−100)
油酸皂						
铝	[688-37-9]	8.5	1.01	134	乳剂	85%<74(−200)
棕榈酸皂						
铝	[555-35-1]	12.5	1.01	120	白	97%<74(−200)
锌	[4991-47-3]	1.4	1.12	123	白	<44(−325)

是几种皂的混合物。液体皂要求流动性好、金属含量尽可能高。用新的超碱量法生产技术制得的皂，其金属含量高（18～24%），并具有优良的流动性。

表2和表3分别列出工业液体皂和固体皂的性质。

4. 生产方法[1,13～15]

金属皂制造方法有3种：沉淀法即两步法、熔融法和直接金属反应法。后两种方法也称一步法。方法的选择是根据金属的性质，产品所要求的形态、要求的纯度，原材料易得、价格合理和金属含量等因素来决定的。对成品金属皂无论要求是酸性、中性还是碱性，都以起始原料的化学计量（配方）出发。

液体型金属皂，金属离子是显示金属皂性能的活泼部分，酸的部分可看作是金属的载体，赋予皂以油溶性、水不溶性和应用体系中组分的混溶性[12]。所以每单位的酸应结合尽可能多的金属，最后生成的金属皂应是油可溶解的，并能适合最后的应用要求。

4.1. 沉淀法[1]

沉淀法或两步法，是先将脂肪酸用碱皂化，生成脂肪酸钠皂，再与溶解在热水中的金属盐进行复分解反应，生成的金属皂沉淀析出，过滤、洗涤、干燥和磨碎，便得金属皂成品。这个工艺广泛用于制作工业金属皂，特别是硬脂酸皂。严格控制反应温度、搅拌转速、加料速率和反应物浓度，可得到细匀的结晶，并容易进一步研细。虽然制备、洗涤和干燥等操作过程既耗能又费时，且增加生产成本，但这个方法仍是当前制备高熔点和粉状的铝、钙、锰、锌、镉、锶、钡皂与制备低熔点的钴、铅皂的常用工艺。据最近的进展，锌、铅、钙、钡、镉和铝皂可以连续生产和分离。

液体金属皂如催干剂用沉淀法生产，不用过滤，反应完毕加有机溶剂稀释沉淀物，除去水，即得到液体金属皂。

沉淀法生产液体金属皂的工艺过程和工艺流程图分别见图1和图2。

用沉淀法生产固体金属皂的工艺流程后部和图2不同，在完成复分解反应后，过滤沉淀物（滤饼），水洗之后干燥，粉碎后包装。

生产液体金属皂可以在惰性溶剂存在下，将脂肪酸溶液加氢氧化钠皂化，和金属盐发生复分解反应，不用

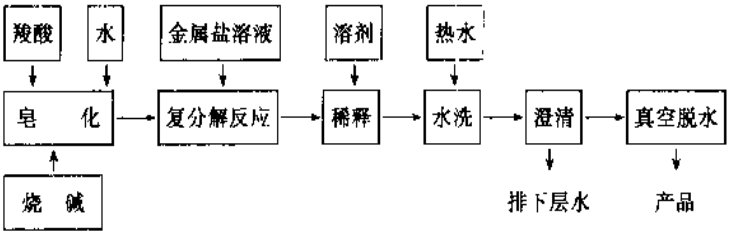


图 1　沉淀法生产液体金属皂工艺过程

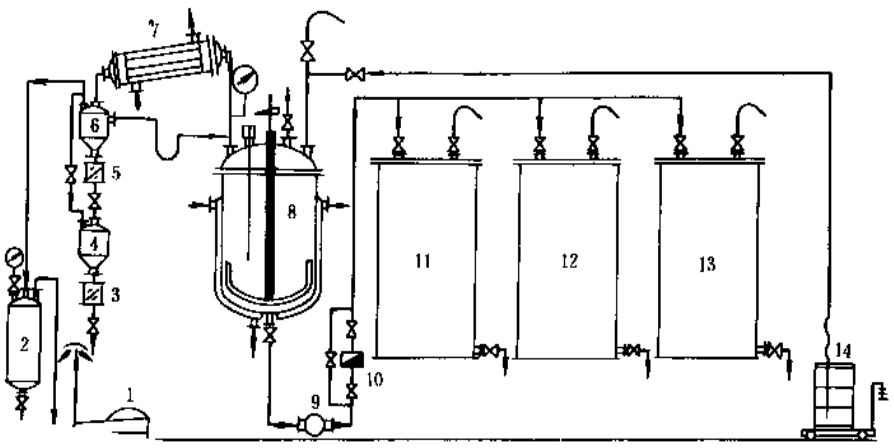


图 2　沉淀法生产液体金属皂工艺流程图

1—真空泵；2—缓冲罐；3，5—视镜；4，6—受器；7—冷凝器；8—反应釜；9—齿轮泵；10—流量计；11，12，13—各种催干剂贮罐；14—原料桶

水洗以减少污水，静置分层，放净下层水，然后真空脱去残留水分，就可得到液体金属皂。这种工艺获得的产品颜色浅，透明度好，不含任何机械杂质。已在中国推广的稀土催干剂就采用这种方法生产[16,17]。

4.2.　熔融法[1]

可熔融的金属氧化物、氢氧化物或碳酸盐和其它盐在 150～200℃下直接与脂肪酸反应，通惰性气体把反应生成的水蒸发脱除，使反应完全，这就是熔融法，也叫一步法。熔融的皂热过滤，除去残余水分，直接包装或溶解在适当的溶剂中。所得产品一般是硬的，呈玻璃态，难于研碎。这种工艺对不需要较细粒子的场合特别适用。这种工艺工时短，工艺简单，成本较低，但制得的金属皂颜色深、杂质多，故这种方法现已较少使用。

对熔融法的一种改进是将金属氧化物、氢氧化物或碳酸盐制成水浆状物，和脂肪酸直接反应，用矿油精、石脑油等溶剂与反应生成的水形成共沸物而将其除去。澄清后将溶液浓缩成液体皂，或完全蒸除溶剂得到固体皂。

最近发展了结合沉淀法和熔融法的新工艺、金属氧化物、氢氧化物或碳酸盐和有机羧酸铵或烷基酰胺的水溶液直接反应，将反应物加热到形成的络合物分解，胺挥发，金属皂沉淀，过滤除去水，得到固体金属皂。用溶剂稀释可得到液体金属皂。挥发的胺可以回收再循环使用[18]。

较高级脂肪酸金属皂在无水条件下，在该金属皂熔点以下的温度制备，可以得到氢氧化钙和氧化铅的硬脂酸皂。用碳酸铵作催化剂，得到的金属皂是不能流动的干燥粉末。

4.3.　直接金属反应

直接金属反应是在有催化剂存在条件下，用熔融状态或溶解在烃类溶剂中的脂肪酸与金属直接反应实现。酸直接和细分散状态的金属反应生成金属皂和一定量的氢气。催化剂包括水、烷基醇和低分子量有机酸。

直接金属法不产生废水，生成纯度高的产品，生产消耗减少。但产生的氢气要妥善除去，不能让其达到爆炸极限。不是所有金属都适合采用直接金属法，因为许多金属不能达到足够的反应程度。

4.4.　碱超量法

碱性金属皂用碱超量法制备，即将标准的金属皂在过量的金属、金属氧化物、氢氧化物或不同的盐存在下，

用反应性物质如 CO_2 或 SO_2 处理，结果使一部分金属皂含无羧基的金属-氧键。

低粘度、碱超量的铅、钡、铜、铁、锰、锆、锌、锰、钙、铅和钴皂，可用 CO_2 处理法制得[19]。碱超量也可用乙二醇缩乙醛或多元醇和相应的金属衍生物反应得到，如制得 48%的铅组成物[20]。也可用硼酸制备碱性金属皂[21]。

碱性金属皂的金属离子的“价”是由脂肪酸基和某些其它阴离子来满足的。其产物有羟基型 M(OH)X，阴离子有羧基 X 和 OH 基（来自醇）；氧化物型 M_2OX_2，如用 CO_2 处理标准金属皂即可得这类碱性金属皂；其它类型 MXY，Y 是其它弱酸如硼酸等的阴离子[12]。

碱超量法可以用制造金属皂的一般技术如熔融法和直接金属法实现，也可以用后处理的方法生产。制得的金属皂浓度高。碱超量催干剂可以中和涂料介质中的游离酸，这对涂膜干性有益，因为一些酸，尤其是作为自动氧化副产物的低分子量的甲酸、醋酸能明显延长干燥时间[12]。

5. 包装和贮运

液体、浆糊状金属皂如催干剂，在生产线（流水线和非流水线）上包装，包装用 200kg 能密闭的钢桶和 100kg 塑料桶。液体皂也用槽车运输。粉状金属皂如硬脂酸皂用 20～25kg 纸袋或 25～50kg 厚瓦楞纸桶包装。

液体皂除用槽车运输外，也用汽车运输，由铁路运输时可按化工产品要求处理。

金属皂要求存放在低温、干燥之处，否则会因为溶剂损失、氧化和水解而变质。

6. 产品规格和分析方法[1]

液体和糊状金属皂各项性能包括金属含量、颜色、相对密度、粘度，固体金属皂的总灰分、水分、细度、相对密度，已分别在表 2 和表 3 中列出。国内外对各种金属皂都制订有相应的技术标准，每项指标的测定也都有规定的方法标准。

金属含量一般用 EDTA 络合滴定方法测定，用原子吸收光谱法测定的很少。水分用干燥法测定。用 Gardner-Holdt 鼓泡管法测定粘度，可指出从 A 到 Z 的变化。液体催干剂的颜色用 Gardner 颜色标准测定，从 1 号（水白色）到 18 号（红褐色）。

涂料用液体催干剂规格标准适用 ASTM D600—80，技术规格要求和相应的试验方法适用 ISO4619（国际标准），试验方法标准适用 ASTM D2373—79～2375—79 及 ASTM D2613、D3804、D3989 和 3970[22]。国内对硬脂酸铝及涂料用催干剂曾订有标准，已编入《涂料工业用原材料技术标准汇编》中[23]。经过多年试用，于 1990 年正式修订。1991 年还颁布了“涂料用稀土催干剂”的行业标准（HG/T2247- 91）和“涂料用催干剂”的行业标准。

7. 毒性与安全[1]

在金属皂生产和应用过程中遇到的有害物质大部分与金属和溶剂的固有毒性有关联，一般金属皂的阴离子羧酸毒性较低，只有环烷酸在长期接触下对皮肤有较高的刺激性，高浓度的环烷酸具有麻醉作用。

人体摄入的金属皂，一般发酵水解成金属离子和游离酸，它们中大多数可通过排泄排出体外，少数能被人体吸收而存积于人体内，从而显示出该金属的毒性。

对适用的金属皂毒性作用的研究较少。对钙、镉、钡、铅和锌的硬脂酸皂的一般研究已证实，其口服试验毒性按如下顺序降低：Cd>Co>Ba>Pb>Zn>Ca。硬脂酸皂的病理感应主要在肺部测出。钴、钙、铜、铅、锰和锌的环烷酸皂的口服试验毒性也有类似顺序，钴和铅的环烷酸皂的毒性明显大于钙、铜、锰和锌的环烷酸皂的毒性。吸入人体内的金属皂的毒性比皮肤接触时的毒性增加约 10 倍。

镉皂口服毒性高，最低致死量<500mg/kg 体重。当人体摄入少量的镉皂时，引起强烈的刺激和呕吐，但通常不会产生致命的毒性。镉是对细胞、肺、肝的致癌剂。钡和铜皂毒性较小，人对钡和铜皂中毒的生理反应有恶心、下腹剧痛、贫血、呕吐、眩晕和心动过速。钴化合物口服毒性低，但辐照可引起强烈的肝和肾的病害。钴皂可刺激皮肤，并怀疑对细胞和肺有致癌作用。锰皂刺激神经系统，尽管并不引起中毒，但若人体长期接触和大量吸入，对鼻腭和肺有危害。

在生产和使用有毒的金属皂过程中，应使用氯丁橡胶手套、护目镜和防毒面罩，加强劳动保护，保护接触金属皂人员的健康。

液体皂中所用溶剂具有皮肤中毒和吸入中毒及火灾危险等问题，要注意劳动保护和生产安全。

固体金属皂在细分散时能自燃，要加以注意。

8. 用 途

8.1. 催干剂

8.1.1. 应用原理

涂料产品的 18 大类中的前 4 大类，是以动植物油脂为主要原料制成的涂料，通常称为油漆。醇酸树脂涂料也是用植物油脂为主要原料的合成树脂原料。催干剂是这 5 大类涂料（油漆）的重要助剂。油漆中添加了催干剂，涂膜就能在适当的时间里从液态转变成固态。添加的金属皂中的阳离子能加速涂膜的氧化交联而固化成膜，这是自动氧化聚合过程[24]。

自动氧化反应属自由基反应机理，有引发、增长和

聚合3个阶段[25,26]。以钴催干剂为例，自动氧化过程示意如下。

(1) 自由基引发　涂料（油漆）涂布成涂膜，和空气充分接触，开始氧化反应，Co^{2+}被氧化成Co^{3+}：

$$Co^{2+}+O_2 \longrightarrow Co^{3+}+O_2^-$$

Co^{3+}是强氧化剂，直接和涂膜中不饱和脂肪酸（来自原料中的植物油）作用引发自由基：

$$Co^{3+}+RH \longrightarrow R\cdot +Co^{2+}+H^+$$

同时通过氧化还原反应引发自由基：

$$Co^{3+}+ROOH \longrightarrow ROO\cdot + \cdot H+Co^{2+}$$
$$Co^{2+}+ROOH \longrightarrow RO\cdot + \cdot OH+Co^{3+}$$

(2) 自由基增长

$$ROO\cdot +RH \longrightarrow R\cdot +ROOH$$
$$R\cdot +O_2 \longrightarrow ROO\cdot$$

式中ROOH代表氧化生成的不饱和脂肪酸基过氧化氢；RH代表不饱和脂肪酸；R·，RO·，ROO·代表自由基。

(3) 自由基偶联聚合（自由基终止）

$$R\cdot +R\cdot \longrightarrow R-R\ (碳-碳联接)$$
$$RO\cdot +R\cdot \longrightarrow R-O-R\ (醚键联接)$$
$$\left.\begin{matrix}RO\cdot +RO\cdot \\ R\cdot +ROO\cdot\end{matrix}\right\} \longrightarrow R-O-O-R\ (过氧键联接)$$
$$ROO\cdot +ROO\cdot \longrightarrow R-O-O-R+O_2\ (过氧键联接)$$

8.1.2. 性　能[24,26,27]

催干剂分主催干剂和辅助催干剂两类。主催干剂除钴皂外，还有锰、铁和铈（稀土）皂；辅助催干剂包括铅、钙、锌和锆皂。主催干剂可以单独使用使涂膜加速固化，起催干作用；辅助催干剂一般要同主催干剂配合使用，单独使用催干效果较差，与主催干剂结合使用，可使主催干剂更好地发挥催干作用，改进涂料最后性能。

铅皂是最重要的辅助催干剂，特别是用于低温（<10℃）、潮湿条件下涂膜的固化，但在美国油漆工业中已限制使用。美国政府对环保规定，限制铅在最后油漆中含量<0.06%，实际用量是占展色剂的0.1～0.8%。一般用锆和钙皂结合来取代铅皂，在室内外中等温度（21℃）的条件下，锆和钙皂与主催干剂结合，对涂膜催干效能较好，但在10℃以下需要重新设计配方。铋皂在室温和低温下可以和铅皂相比较。近年来，采用混合轻稀土皂（铈占一半以上）代替铅皂，在涂料中使用效果甚好，已在全国范围内推广[3]。

Co^{2+}是强氧化剂和最强催干剂金属离子，它促进涂膜迅速表干。主要是Co^{2+}能和涂膜中痕量抗氧化物结合沉淀，降低了涂膜氧化的活化能，缩短涂膜干燥的诱导期[25]。钴皂一般要和辅助催干剂结合使用，用量一般占固体展色剂的0.005～0.4%。锰皂和其它主催干剂在加快涂膜表干方面虽不如钴皂，但在促进涂膜聚合方面却比钴强。锰皂常单独在烘烤漆中应用，和钴，铅皂结合在气干型涂料中应用，其用量占固体展色剂的0.01～0.1%。铁皂颜色深，限制了应用，它常用在深色烘烤漆中，促进涂膜聚合固化。如用在以非干性油的鱼油为原料的涂料中促进实干，固化后的涂膜不发粘。铈一般和镧等其它痕量稀土金属一起制成催干剂，推荐用于烘烤涂料特别是白漆和复印涂料，保色性较好，对醇酸树脂、环氧树脂和氨基醇酸树脂等涂料的催干作用特别显著。

铅皂在允许使用的地方使用，是活泼的、最好的催干剂，在整个涂膜干燥过程中促进涂膜硬干、实干和涂膜柔韧。钙常常和铅合用以防止铅皂沉淀。用钙皂取代铅皂用于玩具漆中，以防止儿童铅中毒。钙也增加铅皂在某些油漆展色剂中的溶解度，在烘烤漆中钙常常优于其它辅助催干剂。锌和铅类似，促进涂膜实干、硬干，但不促进涂膜低温干燥。环烷酸锌皂是颜料的良好湿润剂，可以改进涂膜光泽。锆是铅的良好代用品，和铅相比，使涂膜显示良好的光泽、保光性，良好的颜色和保色性。但在低温、高湿的恶劣条件下，锆的作用不如铅。锆和钙结合，可以使较不敏感的涂料的干燥时间缩短。

使用烷氧基铝可以改进涂膜的干燥性能，其机理不是加速自动氧化聚合，而是铝离子和油漆展色剂中的活性基团配位形成螯合结构。

为使催干剂金属发挥应有作用，需选择正确的氧化态和合适的形态。在涂料工业中最好形式是均一的、低粘度液体。在油墨工业中使用液体和浆糊状的金属皂，也采用固体形式，通常是为了改善印刷时的油墨性能，而不是为了催干。金属皂催干剂中的有机部分是根据催干剂性能要求，综合考虑其适应性、颜色和价格等来选择的（参见3.1.）。关于不同的有机酸对金属皂催干性能的影响已经研究讨论了相当长的时间，说法不完全一致。最近对中油度醇酸磁漆的研究证实，用新癸酸钴和松浆油酸钴的干燥速率明显优于其它6种普通有机羧酸的钴皂。另外的研究发现，酸的类型不同对催干性能影响甚微[1]。重要的是按照展色剂类型、固化温度和贮存老化性来选择。

由于国内外环保立法的发展，为减少和消除挥发性有机溶剂，人们对水稀释或水溶树脂体系的注意正在增加，引起非水油墨和非水涂料的产品结构的变化。加入这些体系的催干剂要求混溶性好，贮存中保持催干活性。经过仔细选择的酸和分散剂配方，使生成的催干剂容易分散在水性涂料中，并具有最大的水解稳定性。抗水解性能是重要的，因为许多普通标准催干剂在长时间和水接触下，容易形成金属的氢氧化物而沉淀析出。

许多色漆中的颜料，其比表面积较大，在贮存中能

吸附催干剂，使部分催干剂失去催干能力，引起涂膜产生“失干”（干燥时间延长）现象。改进的办法是通过加入抑制剂来控制涂膜“失干”。一般是先加入辅助催干剂，在颜料分散过程中与颜料充分接触，辅助催干剂被颜料表面吸附饱和，最后调漆时再加入主催干剂，主催干剂就可以保持较长的催干活性，达到防止涂料贮存中“失干”的弊病。

8.1.3. 进展情况

催干剂的研究工作集中于取代铅和钴。铅毒性大，国外限制在玩具漆和与人接触密切的家用器具漆中使用；钴资源匮乏，要靠进口，价格昂贵，1992年国内钴金属市场价已达45万元/t。中国采用稀土和锰等金属制成复合有机酸皂，同时取代铅和钴，取得了较好进展[3,7]。混合轻稀土皂代替铅皂作催干剂比较成功，但要全部取代钴皂要用含氮杂环化合物和稀土等金属皂配合，所用含氮杂环化合物也称为非金属催干剂[28,29]。较为有效的是1，10-二氮杂菲（phenanthroline，$C_{12}H_8N_2$），与锰皂结合，催干性能与钴皂相当或超过[14,30,31]，同时可防止催干剂在油漆贮存中产生“失干”现象；不足之处是价格昂贵，在有微量铁离子存在下显桃红色。铁系颜料是涂料的一种重要原料，这种催干剂在色漆中使用受到限制。随后报道了效果更好的有机催干剂2，2′-联吡啶（dipyridyl），和锰皂结合，在醇酸树脂涂料中催干性能优于钴皂[32,33]，对各种颜料不发生显色反应，但价格仍很高，国内无工业品，试剂品的售价是3500～4000元/kg。设法降低2，2′-联吡啶的价格是这种催干剂工业推广应用的前提。

前苏联采用乙酰乙酸乙酯和锰制成螯合物，其催干性能优于钴皂[34～36]，但由于热稳定性较差，也未普遍推广。美国采用三正辛基氧化膦代替含氮杂环化合物作有机催干剂，和锰皂配合完全可代替钴皂，正在推广应用[37]。

在中国第八个五年计划期间（1991～1995年），将有机催干剂与稀土等金属皂配合完全取替铅、钴催干剂列为重点攻关项目，研究成功，将达到国外80年代末期和90年代初期水平。

8.2. 防水剂

金属皂具有较强的疏水性，是良好的防水剂。在这方面，长链脂肪酸如硬脂酸、油酸和棕榈酸是特别有用的，它们的金属皂是不溶于水和不可浸润的。可以依据物体和产品（如织物、纸张、硅石建筑、混凝土、矿棉和金属）的不同性质采用不同的应用方法。混凝土在制造过程中可用含油酸锌的涂料或引入硬脂酸锌、钙、铝皂封闭防水[38]。把硬脂酸皂（铝加锌）分散到水稀释油漆中，然后加到干波特兰水泥（Portland cement）中，或以溶解在烃类溶剂中的溶液（非胶凝状的硬脂酸铝）加到硅石建筑和织物中。锂皂和络合铝皂也用作硅石建筑密封组成中的疏水化学增稠剂；镁和钙的硬脂酸皂用于无机盐包膜以防止结块。铝、钙、镁和锌的硬脂酸皂加到地板和墙壁的覆盖粘结剂中作为防水剂。已有将镁、锌、铁或铅的环烷酸、塔油酸或锌酸皂用于生产高强度的、抗湿的、热固化聚氨酯粘结剂。

8.3. 燃料添加剂[1]

随着节能和保护环境呼声的不断增强，燃料添加剂因为可以减少燃烧中对环境的污染和改正一些不正确的燃烧条件，引起了人们极大的兴趣。许多工业燃料添加剂是有机金属化合物（当量）、分散剂（当量）、乳化剂和溶剂载体的混合物。有机金属起燃烧催化剂作用，在降低发烟、灰分沉积和腐蚀的同时可以增加燃烧效率。尽管对有机金属的需要不完全是金属皂，但它们常以金属皂的面目出现。钠、钾、钛、锰、铁、镍、铬、钴和钼皂可以增加重石油燃料的热效率和降低排气量。废气（NO_x、SO_x和/或Co）可以通过加入后面几类金属皂来降低：①钙皂；②钠、钾、锰、铅和铝的环烷酸皂；③镁、锌、锰、钙或钡的辛酸皂。环烷酸钡、镁皂降低航空内燃机燃料燃烧的废气量。环烷酸铜防止熔炼炉和燃烧室燃烧碳或重油时的沉积，而环烷酸钼加到喷气用燃料中可以减少锰在喷气发动机表面上的沉积。松浆油酸钙可以降低内燃机的发烟量。

8.4. 橡胶添加剂[39]

橡胶工业用金属皂既是工艺过程处理手段，又可以改进性能。橡胶中引入金属皂有两种方法：一种方法是在橡胶制备工艺过程中用金属氧化物或氢氧化物和有机酸反应生成皂；另一种方法是在橡胶配方中引入金属皂溶液或固体皂。锌皂对颜料、补强剂和硫化剂起软化剂作用，它们（特别是硬脂酸锌）外用可以清除涂覆层上由于铸模磨碎而释放出的粉尘。钙皂和镁皂用于防止橡胶过硫化。铅皂类似锌皂，起催化硫化作用，从而降低固化时间。

金属皂可以促进橡胶对钢的附着性或有类似应用，这种粘着性是钢带径向疲劳中所需要的，但用量需要仔细控制，因为许多金属加速氧化降解。使用环烷酸钴、镍皂和不同的酚，可以改进硫化橡胶对碳素、镀铜或镀锌钢板的附着力。硫化橡胶在老化后对镀锌钢板的附着力可通过加入硬脂酸钴和氧化镁加以改善。环烷酸钴单独使用或和普通附着促进剂一起使用，可显著改善橡胶对金属的胶合。环烷酸钴可以降低橡胶在突然被压缩时断裂的危险性。

8.5. 润滑、润滑油和化学增稠剂[40]

油和极性溶剂在加热时，金属皂影响其凝胶化，但它们冷却时却得到胶凝溶液。许多这样的凝胶用于润滑、润滑油和其它产品中。

在用氢氧化钙、12-羟基硬脂酸和醋酸制备复合钙皂时，加入环烷酸、石蜡油制得粘性润滑油。润滑油可以用二元酸钙、锂或钠皂来增稠。用硬脂酸、苯甲酸和异丙氧基铝制成复合铝皂，同时除去异丙醇，就可用作润滑油。具有极限压力性质的润滑油脂是由含铝、钡、钙复合物，锂或钠皂的油和 1%的鱼油为基础的铅皂组成的。镉、钴、镁、镍、汞和锶皂也用于稠增稠剂。

钙、铝、镁和锌皂单独或和其它材料一起用作金属加工过程中的润滑油。专用于控制铝管的润滑油配方是由混合无硫羊毛蜡、硬脂酸铝、蓖麻油蜡和 1，1，1-三氯乙烷所组成。在钢和非铁金属冷加工中，应用碱皂、C_{15}～C_{18}脂肪酸甘油脂和无机盐的混合物（10～15%水溶液）作润滑油。

金属的羧酸皂（低级酸、芳酸、脂肪酸皂）用于不饱和聚酯树脂中作润滑剂和化学增稠剂。

被铝皂凝胶的金属皂用在燃烧弹中，这些凝胶是用羟基铝-二（2-乙基己酸酯）和汽油或水，或是非离子表面活性剂混合制备的。

8.6. 塑料添加剂[1]

金属皂被塑料工业和橡胶工业用作润滑剂和脱模剂。它们也用作乙烯基聚合物及聚烯烃热稳定剂和紫外光稳定剂。聚氯乙烯的颜色稳定性是通过 2-乙基己酸钡、镉和锌皂混合物来增强的。乙烯基聚合物稳定剂的效率常常取决于所用金属皂的比例和阴离子性质。新癸酸皂在聚氯乙烯组成中显示较好的塑溶胶的粘度、变成溶胶过程中合适的释放气体时间、透明度、抗水解分离性和对紫外光的稳定性。环烷酸钙给聚丙烯以热稳定性。通过环烷酸铅和卤化物杀虫剂的结合赋予聚烯烃和聚氯乙烯抗模塑性。

8.7. 催化剂[1]

金属皂除用作催干剂外，在不同的化学反应中也用作催化剂。

环烷酸钼催化聚烯烃和有机过氧化物液相反应生成丙烯氧化物（1，2-环氧丙烷，环氧乙烷法）。在许多工业过程中金属皂催化有机化合物空气氧化反应，如甲苯和对二甲苯被钴皂催化氧化分别转化成苯甲酸和对苯二甲酸。环烷酸钴和环烷酸锰催化异丙苯和四氢化萘液相氧化。而铁、钴、铜和锰皂催化异丙苯和四氢化萘氧化。类似的月桂酸铜、钴、镍、锰和铁皂用于 1，3，5-三甲基环己烷的氧化。

甲基丙烯酸甲酯是用钴、锰、铈和锌的环烷酸皂为催化剂，通过自由基聚合。2-乙基己酸锆催化甲醛的聚合。钴皂广泛用作不饱和聚酯过氧化物引发固化的促进剂。环烷酸钒和辛酸锡（II）结合加速聚酯固化。辛酸锡（II）加速聚（二甲基硅氧烷）预聚物固化。含 2 乙基己酸锌的催化剂改性剂用于制备具有良好光学性质的环氧树脂。

8.8. 杀菌剂[1]

铜、锌和汞的金属皂是杀菌剂，并延长木材和纤维素织物的寿命。它们也用在石油溶剂中，或作为水溶液中环烷酸铜氨络合物，随着溶剂蒸发，不溶的皂留在织物上。

木材缺乏木馏油时，压注环烷酸铜可以改善其性能。用环烷酸铜和锌以涂刷和浸渍方式处理木材，这种木材用于和土壤接触的场合可减少菌害。这些皂也用于处理绳索、鱼网和防水帆布，可以改进性能，防止虫害。

8.9. 化妆品和医药添加剂[1]

在化妆品、家庭卫生用品和医药工业中，碱和重金属的皂用作敷面粉、撒粉、医药粉剂及片剂配方的组成，也用于这些方面配制乳剂。锂、钙、镁、锌和铝的硬脂酸皂增加化妆品的平滑性、附着力和防水性，并用作凝胶剂。

8.10. 其它应用

除催干剂外，金属皂在涂料助剂中也有多种应用[41]。硬脂酸铝、锌、钙皂用在色漆中作消光剂，可以降低漆膜光泽，制成平光和无光磁漆[42]，还具有增稠、防沉、防流挂和防发花的辅助功能。

制造蜡烛和蜡笔时，添加金属皂，可以提高产品在高温下的熔点，防止软化与流挂。金属皂可以增加铅笔的铅的光滑和润滑度。瓷釉化合物配方中用金属皂是为了增加凝聚度和防水性。磨料和抛光膏中引入镁、铝或锌的棕榈酸皂和硬脂酸皂可以改进性能。钡皂和镁及锌的环烷酸皂加到润滑剂和润滑油脂中是为了满足防腐性能的要求[1]。

参考文献

[1] "Kirk-Othmer", 3rd ed., vol. 8, pp. 34～49, 1979.

[2] 化学工业部油漆技术训练班，《普通油漆工艺学》，新一版，617 页，中国工业出版社，北京，1965 年。

[3] 刘国杰，中国涂料，(2)，33(1989)。

[4] 纪奎江等译，《交联剂手册》，276～279 页，化学工业出版社，北京，1990 年。

[5] 中国涂料工业协会主编，中国涂料工业信息，(3)，(1992)。

[6] 同[5],(5),23(1989)。
[7] 刘国杰,"稀土催干剂的特性及发展前景",中国涂料,(1992)。
[8] 化学工业部化学助剂科技情报中心站,《助剂情报综论选辑——我国助剂工业的现在及2000年》,14～20页(内部资料)。
[9] 同[8],46～47页,51～57页。
[10] 《合成材料助剂手册》,第2版,349～358页,化学工业出版社,北京,1985年。
[11] 周玉芳、罗卫真编,《常用塑料添加剂手册》,189～190页,四川科学技术出版社,成都,1986。
[12] love, D. J., *Polym., Paint, Colour, J.*, **175** (4146), 436 (1985).
[13] Skalsky, J., *Progress in Org. Coat.*, **4**, 137～160(1976).
[14] 燃料化学工业部涂料技术训练班组织编写,《涂料工艺》,第一分册,81～93页,石油化学工业出版社,北京,1976年。
[15] "Federation Series On Coatings Technology. vol. 1. unitll. Paint Driers and Additives", pp. 8～26, 1973.
[16] 翟应离、谭民裕、刘国杰等,涂料工业,(6),11～14(1983)。
[17] 翟应离、谭民裕、刘国杰等,涂料工业,(1),15～18(1985)。
[18] GB 1581786(1969).
[19] GB 1236085(1971).
[20] GB 1430347(1976).
[21] GB 972804(1964).
[22] 美国试验与材料协会,《油漆及其原材料标准·第2册·油脂、脂肪酸、溶剂及其他芳烃、松脂制品》,95～105页,390～398页,407页,520页。
[23] 涂料工业用原材料技术标准汇编编写组编写,《涂料工业用原材料技术标准汇编》,582～599页,技术标准出版社,北京,1983年。
[24] 同[14],73～76页。
[25] 刘国杰、李会宁、刘梅玲,红狮涂料,(1),8(1991)。
[26] 刘国杰,涂料工业,(3),46～51(1984)。
[27] 钱逢麟、竺玉书主编,《涂料助剂——品种和性能手册》,229～269页,化学工业出版社,北京,1990年。
[28] 同[15],pp. 20～21.
[29] Zettlemoyer, A. G. et al., *Ind. & Eng. Chemi.*, **46**(10), 2220.
[30] 同[4],278～279页。
[31] Соломон Д, Г., "Химия Органилеских Пленкообразователей", p. 62, изб. 《Химия》, Москва, 1971.
[32] Anderson, G. Dew., Falla, N. A. R., *J. Oil Colour Chemists' Assoc.*, (6), 155(1983).
[33] 同[32],(1),17(1988)。
[34] Лакокрас. Матер. и их прим., (1), 13～15(1980).
[35] 同[34],(2),22～23(1981).
[36] 同[34],(2),17～21(1982).
[37] US 4595415(1986).
[38] 同[1],vol. 5, pp. 163～193, 1979.
[39] 同[1],vol. 20, pp. 337～364, 1982.
[40] 同[1],vol. 14, pp. 477～526, 1981.
[41] 王咏厚、钱逢麟编著,《涂料助剂手册》,中国化工学会涂料学会科普委员会,1989年(未正式出版)。
[42] 同[27],430页。

jinlun

锦　纶　Polyamide Fibers

见聚酰胺纤维。

jinqu

浸　取　Leaching

见萃取　1. 固-液萃取。

jing ranliao

菁染料　Cyanine Dyes

见增感染料。

jing
腈 Nitriles

王常有　太原工业大学

1. **概述**…… 737
2. **脂肪腈**…… 738
2.1. 物理性质…… 738
2.2. 化学性质…… 738
2.3. 生产方法…… 739
2.3.1. 以不含氮的化合物为原料与氨反应…… 739
2.3.2. 以胺、酰胺或甲酰胺等为原料 …… 740
2.3.3. 氰化氢、氰离子与碳-碳重键、羰基化合物、α-氢原子、卤素衍生物反应 …… 740
2.3.4. 由含有氰基的化合物进一步合成…… 740
2.4. 重要脂肪腈…… 741
2.4.1. 饱和单腈和二腈…… 741
2.4.2. 不饱和单腈和多腈…… 760
2.4.3. 取代腈…… 762
3. **芳(香族)腈和芳脂腈**…… 767
3.1. 物理性质…… 767
3.2. 化学性质…… 770
3.3. 生产方法…… 770
3.4. 芳腈和芳脂腈的代表物…… 770
3.4.1. 芳脂腈…… 770
3.4.2. 芳腈…… 773
3.5. 毒性…… 778
参考文献…… 778
基本参考文献…… 780

1. 概 述

含有氰基（—CN）的有机化合物称为腈，可用通式RCN或ArCN表示。IUPAC是以腈分子中所含最长碳链的碳原子数目命名为某腈，侧链视为取代基。腈也可以视为是氢氰酸分子中的氢原子被烃基取代的产物，所以也可以命名为氰基某烷（烃）。根据与氰基所连接的烃基的不同，腈有脂肪族腈和芳香族腈之分。含有多官能团的腈类，常命名为氰基取代化合物。例如：

CH_3CN

乙腈（acetonitrile）

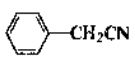
氰基甲烷（cyanomethane）

甲基氰（methyl cyanide）

CH_3CH_2CN

丙腈（propionitrile）

氰基乙烷（cyanoethane ethyl cyanide）



苯基乙腈（phenyl acetonitrile）

苄基氰（benzyl cyanide）

$ClCH_2CH_2CN$

3-氯丙腈（3-chloropropionitrile）

$NCCH_2CH_2CH_2CH_2CN$

己二腈（adiponitrile）

1,4-二氰基丁烷（1,4-dicyanobutane）

$NCCH_2COOH$

氰基乙酸（cyanoacetic acid）

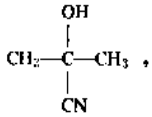
$NCCH_2CONH_2$

氰基乙酰胺（cyanoacetamide）

$R_2C(OH)CN$

氰醇（cyanohydrin）

腈（RCN）也常被视为相应羧酸RCOOH的衍生物，同数碳原子的羧酸与氨反应脱水可得相应的腈，或者腈水解可得相应的羧酸。所以腈的名字也可以由相应羧酸衍生而来，-ic acid或-oic acid衍生为"onitrile"，例如戊二酸（pentanedioic）衍生为戊二腈（pentanedionitrile），十二酸（dodecanoic acid）衍生为十二腈（dodecanonitrile）。唯有propiononitrile为例外，通常只命为丙腈（propionitrile）。醛或酮与氢氰酸加成可以得到在同一碳原子上既连有氰基又连有羟基的氰醇，如丙酮与氢氰酸作用得丙酮氰醇



，也可叫作2-羟基-2-甲基丙腈。

2. 脂肪腈

脂肪腈为合成高分子化合物、医药、杀虫剂（农药）等的基本原料，也用作溶剂和萃取剂。

2.1. 物理性质

氰基的碳-氮原子间有较强的极性，导致腈分子有大的偶极矩。大的偶极矩增强了分子间引力，所以腈的沸点高于其分子量所应具有的沸点，一般蒸馏时不分解。分子量低于209（$C_{13}H_{27}CN$）的脂肪腈室温下为液体，C_{14}以上的腈为结晶状物质。低级腈如乙腈、丙腈、乙醇腈、丙二腈以及许多疏水基团R基上连有羧基或氨基的腈可与水以任意比例混合。乙醇腈与丙二腈各有两个极性基团，所以有更大的溶解度。较高级脂肪腈微溶于水。对于极性和非极性溶质，许多腈均是很好的溶剂，特别是乙腈。绝大多数腈类化合物极易溶于有机溶剂。部分脂肪腈的物理性质列于表1。

2.2. 化学性质

腈是一类非常全面而突出的化合物，它的化学性质主要取决于两个活性中心：①亲电性氰基可与亲核体发生反应；②与氰基直接相连的碳原子被活化，倾向于进行碱催化的取代反应。

腈的主要化学反应发生在氰基（—C≡N：）上，其次是α-亚甲基上的氢原子以“酸”的形式参加反应。所以，可用它制得胺、酰胺、脒、羧酸、酯、醛、酮、大环环状酮、亚胺、杂环化合物、原酸酯及其它化合物。

在酸性或碱性介质中，腈都可以水解得酰胺或酸。

$$RCN+H_2O \longrightarrow RCONH_2$$

$$RCN+2H_2O \longrightarrow RCOOH+NH_3$$

若将水换成醇，则可得酯或取代酰胺。酐、羧酸及烯烃都可以与腈作用生成取代酰胺[2]。

腈用氯化亚锡部分还原，可得醛亚胺，继续水解生成醛。

表1 部分脂肪腈的物理性质

化合物	分子式	分子量	熔点，℃	沸点(kPa)，℃	相对密度 d_4^{20}	折射率 n_D^{20}
乙腈	CH_3CN	41.05	-45.2	80.06(101.3)	0.7138	1.3441
丙腈	CH_3CH_2CN	55.08	-91.85	97.10(101.3)	0.782	1.3670
丁腈	$CH_3CH_2CH_2CN$	69.10	-111.9	117.60(101.3)	0.7936	1.3838
戊腈	$CH_3CH_2CH_2CH_2CN$	83.13	-96	141.3(101.3)	0.8008	1.3971
十四腈	$CH_3(CH_2)_{12}CN$	209.38	19.25	226(10)	0.8281^{19}	1.4392^{25}
十八腈	$CH_3(CH_2)_{16}CN$	265.47	41	214(1.7)	0.8149^{45}	1.4405^{40}
丙二腈	$NCCH_2CN$	66.06	30～31	218～219(101.3)	1.0494^{35}	1.4146^{34}
丁二腈	$NCCH_2CH_2CN$	80.09	57	265～267(101.3)	0.9867^{50}	1.4173^{60}
戊二腈	$NC(CH_2)_3CN$	94.12	-29	286(101.3) 142(1.33)	0.9911^{16}	1.4295
亚甲基戊二腈	$NCCH_2CH_2C(=CH_2)CN$	106.12	-9	113(0.66)	0.9831^{15}	1.4558
异丁烯腈(顺-1-氰基丙烯)	$CH_3CH=CHCN$	67.09	-72.6	107.4(100.7)	0.8289^{15}	1.42065^{15}
3-丁烯腈(烯丙基氰)	$CH_2=CHCH_2CN$	67.09	-86.8	118.35(101.5)	0.83823^{15}	1.40818^{15}
丙炔腈	$CH\equiv CCN$	51.05	5	42.5(101.3)	0.8159^{17}	1.3870^{17}
3-丁炔腈	$CH\equiv CCH_2CN$	65.07		58～58.5(6.7)		1.4289
2,3-丁二烯腈	$CH_2=C=CHCN$	65.07		50～51.5(6.7)		1.4612
顺-2,4-戊二烯腈	$CH_2=CHCH=CHCN$	79.10		49.5(4.2)		1.4852
反-2,4-戊二烯腈	$CH_2=CHCH=CHCN$	79.10		57.3(4.2)		1.4960
马来(酸)二腈(顺-1,2-二氰乙烯)	$NCCH=CHCN$	78.07	32.2～32.6	99～99.5(1.7)	0.9961^{49} 0.9359^{110}	$1.4449^{54.4}$ 1.4207^{110}
富马(酸)二腈(反-1,2-二氰乙烯)	$NCCH=CHCN$	78.07	96～96.4	101(5.5)	0.9416^{110}	$1.4349^{110.7}$
戊烯二腈(反-1,3-二氰-1-丙烯)	$NCCH=CHCH_2CN$	92.10	32	132～134(1.9)		
顺-1,4-二氰-1-丁烯	$NCCH=CH(CH_2)_2CN$	106.13	-13	80～85(0.011)		1.4665
反-1,4-二氰-1-丁烯	$NCCH=CH(CH_2)_2CN$	106.13	-25	100～116(0.012)		1.4701
1,4-二氰-2-丁烯	$NCCH_2CH=CHCH_2CN$	106.13	76	117～118(0.106)		
三氰甲烷(氰仿)	$CH(CN)_3$	91.07	55～56			
3-羟基丙腈	$HOCH_2CH_2CN$	71.08	-46	110(2.0)	1.0404^{25}	1.4241

$$RCN \xrightarrow{H_2,\ SnCl_2} (RCH{=}NH\cdot HCl)_2SnCl_4 \xrightarrow{H_2O} RCHO$$

腈与酚作用（Hoesh 合成），与格氏试剂反应并水解，在锌的作用下，与 α-溴代酯类反应，然后水解均可得到酮（Blaise 反应）（详见酮）。

$$RCN + C_6H_4(OH)_2 \xrightarrow[(2)H_2O]{(1)HCl} RCOC_6H_3(OH)_2$$

$$RCN + R'MgBr \xrightarrow[(2)\ H_2O]{(1)无水乙醚} RCOR'$$

$$RCN + (CH_3)_2CBrCOOCH_3 \xrightarrow[(2)H_2O]{(1)Zn} RCOC(CH_3)_2COOCH_3$$

二腈缩合、水解和脱羧可制得环酮，产品的碳原子数较原料二腈少一个。

氰基的致活作用，使在碱催化作用下，α-碳原子上的氢原子可被烃基所取代。钠或氨基钠（$NaNH_2$）存在下，腈可被碘代烷烷基化。

$$RCH_2CN + R'I \xrightarrow{Na} RR'CHCN + NaI$$

腈与芳醛作用可得烯腈。

$$RCH_2CN + C_6H_5CHO \xrightarrow{NaOC_2H_5} C_6H_5CH{=}CRCN$$

以亚硝基戊酯进行亚硝化得腈肟盐。

$$RCH_2CN + 2C_6H_{11}ONO \xrightarrow{KOC_2H_5} RC(NOK){=}N$$

腈三聚可生成三嗪（triazine，$C_3H_3N_3$），通过环合加成可生成相应杂环化合物。

腈的氰基重要反应可概括用图 1 表示。

2.3. 生产方法

1834 年，用合成方法合成了丙腈。此法是以无机酸酯（例如烷基硫酸盐、二烷基硫酸酯、芳基磺酸酯、磷酸酯等烷基化剂）与氰化钠（或 KCN）共热并蒸馏制得腈的，这是一般的制备方法，叫做 Pelouze 反应[1]。

卤代烃与氰化钠作用，是另一类应用广泛的腈的合成方法。

$$RX + NaCN \longrightarrow RCN + NaX$$

X 可为 Cl，Br 或 I。若以二甲基亚砜为溶剂，可以用伯或仲氯烃为原料制得高产率的腈。这个方法也可用于制备二腈。

腈的常用制备方法可归纳为下列 4 类。

2.3.1. 以不含氮的化合物为原料与氨反应

这些不含氮的化合物可以是烷烃、烯烃、醇、醛或酸。

烯烃与氨在氧和氧化剂（钒或钼）存在下进行气相反应（氨氧化），这是由丙烯生产丙烯腈（见丙烯腈）和由异丁烯生产甲基丙烯腈的最有工业价值的生产方法，叫做 Sohio 过程。

$$H_2C{=}CH{-}CH_3 + \frac{3}{2}O_2 + NH_3 \xrightarrow{催化剂} H_2C{=}CHCN + 3H_2O$$

通常，每生产 1t 丙烯腈，有副产物乙腈 20～25kg 和氢氰酸 140～180kg 生成[3]。也可用丙烷、丙烯醛为原料，用类似的方法制得。

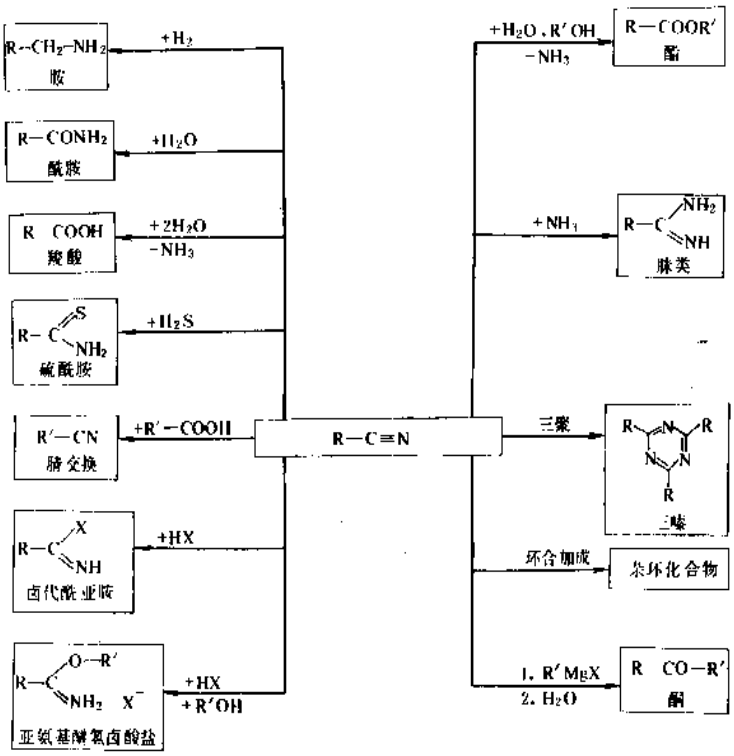


图 1　腈的氰基反应

以醛为起始原料，经氨氧化法制备腈，此法应用甚为广泛。以丁醛和异丁醛为原料更适用于生产丁腈和异丁腈[4]。以醛或醇为原料进行氨氧化反应均存在脱氢过程[5]。

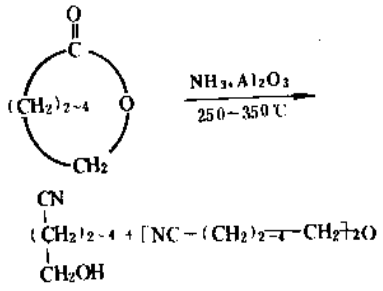
$$(CH_3)_2CHCH_2OH+NH_3 \xrightarrow[290℃]{Cu/SiO_2} (CH_3)_2CHCN+H_2O+2H_2$$

除氨外，其它含氮化合物也可用作原料。例如羟氨及其衍生物、磺酰胺类及其衍生物、异氰酸酯类的衍生物等。羟氨与醛反应可以顺利地生成腈。

$$RCHO+NH_2OH \xrightarrow{-H_2O} [R-CH=N-OH] \xrightarrow{-H_2O} RCN$$

以酸为原料，经铵盐、酰胺，受热脱水可以得到腈，而无需分离中间体酰胺[6]。特别是在酸性催化剂作用下（例如 SiO_2、H_3PO_4、Al_2O_3），或通过化学脱水剂（P_2O_5、$POCl_3$、PCl_3、$SOCl_2$ 等）效果更好。此项工艺，现采用多相催化气相反应进行。

在 Al_2O_3 催化下，提高反应温度（250～350℃）含有4～6个碳原子的内酯与氨反应，可以生成 ω-羟基腈（ω-hydroxynitrile）和双-(ω-氰烃基)醚[bis-(ω-cyan-Alkyl)-ether][7]。



按照这个方法，由丙内酯可以得到丙烯腈（Celanese 反应）。

2.3.2. 以胺、酰胺或甲酰胺等为原料

生成氰基的另一重要途径是用胺、酰胺、甲酰胺等含氮化合物为原料，经脱氢或脱水后生成腈。

若以胺为原料，实际上是用相应的醇与氨，经在线催化脱水、脱氢后生成腈[5]。伯胺直接生成腈，仲胺和叔胺首先生成烯烃和伯胺，然后才脱氢生成腈。

用氢氧化镍为阳极进行电化学脱氢的工艺也已有报道[8]。

$$RCH_2NH_2 \xrightarrow[KOH,\ H_2O]{Ni(OH)_2/阳极} RCN+2H_2$$

甲酰胺类是有价值的原料[9]。

$$HCONHC(CH_3)_3 \xrightarrow[>250℃]{乙酐} (CH_3)_3CCN+H_2O$$

酰胺与氯化铵或氯化亚砜作用，经脱水，也可以合成腈。但作为催化转化的方法则更多地直接使用酸与氨，经多相催化气相反应以合成腈。

2.3.3. 氰化氢、氰离子与碳-碳重键、羰基化合物、α-氢原子、卤素衍生物反应

典型的工业实例是，在氯化铜催化下，氰化氢与乙炔、炔烃加成生成丙烯腈及其同系物，称为氢氰化反应。

与醛或酮反应得相应的氰醇。



pH 值为 6.5～7.5 时，反应在 10～15℃ 下完成。产物氰醇边生成边从反应系统中引出，以利平衡向右移动。氰醇在无机酸中稳定，也可通过直接化学转化使之生成更稳定的衍生物[10]。

卤化氰取代 α-氢原子是一类很有工业意义的生产方法。氯化氰与乙腈在 800℃ 以上反应，是合成丙二腈的主要方法（见丙二酸及其衍生物）。

$$H_3C-CN+ClCN \longrightarrow NC-CH_2-CN+HCl$$

卤化氰的活性顺序为 Cl<Br<I，FCN 实质上是惰性的。具有工业价值的实例是：① 由 1-溴-3-氯丙烷生产 4-氯丁腈[11]；②由丁二烯生产己二腈[12]；③由氯乙酸制氰基乙酸酯类（见丙二酸及其衍生物）。

在氰化亚铜催化下，氰化钠与酰氯作用，是合成酰基氰类的另一重要方法[13]。

$$H_3C-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-Cl+NaCN \xrightarrow{CuCN} H_3C-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CN+NaCl$$

醇、内酯、酯、聚酯，在催化剂存在下，均可与氰化氢或氰化钠（或 KCN）作用，提高反应温度可以得到腈[14]。

$$\sim R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OR' \xrightarrow[180\sim450℃]{NaCN} NC-R'\sim + \sim RCOONa$$

以氰化铜为催化剂，卤代烷或 α-卤醚与氰化银反应，产物以异腈为主。

除氰化氢、氰化钠已广泛用于合成腈外，氰化季铵盐、三甲基甲硅烷基氰等也已用作氰化剂。

2.3.4. 由含有氰基的化合物进一步合成

以丙烯腈为原料经电氧化二聚反应可合成己二腈，叫做 EHD 过程[15]。

$$2H_2C=CHCN \xrightarrow[-2OH^-]{2e,H_2O} NC(CH_2)_4CN$$

2.4. 重要脂肪腈

2.4.1. 饱和单腈和二腈

2.4.1.1. 乙腈　乙腈 [75-05-8]，又名氰基甲烷(acetonitrile，ethanenitrile，cyanomethane，methylcyanide)，是最简单的饱和脂肪腈。分子式 C_2H_3N，结构式 CH_3CN，分子量 41.05。无色透明有甜味的液体，气味似乙醚。

(1) 物理性质　乙腈的物理性质数据见表 1 和表 2。可与水以任意比例混合。高介电强度和偶极矩是乙腈的特征，由于这一特性，可使阳离子溶剂化，对无机化合物、有机化合物和高聚物均有良好的溶解性能。一些典型的无机化合物如 $CaCl_2$、CuCl、$FeCl_2$、$FeCl_3$、KSCN、$KMnO_4$、$AgNO_3$、$ZnCl_2$ 等也可溶于乙腈，电解质在乙腈中的溶解度见表 3。有些气体如氯化氢、二氧化硫、硫化氢、烯烃、卤化物等也溶于乙腈。乙腈与许多有机化合物形成低沸点的共沸物，与 BF_3、$SiCl_4$ 及 $(CH_3)_4P$ 则形成高沸点的共沸物[17]。乙腈的二元共沸温度及组成见表 4。

表 2　乙腈的物理性质[16]

性　质	数　据
沸点(101.3kPa)，℃	81.6
冰点，℃	−45.7
密度(20℃)，g/cm³	0.786
蒸气密度，g/L	1.42
折射率 n_D^{20}	1.3441
绝对粘度(20℃)，mPa·s	0.35
汽化热(80℃)，J/kg	72.7×10^4
熔化热(−45.7℃)，J/kg	21.8×10^4
燃烧热(25℃)，J/kg	31.03×10^6
比热容(20℃液体)，J/(kg·K)	22.59×10^2
标准生成热，kJ/mol	53.59
标准生成自由焓，kJ/mol	99.23
摩尔熵，J/(mol·K)	149.72
摩尔热容，J/(mol·K)	91.52
表面张力(20℃)，mN/m	29.3
膨胀系数(20℃)，$℃^{-1}$	1.37×10^{-3}
电导率(25℃)，s/m	$(5\sim9)\times10^{-8}$
偶极矩，C·m	10.675×10^{-30}
介电常数	
0℃	42.0
20℃	38.8
81.6℃	26.2
闪点，℃	
开杯	6
闭杯	12.8
爆炸极限(在空气中)，%(体积)	
下限	4.4
上限	16.0
燃烧温度，℃	524
蒸发率(乙酸乙酯=100)	579
临界常数	
t_c，℃	274.7
P_c，MPa	4.84
d_c，kg/L	0.237
蒸气压(20℃)，Pa	9706

在−27～82℃范围内，Antoine 蒸气压关系式[19]为：

$$\lg p = 7.33986 - \frac{1482.290}{t + 250.523}$$

p：mmHg

t：℃

82℃以上的蒸气压数据见文献[20]

表 3　电解质在乙腈中的溶解度[18]

溶　质	溶解度	溶　质	溶解度
LiCl	2.6×10^{-2}	CsI	3.0×10^{-2}
LiBr	0.79	$(CH_3)_4NCl$	3.0×10^{-2}
LiI	7.4	$(CH_3)_4NBr$	1.2×10^{-2}
NaF	5×10^{-4}	$(CH_3)_4NI$	9.6×10^{-3}
NaCl	3×10^{-5}	$(C_2H_5)_4NCl$	1.78
NaBr	3.0×10^{-3}	$(C_2H_5)_4NBr$	0.457
NaI	1.26	$(C_2H_5)_4NI$	0.118
KF	3×10^{-4}	Pr_4NI	0.595
KCl	2×10^{-4}	$AgNO_3$	17
KBr	2×10^{-3}	KSCN	1.17
KI	0.10	NH_4SCN	0.99
RbCl	2×10^{-4}	CuCl	1.4
RbBr	2×10^{-3}	CuBr	0.27
RbI	6.2×10^{-2}	CuI	0.19
CsCl	4×10^{-4}	$CuCl_2$	0.16
CsBr	5×10^{-3}	$CuBr_2$	1.7

注：除上表所列电解质外，尚有易溶的 $LiNO_3$、$(C_2H_5)_4NClO_4$、$Hg(CN)_2$、$KMnO_4$、$FeCl_3$，极难溶的 NaOH、KOH、$NaNO_3$、KNO_3、Na_2SO_4，与某些饱和烃(石油馏分)不混溶。

表 4　乙腈的二元共沸物[21]

化合物	沸点(101.3kPa)，℃	乙腈，%(重量)
苯	73	34
四氯化碳	65	17
1,2-二氯乙烷	79	79
乙醇	73	44
乙酸乙酯	75	23
甲醇	63	81
水	77	84

(2) 化学性质　乙腈是相当稳定的腈，它具有腈的典型化学性质，基于这些性质可用于生产某些类型的含

氰化合物，诸如酰胺、胺、高分子量的单腈和二腈、卤代腈、异氰酸酯、杂环化合物（如吡啶类、咪唑啉类）等。可三聚成 *S*-三甲基三嗪，与乙烯进行调聚反应，与 *α*-环氧化物共聚。

乙腈在酸或碱的催化下，可顺利地生成乙酸（或盐）。

$$CH_3CN \xrightarrow[H^+或\ OH^-]{H_2O} [CH_3CONH_2] \xrightarrow[H^+或\ OH^-]{H_2O} CH_3COOH+NH_3$$

中性条件下，水解反应进行得甚为缓慢，甚至可以停留到生成酰胺这一步。特别是在醋酸锌催化下，水合得乙酰胺，这是乙酰胺生产方法之一。

$$CH_3CN+H_2O \xrightarrow{Zn(CH_3COO)_2} CH_3CONH_2$$

若用醇代替水进行醇解反应，则生成酯或取代酰胺。乙腈与醇在酸催化下共热，则得乙酸酯。

$$CH_3CN+ROH \xrightarrow{H^+} \left[CH_3-\underset{\underset{OR}{|}}{C}=NH \right]$$

亚胺酸酯

$$\xrightarrow{H_2O,\ H^+} CH_3COOR+NH_3$$

用 Pinner 法也能合成亚胺酸酯，它与醇继续反应，则得其它酯。

$$CH_3CN+HCN+ROH \longrightarrow CH_3\overset{\overset{NH\cdot HCl}{|}}{C}OR \xrightarrow{2ROH} H_3CC(OR)_3+NH_4Cl$$

乙腈与格氏试剂反应得酮，是制备酮的一种方便方法。

$$CH_3C{\equiv}N+RMgX \longrightarrow \underset{R}{\overset{CH_3}{\diagdown}}C=NMgX \xrightarrow{H^+} CH_3-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-R$$

一个分子的乙腈只与一个分子的格氏试剂作用，而不易继续进行加成。

乙腈很易被还原，得到乙胺或乙醛。常用的还原剂有金属钠、乙醇、氢化铝锂及催化加氢。

$$CH_3CN \xrightarrow[Ni]{H_2} CH_3CH_2NH_2,\ (CH_3CH_2)_2NH,\ (CH_3CH_2)_3N$$

选择适当的催化剂和反应条件，可以控制伯胺、仲胺和叔胺的生成量。

$$CH_3C{\equiv}N \xrightarrow{HCl} [CH_3C{\equiv}NH]^+Cl^- \xrightarrow[HCl]{SnCl_2}$$

$$[CH_3CH{=}NH_2]SnCl_6^{2-} \xrightarrow{H_2O} CH_3CHO$$

用二异丁基氢化铝还原乙腈也可以得乙醛。

乙腈与氯化铵或羟胺反应生成胺的相应衍生物。

$$CH_3CN+NH_4Cl \longrightarrow CH_3\overset{\overset{NH_2\cdot HCl}{|}}{C}H$$

盐酸甲基脒

$$CH_3CN+NH_2OH \longrightarrow CH_3\overset{\overset{NOH}{|}}{C}NH_2$$

甲基偕胺肟

与硫化氢反应生成硫代乙酰胺。

$$CH_3CN+H_2S \longrightarrow CH_3\overset{\overset{S}{\|}}{C}NH_2$$

腈与羧酸作用，除了生成仲胺外，还发生腈交换反应。

$$RCN+R'COOH \rightleftharpoons R'CONHCOR \longrightarrow R'CN+RCOOH$$

钠存在下，乙腈易发生由 *α*-氢引起的缩合反应。

$$CH_3C{\equiv}N+HCH_2CN \xrightarrow[醚]{Na} CH_3\overset{\overset{NH}{\|}}{C}CH_2CN$$

这个反应称为 Thorpe 腈缩合反应。在 $NaNH_2$ 作用下，*α*-碳原子变为碳负离子，它可与酯等发生缩合反应生成取代腈。

$$CH_3CN \xrightarrow{NaNH_2} {}^-CH_2CN$$

$$\xrightarrow{CH_3CH_2COOC_2H_5} CH_3CH_2COOCH_2CN+C_2H_5OH$$

（3）生产方法　乙腈的生产方法和来源很多，工业上最早是用乙酰胺脱水及乙酸与氨催化直接合成。这些生产方法工业上已不使用，大量乙腈从工业生产丙烯腈的副产物中获得。

煤焦油的粗苯和褐煤干馏焦油的水相中均含有乙腈。合成方法有醛与氨气相催化脱水脱氢[22]、胺脱氢、乙炔与氨在硫酸锌催化下脱氢一步合成、190℃下二甲醚与氰化氢反应、650～700℃时混合烃与氰化氰反应[23]、C_3～C_5 烷烃或链状烯烃与氨在催化剂作用下（SiO_2 或 Al_2O_3 负载 MoO_3）（提高反应温度、常压或加压）[24]等。

丙烯氨氧化生产丙烯腈的过程中副产乙腈、氢氰酸、丙烯醛、丙腈等副产物。

$$2CH_3CH{=}CH_2+3NH_3+6O_2 \longrightarrow 3CH_3CN+H_2O-553.5kJ/mol$$

在精制乙腈的工艺中，有代表性的流程有以下两类：①以奥地利 O. S. W. 公司的流程为代表的“全解吸流程”。SNAM 公司、Distillers-Ugine 公司、Montadison 公司等的工艺均属此类[25]。该流程的特点是粗乙腈中氢氰酸含量低，乙腈含量约可达 50%。这种粗乙腈经脱除轻组分、水和高沸物后即得精乙腈。②以美国的 Standard Oil of Ohio（简称 Sohio）公司的流程为代表的“部分解吸流

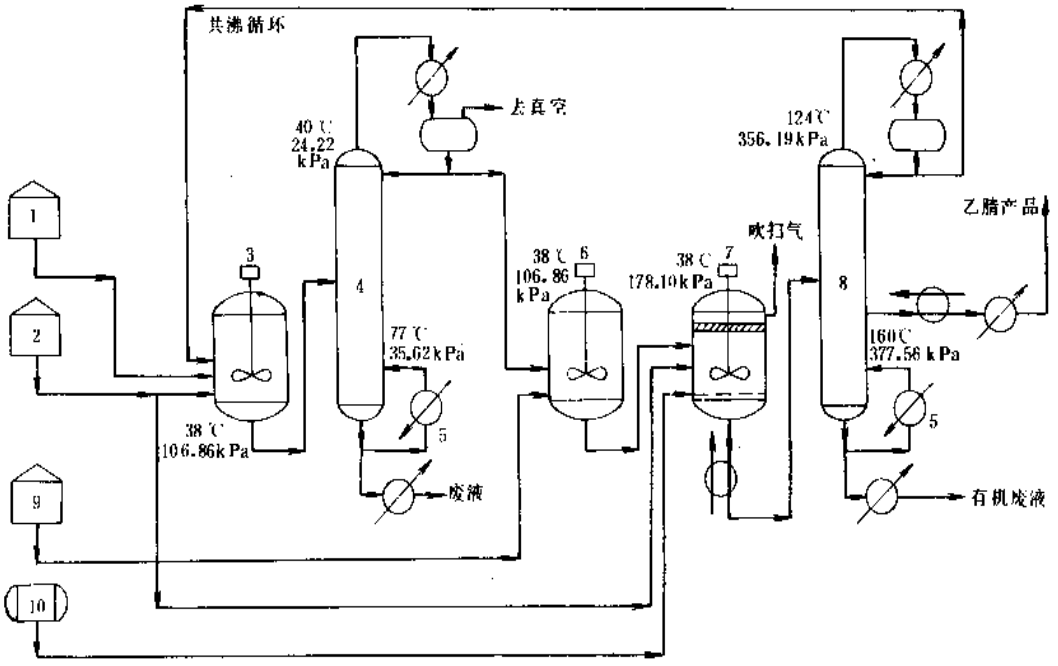


图 2　丙烯腈生产中乙腈精制回收工艺流程[26]

1—粗乙腈贮罐；2—NaOH 溶液贮罐；3—碱洗反应器；4—脱水塔；5—蒸汽泵；6—EDA 处理反应器；7—氯化反应器；8—乙腈蒸馏塔；9—乙二胺 EDA 贮罐；10—氯罐

程"。杜邦公司、日本的旭化成公司、日东化学公司等的工艺均属此类[25]，它是共沸蒸馏和化学处理相结合的工艺过程[26]。

当今世界范围内，丙烯氨氧化生产丙烯腈的公司，有 90%以上采用 Sohio 工艺。

丙烯氨氧化生产丙烯腈的过程中，约生成丙烯腈重量 2～3%的乙腈副产物，实际上能够回收得到的只是 2～2.5%。各生产公司根据国际市场战略和国内需求情况决定回收精制和处理乙腈的量。按 181 kt/a 丙烯腈的生产能力，共可生产乙腈 5.443 kt/a，图 2 所提供的回收和精制乙腈的工艺流程就是按此规模设计的。此外，剩余的乙腈各国均采取焚烧或深埋❶ 的方法加以处理。

由丙烯腈中分离乙腈主要依靠它们的沸点差异（乙腈 81.6℃，丙烯腈 77.3℃，101.3kPa）和二元共沸蒸馏。用水作为共沸剂，由于乙腈的极性大，与水结合较为牢固，蒸出的主要是乙腈和水二元组分，尚有少量杂质。高压液相色谱测得馏出液的组成列于表 5。

在图 2 工艺流程中，粗乙腈由贮罐进入碱洗反应器，与由乙腈蒸馏塔来的循环共沸液充分混合，与来自 NaOH 贮罐的 50%NaOH 溶液进行反应以除去 HCN。已不含 HCN 的反应液进入脱水塔，塔顶压力为 24.22kPa，温度 40℃，塔顶蒸出的馏分约占粗乙腈的 99.5%，含量 90%（重量）。塔底的流出物为粗乙腈带来的各种杂质及

表 5　乙腈二元共沸物的组成[27]

组　成	含量，%（重量）
乙　腈	75～80
水	16～20
氰化氢	1.0～2.5
丙烯腈	0.75～1.0
噁　唑	1.0～2.0
烯丙醇	0.5～1.0
丙　腈	0.5～1.0

NaOH 处理 HCN 的反应产物的水溶液，经冷却后送废液厂焚烧。

由脱水塔顶馏出含 90%乙腈的共沸液分别在 EDA 处理反应器和氯化反应器中进行充分处理，来自贮罐的 EDA 用于除去丙烯腈。贮存于 NaOH 贮罐的 NaOH 水溶液，部分进入氯化反应器，调整 pH 值为 10～12，继而将氯罐的液氯通过氯化反应器的鼓泡气化器，除去噁唑和烯丙醇，生成不挥发性的氯化产物。未反应的氯气经净化后排出。

❶ 据 The Toxics Release Inventory 报道，美国 1987 年深埋了乙腈 7257t，1988 年深埋了 7575t。

氯化反应器的乙腈经预热，然后进入乙腈蒸馏塔，顶压356.19kPa，顶温124℃时由塔的供给点下的侧线蒸出精乙腈。塔顶含78%乙腈的共沸液循环进入碱洗反应器。

所有来自脱水塔的水相、EDA处理反应器和氯化反应器的不挥发性有机物经冷却后送去焚烧。尾气及废气也送焚烧炉焚烧。

排出的碱性污水，不能在一般焚烧炉内处理，它会严重腐蚀炉体的耐火材料，须送至专用的污水焚烧炉内焚烧。

上述工艺过程概括归纳于表6。

表6 丙烯腈生产中乙腈的回收[26]

工艺过程	设计指标
共沸蒸馏馏出物组成	%（重量）
HCN	1.0
丙烯腈	1.0
噁唑	0.5
烯丙醇	0.5
丙腈	0.5
水	18.0
乙腈	78.0
化学处理	
脱除HCN	用50%（重量）NaOH水溶液处理，NaOH水溶液20%（重量）过量。或用氢氧化钠-甲醛混合溶液处理
丙烯腈脱除	用乙二胺（EDA）处理，每摩尔丙烯腈需0.5molEDA，尚需EDA过量20%（重量）
噁唑及烯丙醇的脱除	用NaOH将pH值调至10～12；40～60℃；进行氯化，2mol Cl_2/mol噁唑，1mol Cl_2/mol烯丙醇 Cl_2需30%（重量）过量；NaOH：Cl_2=1：5（摩尔）生成不挥发的氯化产物
脱水塔条件	蒸馏塔顶温度40℃，24.22kPa
乙腈塔条件	蒸馏塔顶温度124℃，356.19kPa
乙腈含量	99%
设计产品质量	
乙腈	≥99.8%（重量）
水	≤0.1%（重量）
HCN、丙烯腈、噁唑、烯丙醇	各不超过1ppm

（4）产品规格与测试方法　中国、美国乙腈产品规格分别列于表7[16]、表8[16]。

表7 中国乙腈产品标准

项　目	指　标
纯度，%（重量）	>99.0
外观	无色透明，无悬浮物
色度（APHA Pt-Co）	<10
相对密度（20℃）	0.782～0.785
蒸馏范围（101.33kPa），℃	80～82
铁，ppm	<0.5
酸度（以醋酸计），%（重量）	<0.05
水分，%（重量）	<0.3
氰氢酸，ppm	<10
氨，ppm	<6
丙酮，ppm	<50
丙烯腈，ppm	<100
丙腈，ppm	<1000
铜，ppm	<0.5

表8 美国乙腈产品标准

项　目	指　标
相对密度（20℃）	0.783～0.789
馏程，℃	
初馏点	≥80.5
终馏点	≤82.5
纯度，%（重量）	≥99.0
酸度，%（重量）	≤0.05
铜，ppm	≤0.5
铁，ppm	≤0.5
水，%（重量）	≤0.3
色度（APHAPt-Co）	≤15

测试方法包括：

① 外观　成品在Nessler管中目视观察；

② 色度　APHA标准，用No.500标准液比较；

③ 相对密度　用比重计测量；

④ 沸点　在沸点测定器中测定初馏温度和蒸出97%时的温度，再用101.3kPa校正其沸点；

⑤ 酸度　用0.01mol/L氢氧化钠乙醇溶液滴定，用混合指示剂指示终点；

⑥ 水分　用Karl-Fischer法自动滴定；

⑦ 氢氰酸　用硝酸银滴定；

⑧ 游离氨　用盐酸滴定；

⑨ 丙酮　色谱法；

⑩ 丙烯腈　色谱法；

⑪ 丙腈　色谱法；

⑫ 铜　用羟胺盐酸盐和2,2′-双喹啉测定；

⑬ 铁　用邻菲咯啉与Fe^{2+}生成橙色$[Fe(Phen)_3]^{2+}$配离子，在500mm分析；

⑭ 总醛　品红比色法，在波长550nm测定；

⑬ 纯度　100%减去全部杂质量，计算结果。

(5) 生产概况　美国、日本乙腈产量和进出口状况列于表 9。

表 9　美国、日本乙腈产量和进出口状况[28]，t

年份	美国①				日本			
	产量	消耗	进口	出口	产量	消耗	进口	出口
1977	26235.3							
1978	20384.0							
1979								
1980	11439.4							
1981	32127.3							
1982	9484.4							
1983	10114.9				1400			
1984	12995.2				1500			
1985	10101.3				2000	2150	250	100
1986	12006.4	7710.9			2100	2430	330	
1987	12591.5				2100	2500	400	
1988	15771.1		453.6	861.8	2200	2700	500	
1989	18941.6	9071.7	1133.9	861.5	2200	2950	750	
1990		9978.8	2313.2	1632.9	2700	3300	600	
1991	19050.5							

① 摘自 Synthetic Organic Chemicals, U. S. Production and Sales, U. S. International Trade Commission (USITC), July 1991.

中国、美国、日本、西欧乙腈的生产厂家列于表 10。

表 10　各国生产乙腈的厂家[28]

国家和地区	产量,t/a	备　注
中国		
上海石油化工总厂化工二厂		
兰州化学工业公司石油化工厂		
辽宁抚顺市化纤厂		
山东淄博石油化工厂		
吉林石井沟联合化工厂		
北京第二制药厂		
东北制药总厂		
台湾 China Petro Chemical Development Corporation, Tashe City, 由 Ta Nun Corporation 回收		
美国		美国有 5 个丙烯腈生产厂家，只有 3 家回收乙腈
BP America, Inc.		
BP Chemicals America, Inc., Subsidiary		
Green Lake, TX	7257.3	
Lima, OH	3628.7	
Du Pont Company		
Du Pont Chemicals		
Beaumont, TX	4535.8	
Sterling Chemical, Inc., Texas City, TX	2721.5～3628.7	
总产量	18143.3～19050.5	
西欧①		原有 8 家生产厂，从 1990 年起，只保留 4 家从事乙腈的回收工作
德国		
Hoechst AG		
Muenchmuenster		生产丙烯腈并回收和精制乙腈
Petrochemie und Krafstoffe		
AG Schwedt		
Schwedt		生产丙烯腈并回收和精制乙腈
SKW Trostberg Aktiengesellschaft		
Chemical and Agricultural Division		
Industrial and Fine Chemicals Subdivision Trostberg		乙腈的精加工由 Hoechst AG 进行
意大利		
Enichem Anic Srl		
Gela		生产丙烯腈并回收和精制乙腈
苏格兰		
Grangemouth		
BP Chemicals Ltd.		1990 年 9 月
奥地利		
Enns		
Chemie Linz Ges. mbH		1990 年前半年
日本		6 个丙烯腈生产厂家，有 2 家回收乙腈
Asahi Chemical Industry Co., Ltd.	1500～2800	生产装置设在 Kawasaki
Nitto Chemical Industry Co., Ltd.	700	生产装置设在 Otake

① Chemie Linz Ges. mbH 于 1991 年前半年关闭了在 Enns，奥地利的丙烯腈和乙腈的生产厂，BP Chemicals Ltd. 于 1990 年 9 月关闭了在 Grangmouth，苏格兰的丙烯腈和乙腈生产厂 NORSOLOR 于 1990 年 6 月封存了在 Saint Avold，法国的丙烯腈和乙腈的生产厂。

随着产量和利用能力的增高，乙腈的价值逐渐降低[27]。

(6) 用途　乙腈的主要用途是用作溶剂。大量用于烃类的分离，如用作萃取蒸馏的抽提溶剂，以分离出丁二烯和其它组分。也用于其它烯烃的分离，例如从烃的馏分中分离丙烯、异戊二烯、丙二烯、甲基乙炔等。还用于特殊分离，例如从植物油、鱼肝油等中分离脂肪酸，使处理过的油色淡、纯净、改善了气味，但维生素的含量不变。乙腈也是高聚物的优良溶剂，故可作为纺丝纤维、注塑及模塑的溶剂。

乙腈还广泛用作分光光度测定和电化学的溶剂。由于纯乙腈不吸收紫外线，所以用作高压液相色谱的流动相。这种分析方法的灵敏度高，可达 ppb 级，例如用于测定农药的残留量等。

在制药工业中，乙腈用作合成维生素 A、叮的松、磺胺药物、甾醇及其中间体的溶剂。也是制造维生素 B_1、β-氨基丙酸的活性介质溶剂。可用作合成三甲基原乙酸酯、乙脒盐酸盐、拟除虫菊酯、丙二腈、均三嗪氮肥增效剂及其他高分子量的单腈与二腈等，也可用作其它一些药物的原料，同时也是酒精的变性剂。

乙腈是氯化溶剂的替代物，用于乙烯基涂料。在织物、照明工业、香料生产中有广泛用途。

它还可用作催化剂、过渡金属络合催化剂的组成部分等。

各国和地区乙腈的消耗途径及用量不尽相同，见表 11。

表 11　部分国家和地区乙腈的用途及用量[28]

国家和地区	年份	抗菌素溶剂	维生素 B_1 溶剂	光学制剂及彩色胶片生产	丁二烯萃取	其它	总计
日本	1985	300	400	850	200	250	2000
	1986	400	400	750	200	250	2000
	1990	750	800	900	250	600	3300
国家和地区	年份	医药制剂	农药制剂	分析仪器用	丁二烯萃取	其它	总计
美国①	1986	2041.1	680.4	1360.8	2721.5	907.2	7710.9
	1989	2267.9	907.2	1814.3	2721.5	1360.8	9071.7
	1990	2721.5	907.2	2267.9	2721.5	1360.8	9978.8
国家和地区	年份			丙二腈	丁二烯萃取	其它	总计
西欧	1986			400	1200	1500	3100
	1989			400	1230	1500	3130

① 包括向加拿大和墨西哥出口。

(7) 毒性、安全及贮运[16,29]　工作现场最高容许浓度为 40ppm (70mg/m³)，这也是人所能察觉到的乙腈气味的浓度。浓度达 80ppm 时，4h 内不致产生有害影响。如果处于 160ppm 浓度下，4h 就会产生不良后果，脸发红及暂时性的支气管不适等。慢性中毒症状为头痛、晕眩、缺乏食欲、无力、丘疹状小泡性皮炎；急性症状为头痛、晕眩、呼吸和脉搏加快、恶心、呕吐、神智丧失、惊厥、死亡。中毒基准为鼠（经口）LD_{50}3030～6500mg/kg；鼠（吸入）LD_{50}7500～17000ppm；兔（皮下）LD_{50}3884～7850mg/kg。中国环境保护条例规定：

地面水排放标准　5mg/L

车间空气允许浓度　≤3mg/m³

居住区允许浓度　0.02mg/m³

乙腈能引起眼睛严重灼伤，在眼睛接触到乙腈时，必须立即用水冲洗至少 15min，并请医生诊治。如吸入氰化物蒸气，应立即将人移至空气新鲜通风处，然后静脉注射硫代硫酸钠和亚硝酸钠解毒。如遇乙腈溢出或漏出，要用大量水冲至下水道。必要时用氢氧化钠溶液及次氯酸钙液处理并用水冲洗干净。生产设备应密闭，操作人员应穿戴防护用具。

乙腈是可燃性液体，国际货运规定，其运输级别为一级化学品。政府间海事协议组织要求，在所有容器上要有“有毒”和“可燃”标签。中国规定乙腈为易燃液体。要求贮存于通风阴凉库房内，远离火源与热源，防止阳光直射，室温不得超过 30℃，应与氧化剂、酸类、碱类、还原剂及碱金属隔离堆放，并防潮。乙腈遇热或燃烧时分解成一氧化碳、二氧化碳、氮氧化物、氰化氢。火警时应用干粉、泡沫、二氧化碳灭火。用水救火无效，只可起到降温作用。基于上述原因，救火时应着防护和防毒用具。

2.4.1.2.　丙腈　丙腈[107-12-0]，又名氰基乙烷，乙基氰 (propionitrile, ethyl cyanide, propane nitrile)，分子式 C_3H_5N，结构式 CH_3CH_2CN，分子量 55.08。无色透明液体，有醚样甜味。

(1) 性质　丙腈的沸点数据见表 12。闪点 6℃（开杯），蒸气压力 5.3kPa (23℃)，能与醇、水、醚、DMF 混溶，100g40℃的水中可溶解 11.9g，100℃时可溶解 29g。

表 12　不同压力下丙腈的沸点

压力，mmHg①	760	400	200	100	60
沸点，℃	97.1	77.7	58.2	41.4	30.1
压力，mmHg①	40	20	10	5	1
沸点，℃	22.0	8.8	−3.0	−13.6	−35.0

① 1mmHg=133.32Pa。

与乙腈相似，丙腈也具有水解、醇解、还原、与氨的衍生物反应、与格氏试剂反应及由α-氢所引起的缩合反应六类主要化学性质。

(2) 生产方法　工业上主要有两种生产方法，一种是旭化成法。丙烯腈电解加氢二聚生产己二腈过程中，在制得双氰乙基醚 (*bis*-cyanoethyl ether) 的同时，丙腈作为副产品制得[30]。另一种是以磷酸铜、铑、镍为催化剂，由丙烯腈直接催化加氢制得丙腈。日本的日东化学工业公司就是用此法生产的[31]。

其它制备方法还有：在装有硅胶的铁管式反应器内，400℃时通氨活化 8h，按一定比例向预热至 320～380℃的预热管道缓慢滴加丙酸，在 380～400℃反应段生成粗丙腈，经冷却分为两层，上层为溶有 12%水的丙腈，在其中加入少量固体高锰酸钾，摇匀，放置 4h，待颜色不褪便可分出上层。加入碳酸钾进行干燥，充分搅拌并放置约 8h，在分馏装置内分馏，收集 95.8～97.5℃馏分，即得丙腈。产率 59.8%。也可由丙酰胺脱水制得。

据报道，日本只有上述两公司生产丙腈，年产量近 1000t，少量销往欧洲，没有进口。

中国上海金山朱泾化工厂、上海试剂四厂等有小批量生产。

(3) 用途　精丙腈主要用为出口树脂的添加剂，少量用作医药的原料。用它可以合成解痉药 2,4,6-三羟基苯丙酮 (通过 Houben-Hoesch 反应) (商品名 Flopropione，学名 2,4,6-trihydroxypropionphenone) [2295-58-1][31]、2-[3-苯甲酰苯基]-丙酸 [2207-15-4] (ketoprofen，$C_{16}H_{14}O_3$，分子量 254.3)[32]和磺胺药物磺胺异噁唑 (商品名 Sulfisoxazole，学名 4-amino-*N*-(3,4-dimethyl-5-isoxazolyl) benzene sulfonamide，$C_{11}H_{13}N_3O_3S$，分子量 267.3) [127-69-5][33]。

粗丙腈经催化加氢制丙胺，还可用作农药 (除草剂) 及有机合成等的中间体和溶剂，是液态 SO_2 和发烟硫酸的稳定剂。

(4) 毒性、安全与贮运　中毒基准为大鼠 (口服) LD_{50} 39mg/kg，大鼠 (吸入) 致死最低浓度 500ppm/4h，小鼠 (腹膜内) 致死最低量 50mg/kg，兔 (皮注) LD_{50} 210mg/kg。

慢性中毒症状为头痛、食欲缺乏、眩晕。急性症状为头痛、眩晕、呼吸过强、快脉、恶心并呕吐、不省人事、抽搐、死亡。

丙脂肪腈对中枢神经均有麻醉作用。它在体内可分解成氰化物，从而停止组织细胞的呼吸和氧化以致死亡。故操作人员应戴长橡皮手套、自给式呼吸器，穿防护服。

贮运及事故处理见 2.4.1.1. 乙腈。

2.4.1.3.　丁腈　丁腈 [109-74-0] (butyronitrile，propyl cyanide，butanenitrile，butyric acid nitrile)，分子式 C_4H_7N，结构式 $CH_3CH_2CH_2CN$，分子量 69.10。无色液体，能与醇、醚、DMF 混溶，难溶于水。闪点 (开杯) 16℃，不同压力下的沸点见表 13。

表 13　不同压力下丁腈的沸点

压力，mmHg①	760	400	200	100	60
沸点，℃	117.6	96.8	76.7	59.0	47.3
压力，mmHg①	40	20	10	5	1
沸点，℃	38.4	25.7	13.4	2.1	−20.0

① 1mmHg=133.32Pa。

丁腈主要是由丁醇或丁醛经气相催化氨氧化制得[34,35]。也可由丁烯与氨作用，然后脱氢而得到。

它主要用于生产家禽药 Amprolium[36] (即 1-[(4-amino-2-propyl-5-pyrimidinyl) methyl]-2-methyl pyridinium chloride-hydrochloride) [137-88-2]，$C_{14}H_{19}N_4Cl \cdot HCl$，分子量 315.2。可用作溶剂，是有机合成和合成医药的中间体。

丁腈为易燃物。毒性很强，在体内分解生成氰化氢。大鼠 (口服) 致死最低量为 50mg/kg，大鼠 (吸入) 致死最低浓度为 400ppm，兔 (皮注) LD_{50} 500mg/kg，贮运与操作应佩戴长手套、自给呼吸器，着全身防护服及围裙。事故处理及贮运要求见 2.4.1.1. 乙腈。

2.4.1.4.　异丁腈　异丁腈[78-82-0]，又名异丙基氰 (*iso*-butyronitrile，2-methylpropanenitrile，2-methylpropionitrile，*iso*-propylcyanide)，分子式 C_4H_7N，结构式 CH_3CHCN（CH_3），分子量 69.10。无色液体，闪点 (开杯) 3℃。易溶于醇和醚，溶于丙酮，微溶于水。

异丁腈的主要工业生产方法是，异丁醛或异丁醇进行氨氧化，采用固定床管式反应器，在锌催化剂 (氧化锌：粘土=75：25) 存在下，常压，反应温度 410～450℃，氨与异丁醇的摩尔比为 2.5：1，异丁醇液相空速 $0.5h^{-1}$。异丁醇的转化率近 100%，选择性在 90%以上，催化剂寿命可达 1000h，经空气活化再生可以继续使用[33,34]。

此外，还可通过异丁胺经硫酸锌催化脱氢、丙烯与氢氰酸加成、丙酮经氰醇并脱水与加氢等方法制得异丁腈。

异丁腈主要用为有机合成的中间体，以它为原料合成生产有机磷杀虫剂 (Diazinon)。

它具中等毒性，大鼠 (口服) LD_{50} 50～100mg/kg。

2.4.1.5.　丙二腈　丙二腈 [109-77-3]，又名二氰基甲烷、缩苹果腈 (malononitrile，malonitrile，propanedi-

nitrile，dicyanomethane，cyanoacetic nitrile），分子式 $C_3H_2N_2$，结构式 $NCCH_2CN$，分子量 66.06。

无色晶体。熔点 32℃，沸点 218～219℃，109℃（2.7kPa），99℃（1.5kPa）；相对密度 d_4^{20} 1.1910，折射率 $n_D^{34.2}$ 1.41463，闪点 112℃。易溶于乙醇、乙醚，溶于水、丙酮和苯。

可由氰乙酰胺与三氯氧磷进行消除反应制得。

$$NCCH_2CONH_2 \xrightarrow[C_2H_4Cl_2,\ H_2O]{POCl_3} NCCH_2CN$$

加热回流 8h。所得粗丙二腈减压蒸馏，收集 113～118℃（3.3kPa）馏分，收率可达 57%～66%。

也可由氰乙酰胺与五氧化二磷混匀，减压蒸馏即可得丙二腈。

丙二腈是有机合成的重要中间体。医药工业用于氨蝶呤、氨苯蝶啶的生产。可用作金的萃取剂。

它会引起神经中枢中毒，癫痫。小鼠腹腔注射 LD_{50} 为 12.9mg/kg。

中国上海集成药厂生产。

2.4.1.6. 丁二腈　丁二腈［110-61-2］，又名琥珀腈，1,2-二氰乙烷（succinonitrile，succinic nitrile，1,2-dicyanoethane，ethylene cyanide），分子式 $C_4H_4N_2$，结构式 $NCCH_2CH_2CN$，分子量 80.09。

无色蜡状固体，可在 100g 水或乙醇溶剂中分别溶解 12.8g 和 43.9g；在 20℃下，100g 丁二腈可溶解 10.3g 水，25g 乙醇。

丁二腈主要由丙烯腈与氢氰酸加成进行生产[37]。

$$CH_2{=}CHCN + HCN \xrightarrow{NaOH} NCCH_2CH_2CN$$

产率在 95%以上。日本的日东化学工业公司充分利用了丙烯腈生产中的副产品氢氰酸，年生产能力为 300t。日本不进口此种产品，但有一定量出口。美国的阿塞托化学公司（Aceto Chem.）、伊斯坦化学公司（Eastern Chem.）、RSA 公司等均有生产。丁二腈还可由 1,2-二氯乙烷与氰化钠反应制得[38]。

丁二腈加氢可得丁二胺 $H_2NCH_2CH_2CH_2CH_2NH_2$。荷兰的 DSM 公司开发了新型高聚物聚酰胺 46，其注册商标与商品名为 Stanyl。它是由丁二胺与己二酸缩聚而成的，据报道，它在高温下有突出的机械性能[39]。

丁二腈主要用作喹吖酮（quinacridone）类颜料和 *N*,*N*,*N'*,*N'*-四甲基四亚甲基二胺（*N*,*N*,*N'*,*N'*-tetramethyl tetramethylene diaminl）［$(CH_3)_2N(CH_2)_4N(CH_3)_2$］的原料。

2.4.1.7. 己二腈　己二腈［111-69-3］，简称 ADN（adiponitrile，hexanedinitrile，tetramethylene dicyanide，1,4-dicyanobutane，adipic dinitrile）分子式 $C_6H_8N_2$，结构式 $NC(CH_2)_4CN$，分子量 108.14。

己二腈是合成尼龙 66 的中间体之一，是生产己二胺的原料，1929 年已有文献报道。有工业价值的生产方法是由美国杜邦公司的 W. H. Caothers 于 1931 年发表并于 1937 年实施的用己二酸制取己二腈。后经优化试验，证明由此法最后得到的尼龙 66 性能最佳，居聚酰胺之首，遂于 1939 年，杜邦公司建成世界上第一家工业规模的尼龙 66 工厂。

己二酸生产己二腈是仍沿用的最古老方法之一。ICI 以苯加氢生产环己烷，后经空气和硝酸两步氧化生产己二酸开发成功之后，此路线又获得了发展。由己二酸生产己二腈有两种方法，其一是液相法，以 Rhône-poulenc 公司为代表[40]，其二是气相法，以 BASF 公司[41]和孟山都公司[42]为代表。BIOS 报道，它解决了液相法碳化结焦问题，使己二腈收率提高到 85%。60 年代，美、日、德、意相继发表专利，使气相法收率接近 90%，液相法收率超过了 90%。两种方法各有长短，但因气相法流程长、工艺复杂、反应温度和能耗高，副产物多而不能取代液相法。

1961 年，孟山都公司的 M. M. Baizer[43]采用直接电解二聚法，以铅为阴极，在高浓度丙烯腈溶液中制得己二腈，电流效率和收率都在 90%以上。1965 年，孟山都公司在亚拉巴马州迪凯特建成年产 15000t 丙烯腈电解二聚生产己二腈装置，并解决了离子膜寿命短和阳极腐蚀等技术问题，于 1972～1979 年间生产能力扩大到 90000t。1978 年，与 Montedison 公司合营，用此项技术在英国 Seasands 建成同样规模的己二腈装置。

日本旭化成公司在孟山都公司 Baizer 的工作基础上，1962 年也开始研究工作，采用高电导盐，发展了具有自己特色的低浓度丙烯腈电解二聚制取己二腈的乳液法。1971 年，该公司在延岗市建成年产己二腈 20000～25000t 的装置，1976 年扩建到 46000t[44]。

比利时联合化学公司（UCB）和前苏联工业部（UCB/MCI）联合开发成功无隔膜丙烯腈电解二聚生产己二腈，并已进行半工业装置试验，电耗较低，尚需解决诸如石墨-磁铁电极连接的机械技术问题。BASF 公司和美国孟山都公司都进行了无隔膜电解槽的研究，后者已取得突破性进展，大幅度降低了电耗、设备投资和维护保养费用[44]。

丁二烯氯化法生产己二腈是杜邦公司开发并工业化的方法，此法氯气消耗量大、工序多、过程复杂和建厂费用高。为了克服这些缺点，该公司又开发了由丁二烯直接氢氰化生产己二腈的方法[45]，并于 1972 年投入工业运行。新法较旧法降低原料成本 15%，节能 45%。加之丁二烯价廉易得，氢氰酸为丙烯腈的副产物，故获得成功[46]。杜邦公司相继对 Orange 工厂和 Victoria 工厂进行了技术改造，并于 1982 年开始用新法生产。利用此项技术，杜邦公司和 Rhône-Poulenc 公司在法国夏朗贝合资

建成 Butachimie 公司及其下属工厂，达年产 100kt 规模的己二腈装置。

中国 50 年代末，进行了以糠醛、己二酸为原料制备己二腈的研究工作，己二酸液相法于 60 年代初投入工业生产。继而进行了己二酸气相法和丙烯腈电解二聚工艺的小试和中试研究。

(1) 物理性质　己二腈是无色透明油状液体，易燃。无明显气味可供鉴别。溶于甲醇、乙醇、氯仿和苯，微溶于水、环己烷、乙醚、二硫化碳和四氯化碳。其物理性质分别列于表 14、表 15 和表 16。

表 14　己二腈的物性数据表

性　　质	数　据
熔点，℃	2.49
相对密度	
$d_4^{22.0}$	0.9676
$d_4^{4.7}$	0.963
密度，g/cm³	
15℃	0.9664
20℃	0.965
25℃	0.9579
35℃	0.9515
折射率 n_D^{20}	1.4343
粘度，mPa·s	
20℃	9.1
70℃	2.6
表面张力，N/m	
20℃	0.46
60℃	0.42
100℃	0.38
比热容，J/(kg·℃)	2.5×10^3
蒸发热，J/kg	70.4×10^4
熔化热(1℃)，J/kg	21.3×10^4
燃烧热，J/kg	40.4×10^6
反应热(标准状况)，kJ/mol	−184.10
临界温度，℃	507
临界压力，MPa	2.8
闪点，℃	
闭杯	159
开杯	93
自燃点，℃	550
自燃极限(在空气中)，%(体积)	
下限	1.7
上限	5.0
电导率，S	3.5×10^{-8}
紫外吸收，μm	265

表 15　不同真空度下己二腈的沸点

真空度，kPa	沸点，℃	真空度，kPa	沸点，℃
0.13	117.5	2.67	175
0.27	119	4.00	184
0.40	124	6.67	198
0.67	140	29.33	260
1.30	154	101.33	295

表 16　不同温度下己二腈的蒸气压

温度，℃	蒸气压，kPa	温度，℃	蒸气压，kPa
135	0.13	145	1.20
136	0.27	147	1.33
137	0.40	155	1.60
138	0.53	163	1.87
138.5	0.67	167	2.13
139	0.80	180	2.67
140	0.93	295	101.33
141	1.07		

注：$\lg p=12.8166-3698/T$　(12～41℃)；

$\lg p=8.2313-3067.5/T$　(75～150℃)。

(2) 化学性质

a. 还原　己二腈可通过催化和电化学两种方式进行还原，工业上多采用骨架镍、骨架钴为催化剂。

$$NC(CH_2)_4CN+4H_2\longrightarrow H_2N(CH_2)_4NH_2$$

电化学还原用镍、镀铂的镍铅和镍锌合金为阴极，己二腈在酸或碱性介质中加氢还原。

b. 醇解　在硫酸或盐酸中，己二腈与醇共热，可醇解成酯或醇酯。

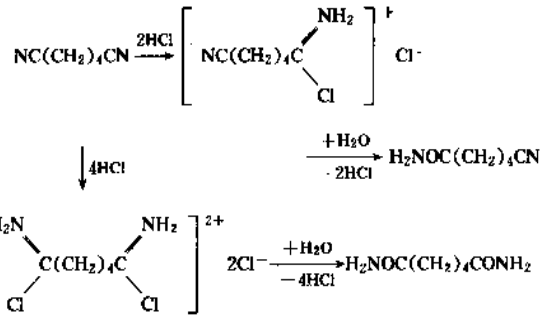
$$NC(CH_2)_4CN+2C_2H_5OH+2H_2O\xrightarrow[NH_3]{H^+}C_2H_5OOC(CH_2)_4COOC_2H_5$$

$$NC(CH_2)_4CN+2HO(CH_2)_2OH+2H_2O\xrightarrow[NH_3]{H^+}HO(CH_2)_2OOC(CH_2)_4COO(CH_2)_2OH$$

在硫酸中，己二腈与叔醇或烯烃作用生成 *N*-烷基酰胺，与高碳二元醇反应生成线型聚酰胺。

$$NC(CH_2)_4CN+nHOCH_2NHCO(CH_2)_4CONHCH_2OH\xrightarrow{H_2SO_4}\left[CO(CH_2)_4CONHCH_2NH\right]_n$$

c. 与氯化氢作用　己二腈与氯化氢作用生成氯化亚胺(称为 π-络合物)，再与水作用生成氰基戊酰胺和己二酰胺。

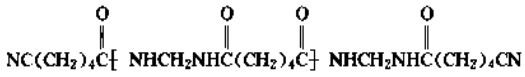


d. 与己二酰胺作用

$$NC(CH_2)_4CN+H_2NOC(CH_2)_4CONH_2 \longrightarrow 2NC(CH_2)_4CONH_2$$

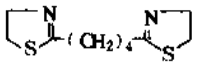
e. 与醛作用　在硫酸作用下，己二腈与醛缩聚生成聚酰胺腈。

$$NC(CH_2)_4CN+HCHO \xrightarrow[-H_2O]{H_2SO_4}$$



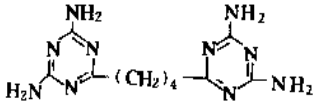
f. 与氨基硫醇缩合　乙二腈与氨基硫醇缩合可得到1,4-二噻唑啉基丁烷，这是合成噻唑啉类化合物的重要反应。

$$H_2NCH_2CH_2SH+NC(CH_2)_4CN \longrightarrow$$



g. 与氰基酰二胺作用　在醇溶液中，碱催化下，己二腈与氨基胍作用生成1,4-双三嗪丁烷。

$$2HN=C(NH_2)NHCN+NC(CH_2)_4CN \longrightarrow$$



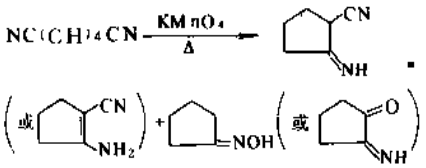
h. 与羟胺反应　己二腈与溶于丁醇中的游离羟胺作用生成偕胺肟。

$$NC(CH_2)_4CN+H_2NOH \longrightarrow NC(CH_2)_4C(=NOH)NH_2$$

$$\xrightarrow{H_2NOH} H_2N(HON=)C(CH_2)_4C(=NOH)NH_2$$

i. 环化（氧化）　在碱性物质作用下生成1-氰基-2-亚胺基环戊烷或1-氰基-2-氨基环戊烯，己二腈中含有这些杂质使加氢催化剂中毒。通常用离子交换法、冷冻结晶法及水解法等物理方法加以清除。这些物质加热水解后，生成较低沸点的环戊酮和氰基环戊酮以及较高沸点的氰基戊酸和氰基戊酰胺。

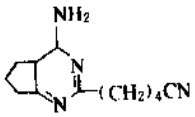
$$NC(CH_2)_4CN \xrightarrow[\Delta]{KMnO_4}$$



$$NC(CH_2)_4COOH+NC(CH_2)_4CONH_2$$

j. 聚合　在反应温度下，己二腈生成二聚或多聚物。

$$2NC(CH_2)_4CN \longrightarrow$$



k. 与路易斯酸作用　己二腈与路易斯酸反应生成相应的络合物。

$$NC(CH_2)_4CN \cdot TiCl_4 \quad NC(CH_2)_4CN \cdot ZrCl_4$$

$$NC(CH_2)_4CN \cdot 2SnCl_4$$

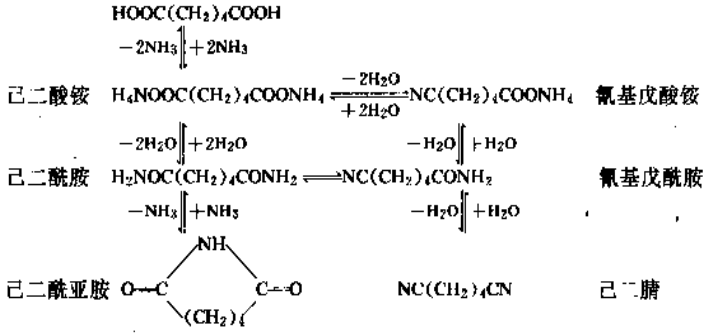
此外，己二腈的水解、与格氏试剂反应及α-氢原子被氯取代的反应均与乙腈相似，只是生成二酰胺、二酮及多氯取代产物。

(3) 生产方法　己二腈有三种工业生产方法，即传统的己二酸法、丙烯腈电解二聚法和丁二烯法。

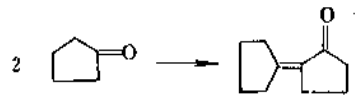
a. 己二酸法　该法分液相法和气相法两种。

液相法[47]　己二酸以一定比例溶于半腈化物或稀释剂里，在磷酸（或其盐、其酯）催化下，加热并通入经预热的过量氨气，在250～290℃，30kPa下经成盐、脱水等反应生成己二腈，其反应式为：

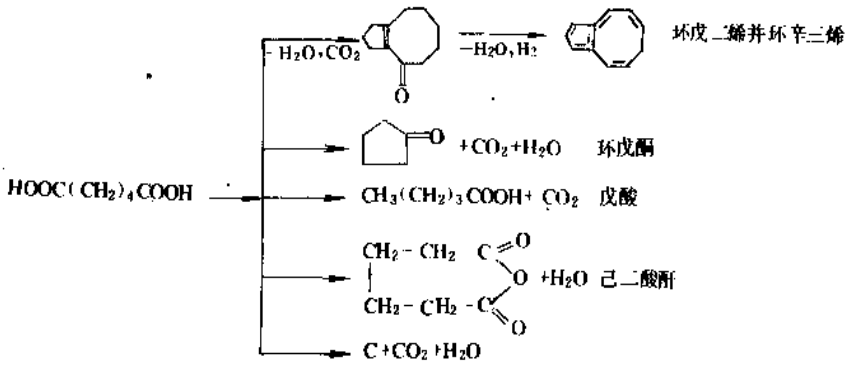
$$HOOC(CH_2)_4COOH+2NH_3 \xrightarrow[250\sim290℃]{磷酸} NC(CH_2)_4CN+4H_2O-184kJ/mol\ 标准状态$$

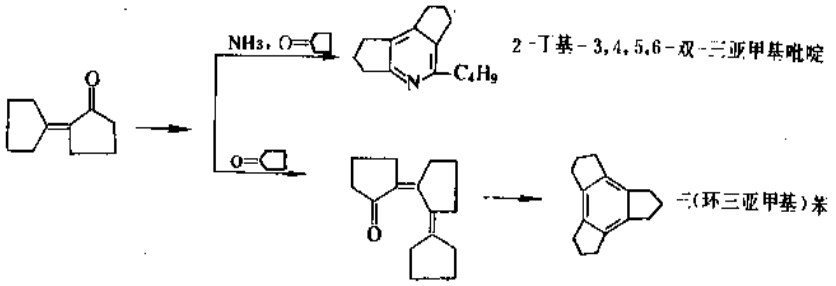


其副反应较复杂，可概括如下：

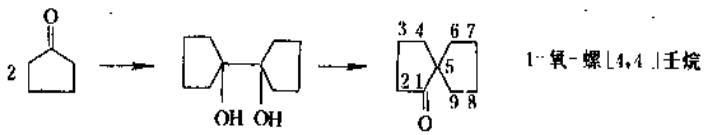


2 - 环亚戊基环戊酮



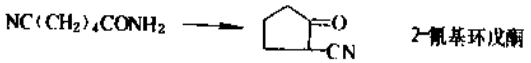


2′ 环亚戊基 - 2-环亚戊基环戊酮



1-氧-螺[4,4]壬烷

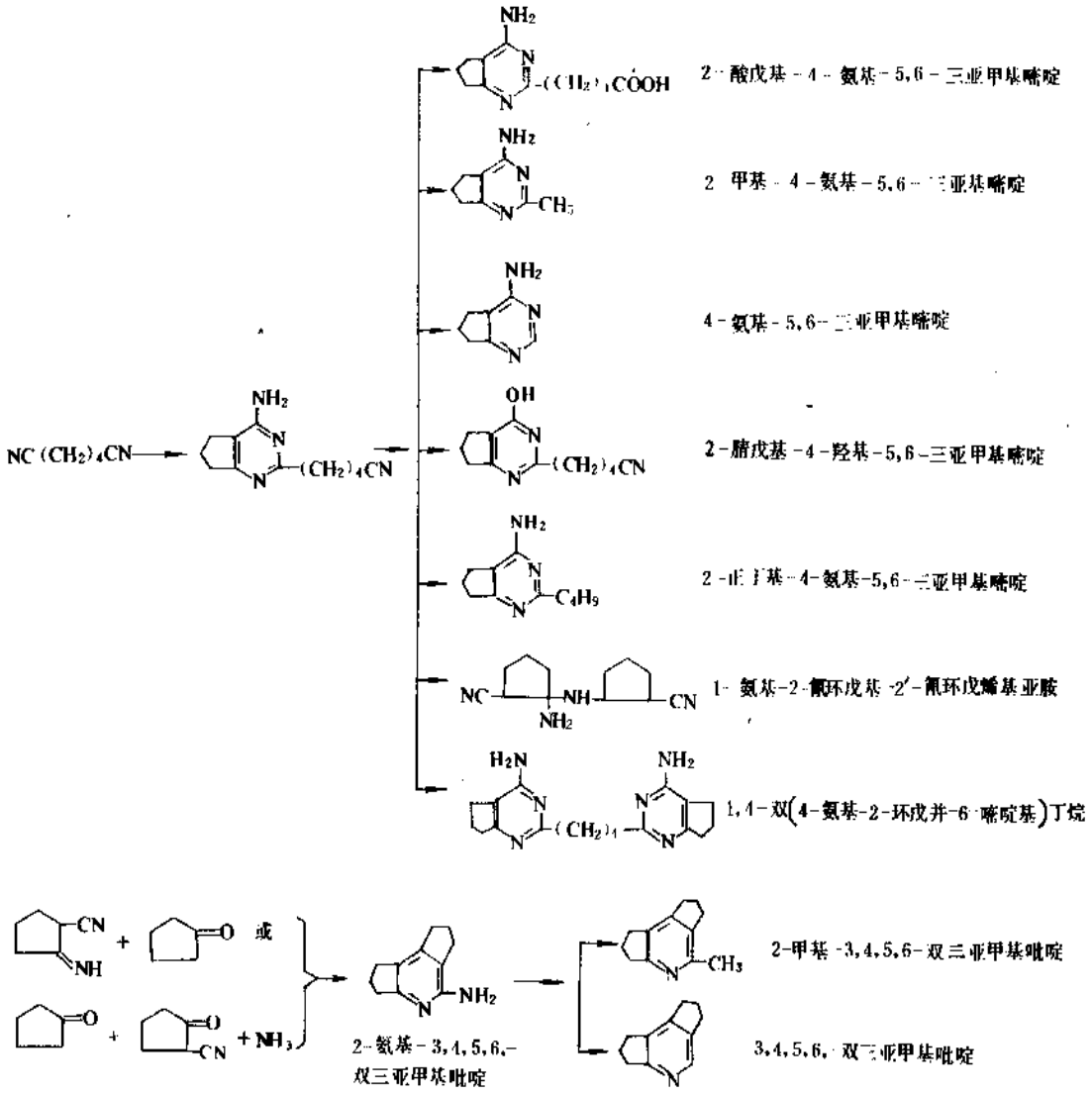
1,1′-双环戊醇



2-氰基环戊酮



1-氰基-2 亚胺基环戊烷　　1 氰基 2-氨基环戊烯



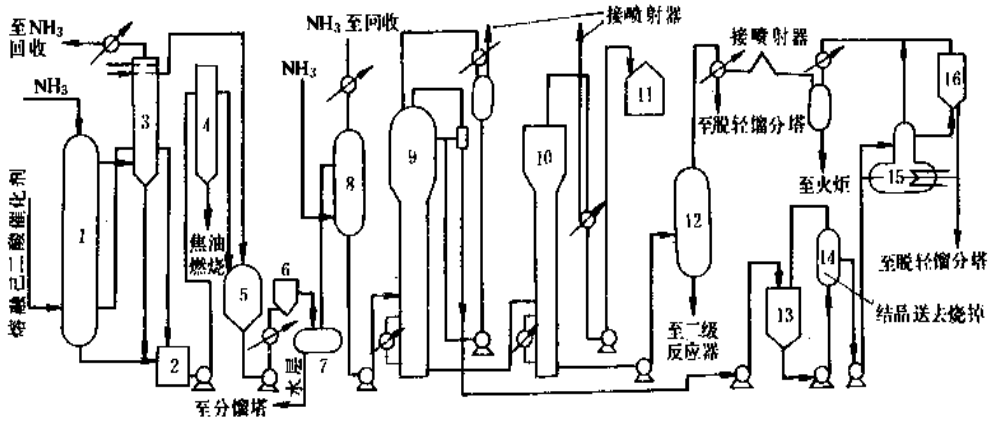


图3　Rhône-Poulenc液相法己二腈生产流程

1—反应器；2—粗腈槽；3—分馏塔；4—二级反应器；5—粗腈槽；6—过滤器；7—静置槽；8—脱水器；9—脱轻馏分塔；10—脱重组分塔；11—纯腈槽；12—脱焦槽；13—结晶器；14—过滤器；15—再沸器；16—拔顶塔

图 3 为 Rhône-Poulenc 液相法己二腈生产流程。己二酸和半腈化物稀释剂按重量 1∶1～3 的比例加入溶解锅并加热溶解，保温于 170℃，把比己二酸多 10～12 倍（摩尔比）的氨预热至 200℃，脱水催化剂磷酸的用量为己二酸的 1%（重量）以下（以 0.05～0.5%为宜），三者从列管反应器底部连续并流进入。随着反应时间的延长，温度提高到 250～290℃，至于反应所需 300～360℃，则由导生热载体供给。

反应产物分为两相，气相部分连续进入分馏塔，塔顶馏出氨水、挥发性产物及过量氨气，控制塔顶温度 80～90℃，氨水解吸出的氨与过剩的氨合并，循环用作原料。

由塔中部馏出的工业己二腈，在贮槽内与水充分混合搅拌，洗除杂质，沉降过滤，有机层为粗己二腈，水层回分馏塔，塔底是作为稀释剂并含有己二腈的半腈化物。使之进入刮板式薄膜蒸发器，导生载热体使之保温 300～360℃，搅拌速度为 1500 转/min，底部通入预热氨气，磷酸使之继续脱水生成己二腈，蒸发器顶产物用作稀释剂，底部排残渣。

粗己二腈在闪蒸塔内除去水分、氨和环戊酮。真空蒸馏，第一塔出轻组分；第二塔产精己二腈，塔底为重组分残渣；第三塔把第一塔的轻组分用无机酸、离子交换树脂、常压水解或冷冻结晶除去固体氰基亚胺基环戊烷后进行蒸馏，塔顶的轻组分和氰基亚胺基环戊烷固体一并烧掉，塔底产物返回第一塔。

使用稀释剂的己二腈收率为 84～93%，不用稀释剂则为 65～73.5%。己二腈的消耗定额见表 17。

表 17　每吨己二腈的消耗定额，t

项　目	数　量
己二酸	1.609
氨	0.370
水	120m³
蒸汽	5.40
电	390kW·h

该工艺的主体设备为列管式反应，为了便于清焦，管径为 38～60mm，长度为 4～6m。反应器、分馏塔、刮板式蒸发器等设备材质均为不锈钢。

气相法　气相法有 BASF 法和孟山都法两种。BASF 法的工艺流程见图 4。

含有少量水分的粉末状己二酸，由贮槽经加料器用氮气带入混合室，在此，被 50℃以下的氨载流输送进反应器（1kg 己二酸需标准状态的氨 0.5m³），喷嘴线速度氨/己二酸为 250 m/s。氨气与氮气的体积比为 1∶0.003～0.006；另一股氨气由反应器底部的筛板与

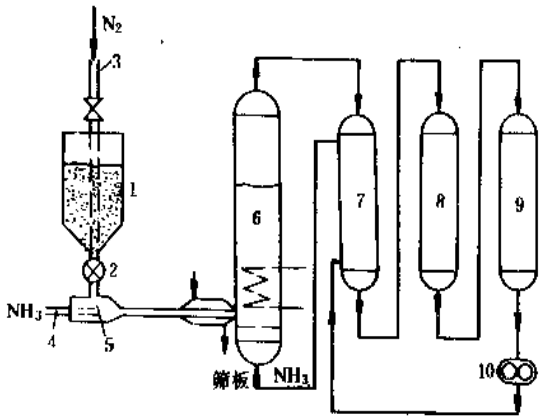


图 4　BASF 气相法己二腈生产流程

1—贮槽；2—加料器；3—N_2 管；4—NH_3 管；5—混合室；6—反应器；7—热交器；8，9—冷却器；10—泵

前一股氨气相遇，供流化床中催化剂沸腾流化，并氨化脱水；催化剂予热至 360～380℃，压力 0.12MPa 为宜，己二酸与氨的摩尔比为 1∶4～20，己二酸的停留时间为 4～6s。流化床上部是气相空间，以分离夹带的固体颗粒。气相产物先通过热交换器，再通过两个冷凝器形成己二腈和氨水为主的冷凝液。粗己二腈经精制，收率为 92～96%。氨气经处理后，使含氮量不超过 10%，经导生载热体加热[48]返回反应器使用。

催化剂为磷酸浸渍硅胶或硼酸，得含磷酸 10%的磷酸硅胶或磷酸硼酸，添加碱金属氧化物以增加催化剂的活性，粒径为 0.1～0.4mm，寿命约 10 天，以 500℃热空气再生，并清除沉积在催化剂表面的积炭和其它有害物质[49]。

流化床反应器、热交换器、冷却器等材质均为不锈钢，泵采用耐腐蚀合金钢制造。

孟山都法[49,50]己二腈生产流程见图 5。

熔融己二酸与高热氨气接触气化（混合蒸气更好），连续通过脱水催化剂生成己二腈。

专门设计的反应器由汽化部分（3 个喷嘴）、空心容器与膨胀室及转化部分（装有催化剂的列管）3 部分组成。气化部分用蒸汽加热；转化部分用导生热载体加热；电热棒直接插入液体中，为了保持温度均匀（370～410℃），装有推进搅拌器，熔融己二酸随过热氨气和蒸汽气化。氨与己二酸的重量比以 1∶(0.8～1.3) 为宜，蒸汽与己二酸的重量比<0.2，空速 350～500h^{-1}。各自通过 3 个喷嘴之一，同心、并发地进入空心容器，继续进入膨胀室，使己二酸有效地气化，温度为 345～400℃，连续进入高温脱水催化剂列管，己二酸停留时间 5s，得高纯度的己二腈，经冷却收集己二腈和水，己二腈进行精制。

硼酸和磷酸混合烧结催化剂的脱水效果优于铝、硅、

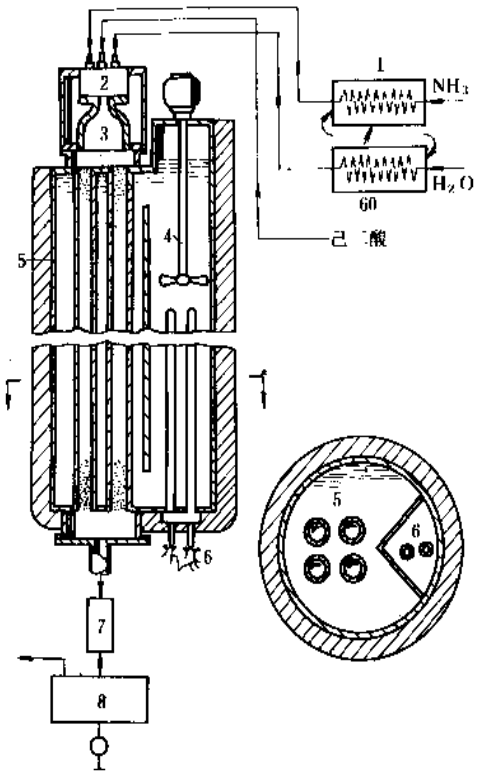


图5　孟山都气相法己二腈生产流程

1—预热器；2—空心容器；3—膨胀器；4—搅拌器；5—催化剂列管；6—电热棒；7—冷凝器；8—贮槽

钙、钼等氧化物催化剂。

表18为乙二腈液相法与气相法的比较。

表18　己二腈液相法与气相法的比较

项　目	液相法	气相法
反应器型式	列管式	流化床或固定床
加热方式	道氏载热体	瓦斯或道氏载热体
加热温度，℃	340	450
反应温度，℃	270～290	360～380
反应压力	稍加压力	稍加压力
己二酸：氨，摩尔比	1：10～12	1：10～20
稀释剂	半腈化物	氮气或过热蒸气
共轭化合物含量，%	0.3～0.5	0.5～1.0
收率，%	84～93	92～96

b. 丙烯腈电解二聚法　该法分溶液法和乳液法两种。

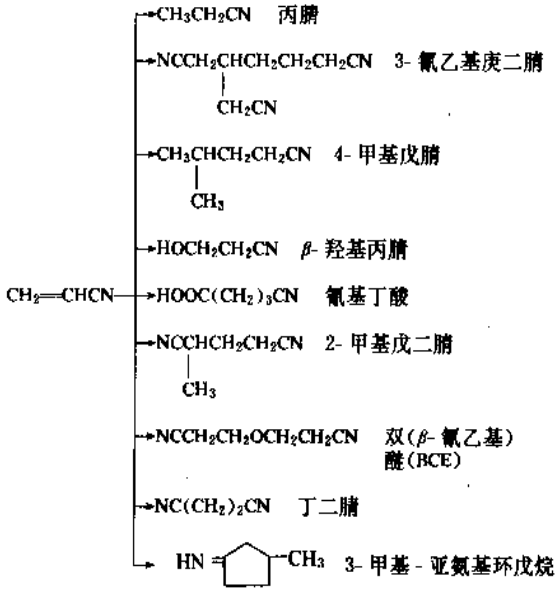
溶液法[43,51,52]　美国孟山都公司开发并工业化了这一方法。它的主要特点是对溶有10～40%丙烯腈的水溶液及含有季铵盐等物质的阴极液进行电解偶联制得己二腈。其主副反应为：

主反应　$2CH_2{=}CHCN+H_2O\longrightarrow NC(CH_2)_4CN+\frac{1}{2}O_2$

阴极　$2CH_2{=}CHCN+2H^++2e^-\longrightarrow NC(CH_2)_4CN$

阳极　$H_2O-2e^-\longrightarrow \frac{1}{2}O_2+2H^+$

副反应



孟山都溶液法丙烯腈电解二聚生产己二腈的工艺流程见图6。

在溶有60%对苯磺酸四乙胺的阴极液(尚含有无机盐、防腐剂、丙腈和产物)中，加入溶有10～40%丙烯腈的水溶液构成电解液。电解液在带有金属电极的电解槽内循环并电解二聚。各项工艺技术参数列于表19。

表19　溶液法丙烯腈电解二聚技术参数

技术项目	数据
电解槽温度，℃	50
阴极液pH值	6～8
线速度，m/s	0.4
电流密度，A/dm²	20～100
槽电压，V	6～12
阳极线速度(阳极液为稀硫酸)，m/s	1～2
电流效率，%	90～92

反应后的阴极电解液的正常组成应见表20。

表20　反应后阴极电解液组成

组　分	含量，%（重量）
己二腈	15
丙烯腈	15
季铵盐	39
水	29
副产物	2

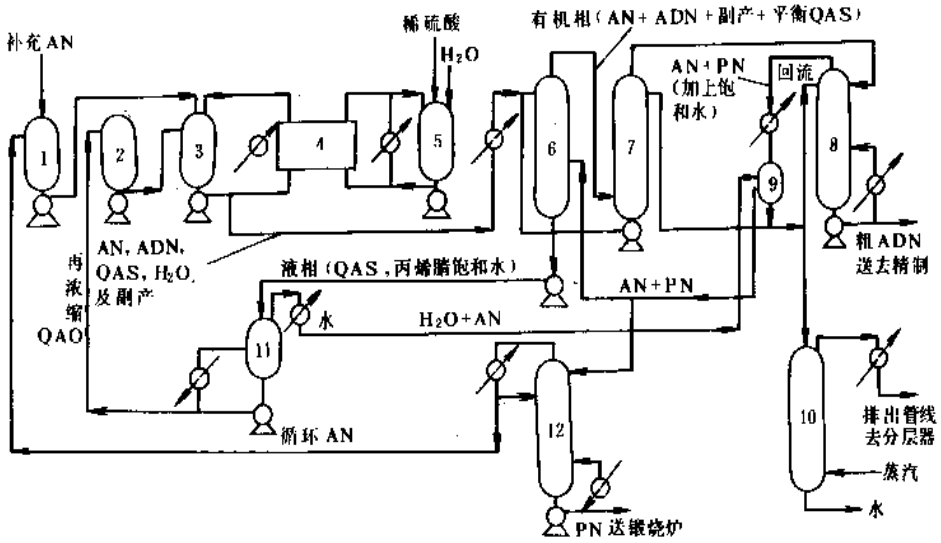


图 6　Monsanto 溶液法丙烯腈电解二聚生产己二腈的工艺流程

1—循环 AN 槽；2—循环 QAS 槽；3—阴极电解液槽；4—电解槽；5—阳极电解液槽；6　ADN 萃取塔；7—QAS 萃取塔；8—AN 汽提塔；9—分离器；10—AN 回收塔；11—QAS 浓缩器；12—PN 脱除塔

图中：AN＝丙烯腈，AND＝己二腈；QAS—季铵盐；PN＝丙腈；粗 ADN＝ADN＋高沸点副产物

上述混合物在第一塔内用丙烯腈萃取，使有机相与无机盐分开，盐的水溶液返回电解槽，有机相进入第二塔。第二塔从粗己二腈里常压蒸馏脱除丙烯腈和丙腈，两者送入第三塔进行分离；第三塔分出的丙烯腈返回电解，丙腈为副产品，粗己二腈送精馏部分进一步精馏。

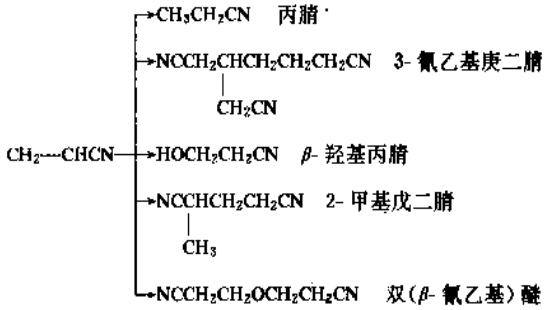
由 3 个减压塔组成精馏部分。第一塔脱轻组分，如丁二腈、甲基戊二腈和羟基丙腈；第二塔蒸出精己二腈，收率达 90～93%，为了防止夹带高沸点杂质（如 2-腈乙基庚二腈等），用碱式碳酸镁、高锰酸钠或重铬酸钾使之分解提纯；由第三塔塔顶得到的是含高沸点杂质的少量己二腈，送回粗己二腈中进一步处理，塔底残渣送去焚烧。

每吨己二腈的消耗定额为丙烯腈 1.08t，电 3000～6000kW·h。

板框式电解槽的材质为聚丙烯，以氯丁橡胶做垫圈，规格1.2×1.2m，电极面积 1m²，阳极为铝合金，阴极为纯铅，阳离子交换膜为隔膜。一般为 24 排电解槽。

乳液法[53,54]　此法为日本旭化成公司在孟山都溶液法的基础上发展起来的新工艺，其主要特点是，少量丙烯腈借助乳化剂、电解质等在阴极液中乳化，电解二聚。

主反应与溶液法相同。副反应如下所示：



旭化成丙烯腈乳液法电解二聚生产己二腈的流程见图 7，它由电解、蒸馏和精馏 3 部分组成。

丙烯腈和水分别连续加至阴极和阳极电解溶液中。阳极液为含有 10%硫酸的稀溶液；阴极液由油相和水相组成，油相约占 15～25%，水相约占 85～75%，前者含有丙烯腈、己二腈、丙腈、200mg/L 的聚乙烯醇乳化剂及其它副产物，后者则为 10%硫酸四乙胺溶液。电解液循环通过带有金属电极的电解槽进行电解二聚。各项工艺技术参数列于表 21。

电解液在第一塔蒸出丙烯腈、丙腈和水，塔底是水、产物己二腈及夹带的电解质；第二塔分离丙烯腈、丙腈和水，丙烯腈经冷却器，一部分返回阴极液贮槽，另一部分流向萃取器，以萃取来自一塔底部含有电解质的己二腈，油相送去精制。

精馏在 3 个减压塔中进行。第一塔顶分出丙烯腈，水

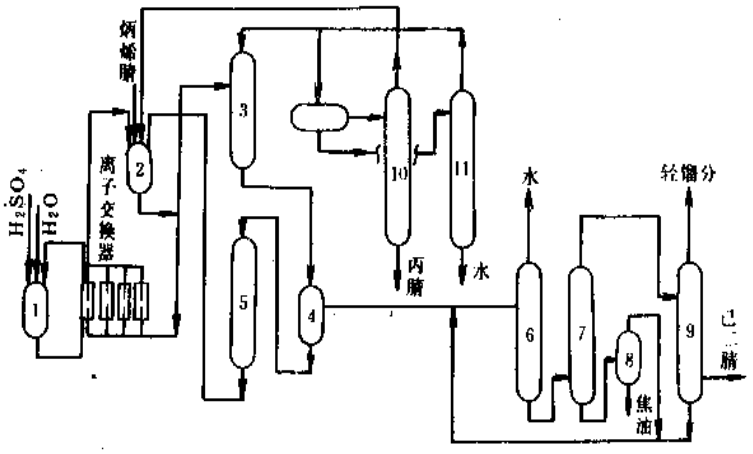


图7　Asahi乳液法丙烯腈电解二聚生产己二腈工艺流程

1—阳极电解液槽；2—阴极电解液槽；3—脱丙烯腈塔；4—积聚器；5—阴离子交换塔；6—闪蒸塔；7—脱重馏分塔；8—蒸发器；9—脱轻馏分塔；10—脱丙腈塔；11—脱水塔

表21　乳液法丙烯腈电解二聚技术参数

技术项目	数据
电解槽温度，℃	50
电流密度，A/dm²	20
阴极液pH值	7～8
线速度，m/s	1.5
电流效率，%	88～89
阳离子交换膜寿命，a	>1

和羟基丙腈，塔底为产物己二腈，流入第二塔进行精馏，得精己二腈；含有己二腈的高沸残液进入第三塔，回收己二腈，己二腈收率91%，残渣送去焚烧。

每吨己二腈的消耗定额为：丙烯腈1.1t，硫酸80kg，电4000kW·h，蒸汽5t。

电解槽为板框式，阳极为硬铅，阴极为纯铅，阳离子交换膜作隔膜，电极有效面积1m²。整个装置12排电解槽，每排有40对电极。

乳液法用高电导载盐，槽电压较低，耗电量也较低；硫酸四乙铵载盐，价廉，用量少，成本与投资都较低；乳液法为乳状液易分离。

丙烯腈电解二聚合成己二腈的各种方法的技术指标见表22[44,56~59]。

c. 丁二烯法　以丁二烯为原料生产己二腈有直接氢氰化和氯化两种方法。

丁二烯直接氢氰化法　杜邦公司开发并实施了这一方法[46,60]，它比氯化法更为优越。主反应为3步：

第一步，生成戊烯腈

$$CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2 + HCN \xrightarrow[\text{溶剂,100℃}]{Ni[P(OR)_3]_3} \begin{cases} NCCH_2CH_2CH{=}CH_2 & 4\text{-戊烯腈} \\ NCCH_2C{=}CHCH_3 & \text{顺,反-3-戊烯腈} \\ NCCHCH{=}CH_2 \quad (CH_3) & 2\text{-甲基-3-丁烯腈} \end{cases}$$

第二步，异构化

$$NCCHCH{=}CH_2 \quad (CH_3) \xrightarrow[\sim 200℃]{ZnCl \cdot Ni[P(POArCH_3)_3]_4} \begin{cases} NCCH_2CH{=}CHCH_3 \\ NCCH_2CH_2CH{=}CH_2 \end{cases}$$

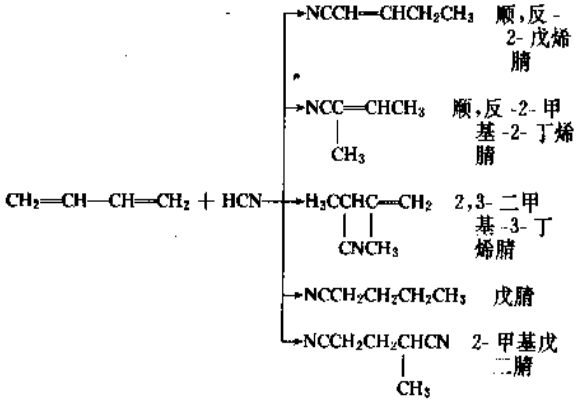
表22　丙烯腈电解二聚合成己二腈各种方法的技术指标

方法	电槽型式	阳极材料	阴极材料	隔膜	电流密度 A/dm²	槽电压 V	电流效率 %	产率 %	耗电量 kW·h/kg	开发情况
孟山都	板框式	铅合金	铅	阳离子膜	20～100	6～12	90～92	90～93	3～6	工业化
旭化成	板框式	Ph Sb	铅	阳离子膜	20	6～7	88～89	91	4	工业化
BASF	C-G式	PbO_2-石墨	石墨	无	7～10	4～5	80～83	82～92	3	中试
UCB/MCI	贮槽	磁铁	石墨	无	8	4～4.5	>80	85～90	3	中试
Rhone Poulenc	板框式	Pb-Sb	铅	无	5～8	5～8	84～91	84～91	3～5	小试
Phillips Petroleum	板框式	铅	铅	无	20	4	91	90	3	小试

第二步，生成己二腈

$$\left.\begin{matrix}NCCH_2CH_2CH{=}CH_2\\NCCH_2CH{=}CHCH_3\end{matrix}\right\}\xrightarrow[ZnCl_2\text{ 或 }CdI_2\text{ 或 }TiCl_3\text{，芳烃溶剂}]{+2HCN,\ ZnCl\cdot Ni[P(POArCH_3)_3]_4}2NC(CH_2)_4CN$$

共有5个副反应：



该工艺分3个反应阶段及己二腈分离与精制过程，见图8。

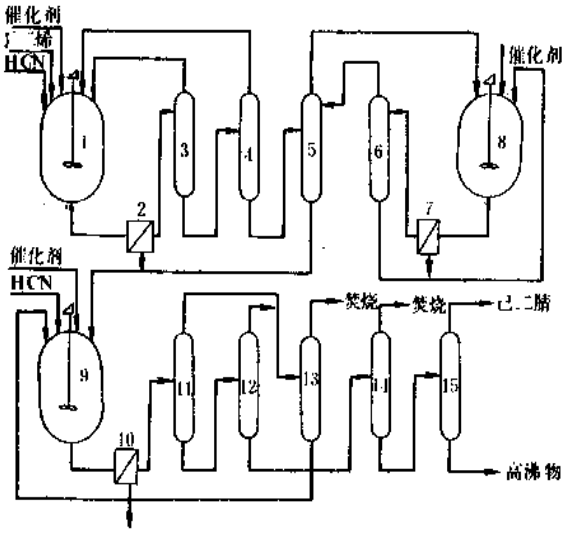


图8　Du Pont丁二烯直接氢氰化法生产己二腈工艺流程

1—丁二烯氢氰化反应器；2,7,10—过滤器；3—蒸发器；4—蒸馏塔；5—蒸馏塔；6—蒸发器；8—异构化反应器；9—己二腈反应器；11—3-戊烯腈蒸馏塔；12—溶剂回收塔；13—2-戊烯腈蒸馏塔；14—2-甲基-2-丁烯腈塔；15—己二腈精馏塔

第一步，生成戊烯腈及其分离。丁二烯与氢氰酸、溶剂、催化剂在装有搅拌器的反应器中进行氢氰化反应，反应温度100℃，以足够的压力使之处于液态，产物在过滤器和蒸发器内分出的催化剂和回收的丁二烯，均返回反应器循环使用。塔底产物送至与异构化系统共用的蒸馏塔进行分离。

第二步，异构化反应及其分离。蒸馏塔顶得到的2-甲基-3-丁烯腈进入有搅拌器的异构化反应器，与循环回收的$ZnCl\cdot Ni[P(POArCH_3)_3]_4$进行反应，制得的4-戊烯腈和顺，反-3-戊烯腈收率较高。塔底产物送第三步反应。

第三步，生成己二腈及其分离。经上述两步反应分离得到的3-戊烯腈和4-戊烯腈以芳烃为溶剂，在附有搅拌器的反应器内进行氢氰化反应，过滤回收的催化剂循环使用。第一蒸馏塔蒸出的3-戊烯腈返回反应器作原料；第三蒸馏塔分出的2-戊烯腈作燃料，塔底产物送第二蒸馏塔回收溶剂，并返回反应器循环使用；得到的产物进第四蒸馏塔分出2-甲基-2-丁烯腈作燃料，塔底产物进第五蒸馏塔蒸出己二腈，送去加氢，残渣焚烧。

反应中使用$Ni[P(OR)_3]_4$、$Ni[P(OArCH_3)_3]_4$等催化剂，使用溶剂既可延长寿命，又可提高选择性。在催化剂中添加$ZnCl_2$、CdI_2、$TiCl_3$等助催化剂，可以提高第二、三步反应的选择性。

丁二烯氯化法　这是杜邦公司开发的老方法[45,61~63]，它分氯化、氰化和加氢3个反应步骤。该法工序长、要用腐蚀性强的氯气，要有高度的管理水平和技术能力方能正常生产。

氯化反应：它以游离基历程进行放热反应。

主反应为：

$$CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2+Cl_2\xrightarrow[270\sim320℃]{\text{气相}}\underset{\text{顺,反-1,4-二氯-2-丁烯}}{CH_2CH{=}CHCH_2}\underset{Cl}{|}\quad+\quad\underset{\text{1,2-二氯-1-丁烯}}{CH_2CHCH{=}CH_2}\underset{Cl}{|}$$

此外生成1,4-二氯丁二烯和1,2,3,4-四氯丁烷等副产物。

氰化反应：

$$\left.\begin{matrix}CH_2ClCH{=}CHCH_2Cl\\CH_2ClCHClCH{=}CH_2\end{matrix}\right\}+NaCN\xrightarrow[\text{盐酸，90~150℃}]{Cu_2Cl_2\text{，铜粉}}\left\{\begin{matrix}NCCH_2CH{=}CHCH_2CN\quad\text{顺,反-1,4-二氰基-2-丁烯}\\NCCH{=}CHCH_2CH_2CN\quad\text{顺,反-1,4-二氰基-1-丁烯}\end{matrix}\right.$$

加氢反应：

$$\left.\begin{matrix}NCCH_2CH{=}CHCH_2CN\\NCCH{=}CHCH_2CH_2CN\end{matrix}\right\}+H_2\xrightarrow[\text{气相或液相，100~260℃}]{\text{Pd、Pt、Rh 等催化剂}}NC(CH_2)_4CN$$

其工艺流程见图9。

经过干燥的丁二烯和氯气（摩尔比为4~10∶1）分别予热到适当温度混合，控制反应温度为270~320℃。

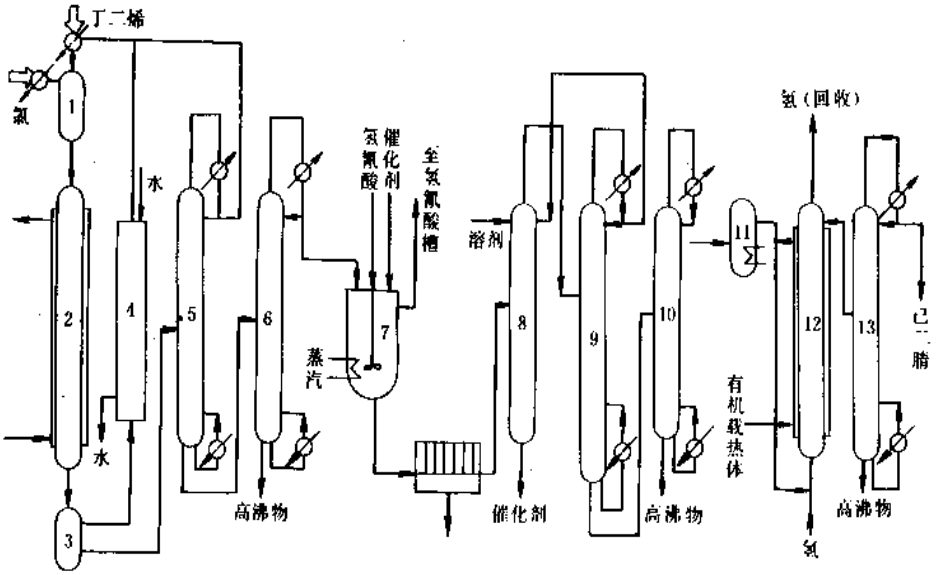


图9　丁二烯氯化法生产己二腈工艺流程

1—预混合器；2—氯化反应器；3—贮槽；4—水洗塔；5.6—蒸馏塔；7—反应器；8—萃取塔；9—汽提塔；10.13—蒸馏塔；11—蒸发器；12—常压加氢塔

超过320℃，脱氯化氢的副反应增加，低于200℃，既降低了反应速度，又增加多氯化物副产物。反应产物为3,4-二氯-1-丁烯和顺，反-1,4-二氯-2-丁烯（它们的摩尔比约为35∶10∶45）的混合物，转化率10～25%（以丁二烯计），选择性85～95%（以混合二氯丁烯计）。

氯化后的产物加氢氰酸、催化剂后进入氰化反应器，90～150℃下进行反应。为使反应物能充分混合，加入适量水或其他溶剂。回收过剩的氢氰酸。反应液冷却后用溶剂萃取并分出萃取液，生成的氰基丁烯几乎全部是异构体（熔点为75℃），将它汽化蒸出，加10倍量的氢送入常压加氢塔。

常压加氢塔控温250℃，加入钯、铂或铑等催化剂加氢，粗己二腈经精馏得精己二腈，收率为95%。

其它合成己二腈的方法见文献［56，64～67］。

（4）产品规格与测试方法　国际上工业己二腈没有统一质量标准，各国生产厂家自订企业标准（表23）。己二酸法、丙烯腈电解二聚法和丁二烯法生产的己二腈，其纯度均不低于99.5%，杂质及其含量取决于工艺方法，略有出入。

乙二腈及所含杂质的分析方法，工业上一般采用气相色谱法和化学法进行分析。

（5）生产概况[68]　全世界己二腈的产量1980年已达百万吨，其中美国4×10^6kt。1992年的统计表明，美国的年产量已超过6.2×10^6kt。

己二腈最大的生产公司是美国的杜邦和孟山都两公司，共3个生产工厂；在西欧，英国ICI的PLC和法国Rhône-Poulenc SA (Saint-Fons)使用己二酸生产己二腈的工艺路线，法国Rhône-Poulenc在Chalampe的工厂（Du Pont/Rhône-Poulenc联合公司的SNC Butachimie）在使用丁二烯三步法，BASF PLC采用丙烯腈电解二聚法；在日本主要是旭化成公司用电解二聚法生产己二腈；在中国，主要是辽阳石油化纤公司和上海天原化工厂，前者引进法国Rhône-Poulenc公司技术以己二酸为原料进行生产，年生产能力为2×10^7kt。

表23　己二腈的规格

国　别	高锰酸钾值		易水解产生的氨 %	酸　值		色　度 HAZEN
	mmol/g腈	mmol/100g腈		mmol/g腈	0.1mol NaOH mmol/100g腈	
法　国	0.221	700	0.1	0.001	1	40～50
意大利	0.016		0.2	0.00003		10～20
前苏联（国标）	0.15		0.001	0.000036		

各国家和地区己二腈生产能力、进出口状况及价格分别见表24、表25。

表24　美国己二腈供需状况①，kt

年份	生产	进口	出口	消耗(生产己二胺的用量)
1980	396.9	39.0		434.5
1981	369.7	61.2		430.9
1982	299.4	56.7		355.6
1983	349.3	79.8		428.6
1984	358.3	84.4	0.9	441.8
1985	366.0	84.8	6.8	444.1
1986	437.7	54.9	24.9	467.6
1987	480.3	58.9	39.5	499.8
1988	473.5	61.2	35.8	498.9
1989	516.6	36.7	39.5	513.9
1990	489.9	40.4	34.5	495.8
1991	530.7	6.4	49.9	487.1
1992②	623.7			

① 己二腈主要用于加氢生产己二胺(HMDA)。己二胺很少进行国际贸易，因为它与空气接触易变质，以固态或水溶液大规模转运是困难的。多以它的前身-己二腈进行贸易，对于加氢能力强的国家尤其是这样。

② 美国3个生产厂家的产量

杜邦公司　　孟山都公司

杜邦化学品公司　　孟山都化学公司

Orgnge, TX 220.0　　Decatur AL 188.2

Victoria, TX 215.5

表25　美国己二腈进出口价格，美元/lb①

年份	进口	出口②		
		价格	量，10^6lb①	总价，百万美元
1978	0.64			
1979	0.88			
1980	0.94			
1981	0.88			
1982	0.84			
1983	0.88			
1984	0.84	0.67	2	2
1985	0.76	0.60	15	9
1986	0.89	0.42	55	23
1987	0.89	0.37	87	32
1988	0.90	0.38	79	30
1989	0.87	0.39	87	34
1990		0.40	76	40
1991		0.45	90	45
1992③		0.405	59	34

① 1 lb=0.4536kg。

② 向加拿大出口。

③ 1992年6月统计数字。

(6) 用途　己二腈在工业上主要用作生产己二胺的中间体，也用于电子、轻工、造纸等工业部门。

① 加氢得己二胺，供作生产尼龙66、尼龙610、亚乙基异氰酸酯、聚氨酯的原料。

② 水解制己二酸。

③ 合成三聚氰胺-尿素氨基树脂的原料，是纺织工业的辅助材料，可用于涂敷纸张、玻璃纸等。

④ 提高聚合物的稳定性和抗氧性。己二腈和聚丙烯的混合物，在惰性介质中，经过粉碎和紫外线照射后，提高了聚丙烯的抗氧性和稳定性；己二腈也适用于聚丙烯腈、聚甲醛和聚甲基丙烯酸酯的处理；也用于制造橡胶促进剂和防锈剂。

⑤ 含有己二腈的洗涤剂可提高洗涤效果，50～80℃洗涤效果尤佳。

⑥ 己二腈用作丙烯腈、甲基丙烯腈和甲基丙烯酸甲酯三元共聚体纺织的溶剂；己二腈和四氢呋喃的混合物可用作PVC纤维湿纺和干纺的溶剂；是分离二烷基二氯硅烷、三烷基硅烷与氯硅烷歧化反应的介质和有效的芳烃萃取剂。

⑦ 己二腈可除去$SiCl_4$中的BCl_3，经蒸馏可得高纯度半导体材料$SiCl_4$精品。

⑧ 可用作聚酰胺的着色剂，如粉沫酞花青涂料及与聚酰胺共熔，静置30min，呈淡天蓝色。

⑨ $C_{1\sim4}$的烷基硼烷，例如$C_2H_5B_{10}H_{13}$，与己二腈(或其它脂肪族二腈)加热至50～150℃，得到线型玻璃状聚合物，与固体氧化剂共同用作火箭燃料。

⑩ $C_4\sim C_{14}$的烷基己二腈浸渍各种包装纸张，既能杀虫灭菌，又能防止发霉和虫蛀。

⑪ 分析化学中研究有机酸在己二腈中的相对强度和用作电位滴定的介质。

⑫ 漂白剂中添加己二腈助剂，可漂出白度极高的棉纱。

⑬ 可用作镀镍的光亮剂，使镍镀层均匀发亮。

(7) 毒性、安全及贮运　己二腈为有毒物质，空气中最高容许浓度为1～15mg/m³。鼠(口服)LD_{50}为300mg/kg，口服致死量为450mg/kg；皮肤接触致死量为2000mg/kg，吸入致死量为3.0mg/0.25h。

生产现场应有良好的通风和工业卫生设施。生产和加工工人有溶血型高色素贫血，白血球减少等血液成分变化。可引起痉挛，对肝、脾、肾等都有影响。吸入己二腈蒸气或偶尔误吞数毫升己二腈，会引起恶心、呕吐、刺激粘膜和头昏目眩，应立即送医院治疗，注射硫代硫酸钠等药品，以恢复心、肺正常；若呼吸困难，脉搏加快，意识模糊，血压显著降低，四肢及面部麻木或抽搐，必须输氧；己二腈溅入眼睛，用大量水冲洗20min以上，然后送医院治疗；与皮肤接触，要用足量肥皂和水洗涤。

一旦设备泄漏，现场人员要处于上风头，立即有效

地用容器收集和组织抢修；被沾污的场地用木屑、灰或泥土覆盖吸收，清扫干净后再用肥皂水洗涤，集中处理。

一旦己二腈着火，灭火人员要带防毒面具，用二氧化碳和泡沫灭火器灭火。大量水虽不能直接灭火，但可降低有害气体浓度，降低火场温度，有利于救火和灭火。

海关规定己二腈为E级可燃液体，使用驳船运输时，美国海关规定，必须有E级可燃液体的检查执照方为有效。陆上运输没有严格规定，也应参照易燃、有毒化学品进行贮运。

建造船舶、贮槽、联运设备的材质是碳钢和316不锈钢；输送己二腈可用离心泵和往复泵，设备管件衔接使用白色石棉盘根。

采用铁桶包装，每桶200kg。

(8) 三废治理　己二腈生产中的副产物丙腈和甲基戊二腈可分别用于制取丙酸和芳烃的有效萃取剂。三废治理见表26。

表26　己二腈的三废治理

三废	来　源	处 理 方 法
废气	己二酸法的氨尾气丁二烯法氢氰酸尾气	用水吸收、解吸回收氨气用于生成己二腈用碱吸收后，废气焚烧
废液	己二酸法含有少量己二腈的氨水	解吸回收氨气并用于生成己二腈；乳浊液用油水分离器回收己二腈，生化处理残渣
	丙烯腈和己二腈废水	用阳离子交换树脂除去金属离子后，生化处理
	己二腈低沸物	生化处理或焚烧
废渣	己二腈高沸物	焚烧

2.4.1.8.　辛二腈　辛二腈[629-40-3]，又名1,6-二氰己烷，六亚甲基二氰，软木二腈（hexamethylene dinitrile，1,6-dicyanohexane，suberonitrile），分子式$C_8H_{12}N_2$，结构式$NC(CH_2)_6CN$，分子量136.20。

无色液体。熔点−3.5℃，沸点185℃（2kPa）；相对密度d_4^{20} 0.954，折射率1.4436，闪点112℃。溶于氯仿。

以二甲亚砜为溶剂，可由1,6-二溴己烷与氰化钠作用制得。

$$Br(CH_2)_6Br+2NaCN \xrightarrow[90℃]{(CH_3)_2SO} NC(CH_2)_6CN$$

粗辛二腈经减压蒸馏，收集184～186℃（2kPa）馏分。

用作有机合成中间体。

有毒，慢性中毒可引起白血球减少。

2.4.2.　不饱和单腈和多腈

2.4.2.1.　丙烯腈　见丙烯腈。

2.4.2.2.　甲基丙烯腈　甲基丙烯腈[126-98-7]，又叫2-甲基-2-丙烯腈（methacrylonitrile，α-methacrylonitrile，2-methyl-2-propenenitrile，iso-propenylnitrile，iso-propene cyanide），分子式C_4H_5N，结构式$CH_2=C(CH_3)-CN$，分子量67.09。

无色液体，熔点−35.8℃，沸点90.3℃，相对密度d_4^{20} 0.8001，折射率n_D^{20} 1.4003，闪点12℃。在20℃与50℃的条件下，甲基丙烯腈在水中的溶解度分别为2.57、2.69，水在甲基丙烯腈中的溶解度分别为1.62、2.83。20～25℃下，能与丙酮、乙醇、乙醚、辛烷、甲苯混溶，不溶于水。

可由异丁烯经氨氧化可以制得。

$$CH_2=C(CH_3)-CH_3 + NH_3 + \frac{3}{2}O_2 \xrightarrow{催化剂} CH_2=C(CH_3)-CN$$

原料C_4烯的组成大致为：1-丁烯44.2%，异丁烯31.6%，2-丁烯12.5%，其余为其它C_4组分。

C_4烯烃、氨和经水汽饱和的湿空气按1∶1.4∶13～14比例在预热器中混匀，预热到180～200℃，从反应器底部进入反应器，以0.5m/s的线速度使催化剂处于流化状态，在440～460℃下进行催化氨氧化反应。催化剂为磷-钼-铋-锑体系，异丁烯的转化率为77.15%，甲基丙烯腈单程选择性为51.7%。

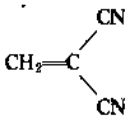
原料C_4烯烃中含有的1-丁烯，在上述反应过程中，被氧化为丁二烯，收率为44.9%，1-丁烯的转化率达76.31%。采用这种工艺，同时可得甲基丙烯腈和丁二烯两种产品。

甲基丙烯腈与甲基丙烯酸共聚可得聚甲基丙烯酰亚胺（polymethacrylimide），为已商业化的工程塑料，在Röhm（前联邦德国）的注册商标名称为"Rohacell"[69]。甲基丙烯腈本身也能聚合成高分子材料。也是有机合成的重要原料，经水解、酯化可得甲基丙烯酸甲酯。

本品为易燃物，有催泪作用。中毒症状为皮炎、流泪、头痛、虚弱、恶心、呕吐、腹泻、黄疸、死亡。大鼠（口服）LD_{50} 250mg/kg，兔（皮肤）350mg/kg；致死最低量，小鼠（腹膜内）100mg/kg；致死最低浓度，大鼠（吸入）1000ppm/4h。有肝病者禁止接近。溅入眼睛内，要用大量水冲洗；用肥皂及大量水冲洗沾染的皮肤；中毒严重者每5min吸一次亚硝酸戊酯，或静脉注射3%亚硝酸钠10ml，继而注射25%的硫代硫酸钠50ml。

常温下可着火燃烧，应贮于低温处，附近严禁火种，着火后应用二氧化碳、泡沫灭火器灭火。

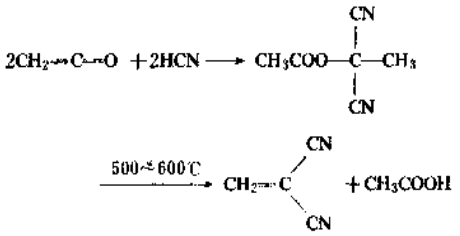
2.4.2.3.　1,1-二氰基乙烯　1,1-二氰基乙烯又名亚甲基丙二腈（1,1-dicyanoethylene，vinylidene cyanide，

methylene malononitrile)，分子式 $C_4H_2N_2$，结构式  ，分子量 78.07。

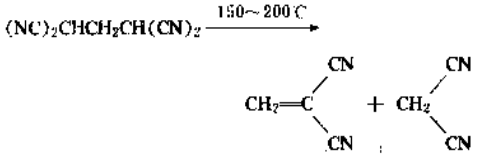
无色液体，熔点 9.7℃，沸点 40.0℃ (0.65kPa)，50.5℃ (1.3kPa)，154.0℃ (101.3kPa)；相对密度 d_4^{35}0.992，折射率 n_D^{20} 1.4411。

它是极易聚合的单体，与水、醇、胺、酰胺、酮接触会自动聚合；溶于苯、硝基甲烷和三氯乙烯，不溶于脂肪族烃；可为二氧化硫、有机磺酸、磺酰卤、正或异-丁酸、光气、一氧化氮、二氧化氮、低级脂肪烃的全卤化物及卤化硼的稳定剂。

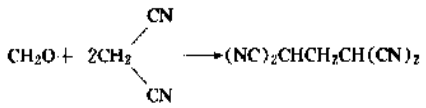
亚甲基丙烯腈可由 1-乙酸基-1,1-二氰基乙烷[70]热解来生产，该中间体可由乙烯酮与氢氰酸或乙酐与氰化钠作用来制得[71]。



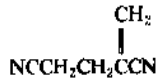
亚甲基丙二腈还可通过 1,1,3,3-四氰基丙烷热解制得。



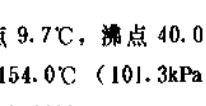
1,1,3,3-四氰基丙烷可由甲醛与丙二腈合成。



本品主要用于合成工程塑料和纤维。也可用作有机合成的中间体，可进行聚合反应，也可与其它单体共聚。

2.4.2.4. 2-亚甲基戊二腈　2-亚甲基戊二腈 [1572-52-7]，又名 2,4-二氰基-1-丁烯 (2-methyleneglutaronitrile, acrylonitrile dimer, 2,4-dicyano-1-butene, 2-methylenepentanedinitrile)，分子式 $C_6H_8N_2$，结构式  ，分子量 106.13。

无色液体，微溶于水、乙醇、丙酮和苯，溶于一系列极性有机溶剂中，不溶于己烷。熔点 −9.5℃，沸点 124～125℃ (1.33kPa)，103℃ (0.86 kPa)，75～78℃ (0.02kPa)，相对密度 d_4^{25} 0.9756，折射率 n_D^{20} 1.4568。

分子内有 3 个官能团，使得本品有很强的化学活性。与氢氰酸加成生成 1,2,4-三氰基丁烷，继续脱去 1 分子氰化氢得 1,6-己烯二腈的混合物，它是合成己二腈和己二胺的重要中间体和有效途径。2-亚甲基戊二腈加氢可以得到一系列饱和衍生物，例如 2-甲基戊二腈、1,5-二氨基-2-甲基戊烷、5-氨基-2-甲基戊腈（用为制药的原料）及 3-甲基哌啶（  ）等。它与丙烯腈或丁二烯共聚可以得到性能优异的合成纤维或合成橡胶。

加有稳定剂的 2-亚甲基戊二腈，不发生加成反应。

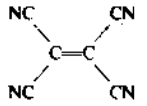
丙烯腈电解二聚是工业生产 2-亚甲基戊二腈的主要方法[73]，在叔胺和金属卤化物存在下，丙烯腈也可二聚成 2-亚甲基戊二腈[74]。

2.4.2.5. 3-己烯-1,6-二腈　3-己烯-1,6-二腈 [1119-85-3]，又名 1,4-二氰基-2-丁烯，β-二氢粘康二腈 (3-hexen-1,6-dinitrile, 1,4-dicyan-2-butene, β-dihydromucodinitrile)，分子式 $C_6H_6N_2$，结构式 $NCCH_2CH{=}CHCH_2CN$，分子量 106.13。

无色固体，熔点 76℃，沸点 117～118 (0.106kPa)。在 100ml 下列溶剂中，22℃时的溶解度分别为：甲苯 4.0，二甲苯 1.0，氯苯 2.6，乙醇 2.3，水 0.8 (20℃)。

经选择加氢可得己二腈（见 2.4.1.7. 己二腈），彻底加氢得己二胺。

3-己烯-1,6-二腈的生产方法见 2.4.1.7. 己二腈。

2.4.2.6. 四氰（基）乙烯四氰乙烯[670-54-2]，简称 TCNE (tetracyanoethylene, ethylenetetranitrile)，分子式 C_6N_4，结构式  ，分子量 128.09。熔点 197～198℃ (198～200℃)，沸点 223℃，相对密度 d_4^{25}1.318，折射率 n_D^{25} 1.560。130℃ (0.665kPa) 升华，有很高的燃烧热 −3032kJ/mol。

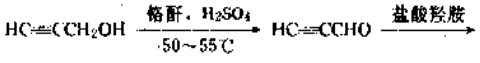
四氰乙烯存在 4 个强电负性取代基，是缺电子的烯烃衍生物，很容易与芳烃构成电子转移复合物，可用作各种颜色反应的鉴定试剂。TCNE 很容易进行加成、环合、置换等一系列反应，详见文献 [75]。

可由二氯丙二腈或二溴丙二腈经脱卤素双分子偶联而制得。

2.4.2.7. 丙炔腈　丙炔腈 [1070-71-9] (cyanoacetylene, propargylonitrile, propynonitrile)，分子式 C_3HN，结构式 $HC{\equiv}CCN$，分子量 51.05。

液体。熔点 5℃，沸点 42.5℃，相对密度 d_4^{17} 0.8167，折射率 n_D^{20} 1.3868。易溶于乙醇，难溶于水。遇光或空气易分解。

可由丙炔醇氧化、肟化、脱水制得。



$$HC{\equiv}CCHNOH \xrightarrow[-H_2O]{\text{乙酐}} HC{\equiv}CCN$$

也可由丙烯腈加溴、脱除溴化氢制备。

$$H_2C{=}CHCN \xrightarrow[\text{光}]{Br_2} CH_2BrCHBrCN \xrightarrow[\text{裂解，}-2HBr]{570℃} HC{\equiv}CCN$$

所得产品进行减压蒸馏，收集 42～45℃ (2.7kPa) 馏分即为成品。

用为医药的中间体。

2.4.3. 取代腈

2.4.3.1. 氯乙腈　氯乙腈 [107-14-2]，又名氯氰基甲烷 (chloroacetonitrile, chloro-cyanomethane, monochloroacetonitrile)，分子式 C_2H_2ClN，结构式 $ClCH_2CN$，分子量 75.50。

无色发烟液体。熔点 38℃，123～124℃ (124～126℃) (101.3kPa)，60～61℃ (13.3kPa)，30～32℃ (2.0kPa)；相对密度 d_4^0 1.1896，折射率 n_D^{20} 1.426。与烃、乙醇、乙醚可混溶，不溶于水。

在 $SnCl_4$ 存在下，乙腈进行光氯化是较好的生产方法[76]。所得产物为一氯、二氯、三氯乙腈的混合物，经蒸馏加以分离[77]。

氯乙酰胺经五氧化二磷脱水，也可制得氯乙腈[78]。

$$ClCH_2COOH \xrightarrow[H_2SO_4,\ \triangle,\ \text{回流}]{C_2H_5OH} ClCH_2COOC_2H_5$$

$$\xrightarrow[0°\sim15℃]{NH_4OH} ClCH_2CONH_2 \xrightarrow[H_2O]{P_2O_5} ClCH_2CN$$

所得粗产品经脱水 (P_2O_5 和 MgO)，再减压蒸馏得精品氯乙腈。

此外，在 DMF 存在下，羟基腈与光气作用；吡啶存在下，羟基腈与亚硫酰氯 ($SOCl_2$) 或五氯化磷作用；氨基乙腈与亚硝酰氯 (NOCl) 作用或二氯乙炔与氨反应均可得氯乙腈。

本品为重要有机中间体，用于合成心血管药物胍乙啶(guanethidine)[79] 又名 (1-[2-guanidinoethyl]octahydroazocine)和杀虫剂 Fenoxycarb[80]。

本品有强刺激性和催泪作用。

2.4.3.2. 三氯乙腈　三氯乙腈 [545-06-2] (trichloroacetonitrile, trichlorocycmomethane)，分子式 C_2Cl_3N 结构式 Cl_3CCN，分子量 144.40。无色液体，熔点 −42℃，沸点 85.7℃ (101.3kPa)，相对密度 d_4^{25} 1.4403，折射率 n_D^{20} 1.4409。与水互不混溶。

三氯乙酰胺经五氧化二磷脱水可以制得三氯乙腈[81]；乙腈在水存在下进行气相氯化[82]或在催化剂 ($HgCl_2$ 或 $AlCl_3$) 存在下进行光化学氯化[83]均可制得三氯乙腈。

三氯乙腈是有机合成中间体。用于合成杀菌剂 Etridiazole等[84]。

在三氯化铝作用下，它可与芳烃作用生成三氯甲基酮亚胺，该中间产物在酸性介质中水解生成三氯芳乙酮，在碱性介质中则得芳腈和氯仿，称之为 Houben-Fischer 反应。

$$Cl_3CCN \xrightarrow[ArH]{AlCl_3} Ar{-}\underset{\displaystyle NH\cdot HCl}{\overset{}{C}}{-}CCl_3 \begin{cases} \xrightarrow[H_2O]{H^+} ArCOCCl_3 + NH_4Cl \\ \xrightarrow{OH^-} ArCN + CHCl_3 \end{cases}$$

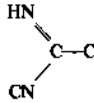
2.4.3.3. 乙醇腈　乙醇腈 [107-16-4]，又名羟乙腈，甲醛氰醇，glycolonitrile, hydroxyacetonitrile, formaldehyde cyanohydrin)，分子式 C_2H_3NO，结构式 $HOCH_2CN$，分子量 57.05。详见氰醇。

2.4.3.4. 丙酮氰醇　丙酮氰醇[75-86-5]，又名 2-甲基-2-2 羟基丙腈、甲基乳腈、氰丙醇、α-羟基异丁腈 (acetone cyanohydrin, 2-methyl-2-hydroxypropane-nitrile, 2-methyllactonitrile, α-hydroxy-iso-batyronitrile)，分子式 C_4H_7NO，结构式 $CH_3\underset{\displaystyle CN}{\overset{\displaystyle OH}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}CH_3$，分子量 85.11。丙酮氰醇是最重要最典型的氰醇。详见氰醇。

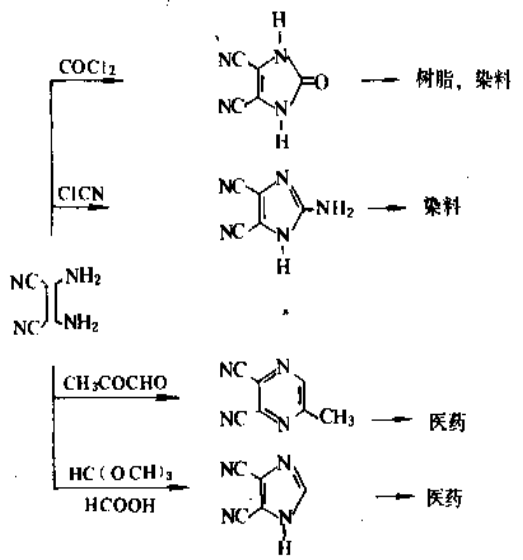
2.4.3.5. 二氨基马来腈　二氨基马来腈 [18514-52-8]，简称为 DAMN，又名 1,2-二氨基-1,2-二氰基乙烯，2,3-二氨基-2-丁烯二腈 (diaminomaleonitrile, diaminomaleic dinitrile, 1,2-diamino-1,2-dicyanoethene, 2,3-diamino-2-butenedinitrile)，分子式 $C_4H_4N_4$，结构式 $NC{-}\underset{\displaystyle NH_2}{\overset{}{C}}{=}\underset{\displaystyle NH_2}{\overset{}{C}}{-}CN$，分子量 108.10。

浅棕色针状晶体，熔点 183℃ (分解) (184℃)，升华温度 120℃ (0.013kPa)，相对密度 1.29，折射率 n_D^{20} 1.5898。25℃时，在 100ml 溶剂中溶解的克数分别为：水 0.5，丙酮 15，甲醇 6.1。还微溶于二噁烷，不溶于苯、二甲苯及二硫化碳。

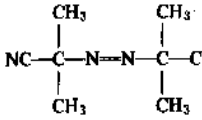
它是氰化氢的四聚体。在催化剂烃基铝作用下，氰化氢四聚可生成二氨基马来腈，此项技术在 Du Pont、Kyowa Gas 和 Nippon Soda 等公司已实现工业化[86]。Nippon Soda 年生产能力为 200t，正拟扩大生产规模[87]。日本尚有近 20 个小型试验厂在小规模生产。它和



有广泛的应用价值，是合成医药、染料等杂环化合物的初始原料[88]。

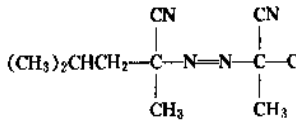


2.4.3.6. 2,2′-偶氮双（异丁腈）和 2,2′-偶氮双(2,4-二甲基戊腈)　2,2′-偶氮双（异丁腈）[2,2′-Azo-*bis* (isobutyronitrile)] [78-67-1]，简称偶氮二异丁腈，商业代号 V_{azo} 64。分子式 $C_6H_{12}N_4$，结构式



，分子量 164.21。

白色针状晶体或粉末，熔点 102℃，不溶于水，溶于醇、乙醚、甲苯、苯胺。遇热分解，加热到 100℃时，熔化并迅速分解，放出氮气及氰化物。分解过程放出大量热，并易引起着火和爆炸。若 30℃下贮存，数月即显著变质。2,2′-偶氮双(2,4-二甲基戊腈)[2,2′-A_{zo}-*bis*-(2,4-dimethyl Valeronitrile)][4419-11-8]，简称偶氮二异庚腈，商业代号 V_{azo} 52，分子式 $C_{14}H_{24}N_4$，结构式



，分子量 248.37。白色菱形片状结晶，溶点顺式（占 55%）为 55.5～57℃，反式（占 45%）为 74～76℃。不溶于水，溶于醇、乙醚、有机溶剂。遇热急剧分解放出氮气和氰化物，并释放出大量热量。若 30℃下贮存，约 10 天即完全分解失效，故须保存于 10℃以下。

V_{azo}64 与 V_{azo}52 在各种溶剂中的溶解度列于表 27。

这两种化合物可以在各种溶剂中，以一级反应速率产生游离基而无明显的诱导链分解。可用于本体、溶液和悬浮聚合的引发剂；是乙烯基聚合和链反应（氯化）的游离基有效来源；由于不产生氧化残渣，非常适宜于制革和染色，以防止氧化降解。它们在溶液中遇热分解生成游离基并放出氮气，可用下述通式表示：

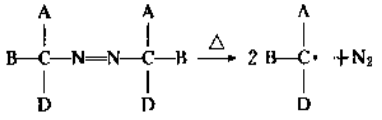


表 27　V_{azo}64 和 V_{azo}52 的溶解度，g/100g 溶剂①

溶　剂	V_{azo}64		V_{azo}52	
	0℃	25℃	0℃	25℃
丙酮	12		39	75
丙烯腈	20	38		
苯	<1	11	49	108
四氯化碳		0.7		
氯仿	17	25	54	100
二氯甲烷	21.5	40		
二异丁基酮	2	6		
N,*N*-二甲基乙酰胺	7	21		
二氧六环	<1			
乙醇（无水）		2.7	9	20
乙醇 2B		2.7		
乙酸乙酯	5	14	35	100
乙醚		4		
氯乙烯	4	23		
甲酰胺		0.5		
氟里昂 113（三氯三氟乙烷）	<1			
庚烷		0.5	4	6
Isopark②			2	6
异丙基乙酸酯	4	9		
异丙醇		0.7	5	22
甲醇	2.5	7.5	11	39
甲基异丁基酮	3	13		
甲基乙基酮	13	30		
甲酸甲酯	10	26		
甲基丙烯酸甲酯	4	10	28	85
甲氧基乙酸甲酯	8.5	20		
干洗溶剂汽油（Stoddard solvent）			6	18
苯乙烯	3	8	27	96
甲苯	2	7	35	82
醋酸乙烯酯			28	85
VM & P 石脑油			5	18
二甲苯		2.5	27	79
水	<0.01	0.04		0.009
液体石蜡（Nujol）③			0.2	0.3
混合物［50%：50%（重量）］				
苯＋DMF	8	21		
苯＋甲酸甲酯	15	33		
苯＋甲氧基乙酸甲酯	8	20		

① [89]。

② Exxon Co..

③ Plough Inc..

分解为一级反应，形成游离基的速率可以通过调节温度加以控制。在甲苯中的半衰期为温度的函数，其关系式及变化趋势见图10。分解速率基本上与溶剂无关[90]，两者的活化能约为130kJ/mol（31kcal/mol）。

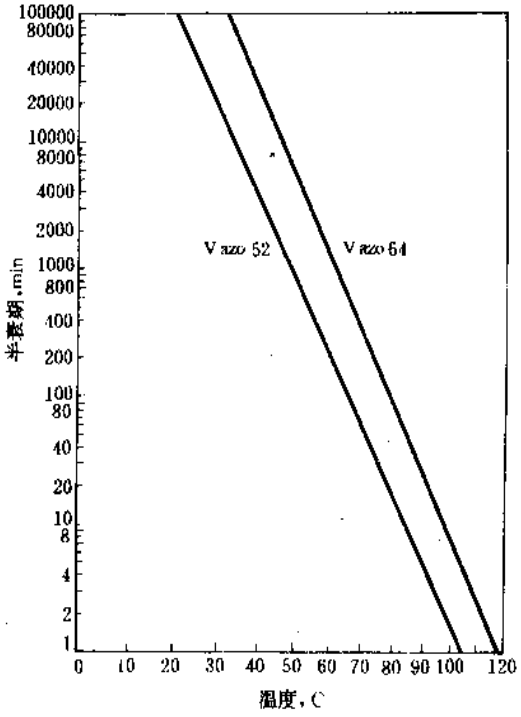


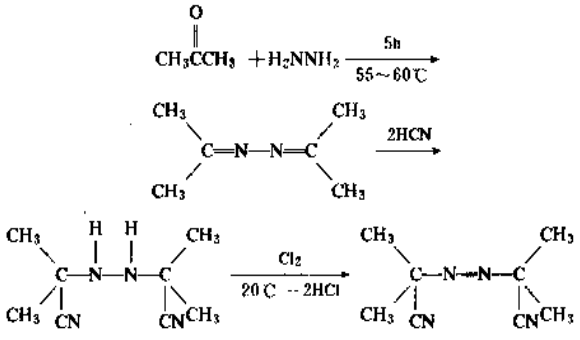
图10　V_{azo}聚合引发剂在甲苯溶剂中的半衰期[89]

$V_{azo}52$：$\lg(t_{1/2})=6767\ (1/T)-18.037$

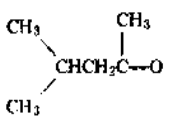
$V_{azo}64$：$\lg(t_{1/2})=7142\ (1/T)-18.355$　T，K

偶氮二异丁腈的生产方法主要有两种。

① 以丙酮、水合肼、氰化钠为原料，配料比为：HCN：丙酮：肼＝1L：1.5036kg：0.415kg。



② 以丙酮氰醇、水合肼为原料进行反应，然后再氯氧化。偶氮二异庚腈的生产方法与偶氮二异丁腈基本相同。它以甲基异丁基酮、水合肼、氰化钠为原料进行合成。



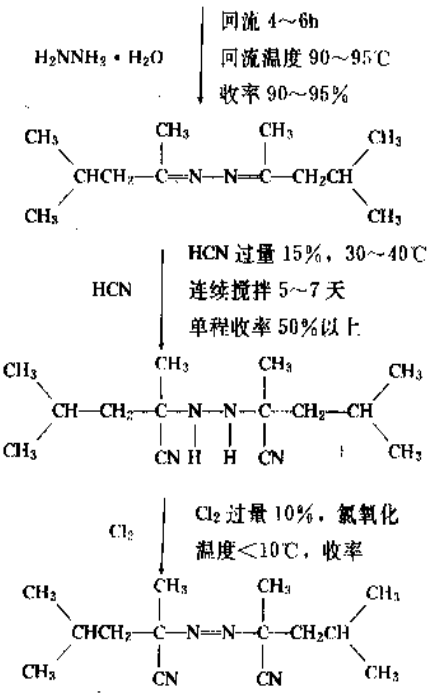


表28为偶氮双腈（V_{azo}）的技术经济指标。

两种化合物对眼睛均有短暂的刺激性；对皮肤均敏感，$V_{azo}52$对皮肤会引起轻度的炎症。$V_{azo}52$对鼠的致死剂量（LD）超过5000mg/kg，而$V_{azo}64$的LD则仅为670mg/kg，小鼠（口服）LD_{50}17.2～25mg/kg。

在没有乙烯基聚合物存在下，四甲基丁二腈[3333-52-6]（简写为TMSN），是$V_{azo}64$的主要分解产物。TMSN的口服LD为60mg/kg，吸入有强烈毒性，接触TMSN的工作人员，工作时间不应超过8h，且空气中TMSN的含量不得超过0.5ppm（＝3mg/m³）。TMSN固体和蒸气对皮肤和粘膜均有渗透能力，故应防止直接接触和超量吸入。

所有操作都必须在通风良好的环境中进行，并防止与眼睛及皮肤接触。一旦触及眼睛，立即用水冲洗15min并请医生处置。触及皮肤，也要立即用肥皂和水洗涤。若有化合物吸入，特别是$V_{azo}64$的分解产物，患者移至空气新鲜场所并供氧。若已停止呼吸，立即采取心肺复活措施。上述两种情况发生后，应请医生紧急处理。

少量废弃V_{azo}应烧毁。大量废V_{azo}应返回生产系统进行处理。

偶氮双腈为易分解的固体，不能用密闭和玻璃容器盛装（原封包装除外），用塑料袋和木桶分4.5kg，15kg、20kg、22.5kg包装，并贴有红白条相间的危险品标签和附装料清单。V_{azo}类聚合引发剂应避光、远离热源，在干燥、阴凉、通风处贮存。$V_{azo}52$和$V_{azo}64$的最高贮存温度分别是10℃和24℃。

2.4.3.7.　二甲氨基丙腈　二甲氨基丙腈[1738-25-6]，3-二甲氨基丙腈，简写为DMAPN[3-

表 28　偶氮双腈（V_{azo}）技术经济指标的对比

项目		$V_{azo}64$		$V_{azo}52$		
消耗定额，kg/t 产品		丙酮(>95%)	720	甲基异丁基酮>	1160	
		氰化钠(>90%)	710		750	
		水合肼(折100%)	200		190	
		硫酸(>98%)	880		980	
		液氯(>99%)	500		500	
				乙醇(95%)	820	
产品质量	美国标准	含量，%(重量)	≥98		≥98	
		水，%(重量)	≤0.5		≤0.5	
		铁	≤20		≤20	
		丙醇不溶物，%(重量)	≤0.1		≤0.3	
		色度[2%(重量)溶于二甲基甲酰胺]	≤15		≤25	
		表观密度，g/cm³	0.4		0.4	
	中国标准				一级品	二级品
		外观	白色结晶	色泽(铂-钴比色)，号	45	120
		含量，%(重量)	≥98	含量，%(重量)	99.0	99.0
		熔点，℃	100～103	相对密度 d_4^{28}	0.991～0.997	0.991～0.997
		挥发物，%	≤0.1	酸值，%	≤0.10	≤0.20
		酒精不溶物	≤0.01	加热后减量，%	≤0.3	≤0.5
生产厂		北京化工厂，上海试剂四厂		北京化工厂		
用途		V_{azo}(偶氮双腈)已应用于本体、溶液、乳液、悬浮聚合；对于乙烯基单体均适用，其中包括乙烯、苯乙烯、氯乙烯、醋酸乙烯酯、丙烯腈和甲基丙烯酸甲酯；不饱和聚酯、乙烯基化合物的共聚也得到广泛应用。也用作橡胶、塑料的发泡剂，用量约为0.1～20%。可用作硫化剂，农药和有机合成的中间体				

(dimethylamino) propionitrile]，分子式 $C_5H_{10}N_2$，结构式 $(CH_3)_2NCH_2CH_2CN$，分子量 98.15。

无色液体。熔点－44.3℃，沸点 171℃ (100kPa)，74℃ (2.9kPa)；相对密度 d_4^{20} 0.87；折射率 n_D^{20} 1.4283。闪点 62℃。能与乙醇、乙醚、苯相混溶，难溶于水。久置空气中变黄。

本品由丙烯腈与二甲胺反应可以制得。

$$(CH_3)_2NH + CH_2{=}CHCN \longrightarrow (CH_3)_2N{-}CH_2CH_2CN$$

所得粗产品经精馏，收集 171～173℃馏分，是为精制产品，收率 80%。每吨二甲氨基丙腈的消耗定额为：二甲胺 (40%) 1550kg，丙烯腈 (工业品) 670kg。

用作溶剂、引发剂 (促聚剂)、电镀锌添加剂的中间体。作为分析试剂，用于固氮酶细胞分析中蛋白质、酶、核酶分子量的圆盘电泳法的测定。

该化合物有毒，中毒后显示出类似脑炎样的症状，使神经系统异常兴奋和致敏。随温度的升高致敏和兴奋也随之增强。因其原料为丙烯腈剧毒，故生产设备应密闭，防止跑、冒、滴、漏，通风设备良好，操作人员应着防护用具，避免直接接触或吸入蒸汽。

采用铁桶包装，按有毒化学品规定贮运。

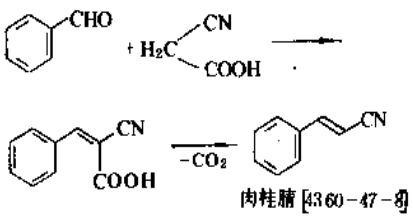
中国生产厂家有北京化工厂、上海试剂三厂和武汉长江化工厂。

2.4.3.8.　氰乙酸及其酯　氰乙酸 [372-09-8] (cyanoacetic acid, malonic mononitrile, malonicacid mononitrile)，分子式 $C_3H_3NO_2$，结构式 $NCCH_2C(=O)OH$，分子量 85.06。

白色结晶，易潮解，它及它的酯的物理性质列于表 29。

氰乙酸是一个很强的有机酸，其 25℃的电离常数为 3.36×10^{-3}，吸湿性很强，极易溶于水、乙醇和乙醚，微溶于乙酸和氯仿，不溶于脂肪烃和芳香烃。

具有典型腈和酸的化学性质。由于氰基和羧基都连在同一个碳原子上，所以 α-H 很易被取代。反应与丙二酸的衍生物脱羧相似，生成丙烯腈的衍生物。



肉桂腈[4360-47-8]

表 29　氰乙酸及其酯的物理性质

项　目	氰乙酸 $NCCH_2COOH$	氰乙酸甲酯 $NCCH_2COOCH_3$	氰乙酸乙酯 $NCCH_2COOC_2H_5$
CAS 登录号	[372-09-8]	[105-34-0]	[105-56-6]
分子量	85.06	99.09	113.11
熔点，℃	70～71 (66.1～66.4)		−22.5
沸点，℃	108 (2kPa)	206	
折射率 n_D^{20}		1.419	1.4177
燃点，℃	107	110	110
相对密度		1.1225 (d_4^{15})	1.0560 (d_4^{25})

氰乙酸可由氯乙酸为原料经氰化制得，反应过程如下：

$$ClCH_2COOH + Na_2CO_3 \xrightarrow[\text{pH 值 7.5～8}]{35\sim45℃} ClCH_2COONa + CO_2 + H_2O$$

$$ClCH_2COONa + NaCN \xrightarrow{105\sim120℃} NCCH_2COONa + NaCl$$

$$NCCH_2COONa + HCl \xrightarrow{60\sim70℃} NCCH_2COOH + NaCl$$

粗产品经减压蒸馏得成品。

氰乙酸是医药和染料的中间体，用于生产杂环酮、α-氰基丙烯酸甲酯、正丁酯（医用粘合剂）、丙二酸酯、维生素 B_6、巴比妥、咖啡因等。

本品毒性强。经呼吸道吸入或皮肤吸收可引起中毒。高浓度急性中毒可引起头痛、呼吸困难、痉挛、麻痹、甚至死亡。对鼠腹膜注射 LD_{50} 200mg/kg，兔子皮下注射 LD 2000mg/kg，蛙皮下注射 2000mg/kg。生产装置应密闭，加强现场通风，操作人员应着防护用具。

可用内衬塑料袋的铁桶或木桶包装，贴“有毒”标志，按有毒化学品贮运。

中国上海十六制药厂生产。

氰乙酸甲酯和氰乙酸乙酯的物理性质、产品质量及消耗定额分别见表 30、表 31。

两种酯的粗产品先经常压蒸馏，再经减压蒸馏得精品。

表 30　产品规格

项　目	氰乙酸甲酯	氰乙酸乙酯
外观	无色或淡黄色液体	无色或淡黄色液体
含量，%	≥92	≥92
含氯量，%		
以氰乙酸甲酯计	≤3	
以氰乙酸乙酯计		≤3
水分，%	≤0.5	≤0.5
中国生产厂家	北京大兴县化工厂	北京大兴县化工厂，辽宁盖县化工厂

表 31　消耗定额

原料名称	规格，%	定额，kg/t
氯乙酸	95	1520
氰化钠	98	696
甲　醇	99.5	932
(1) 氰乙酸乙酯氰化法		
氯乙酸	>95	1700
氰化钠	>98	700
乙　醇	95	1269
(2) 氰乙酸氰化酯化法		
氯乙酸	>95	1600
氰化钠	>98	800
乙　醇	95	1300
盐　酸	工业品	2300
纯　碱	工业品	1600

它们均为高毒，毒性及防护方法同氰乙酸。采用铝桶密封包装，每桶 200kg。贮运均要远离火源，防潮、防晒、防火。按易燃有毒危险品贮运。

2.4.3.9.　2-氰基丙烯酸酯　具有重要应用价值的 2-氰基丙烯酸酯主要有 3 种，见表 32。

2-氰基丙烯酸正丁酯可由氰乙酸正丁酯经聚合、脱水、裂解而制得。

$$NCCH_2COOC_4H_9 \xrightarrow{\text{聚合}} \cdots - n \xrightarrow[\text{裂解}]{\text{脱水}} CH_2=\underset{CN}{\overset{|}{C}}-COOC_4H_9 - n$$

所得粗产品经减压蒸馏精制后，加入对苯二酚和二氧化硫作阻聚剂，即得粘合止血剂 BCA。

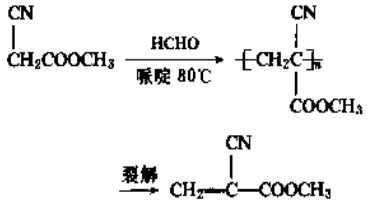
用作外科止血、缝合。遇水和具有阴离子存在时迅速聚合。与石炭酸混合，用于男性输精管粘堵绝育术。

2-氰基丙烯酸异丁酯的生产方法和用途与 BCA 相似。

2-氰基丙烯酸甲酯的生产方法是氰乙酸甲酯经聚合、裂解制得。

表 32　3种主要的 2-氰基丙烯酯的物理性质

名　称	CAS 登录号	分子式	分子量	结　构　式	沸点,℃	物态	相对密度 d_4	折射率 n_D	溶解性
2-氰基丙烯酸正丁酯 butyl-2-cyanoacylate butyl-2-cyanoallylate	[6606-65-1]	$C_8H_{11}NO_2$	153.18	$CH_2=C(CN)-COOC_4H_9-n$	78 (0.13kPa)	无色透明液体			
2-氰基丙烯酸异丁酯 iso-butyl-2-cyanoacrylate bucrylate,IBC,IBCA	[1069-55-2]	$C_8H_{11}NO_2$	153.18	$CH_2=C(CN)-COOCH_2CH(CH_3)_2$	70 (0.27kPa)	无色透明液体			
2(α)-氰基丙烯酸甲酯 methyl-2-cyanoacrylate α-cyanoacrylic acid methyl ester	[137-05-3]	$C_5H_5NO_2$	111.10	$CH_2=C(CN)-COOCH_3$	47～48 (0.27kPa)	无色液体	1.1044^{27}	1.443^{25}	溶于乙醚、氯仿、四氯化碳、苯、二氧六环。不溶于甲醇、乙醇



所得 2-氰基丙烯酸甲酯精品加入 0.01%对苯二酚密封保存。

此品有片刻聚合的特点，有强韧的粘着力，用作胶粘剂和聚合物的单体，可用于皮肤手术切口和新鲜伤口的粘合。

2.4.3.10.　脂肪酸腈　脂肪酸腈（fatty acid nitriles）的物理性质列于表 33。

表 33　脂肪酸腈的物理性质

腈	CAS 登录号	沸点(101.3 kPa),℃	冰点 ℃	碘值
油酰腈 Oleylnitrile	[112-91-4]	>325	5	≥85
椰子腈 Coco nitrile	[61789-53-5]			≤15
牛脂腈 Tallow nitrile	[61790-28-1]	330～360	4	44～60
硬脂酰腈或十八酰腈 Stearyl nitrile	[638-65-3]	330～360	39	≤4

脂肪酸与氨进行液相催化反应可以制得相应的脂肪酸腈。它们用作中间体（制备各种胺、酰胺的中间体）比直接使用更为重要。可以应用于表面活性剂、抗腐蚀添加剂、增塑剂等的生产。美国 1980 年脂肪酸腈的产量已超过 140000t。

2.4.3.11.　其它取代腈　除上述腈外，其它较为重要的取代腈归纳于表 34。

腈对于人类的毒性一般是侵袭中枢神经和伤胃，引起呕吐、支气管炎，损伤呼吸器官并造成痉挛、昏迷乃至死亡。对动物的毒性研究发现主要是引起肠胃系统和肝脏病以及胰腺炎。

几乎所有腈的毒性均与释放出游离的氰离子有关，氰基团和整体分子都有生理毒性作用。对于神经中枢主要是氰基的作用，至于皮肤、肝脏、肾的发炎和坏死可能是腈分子整体与之结合的结果。虽然多数脂肪腈通常都有氰基游离，重要差别视接触剂量和持续时间决定其毒性和中毒效果。饱和腈对中枢神经系统的侵袭与氰化钾相似。试验结果表明，按腈类的毒性，可将它们分为 3 大类：

① 极易释放出氰离子，诸如丙二腈、α-氰醇类等；

② 中度释放出氰离子，例如丙腈、丁腈等；

③ 较少释放出氰离子，主要有乙腈、四甲基丁二腈、氨基腈类、丙烯腈等。

3.　芳（香族）腈和芳脂腈

芳腈 aromatic nitriles 可用通式 Ar-C≡N 表示，其它氰基和取代基与芳环直接相连。

芳脂腈 araliphatic nitriles 可用通式 Ar $(CH_2)_n$CN 表示，芳环和侧链上均可被其它基团所取代。

像脂肪腈一样，芳腈和芳脂腈都是有机合成的重要中间体。

3.1.　物理性质

芳腈和芳脂腈多为液体或结晶固体，不易溶于水（某些杂芳环氰基化合物在水中有较大的溶解度），有的

表 34 其 它 取 代 腈

取 代 腈	CAS 登录号	分子式	分子量	结构式	物态	溶解度	熔点，℃	沸点 (101.3kPa) ℃	d_4	n_D	制备方法及用途	参考文献
氨基乙腈(氰基乙胺) aminoacetonitrile glycinonitrile cyanomethylamine	[540-61-4]	$C_2H_4N_2$	56.07	H_2NCH_2CN				58(20kPa，部分分解)			乙醇胺水溶液与液氨反应可得氨基乙腈水溶液。加少量硫酸保持低 pH 值稳定。以盐酸盐形式加以分离。用于制氨基乙酸和氨基乙醇	[91～93]
乳腈(2-羟基丙腈，丙醇腈) lactonitrile 2-hydroxypropanenitrile	[79-97-7]	C_3H_5NO	71.08	$CH_3\underset{\displaystyle OH}{\underset{\vert}{C}}HCN$	无色或略具稻黄色液体	与水、乙醇、乙醚及二硫化碳可混溶	−40	182～184 (分解)	0.9877^{20}	1.4058^{18}	乙醛与氰化氢在 NaOH 催化下反应制得。用于合成乳酸和乳酸酯	[94]
3-氨基丙腈(β-氨基丙腈) 3-aminopropionitrile β-aminopropionitrile	[151-18-8]	$C_3H_6N_2$	70.09	$H_2NCH_2CH_2CN$	无色液体，与空气接触易聚合			185		1.4396^{20}	丙烯腈与氨加成制得，用于生产 β-氨基丙酸和泛酸	[95，96]
3-氯丙腈 3-chloropropionitrile	[542-76-7]	C_3H_4NCl	89.53	$ClCH_2CH_2CN$	无色液体	可与丙酮、苯、乙醇及乙醚混溶	−51	175～176	1.4360^{20}	1.1573^{20}	丙烯腈与 HCl 加成制得是合成氢接受器——法莫丙脒(Famotidine[76824-35-6])的中间体	[97～99]
3-羟基丙腈 3-hydroxypropionitrile	[109-78-4]	C_3H_5NO	71.08	$HOCH_2CH_2CN$	略具稻黄色液体	可与水、丙酮、乙醇混溶，不溶于苯、四氯化碳及石脑油	−46	228	1.0404^{25}	1.4240^{20}	环乙烷与氰化氢或丙烯腈水合均可制得，用于生产丙烯酸和丙烯酸酯	[99]
4-氯丁腈 4-chlorobutyronitrile	[628-20-6]	C_4H_6NCl	103.55	$ClCH_2CH_2CH_2CN$		可与乙醇、乙醚混溶，不溶于水		189～191	1.0934^{15}	1.4413^{20}	1-溴-3-氯乙烷与 NaCl 反应制得，用于合成 buflomedil [55837-25-7] 和 buspirone [33386-08-2]，与碱作用环合生成环丁腈	[100，101～103]

续表

取代腈	CAS登录号	分子式	分子量	结构式	物态	溶解度	熔点，℃	沸点(101.3kPa)，℃	d_4	n_D	制备方法及用途	参考文献
2-氨基-1-丙烯-1,1,3-三腈(2-氨基-1,1,3-三氰基丙烯) 2-amino-1-propene-1,1,3-tricarbonitrile 2-amino-1,1,3-tricyanopropene malononitrile dimer	[868-54-2]	$C_6H_4N_4$	132.13	$(NC)_2C{=}C(NH_2)CH_2CN$	浅黄色粉末	不溶于水	171～173				碱催化丙二腈二聚可得，新型染料的前体	[104～105]
3,3-二甲氧基丙腈 3,3-dimethoxypropanenitrile	[57597-62-3]	$C_5H_9NO_2$	115.15	$(CH_3O)_2CHCH_2CN$	无色乃至淡黄色液体			195	1.001^{20}		可由丙烯腈与甲醇经亚硝盐和铂钯催化制得，是合成4-氨基嘧啶类(如胞嘧啶)的起始原料	[106]
3-氨基-3-甲基丙烯腈(β-亚胺基丁腈，二乙腈，β-氨基丁烯腈) 3-amino-3-methylacrylonitrile β-imino-butyronitrile diacetonitrile β-aminocrotononitrile	[1118-61-2]	$C_4H_6N_2$	82.11	$NCCH{=}C(NH_2){-}CH_3$	浅黄固体	溶于乙醇、乙醚微溶于苯和水	顺式 79～83 反式 52～53		0.9519^{77}		由乙腈碱催化二聚制得，是合成吡唑亚胺类的主要原料	[107]
乙酰乙腈，β-酮丁腈，3-氧丁腈 acetylacetonitrile β-ketobutyronitrile 3-oxo-butanenitrile	[2469-99-0]	C_4H_5NO	83.09	H_3CCOCH_2CN							β-氨基丁烯腈水解制得，最有希望用于合成3-氨基-5-甲基异噁唑，后者是合成多种药物的中间体	[108]
二亚氨基丁二腈 二亚氨基琥珀腈 diimino-succinonitrile 简称"DISN"		$C_4H_2N_4$	106.09	$HN{=}C(CN){-}C(CN){=}NH$		25℃在丙酮和四氢呋喃中溶解度均为21	165～166 升华 温度为 100/0.013 kPa				二氨基马来腈脱氢、双氰与2分子氢氰酸加成及氢氰酸氯氧化均可合成DISN	[109]
氮川三乙腈，三乙腈胺 nitrilo-triacetonitrile		$C_6H_6N_4$	134.14	$N(CH_2CN)_3$	无色针状结晶		128				可由氢氰酸、甲醛和氨合成，$NH_3+3HCHO+3HCN \xrightarrow{H^+} N(CH_2CN)_3$ 用于合成氮川三乙酸钠	[110]

有较好的热稳定性。苄腈（氰基苯）及其一系列取代物具有独特的酯似苦杏仁的气味，它的一些取代物极易升华。

3.2. 化学性质

包括氰基在内的化学性质与脂肪腈相似（见 2.2.）。邻位上有取代基的芳腈，一般均降低氰基的反应活性。官能团与芳环相连，按正常规律进行化学反应。处于氰基邻、对位的卤素原子，其碳-卤键被弱化，易于被亲核取代基所取代。经常发生包括氰基在内的环合反应。氰基是间位定位基，可以最终生成六氰基苯，6 个氰基与苯环共平面。

3.3. 生产方法

芳脂腈的生产方法与相关的脂肪腈的制法相似（见 2.3.）。最重要的芳腈如苄腈、2-氯苄腈、4-氯苄腈、邻苯二甲腈、间苯二甲腈、对苯二甲腈、苄基氯、甲苯基氰、氰基吡啶，均可用相应的含甲基芳环的化合物为原料，通过氨氧化法进行生产。也开发出较新的特殊的合成方法。最主要的合成路线归纳于图 11。

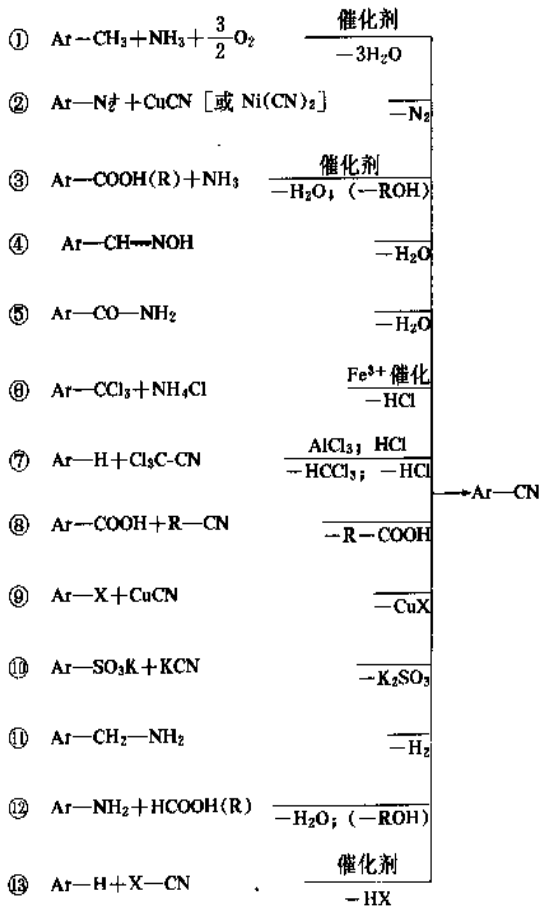


图 11　芳腈合成工艺路线

方法①为氨氧化法，可得单腈和二腈[111]。原料可用芳烃，例如用二甲苯则得腈的混合物[112]。二溴化锰存在下可进行液相氨氧化[113]。

方法③以芳香族羧酸或其酯为原料，酸为催化剂，加热，与氨进行气相反应可得相应的腈，收率较高[114]。

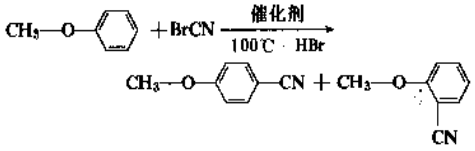
芳醛肟脱水可得高收率的芳腈（方法④），类似的方法很多，见文献［115］。与脂肪族酰胺相似，芳酰胺脱水得相应的芳腈[116]（方法⑤）。

三氯甲基芳香族化合物与氨或氯化铵，在三氯化铁催化下，可实现方法⑥[117]。

Houben-Fischer 法（方法⑦）（见 2.4.3.2. 三氯乙腈），用三氯乙腈不可避免地要生成三氯甲烷。反应⑧所用的芳酸的 pK 值应大于所形成的腈的酸式。在加压反应器中，转化温度 200～300℃，得高收率腈。乙腈是所得到第一个产物[118]。可用其它羧酸盐或其酯制备相应的腈[119]。

芳胺的甲酰化，通过甲酰苯胺加热脱水来完成（反应⑫），常经过异腈转化为腈[120]。

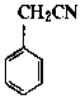
芳醚（例如苯甲醚）与溴化氰反应，在催化剂存在下得相应的芳腈[121]（反应⑬）：



芳腈还有一些专门的合成方法，例如芳酸与尿素及琥珀酰胺酸（$H_2NOC \cdot CH_2 \cdot COOH$）在 200～400℃[10]或与氯磺酰异氰酸酯及三乙胺裂解[122]。

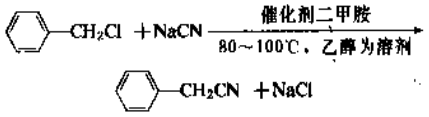
3.4. 芳腈和芳脂腈的代表物

3.4.1. 芳脂腈

3.4.1.1. 苯乙腈　苯乙腈［140-29-4］，又名苄基氰（phenylacetonitrile，α-cyanomethylbenzene，benzyl cyanide，α-tolunitrile），分子式 $C_9H_{13}N$，结构式  ，分子量 117.15。

无色油状液体，有毒，有芳香气味。熔点－26℃，沸点 233.5℃，相对密度 d_4^{20} 1.0157，折射率 n_D^{20} 1.5243，闪点 102℃。能与醇及醚混溶，不溶于水。

苯乙腈可由苄基氯与氰化钠反应制得。



粗产品经减压精馏得成品。精制品纯度可达 99%，收率约为 90%。

每吨产品的消耗定额及产品规格分别见表 35、表 36。

表 35　苯乙腈生产的消耗定额，kg/t

项　目	数　量
氯化苄（96%）	1270
乙　醇（95%）	544
氰化钠	490
二甲胺（30%）	17

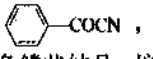
表 36　苯乙腈产品规格

项　目	指　标
外　观	有芳香味的无色油状液体
含　量，%	≥96
苄基氯，%	≤2

中国生产厂家有华北制药厂、丹东制药厂、西安农药厂、连云港第二农药厂、江苏启东农药厂、湖南常德市农药厂、襄樊市红口化工厂、永川天然气化工研究所。

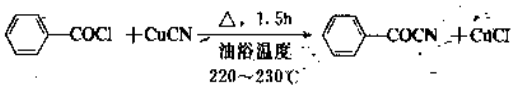
本品是生产医药、农药、染料、香料的中间体，还可生产苯乙酸、苯乙胺、二苯乙腈、α-苯乙酰胺、苯乙酸乙酯、β-苯乙醇、苯乙醛、邻乙苯基苯甲酸、α-氯代苯乙酸乙酯、辛硫磷、稻丰散、青霉素、苯巴比妥等化合物。

苯乙腈有毒，空气中最高容许浓度为 0.008mg/L。刺激眼睛和皮肤，能在机体内产生氢氰酸。小白鼠口服 LD_{50} 为 78mg/kg。

3.4.1.2.　苯甲酰腈　苯甲酰腈 [613-90-1] (phenylglyoxylonitrile，benzoyl cyanide)，分子式 C_8H_5NO，结构式  ，分子量 131.13。

无色鳞状结晶，熔点 34℃（32～33℃），沸点 206～208℃（207℃），146℃（8kPa），96℃（2kPa），82℃（1.2kPa）。闪点 84℃。折射率 n_D^{20} 1.5303。不溶于水，溶于醇和醚。

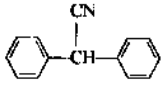
以苯甲酰氯为原料与氰化亚铜反应可制得。



收集 208～209℃馏分得成品。收率几达理论量。

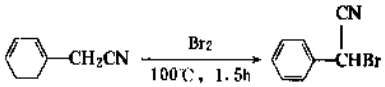
还可用苯甲酰氯或苯酐与氰化钠反应（或氰化氢与氰化钠并存）制得。

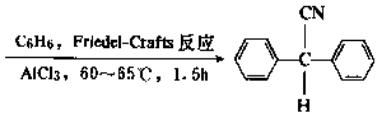
苯甲酰腈可用作有机合成中间体，直接用于合成植物保护剂。

3.4.1.3.　二苯乙腈　二苯乙腈[86-29-3]，又名 α-氰基二苯甲烷（diphenylacetonitrile，α-cyanodiphenylmethane，diphenatrile，dipan），分子式 $C_{14}H_{11}N$，结构式  ，分子量 193.25。

白色结晶。熔点 76℃，沸点 181℃（1.6kPa）。溶于乙醇、乙醚。

可由苯乙腈经溴化，与苯缩合制得。



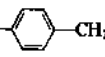


减压蒸馏，收集 160～200℃（1.3kPa）馏分得产品，收率 70%。中间产物 α-溴苯乙腈为强催泪性毒气。

用作有机合成中间体。用于合成胃胺、苯乙哌啶、类散痛等药物。

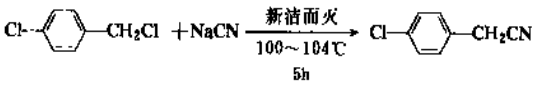
中国生产厂家有江苏武进县前黄制药厂。

大鼠口服 LD_{50}3500mg/kg。

3.4.1.4.　对氯苯乙腈　对氯苯乙腈 [140-53-4]，又名对氯苄氰（4-chlorobenzyl cyanide，p-chlorophenylacetonitrile），分子式 C_8H_6ClN，结构式 Cl-  -CH_2CN，分子量 151.60。

棱状晶体。熔点 30.5℃，沸点 265～267℃。溶于乙醇和乙醚。

对氯氯化苄与氰化钠反应可制得。



所得粗产品经减压蒸馏，收集 160℃（2.7kPa）馏分，得产品。收率超过 81%。

对氯氯化苄与氰化钠在乙醇中，83～85℃回流 4h 也可制得。

工业用中间体为淡黄色液体，含量≥90%。

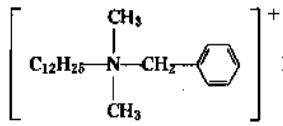
生产每吨产品的消耗对氯氯化苄（92%）1432kg，氰化钠（95%）450kg，新洁而灭（≥92%）18kg。

本品是药物乙胺嘧啶和有机合成的中间体。

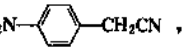
具有高毒，对皮肤、眼睛有强刺激性，有催泪作用。

中国生产厂家有上海第十四制药厂、西南第二制药厂。

上式中所用新洁而灭(benzalkonium bromide)[124]，学名叫十二烷基二甲基苄基溴化铵(dodecyl dimethylbenzylammonium bromide)，结构式：

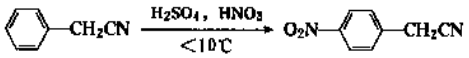


Br^-。可产生大量泡沫，具有洁净、杀菌作用。杀菌力为苯酚的300～400倍。毒性极低，1000ppm对皮肤也无明显刺激性。

3.4.1.5. 对硝基苯乙腈　对硝基苯乙腈[555-21-5](*p*-nitrophenylacetonitrile，*p*-nitro-*α*-tolunitrile)，分子式$C_8H_6N_2O_2$，结构式  ，分子量162.15。

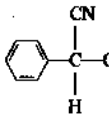
无色片状结晶。熔点117℃。溶于乙醇、乙醚、氯仿和苯中，不溶于水。

可由苯乙腈硝化制得。



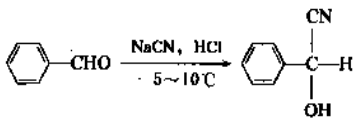
硫酸与硝酸的比例为1.5∶1。所得粗产品用乙醇重结晶，得对硝基苯乙腈产品。

用于有机合成。

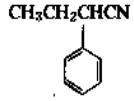
3.4.1.6. 扁桃腈　扁桃腈[533-28-5]，又名*α*-氰基苄醇、苯甲醛氰醇、杏仁腈、苯乙醇腈(mandelonitrile，*α*-cyanobenzylalcohol，benzaldehyde cyanohydrin，mandelic acid nitrile，*α*-hydroxy-benzeneacetonitrile，*α*-cyano-*α*-hydroxymethylbenzene)，分子式C_8H_7NO，结构式  ，分子量133.15。

淡黄色油状液体。溶点－10℃，沸点170℃(分解)，相对密度d_4^{20} 1.1165～1.120。与乙醇和乙醚可混溶，不溶于水。

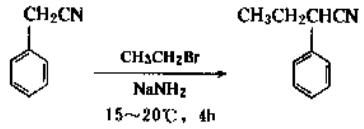
自然界以龙胆二糖的*β*-配糖物(扁桃苷，也叫苦杏仁苷)的形式存在。受热分解成苯甲醛和氰化氢。可由苯甲醛与氰化氢加成制得。



油层为产物扁桃腈。是有机合成中间体，用作镇咳药。

3.4.1.7. 2-苯基丁腈　2-苯基丁腈[769-68-6](2-phenylbutyronitrile)，分子式$C_{10}H_{11}N$，结构式  ，分子量145.21。

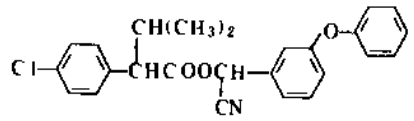
无色液体。沸点238～240℃，141～143℃(1.07kPa)，114～115℃(0.2kPa)。溶于苯、乙醇和乙醚。可由苯乙腈与溴乙烷缩合制得。



反应是在苯溶液中进行的。蒸出苯后，继续进行减压蒸馏，收集120～150℃(1.07kPa)馏分。收率约为90%。

用为医药中间体。

中国生产厂家有东北第六制药厂生产。

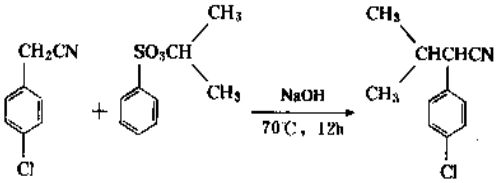
3.4.1.8. 戊酸氰醚酯[125]　戊酸氰醚酯[51630-58-1]，学名为*α*-氰基-3-苯氧基苄基-2-(4-氯苯基)-3-甲基丁酸酯，商名有腈氯苯苯醚菊酯、敌虫菊酯、中西杀灭菊酯、速灭菊酯、速灭杀丁等[fenvalerate，cyano(3-phenoxyphenyl)methyl-4-chloro-*α*-(1-methylethyl)benzene acetate，*α*-cyano-3-phenoxybenzyl-2-(4-chlorophenyl)-3-methylbutyrate，belmark，pydrin]，分子式$C_{25}H_{22}ClNO_3$，结构式  ，

分子量419.92。

它是四种光学异构体的混合物，淡黄色透明油状液体。沸点300℃(4.9kPa)，相对密度d_{25}^{25}1.175，折射率n_D^{20}1.5533。20℃时的蒸气压为3.1×10^{-8}kPa，25℃时的蒸气压为3.7×10^{-8}kPa，20℃时，在水中的溶解度<1mg/L，已烷77g/L，丙酮、乙醇、氯仿、二甲苯、环己酮均>450 g/L。热稳定性好，75℃下放置100h无明显分解；酸性条件下稳定，在pH>8的碱性介质中不稳定。

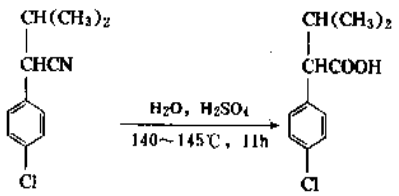
以氯氰苄为原料，经烷基化、水解、氯化，中间产物再与间苯氧基苯甲醛和氰化钠反应制得。

① 烷基化



减压蒸馏，100～110℃(0.04～0.08kPa)为中间体*α*-异丙基对氯苯基乙腈，含量90%，收率在92%以上。

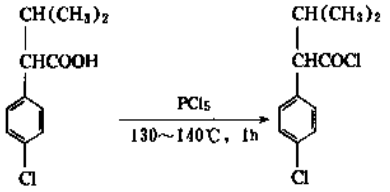
② 水解



所得结晶为*α*-异丙基对氯苯乙酸，含量90%，熔点85～

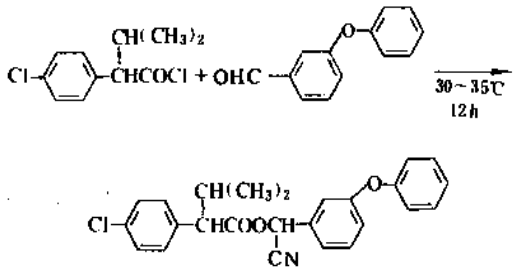
87℃，收率 90%。

③ 氯化



蒸出氯化氢、三氯氧磷后，减压蒸馏，收集 100～103℃ (0.4～0.47kPa) 馏分得 α-异丙基对氯苯基乙酰氯，含量和收率均在 95%以上。

④ 合成



所得产品原油含量和收率均在 90%以上。

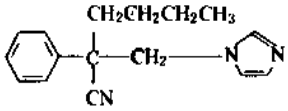
它是高效广谱杀虫剂，作用迅速，击倒力强，触杀为主，也有胃毒作用。可防治多种棉花害虫，如棉铃虫、棉蚜等；广泛用于防治烟草、大豆、玉米、果树、蔬菜的害虫；防治家畜和仓储等方面的害虫。使用剂量很少，对于棉花害虫 4～10g/亩(有效成分)，防治烟草害虫 3～10g/亩 (有效成分)，防治玉米和其它谷类害虫 2～10g/亩 (有效成分)。

本品推广使用很快，已挤入传统的有机磷、有机氯杀虫剂市场，现已广泛用于棉田。它是拟除虫菊酯杀虫剂的几个品种中生产成本最低的一种，竞争力强，发展前景好。

大鼠口服 LD_{50}450mg/kg，小鼠 100～200mg/kg。

中国生产厂家有上海第十四制药厂、广东中山石歧农药厂、上海农药厂、安徽天长县化工厂、连云港第二农药厂、江苏有激素研究所。

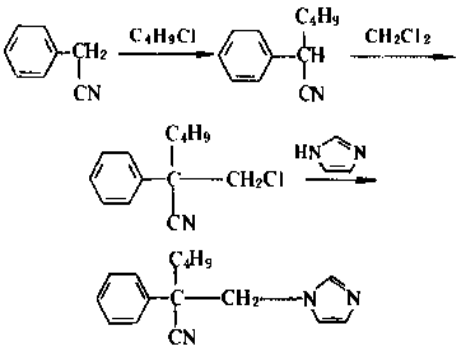
3.4.1.9. 咪菌腈　咪菌腈 [61069-78-1]，又名 α-丁基-α-苯基-1*H*-咪唑-1-丙腈 (fenapanil，α-butyl-α-phenyl-1*H*-imidazole-1-propanenitrile，phenapronil，sisthane)，分子式 $C_{16}H_{19}N_3$，结构式



，分子量 253.35。

粘稠的深褐色液体。沸点 200℃ (0.09kPa)，蒸气压为 0.000133kPa (25℃)。在水中溶解度 1%，乙二醇中 25%，丙酮和二甲苯中均为 50%。在酸性或碱性介质中稳定。其盐酸盐的熔点为 160～162℃。

以苯乙腈、氯丁烷、咪唑为原料制得，反应过程如下：



所得粗产品为粘稠深褐色液体，经精制可得白色固体，含量 95～99%。加工成 25%乳油使用。

咪菌腈是一种新型广谱内吸杀菌剂，为麦角甾醇生物合成抑制剂。对子囊菌、担子菌、半知菌等多种真菌都有良好的生物活性。对一些重要禾谷类和园艺作物的多种真菌病害具有内吸杀菌活性，对小麦叶锈病、锈杆病、蚕豆灰霉病、花生褐斑病、棉花枯萎病和立枯病等均有较好的防效。可用作拌种剂。

大白鼠口服 LD_{50} 为 1590mg/kg，兔经皮 LD_{50} 为 5000mg/kg。

3.4.2. 芳　腈

3.4.2.1. 氰苯类

(1) 苄腈　苄腈 [100-47-0]，又名氰苯、苯基氰、苯甲腈 (benzonitrile，cyanobenzene，phenyl cyanide，benzene carbonitrile)，分子式 C_7H_5N，结构式  ，分子量 103.12。

无色油状液体，有杏仁气味，其物理性质列于表 37。可与丙酮、苯、氯仿、乙酸乙酯、氯化乙烯 ($ClCH_2CH_2Cl$) 及其他常见有机溶剂混溶；常温下不溶于水，100℃时约可溶解 1% (重量)。常压下蒸馏不分解，光照会逐渐加深颜色。

与乙腈相似，苄腈是对众多无机、有机、某些高聚物有良好溶解性能的溶剂。25℃时，溶于苄腈的无机盐有三氯化铝、三氯化铁和硝酸银。

在化学性质方面，它具有氰基和芳核双重特性。苄腈可以转变为多种基本有机合成的原料。其中包括水解既可得苯甲酸又可得苯甲酰胺；$ZnCl_2$ 和 HCl 存在下水解可得苯甲醛；醇解则生成苯甲酸酯；还原得苄基或二苄基胺；还原并烷基化得到 *N*-取代的苯甲酰胺。芳环可卤

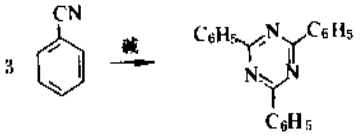
表 37　苄腈的物理性质

性　质	数　据
沸点，℃	
101.3kPa	190.7
13.3kPa	123.5
1.3kPa	69.2
熔点，℃	−12.8
相对密度 d_4^{15}	1.010
折射率 n_D^{20}	1.5289
粘度，mPa·s	1.24
气化热，mJ/kg	3.66
表面张力（20℃），mN/m	39.0
膨胀系数	9×10^{-4}
介电常数（25℃）	25.2
偶极矩（22℃），C·m	13.144×10^{-30}
蒸发速率（乙酸乙酯=100）	13
燃点（COC）①，℃	79

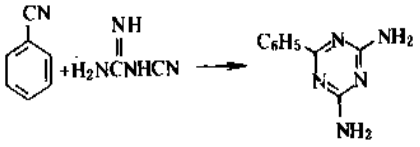
① COC=Cleveland Open Cup.

化、硝化而不影响氰基。

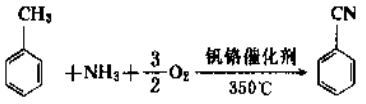
苄腈在碱催化下三聚成 2,4,6-三苯基-1,3,5-三嗪（2,4,6-triphenyl-1,3,5-triazine）。



最重要的反应是与双氰胺（dicyandiamide 或 cyanoguanidine）反应，生成 2,4-二氨基-6-苯基-1,3,5-三嗪（又叫苯胍胺或苯三聚氰二胺，benzoguanamine）。



工业上它可通过甲苯气相氨氧化制得，收率较高。



每吨产品需用甲苯 2000kg，氨 1200kg。

传统工艺路线也是用甲苯和氨为原料，在无空气的条件下进行催化脱氢反应，催化剂可再生。以氮氧化物和甲苯为原料进行催化反应生产苄腈的方法已有报道，但仍未超出研究阶段。

$$2C_6H_5CH_3+4NO\longrightarrow 2C_6H_5CN+3H_2O+N_2O$$

也可用丁二烯与丙烯腈作用，所得 Diels-Alder 加合物脱氢、在惰性溶剂中苯甲酰胺经三氯氧磷脱水、苯胺重氮化法、苯磺酰氯与有机胺反应等方法均可小批量生产苄腈。

Sherwin Williams 是美国唯一生产苄腈的工厂，其工业品技术规范为：

凝固点，℃	−14.0	纯度，%（重量）	≥99.5
色　泽（APHA）	<50	水分，%（重量）	<0.4

日本 80 年代末，年需要量为 2000t 左右，其中 1500t 用于生产苯代三聚氰二胺树脂，300～400t 作农药、医药的原料，少量用作染色助剂和溶剂。

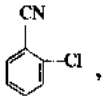
苄腈的最主要工业用途是合成苯胍胺（即苯三聚氰二胺）2,4-二氨基-6-苯基-1,3,5-三嗪，用作模塑树脂、防护膜（见氨基树脂与塑料）；它还用于合成农药、腈基橡胶、脂肪胺、苯甲酸等；还用作溶剂、镀镍槽的添加剂、喷气式发动机燃料的添加剂、丙烯酸类纤维的催干添加剂；用作二元共沸蒸馏组分使萘和烷基萘从非芳香族化合物中分离出来；用于由四氯化硅中除去四氯化钛和三氯氧钒。

它的系列衍生物包括：苄基胺、苯甲酰胺、硫代苯甲酰胺、卤代酰亚胺、亚胺酸酯、硫代亚胺酸酯、偕胺肟、肼等。

苄腈高毒，但低于低级脂肪腈，小鼠皮下注射 LD_{50} 180mg/kg，小啮齿动物口服或复腔注射 LD_{50} 400～800mg/kg，大鼠在饱和蒸气中 4h 不致死亡。它会经过皮肤吸收引起中毒。

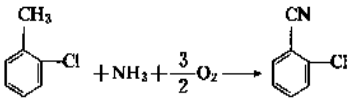
中国生产厂家有北京化工厂、上海试剂一厂、上海南大化工厂。

碳钢桶和罐用于贮存和包装。

（2）2-氯苄腈　2-氯苄腈[873-32-5]（2-chlorobenzonitrile，2-chloro-1-cyanobenzene），分子式 C_7H_4ClN，结构式  ，分子量 137.57。

无色针状晶体。熔点 44.8℃，沸点 232℃（101.3kPa），111.5℃（1.6kPa），闪点 108℃，易升华。易溶于有机溶剂，微溶于水，可随蒸汽汽化。

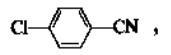
工业上由 2-氯甲苯氨氧化制得[126]。



也可由邻氯苯甲酸、氨基磺酸和尿素共热至 220～230℃

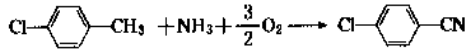
2h制得。

它用于生产2-氨基-5-硝基苄腈，是合成偶氮染料的原料。有机合成的中间体。

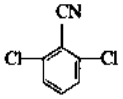
(3) 4-氯苄腈　4-氯苄腈[623-03-0](4-chlorobenzonitrile，4-chloro-1-cyanobenzene)，分子式C_7H_4ClN，结构式  ，分子量137.57。

无色结晶。熔点97℃，易升华，可随蒸汽汽化。易溶于有机溶剂，微溶于水。

可由4-氯甲苯氨氧化制得[127]。

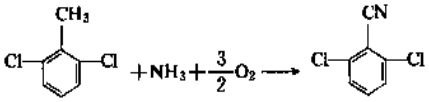


4-氯苄腈是合成塑料颜料的原料。

(4) 2,6-二氯苄腈　2,6-二氯苄腈[1194-65-6](2,6-dichlorobenzonitrile，1-cyano-2,6-dichlorobenzene)，分子式$C_7H_3Cl_2N$，结构式  ，分子量172.02。

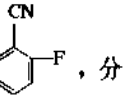
无色晶体。熔点144.5～146.5℃。25℃，在水中可溶10ppm。

工业上由2,6-二氯甲苯氨氧化制得[128]。



也可由2,6-二氯甲苯氧化、再经过酰胺或2,6-二氯苯甲醛侧链氯化而制得。

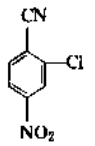
它是有效的除莠剂(Casoran，Duphar)的合成原料，适宜于果树和葡萄树的栽培。是合成2,6-二氟苄腈和2,6-二氯硫代苯甲酰胺(Prefix，Shell)的中间体，它们都是良好的除莠剂。

(5) 2,6-二氟苄腈　2,6-二氟苄腈[1897-52-5](2,6-difluorobenzonitrile，1-cyano-2,6-difluorobenzene)，分子式$C_7H_3F_2N$，结构式  ，分子量172.02。

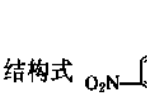
无色结晶。熔点29～30℃。

以环丁砜为溶剂，以2,6-二氯苄腈和氟化钾为原料可以合成2,6-二氟苄腈[129]。

它是合成杀虫药(Dimilin，Shell)的中间体。

(6) 2-氯-4-硝基苄腈　2-氯-4-硝基苄腈[28163-00-0](2-chlora-4-nitrobenzonitrile，2-chloro-1-cyano-4-nitrobenzene)，分子式$C_7H_3ClN_2O_2$，结构式  ，分子量182.57。熔点81℃。

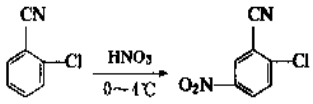
它可由2-氯-4-硝基苯胺的重氮盐与氰化铜经Sandmeyer反应合成。2-氯-4-硝基苄腈用铁还原(Béchamp法)可得4-氨基-2-氯苄腈，它是合成偶氮染料的中间体。

(7) 2-氯-5-硝基苄腈　2-氯-5-硝基苄腈[16588-02-6](2-chloro-5-nitrobenzonitrile，1-chloro-2-cyano-4-nitrobenzene)，分子式$C_7H_3ClN_2O_2$，结构式  ，分子量182.57。

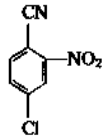
黄色针状结晶，熔点108～109℃。

氰基邻位的氯原子，不易进行亲核取代反应，但对氨反应却有工业意义。

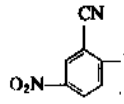
2-氯-5-硝基苄腈可由邻氯苄腈硝化制得，收率可达81%以上。



用为生产染料分散红S-FL的中间体。

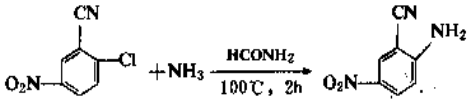
(8) 4-氯-2-硝基苄腈　4-氯-2-硝基苄腈[34662-32-3](4-chloro-2-nitrobenzonitrile，1-chloro-4-cyano-3-nitrobenzene)，分子式$C_7H_3ClN_2O_2$，结构式  ，分子量182.57。熔点100～101℃。

4-氯硝基苯的重氮盐与氰化铜经Sandmeyer反应可以制得4-氯-2-硝基苄腈，经铁还原可得2-氨基4-氯苄腈，后者是生产偶氮染料的中间体。

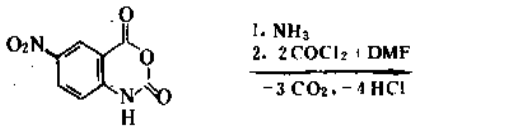
(9) 2-氨基-5-硝基苄腈　2-氨基-5-硝基苄腈[17420-30-3](2-amino-5-nitrobenzonitrile，2-cyano-4-nitroaniline)，分子式$C_7H_3N_3O_2$，结构式  ，分子量163.13。

淡黄色粉末。熔点210℃。丙酮、氯仿及苯中易溶，难溶于水和乙醇。

可由2-氯-5-硝基苄腈氨解制得。收率可达90%。

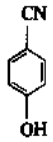


新的合成方法是以6-硝基靛红酸酐(6-nitroisatoic anhydride)[2*H*-3,1-benzoxazine-6-nitro-2,4(1*H*)-dione]为原料，经下述过程制得[116]：



甲脒衍生物

为染料中间体，用于生产分散红 S-FL。

(10) 4-羟基苄腈　4-羟基苄腈 [767-00-0]　(4-hydroxybenzonitrile，4-cyanophenol)，分子式 C_7H_5NO，结构式  ，分子量 119.2。

无色晶体，熔点 113℃。

可由下列方法制得：

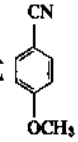
① 4-溴苯酚与氰化亚铜反应[130]；

② 4-氯苄腈与甲醇钠反应[131]；

③ 对甲酚氨氧化[132]；

④ 4-羟基苯甲酸乙酯与氨进行催化气相反应[114]。

用于合成除草剂 3,5-二溴和 3,5-二碘-4-羟基苄腈 (Bromoxynil，Ioxynil，May & Baker)。

(11) 大茴香腈　大茴香腈[874-90-8](anisonitrile，4-methoxybenzonitrile，1-cyano-4-methoxybenzene)，分子式 C_8H_7NO，结构式  ，分子量 133.15。

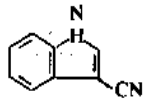
白色针状结晶，熔点 61～62℃，沸点 256～257℃，106～108℃ (0.8kPa)。具有浓郁、持久而细腻的山楂子和香美兰香气。在碱性介质中或与碱性物质接触，其香色和颜色都不变化。

以对甲氧基苯胺为原料，经重氮化、氰化，再精制而制得。

商品的熔点为 58～60℃，含量 98%以上 (凯氏定氮法，以 C_8H_7NO 计算)。

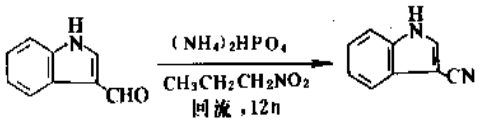
性能稳定，适用于调配各种日化、皂化、烟草用香精。是调配铃兰、紫罗兰、薰衣草香型的优秀香料。对皮肤安全。

中国生产厂家有本溪市轻化工研究所。

(12) 3-氰基吲哚　3-氰基吲哚 (3-cyanoindole，indole-3-carbonitrile，3-indolylnitrile)，分子式 $C_9H_6N_2$，结构式  ，分子量 142.16。

玫瑰红结晶，熔点 177～178℃，160～165℃ (0.2kPa) 升华。溶于乙醇、丙酮，不溶于水。

可由吲哚-3-甲醛制得。

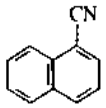


所得粗产品用丙酮-己烷重结晶，并用活性炭脱色得纯品。

用于有机合成。

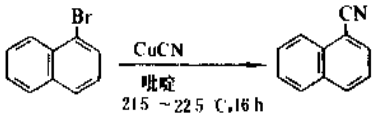
(13) 苯二腈　苯二腈有邻、间、对苯二腈三种异构体，它们的名称和物理性质列于表 38。

3.4.2.2.　氰萘类　氰萘可以通过 3.3. 中所述通用方法制得，其工业价值远不如脂肪腈、芳脂腈和氰苯类。

(1) 1-氰基萘 [86-53-3]　(1-cyanonaphthalene，α-naphthonitrile，1-naphthoic acid nitrile)　分子式 $C_{11}H_7N$，结构式  ，分子量 153.17。

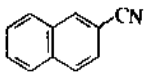
无色针状结晶。熔点 35.5～36℃ (38℃)，沸点 296～299℃ (296.5℃)，相对密度 d_4^{38} 1.1113，折射率 n_D^{38} 1.6298。易溶于醚及石油醚，溶于醇，不溶于水。

以 α-溴萘为原料与氰化亚铜作用制得。



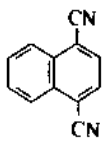
用于有机合成。

中国生产厂家有北京化工厂。

(2) 2-氰基萘 [613-46-7]　(2-cyanonaphthalene，β-naphthonitrile，2-naphthoic acid nitrile)　分子式 $C_{11}H_7N$，结构式  ，分子量 153.17。

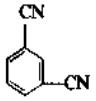
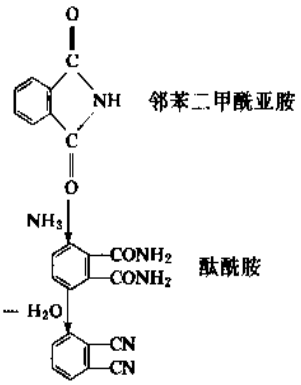
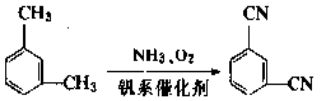
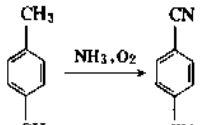
无色晶体，熔点 66℃，沸点 303℃。易溶于乙醇。

用于有机合成。作为乙烯与丁烯进行烯烃歧化反应 (或复分解反应，Metathesis) 的介质以合成丙烯[133]。

(3) 1,4-二氰基萘 [3029-30-9]　(1,4-dicyanonaphthalene，naphthalene-1,4-dicarboxylic acid dinitrile)　分子式 $C_{12}H_6N_2$，结构式  ，分子量 178.18。

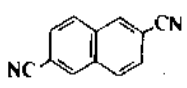
无色长针状结晶，熔点 208℃。

表38 苯二腈

项目	邻苯二腈	间苯二腈	对苯二腈
英文名称	o-phthalodinitrile phthalonitrile 1,2-dicyanobenzene	m-phthalodinitrile isophthalonitrile 1,3-dicyanobenzene	p-phthalodinitrile p-benzenedicarbonitrile 1,4-dicyanobenzene
CAS登录号	[91-15-6]	[626-17-5]	[623-26-7]
分子式	$C_8H_4N_2$	$C_8H_4N_2$	$C_8H_4N_2$
结构式			
分子量	128.13	128.13	128.13
形状	白色针状结晶	白色针状结晶	无色针状结晶
熔点,℃	141	161.5～162	222
沸点,℃		无沸点,265℃升华	
溶解度	易溶于乙醇、乙醚、氯仿、苯,难溶于水及石油醚,随水蒸气挥发	易溶于热醇和热醚,能溶于热水、氯仿、醇、醚、四氯化碳,不溶于石油醚	易溶于热乙酸,难溶于醇和醚
生产方法	 邻二甲苯氨氧化法制得	间二甲苯经氨氧化制得:  反应温度400～425℃ 接触时间3.1s 得纯度91%以上的产品,收率93%以上	对二甲苯经氨氧化制得:  催化剂为 V_2O_5-Cr_2O_3-MoO_3-P_2O_5-SiO_2 反应温度375～390℃ 接触时间2s 收率约95%
用途	用于染料、颜料及有机合成	用于制造塑料、合成纤维及农药百菌清等	用于生产聚酯树脂和聚酯纤维
中国生产工厂	北京化工厂	长沙化工研究所	上海桃浦化工厂 广州黄埔化工厂

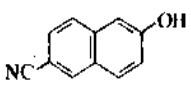
可由1,2-苯二乙腈与乙二醛（或与双醛亚胺bisaldimines）缩合制得[134]。

是合成光学发光体、增亮剂的中间体，合成染料的原料。

(4) 2,6-二氰基萘 [31656-49-2]（2,6-dicyanonaphthalene，naphthalene-2,6-dicarboxylic acid dinitrile）分子式 $C_{12}H_6N_2$，结构式  ，分子量178.18。熔点294～297℃。

在钒酸钠-青铜-三氧化二铁催化下，2,6-二甲基萘氨氧化可以得到2,6-二氰基萘[135]。

用于生产2,6-双（氨甲基）萘，是合成染料的中间体。

(5) 6-氰基-β-萘酚 [52927-22-7]（6-cyano-β-naphthol，6-cyano-2-hydroxynaphthalene，6-hydroxy-2-naphthoic acid nitrile）分子式 $C_{11}H_7NO$，结构式  ，分子量169.17。熔点166～167℃。

用于生产液晶[136]，也用于生产抗抑郁剂单氨基-氧化酶抑制的萘-2-烷氧基胺[137]。

3.5. 毒 性

扁桃腈高毒，鼠口服 LD_{50}116mg/kg[138]。

苯乙腈有毒，鼠口服 LD_{50}270mg/kg[139]。

苄腈的甲基取代物，其中包2-、3-、4-、甲基苄腈，和2,3-、2,4-、2,5-二甲基苄腈，它们的毒性均低于苄腈本身。鼠口服 LD_{50}在3000～4500mg/kg范围[140]。一甲基苄腈的甲基可被氧化代谢[140]。一甲基和二甲基苄腈对皮肤和粘膜的刺激性略强于苄腈[140]。

苄腈其它取代基的衍生物的毒性（口服 LD_{50}）如下：

2 氯苄腈	435 mg/kg[140]
4-氯苄腈	887 mg/kg[138]
2,6 二氯苄腈	2710 mg/kg[138]
2 氯-5-硝基苄腈	3200mg/kg[140]
4-硝基苄腈	30mg/kg[140]

下列除莠剂对于鼠（口服 LD_{50}）的毒性为[141]：

3,5- 二碘-4 羟基苄腈	305mg/kg
3,5 二溴-4-辛酸基苄腈	420mg/kg
三氯苯基乙腈	1050mg/kg
二苯乙腈	200mg/kg

参考文献

[1] US 2384816,2384818(1941),(Carbide & Carbon Chem. Corp.).

[2] GB 1341104(1973),HOKE,D. I. (Lubrizol Corp.).

[3] Weissermel, K., Arpe, H. J., "Industrial Organic Chemistry", pp. 268～269, Verlag Chemie, Weinheim, 1978.

[4] US 2786867(1957), Hagemeyer, H. J., Thompson, B., Hargis,C. W. (Eastman Kodak Co.).

[5] DE 3014729(1981),Horn,G.,Frohning,D., Liebern, H. (Ruhrchemie AG).

[6] DE 3216382(1983),Hagedorn,F. et al. (Bayer).

[7] US 3560550(1968),(Union Carbide).

[8] Feldhues,U.,Schäfer,H. J. "Synthesis",p. 145,1982.

[9] EP 58333(1982),Arlt,D.,Klein,G. (Bayer).

[10] Nagata,W.,Yoshioka,M.,*Org. React.* (*N. Y.*), **25**, 255～476(1977).

[11] DE 2618744 (1976), Woods, E. G., Shephard, L. H., Breidenbach,E. P. (Ethy Corp.).

[12] 同[3] pp. 216～217.

[13] EP 36441(1981), Kleeman,A., Lehmann,B., Klenk, H. (Degussa).

[14] "Ullmanns Encyklopadie der technischen Chemie", 4., Aufl.,Bd. Ⅷ,S. 288;DE—OS 2124621(1971),(VCOA).

[15] JP 84185788(1984),(Asahi Chemical Industry Co.).

[16] 魏文德主编，《有机化工原料大全》，第3卷，98页，化学工业出版社，北京，1990年。

[17] US 3362889 (1968), Hannan, J. F. (E. I. du Pont de Nemours & Co.,Inc.).

[18] 浅照原三ウ，"溶剤ハント"ブック"，p. 642，講談社，東京，1976.

[19] Gmehling, J., "Vapor-liquid Equilibrium Data Collection", vol. 1,part 2a,p. 43,DECHEMA,Frankfort,1977.

[20] Heim,*Bull. Soc. Chim Belg.*,**42**,409(1933).

[21] "Advance in Chemistry Series. Azeotropic Data", No. 6, No. 35,ACS,Washington,D. C.,1952 and 1962.

[22] KRJUKOW, I. B. et al., *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, **170**(4), 852～854 (1966); DE—OS 1919630 (1968), (Ugine Kuhlmann).

[23] DE—AS 1057089(1956),(Ruhrchemie).

[24] DE—OS 1443717(1963),(Degussa); US 3129241(1960), (Monsanto).

[25] 田中鉄男，化学工業，**21**(10),78(1970).

[26] Satish C. Nirula, "Acetonitrile Recovery in Acrylonitrile Manufacture",PEP Review No. 90 1 3,June,1991.

[27] US 4362603 (1982), Presson, R. D. et al. (Standard Oil, Ohio);US 4474709(1984),Jordan,S. P. (Du Pont).

[28] Carolyn,S. R. et al.,"CEN Data Summary Acetonitrile",The Chemical Economics Handbook-SRI International,1991.

[29] Robert,E. L. (ed.),"The Sigma-Aldrich Library of Chemical Safety Data", 2nd ed., vol. 1, p. 22, Sigma-Aldrich Corporation,1988.

[30] JP 84185788(1984),(Asahi Chemical Industry Co.).

[31] CH 641155(1984),Althaus,H. (Lonza AG);"Biochemicals Organic Compounds for Research and Diagnostic Reagents", p. 1009,Sigma Chemical Company,1994.

[32] "Biochemicals Organic Compounds for Research and Diagnostic Reagents",p. 603,Sigma Chemical Company,1994.

[33] 同[32],p. 955.

[34] US 2786867(1957), Hagemeyer, H. J., Thompson, B., Hargis,C. W. (Eastman Kodak Co.).

[35] DE 3014729(1981),Horn,G.,Frohning, D., Liebern, H. (Ruhrchemie AG).

[36] 同[32],p. 113.

[37] US 4064072 (1976), (Suntech); JP 8267551 (1982), (Standard Oil Co.,Ohio).

[38] US 3925237(1974),(RCA Corp.).

[39] *Chem. Eng. News*,(May 7),19(1984).

[40] FR 1389091(1965);Fr 1387482(1965).

[41] US 3242204(1966).

[42] US 3241927(1966).

[43] Baizer,M. M.,*J. Electrochem. Soc.*,**111**,215～220(1964).

[44] Danly, D. E., *Hydrocarbon Processing*, **60**(4), 161～164 (1981);Yan Eygen,C. et al. *Chem. Ind.*,**104**(1),71(1971).

[45] US 3496215(1970),Drinkard,W. C.,Lindsey,R. V. (E. I. Du Pont);US 3536748(1970),Drinkard,W. C.,Lindsey,

R. V. (E. I. Du Pont).
[46] 海外化学繊維の近況,(378)。12～27(1981).
[47] US 3229116(1967).
[48] DE 1003190.
[49] DE 1188578(1965); GB 568941(1945), (Du Pont); GB 893709(1962), (The Chemstrand Corporation, of Decatur, Alabama, US).
[50] US 3153084(1964); US 3574700(1968).
[51] US 3193480 (1965), Baizer, M. M. (Monsanto Co.); US 3193481(1965), Baizer, M. M. (Monsanto Co.).
[52] 浅原照三,妹尾学,有機合成化学協会誌,125(9),(1976).
[53] US 3657099(1972).
[54] US 3597331(1971); *Hydrocarbon Process*, 56, 126 (1977); 施金昌,合成纤维工业,(1),53～57(1986)。
[55] *Hydrocarbon Process*, 56(11), 127(1977).
[56] US 3562181(1971), Linn, W. J., stites, A. B. (E. I. Du Pont); US 3538141(1970), Kollar, J., Bergen Country, W. J. (Halcon International Inc.).
[57] 石油学会志,1(1),63～70(1976)。
[58] Beck, F., Gruthke, H., *Chem. Ing. Tech.*, 41, 143(1969).
[59] US 3630861(1971).
[60] 妹尾應道,"有機合成化学", 35(6), 497～504(1977); *Eur. Chem.*, 23, 17(1973); *Chem. Engineering*, 49(1980).
[61] Hillyer, J. C., Stallings, P. S., *Petrol. Refine*, 35((12), 157 (1957).
[62] Moncrieff, R. W., "Man-made Fibre", 6th ed., p. 341, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1975.
[63] Besozzi, A. J. et al., "Divison of Petroleum Chemistry", American Chemical Society, New York Meeting, Aug. 27, 1972.
[64] *Bull. Acad. Science(USSR)*, 238～240(1957)。
[65] J. Org. Chem., 36, 19, 2898～2900(1971); 36, 2080 (1970).
[66] "Вестник Технической и экономической информаций", No. 2, CTP. 48～52, 1963.
[67] Reppe, J. W., "Acetylene Chemistry", Charces, Meyer & Co., New York; *Chemic Ingenieur Technik*, 22(1950).
[68] Stahl, W. Fred., "Adiponitrile", The Chemical Economies Handbook-SRI International, Feb., 1993.
[69] Elias, H. G., "New Commercial Polymers, 1969～1975", p. 21, Gordon and Breach Science Publishers, New York, 1977.
[70] US 2663725(1952), (Goodrich).
[71] Mikhailov, G. I., Kondrashova, M. F., Gorker, l. A., *Metody Poluch. Khim. Reakt Prep.*, (19), 30～31(1969); *C. A*, 75, 117951a(1971).
[72] Ardis, A. E. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 80, 871～874(1958); Sherwood, P. W., *Ind. Chem.*, 33, 356(1957).
[73] DE—AS 1568067(1965), (BASF); FR 1366081(1963), (Rhône-poulenc); DE—OS 1922017(1968), (Mitsubishi).
[74] JP 82158750 (1982), (Mitsubishi Petrochemicals Co., Ltd.).
[75] Fatiadi, A. J., *Synthesis*, 749, 959(1987).
[76] EP 9788(1980), Schubart, R., Barden, R. (Bayer).
[77] US 3121735 (1964), (Union Carbide); US 3825581 (1972), (Olin Corp.).
[78] JP 84212459(1984), (Mitsubishi Chemical).
[79] US 2928829(1960), Mull, R. P. (Ciba).
[80] EP 4334(1979), Fischer, H., Schneider, F., Zurflüh, R. (Hoffmann-La Roche).
[81] Carpenter, *J. org. Chem.*, 27, 2085(1962).
[82] US 3923860(1975), Ruetman, S. H. (Dow Chemical Co.).
[83] US 3418228(1968), Bartlett, P. L. (Du Pont).
[84] US 3260588(1966), (Olin Mathieson).
[85] Hine, J., "Structural effects on Equilibrid in Organic Chemistry", p. 259, John Wilcy & Sons, Inc., New York, 1975.
[86] US 3701797(1972), Okoda, T., Asai, N.; US 3629318 (1971), Webster, O. W.; DE—OS 2348995 (1972), (Nippon Soda); (DE～OS 2307310(1972), (Kyowa Gas); US 4066683 (1978), Hideo, S. (Nippon Chemicals Co., Ltd.).
[87] *Japan Chem. Week*, (Dec. 1), (1988).
[88] Nippon Soda, DAMN Company brochure.
[89] *Vazo Polymerization Initiators*, Technical Brochure, E. I. Du Pont de Nemours & Co., Inc., Wilmington, Del., 1979.
[90] Walling, C., *J. Polym. Sci.*, 14, 214(1954).
[91] JP 8280346(1982), (Mitsubishi Gas Chemical Co., Inc.).
[92] JP 7946720(1979), Nakayasu, K., Furuya, O. (Showa Denko K. K.).
[93] US 4299978(1981), Nakayasu, K., Furuya, O., Hosaki, Y. (Showa Denko K. K.).
[94] JP 8282345(1982), (Asahi Chemical Ind. Co.).
[95] US 2742491(1956), Weÿlard, J., Sullivan, A. P. (Merck and Co.).
[96] US 2957025(1960), Brooks, J. O. (Pfizer).
[97] DE 2555043(1977), Erpenbach, H., Gehrmann, K., Joest, H., Lork, W. (Hoechst).
[98] DE 2951675(1979), Hirata, Y., Yanagisawa, I., Ishii, Y., Takeda, M. (Yamanouchi).
[99] JP 84196851(1984), (Nitto Chemicals Ind. Co., Ltd.).
[100] DE 2618744 (1976), Woods, E. G., Shephard, L. H., Breidenbach, E. P. (Ethyl Corp.).
[101] GB 1325192(1971), Lafon, L. (Orsymonde).
[102] DE 2057845(1971), Wu, Y. H., Rayburn, J. W. (Bristol Myers Co.).
[103] US 3853942(1974), Surey, Y. S., Grace, H. C. (Ciba-Geigy Co.).
[104] Mittelback, M., *Monatsh. Chem.*, 116(5), 689～691

(1985).
[105] JP 62220557(1987),Shoji,T. (Nippon Kayaku).
[106] EP 55108 (1980), Matsui, K. ,Uchimumi,S. ,Iwayama, A. ,Umeza,T. (Ube Industries ltd.).
[107] DE 3231052 (1984),Stern,G. et al. (Lentia GmbH).
[108] US 4152336 (1979), Masakata, K. S. et al. (Sogo Pharmaceuticals Corp. ,Ltd.).
[109] US 3701797(1972), Okada, T. , Asai,N. (Kyowa Gas); DE—OS 2307310(1972).
[110] Mitsubishi, *Hydrocarbon Process*, **48**(11),233(1969).
[111] DE—OS 1643722(1967), Palm, C. et al. (BASF); EP 0222249(1985),Engelbach,H. et al. (BASF).
[112] Showa Denko, *Hydrocarbon Process.* ,**45**(11)252(1969).
[113] DE—OS 2141657 (1970), Colleuille, Y. et al. (Rhone Poulenc).
[114] EP 0074116(1981),Ueno,R. et al. (Ueno).
[115] Vowinkel, E. Bartel, *J. Chem. Ber.* , **107**, 1221～1227 (1974).
[116] DE—OS 2628055(1976),Schneider,D. et al. (BASF).
[117] DE—OS 1668068(1967),Hansel,A. (Hoechst);DE—OS 2550262(1975),Hagedorn,F. et al. (Bayer).
[118] Becke,F. et al. , *Justus Liebigs Ans. Chem.* , **716**, 78～82 (1968).
[119] DE—OS 2047160(1969),Sagawa,S. et al. (Sumitomo).
[120] EP 0073326(1981),Magnusson,P. et al. (BASF).
[121] US 3433821(1965),Hamilton,L. A. et al. (Mobil Oil).
[122] Lücke,J. et al. ,*Chimia*,**25**,94(1971).
[123] DE—OS 2614240, 2614241 (1975), Findeisen, K. (Bayer).
[124] 化学工业部科学技术情报研究所,《世界精细化工手册》,续编,732页,化学工业出版社,北京,1986年。
[125] DE 2651341(1977); US 4061664(1977); DE 2737297 (1978).
[126] DE—OS 2711332(1978), Hayami, H. et al. (Nippon Kayaku).
[127] EP 0290996(1987),Inoue,A. et al. (Nippon Shokubai).
[128] EP 0158928(1986),Kiyomiya,Y. et al(Nitto).
[129] JP 7447303(1974), Kageyama, Y. et al. (Mitsubishi Chemicals Ind. Co. ,ltd.).
[130] DE—OS 2047161(1969),Sagawa,S. et al. (Sumitomo).
[131] CS 242141(1984),Prachensky,J. et al.
[132] DD 232693 (1984), Martin, A. et al. (Akademie d, Wissenschaften d,DDR).
[133] US 3637894 (1969), Crano, J. C. et al. (Pittsburgh Petroleum Gas).
[134] DE—OS 2649167(1975), Schwander, H. et al. , (Ciba-Geigy);DE—OS 2503321(1975),Heiss,L. (Hoechst).
[135] US 4064072(1976),Bushick,R. D. (Suntech).
[136] US 3925237(1974),Koss,D. L. et al. (RCA Corp).
[137] JP 52083533, 52023055 (1976), Nakamizo, N. et al. (Kyowa Hakko).
[138] Marhold,J. V. "Sbornik Vysledku Toxikologickeho Vysetreni Latek A Pripavk", p. 161, Institut Pro Vychovu Veducicn Prakovniku Chemickeho Prumyclu, Praha, Czechoslovakia, 1972.
[139] Galibin,G. P. et al. ,*Gig. Sanit.* ,**32**(8),20(1967).
[140] Zeller,H. et al. , *Zentralbl. Arbeitsmed. Arbeitsschutz*, **19**, 225 (1969).
[141] Fischer,A. ,*BASF*,*Herbizide*,154,(1971).

基本参考文献

1. Robert E. Lenga (ed.),"The Sigma-Aldrich library of Chemical Safety Data", 2nd ed. , vol. 1～2, Sigma-Aldrich Corporation, Wisconsin,US ,1988.
2. 章思规主编,《精细有机化学品技术手册》,上、下册,科学出版社,北京,1991年。
3. 邓健民、张志纯译,《工业化学品安全手册》,徐氏基金会,台湾,1982年。

jinglun

腈　纶　Acrylic Fibres　见丙烯腈系纤维。

jingliu

精　馏　Rectification; Fractionation　见蒸馏。

jingshen xingfen ji

精神兴奋剂　Psychostimulants　见兴奋剂。

jingshenbing zhiliao yaowu

精神病治疗药物　Psychopharmacological Agents

蔡月刚　上海医药工业研究院

1. **发病机理**…… 782
2. **抗精神病药**…… 783
2.1. 药理作用…… 783
2.2. 药物…… 784
2.2.1. 吩噻嗪类…… 785
2.2.1.1. 氯丙嗪盐酸盐…… 785
2.2.1.2. 硫利达嗪盐酸盐…… 785
2.2.1.3. 美索达嗪苯磺酸盐…… 785
2.2.1.4. 哌泊噻嗪棕榈酸酯…… 785
2.2.1.5. 三氟拉嗪盐酸盐…… 791
2.2.1.6. 奋乃静…… 791
2.2.1.7. 氟奋乃静盐酸盐…… 791
2.2.1.8. 癸氟奋乃静…… 792
2.2.1.9. 庚氟奋乃静…… 792
2.2.2. 硫杂蒽类…… 792
2.2.2.1. 泰尔登…… 792
2.2.2.2. 替沃噻吨…… 793
2.2.3. 丁酰苯类…… 793
2.2.3.1. 氟哌啶醇…… 793
2.2.3.2. 氟哌啶醇癸酸酯…… 794
2.2.4. 苯酰胺类…… 794
2.2.4.1. 舒必利…… 794
2.2.4.2. 硫必利盐酸盐…… 794
2.2.4.3. 瑞莫必利盐酸盐…… 795
2.2.5. 二苯并氧氮䓬类…… 795
2.2.5.1. 洛沙平琥珀酸盐…… 795
2.2.6. 二苯并二氮䓬类…… 795
2.2.6.1. 氯氮平…… 795
2.2.7. 双氢吲哚酮类…… 796
2.2.7.1. 吗茚酮盐酸盐…… 796
2.2.8. 二苯丁基哌啶类…… 796
2.2.8.1. 五氟利多…… 796
2.2.8.2. 氟斯必灵…… 797
2.2.8.3. 匹莫齐特…… 797
2.2.9. 苯并异噁唑类…… 797
2.2.9.1. 瑞司哌酮…… 797
3. **抗抑郁药**…… 798
3.1. 药理作用…… 798
3.2. 药物…… 799
3.2.1. 三环类…… 800
3.2.1.1. 丙咪嗪盐酸盐…… 800
3.2.1.2. 地昔帕明盐酸盐…… 802
3.2.1.3. 曲米帕明马来酸盐…… 803
3.2.1.4. 氯米帕明盐酸盐…… 803
3.2.1.5. 阿米替林盐酸盐…… 803
3.2.1.6. 去甲替林盐酸盐…… 804
3.2.1.7. 普罗替林盐酸盐…… 804
3.2.1.8. 多塞平…… 804
3.2.1.9. 阿莫沙平…… 805
3.2.2. 四环类…… 805
3.2.2.1. 马普替林盐酸盐…… 805
3.2.3. 选择性5-羟色胺回收抑制剂 …… 806
3.2.3.1. 氟西汀盐酸盐…… 806
3.2.3.2. 帕罗西汀盐酸盐…… 806
3.2.3.3. 氟伏沙明马来酸盐…… 806
3.2.3.4. 舍曲林盐酸盐…… 806
3.2.3.5. 西酞普兰…… 807
3.2.3.6. 曲唑酮盐酸盐…… 807
3.2.4. 单胺氧化酶抑制剂…… 808
3.2.4.1. 苯乙肼硫酸盐…… 808
3.2.4.2. 异卡波肼…… 808
3.2.4.3. 反苯环丙胺硫酸盐…… 808
3.2.4.4. 吗氯贝胺…… 808
3.2.4.5. 托洛沙酮…… 809
4. **抗躁狂药**…… 809
4.1. 药理作用…… 809
4.2. 药物…… 809
4.2.1.1. 碳酸锂…… 809
5. **抗焦虑药**…… 810
5.1. 药理作用…… 810

5.2.　药物…… 811
5.2.1.　苯并二氮杂䓬类…… 811
5.2.1.1.　氯氮䓬…… 811
5.2.1.2.　地西泮…… 811
5.2.1.3.　氯䓬酸二钾…… 812
5.2.1.4.　哈拉西泮…… 812
5.2.1.5.　普拉西泮…… 812
5.2.1.6.　阿普唑仑…… 812
5.2.1.7.　劳拉西泮…… 813
5.2.2.　巴比妥类…… 813
5.2.2.1.　苯巴比妥…… 813
5.2.3.　非苯并二氮杂䓬非巴比妥类…… 813
5.2.3.1.　丁螺环酮…… 813
5.2.3.2.　羟嗪二盐酸盐…… 813
5.2.3.3.　甲丙氨酯…… 813
参考文献…… 814
基本参考文献…… 816

精神病是一组由不同原因所致的大脑功能紊乱，突出表现为精神活动异常，包括感知、思维、情感、注意、记忆、行动、意识和智能等方面。早在2000多年前，中外医学著作中就有了关于精神病的记载。

精神疾病实际上为一组疾病，约在2000年前，中国医学就已按其发作时的主要症状将其分为两种类型。一种以精神运动性兴奋为主的精神病称为狂症；另一种以精神运动性抑制为主的称为癫症，相当于现代的燥狂症和抑郁症状。西方通常认为希波克拉底（Hippkrates，公元前460～377年）是把精神疾病的概念引进医学的第一人。那时他即推测精神和情感方面的障碍与脑的功能紊乱有关，但长期以来并未发现有效的治疗药物。

萝芙木（*Rauwolfia*）提取物的安定作用在许多世纪以前已为一些东方文明国家所发现。近代的研究证明：萝芙木的活性成分是利血平（reserpine）[50-55-5]。1931年关于用萝芙木治疗精神错乱的报告第一次发表[1]。50年代初期发现了利血平具有微弱的抗精神病作用，但常伴有严重的副反应，如血压下降、大量流涎、腹泻和镇静，从而不能用于精神病的治疗，其临床价值现在只能作为降血压药（见心血管疾病药物）。将锂盐用于治疗躁狂症的第一篇报告发表于1949年，但较长时间后才缓慢地得到医疗界的普遍认可[2]。

1950年氯丙嗪在法国首先合成成功，并于1952年确认了对于精神病人的良好效果。从此精神病药物治疗即进入了一个崭新的阶段，标志着近代精神病治疗药的开端[2～4]。

1954年关于甲丙氨酯的论述标志着研究具有抗焦虑作用的镇静药的开端（见安眠药、镇静药）[3]。1958年开始了对一具有精神活性的新结构化合物苯并二氮杂䓬类的临床研究，从而导致了抗焦虑药氯氮䓬（利眠宁）于1960年问世[3]。

在50年代初期，发现本来作为抗结核病药的异丙烟肼具有精神振奋作用，并且很快确认其为单胺氧化酶抑制剂，具有抗抑郁作用[3～5]。1958年发现了抗抑郁药丙咪嗪[3,6]。1957年后发现了丁酰苯类的氟哌啶醇[7]。

60年代随着精神病治疗药研究的迅速发展，同时也出现了许多有关精神活性药物的新理论，许多精神病治疗药的临床疗效也于此时期内稳固地确立下来[3]。此后发现了超过1500种具有精神活性的药物[8]，全世界的市场上共有几百种精神病治疗药出售。有些药物是相同的，仅名称不同而已。有些药物的作用基本上是相同的，仅化学结构稍有差异，故多数精神科医生仅使用少数几类易于得到的药物[9]，除非疗效不佳或病人不能耐受某些副作用时才考虑改用他种药物。

1. 发病机理

精神病的发生是由于脑内生化物质代谢异常而引起，这一假说由来已久。20世纪50年代以来，随着分子生物学的发展，以及新技术在医学上的应用，对大脑神经细胞在形态、生物和生化方面的研究也取得了很大的进展。精神药物的发现及对其药理作用的探讨对神经生化的研究起了积极推动的作用，它阐明了药物对精神行为的影响与大脑某些生化物质代谢的关系。人类和动物的行为、情绪和警觉活动与某些化学物质的代谢有关，并受中枢神经递质的调节，药物可因影响中枢神经递质生化生理功能的某个环节，从而使病人症状好转或使健康人出现精神症状。

比较肯定的中枢神经递质有：胆碱类，如乙酰胆碱（ACh）；单胺类，如5-羟色胺（5-HT）、去甲肾上腺素（NE）和多巴胺（DA）；某些氨基酸，如γ-氨基丁酸（GABA），谷氨酸；其它还有脑肽等。受体是指神经突触后膜上的某些脂蛋白部分，能与神经递质或化学结构上与递质类似的物质或药物相结合，引起一系列理化反应。凡能激活受体的药物称兴奋（激动）剂，抑制受体的药物称阻滞（拮抗）剂。

在研究具有精神作用的药物的作用机制中，人们推测精神疾病的发病原因主要是由于脑内多种神经递质中的生物胺的水平失常所致，生物胺假说被认为是目前主要的理论依据。必需强调的是，在精神疾病中，中枢神经在生化方面的改变是很复杂的，如乙酰胆碱和电解质

的失调、神经内分泌的变化以及其它因素可能在发病机制上产生重要的作用[10]，为此，所介绍的各种药物的作用机制均采用此种生物胺假说。

精神病治疗药的分类目前尚未统一，仅对涉及用于治疗各种精神失常的药物，按临床用途分为：a. 抗精神病药；b. 抗抑郁药；c. 抗躁狂药；d. 抗焦虑药；e. 精神振奋药。

2. 抗精神病药

抗精神病药是指能治疗各类精神病及各种精神障碍的药物。由于它们主要用于治疗精神分裂症，又称为抗精神分裂症药。欧洲人多用神经阻断剂一词。过去曾使用的强安定剂已经废弃不用。

1952 年氯丙嗪 [69-09-0] 的问世开始了精神病的化学治疗时代，成为精神病药物治疗的里程碑。利血平 [50-55-1] 几乎是同时问世的。起初氯丙嗪只是作为抗组织胺药而加以研究，而利血平则作为降血压药物。但却幸运地发现了它们的镇静作用，因而使得人们想到用于精神病的病人。经过数年的临床研究，认为利血平虽可治精神病，但易产生抑郁症状，故不作为抗精神病药使用；而氯丙嗪却取得了巨大的成功。在以后的 30 多年间，发展了许多不同化学结构但却具有抗精神病作用的药物，使精神病的治疗状况大为改观。

在各种精神疾病中，以精神分裂症对社会的危害最大，它使病人在其生命的主要期间失去劳动力，并且需要长期的治疗和照料。因而抗精神分裂症药占据了精神病治疗药中的主要地位。根据精神病流行病学的统计资料，欧美各国的患病率一般为 10‰左右，中国约为 6～8‰[11]。在抗精神分裂症药问世以后，约有 2/3 的病人可以获得不同程度的好转，较“休克治疗时代”（指电休克或胰岛素休克疗法）迈进了一大步，但约有 1/3 的患者处于不缓解状态[12,13]。精神分裂症的病因不明，有 3 个重要因素值得研究，即遗传、心理环境和代谢，虽有许多理论和假说，取得了若干进展，但尚未获得肯定结论。

抗精神分裂症药可减少或逆转精神分裂症的基本症状，如思维紊乱、感情迟钝和孤独退缩，也可缓解继发症状，如幻觉、偏执和好斗性等。药物的作用并不是单纯由于其镇静或安定作用，而是由于其抑制或逆转了精神病的症状群[14]。

2.1. 药理作用

过去 30 年中以多巴胺假说最受重视，认为精神分裂症是源于脑内多巴胺过量，或者是由于多巴胺受体的超敏。实际证明，所有的有效抗精神分裂症药均有阻滞多巴胺受体的作用，其作用强度与有效剂量有关，直接或间接的多巴胺能激动剂，如苯丙胺、可卡因、左旋多巴和麦角溴隐亭都能引起与精神分裂症相似的症状，而且此种药物引起的精神症状可被抗精神分裂症药所拮抗。但也有不能自圆其说之处，如当抗精神分裂症药物进入人体后，几乎立即阻滞了多巴胺受体，但其抗精神病作用却至少需要两周才能发挥出来；对某些精神病人死后进行尸检的结果表明，有些尸体脑部的多巴胺受体是超敏的，而其它的则否[4,15]。有些药物尚有阻滞其它一些受体的作用，如去甲肾上腺素能、5-羟色胺能、组胺能和 GABA能受体的作用，因而各药的副作用不尽相同[4]。

多巴胺受体又有 D_1 和 D_2 亚型之分，D_2 受体的阻断是所有抗精神分裂症药物取得疗效的基础。大多数经典的抗精神分裂症药虽然在有关的效能上存在着相当大的差异，但都与 D_1 和 D_2 受体相结合。可以明显地看出，在与 D_1 结合时，结合物并不显示抗精神病活力[16]。

关于对 5-羟色胺受体的拮抗作用，至今尚有许多不明之处。但在 1982 年合成的一种甲基哌啶衍生物，名为利坦舍林 (ritanserin) [87051-43-2]，它具有很强的中枢作用和选择性的 5-HT_2 拮抗性。临床研究表明，它对抑郁型症状有明显作用，锥外系反应亦减轻[16~18]。

精神分裂症在症状上大体可分为燥狂型和抑郁型两个亚组，用来解释多巴胺受体是否超敏。前者包括幻觉、妄想、燥狂性思维形式障碍、行为紊乱，性质上属于正常功能的夸大或歪曲；后者包括思维贫乏、情感平淡、意志及主动性缺乏、快感缺失及非社交性、注意障碍等，性质上属于正常功能的减弱或丧失，经典的抗精神分裂症药对燥狂性症状患者的效果较抑郁性症状患者为佳，愈后亦较好[4]。用来解释阳性或抑郁性症状的神经机制尚无定论，但利用目前还相当粗糙的受体学说对于发展新药也许不无俾益，上节所述及的 5-HT_2 受体拮抗剂对抑郁性症状有一定的效果即为一例。

抗精神分裂症药虽然治疗指数很高，但在治疗剂量下仍经常发生各种副作用。成人超剂量使用极少致死，极大多数副作用也不至于对生命造成威胁。但是，神经系统方面的副反应却特别令人困扰，常不得不减量使用，从而影响疗效。大多数副作用实为这些药物已知药理作用的延伸，仅少数为过敏和发生在某些特异性体质的病人身上。

副作用主要表现在 3 个方面：

a. 植物神经系统，如口干、便秘和尿潴留等，这些是由于药物的抗胆碱能作用所致；体位性低血压、阳痿和射精不能等，这是由于 α-肾上腺素受体受到阻滞。

b. 中枢神经系统，常见的为锥体外系症状，表现为帕金森氏综合征（亦称震颤麻痹综合征），具体症状如假面样面容、动作呆滞、静止性震颤、齿轮样肌强直、慌张步态和协调动作消失。严重者可致口齿不清、吞咽困难、运动不能和影响言语、生活等。另外尚有静坐不能和肌张力障碍等，这是由于多巴胺受体遭到阻滞所致。另外一个难于处理的副反应即迟发性运动障碍，若处理较

晚，症状可能持久存在，目前尚无特效治疗。一般认为是多巴胺受体超敏所致，其表现为口面部、躯干或四肢的不自主运动。在中枢神经系统方面还有因毒蕈碱受体受到阻滞而呈现的中毒性精神错乱状态。

c. 内分泌系统，包括闭经、乳溢、不育和阳痿等，这是由于多巴胺受体受到阻滞后所致的高泌乳激素症所引起的。其它还有心血管系统、消化系统等方面的副反应[19,20]。

目前新药研究的重点有3个方面：a. 减少或消除椎外系反应；b. 消除迟发性运动障碍；c. 提高对抑郁性症状的疗效。

2.2. 药 物

自氯丙嗪问世以来，为了寻找疗效更好、副作用更小的药物，合成了大量的化合物。至今上市的约有50余种，其中常用者仅10余种。按化学结构分，可归纳为9类。各类主要药品名称见表1。

表1 抗精神分裂症药分类及主要药名表

化学结构类型	代表性产品	主要相关产品
吩噻嗪类		
1. 脂肪族侧链	氯丙嗪 chlorpromazine	
2. 哌啶侧链	硫利达嗪 thioridazine	美索达嗪 mesoridazine
		哌泊噻嗪 pipothiazine
3. 哌嗪侧链	三氟拉嗪 trifluperazine	奋乃静 perphenazine
		氟奋乃静 fluphenazine
硫杂蒽类(又称噻吨类)		
1. 脂肪侧链	泰尔登 chlorprothixene	
2. 哌嗪侧链	替沃噻吨 thiothixene	
丁酰苯类	氟哌啶醇 haloperidole	
苯酰胺类	舒必利 sulpiride	硫必利 tiapride
		瑞莫必利 remoxipride
二苯并氧氮䓬类	洛沙平 loxapine	
二苯并二氮䓬类	氯氮平 clozapine	
双氢吲哚酮类	吗茚酮 molindone	
二苯丁基哌啶类	五氟利多 penfluridol	匹莫齐特 pimozide
	氟司必林 fluspiriline	
苯并异噁唑类	瑞司哌酮 risperidone	

以上各药对各类精神分裂症均有相似的作用，尽管它们的作用强度不同，只要应用相当的有效剂量都能取得一定的效果[21~23]。因此药物的选择应根据各药的药效学、药代学、副反应以及病人的个体差异。

如表2所示，高效价药有较弱的镇静作用和植物神经阻断作用，但易于产生椎外反应（如肌力障碍、静坐不能和帕金森氏综合征）；如为低效价药，则正好相反。低效价药的过敏反应，包括全身性的，如肝脏损害、骨髓抑制，皮肤以及眼部过敏反应均较显著。至于各药在引发迟发性运动障碍的难易方面尚无肯定的证据[24]。据90年代初的报道，即将有不产生椎外反应或对抑郁性症状有一定疗效的药物问世，但仍在继续研究中。一些药物可以盐基形式给药，大多数则制成其盐类以增加溶解度，也有制成其高级脂肪酸的脂类供注射之用，以延长药效，亦有其本身化学结构即为长效者，这些仅供维持治疗或供不易定时给药的病人之用。

等效剂量和主要副作用见表2[25]，长效品种见表3[26]。常见和新近发展的抗精神分裂症药的化学结构、CAS登录号和合成法参考文献见表4。

表2 等效剂量和主要副作用

药 名	化学类别	口服等效剂量 mg	作用		
			镇静	植物神经①	椎外反应②
氟奋乃静	吩噻嗪类：哌嗪化合物	2	+	+	+++
氟哌啶醇	丁酰苯类	2	+	+	+++
替沃噻吨	硫杂蒽类	4	+	+	+++
三氟拉嗪	吩噻嗪类：哌嗪化合物	5	++	+	+++
奋乃静	吩噻嗪类：哌嗪化合物	10	++	+	++/+++
吗茚酮	双氢吲哚酮类	10	++	+	+
洛沙平	二苯并氧氮䓬	15	++	+/++	++/+++
三氟丙嗪	吩噻嗪类：脂肪化合物	30	+++	++/+++	++
美索达嗪	吩噻嗪类：哌啶化合物	50	+++	++	+
氯丙嗪	吩噻嗪类：脂肪化合物	100	+++	+++	++
泰尔登	硫杂蒽类	100	+++	+++	+/++
硫利达嗪	吩噻嗪类：哌啶化合物	100	+++	+++	+

① 抗α肾上腺素能和抗胆碱能作用。

② 除外等效剂量所致相同程度和发生频率的迟发性运动障碍。

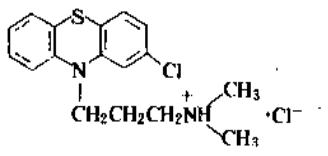
表3 长效品种

药　名	化学分类	给药途径	持续时间
癸氟奋乃静 fluphemazine decanoate	吩噻嗪类；哌嗪化合物	肌肉注射 皮下注射	2～3周
庚氟奋乃静 fluphenazine enanthate	吩噻嗪类；哌嗪化合物	肌肉注射 皮下注射	2周
癸氟哌啶醇 haloperidole decanoate	丁酰苯类	肌肉注射	3～4周
五氟利多 penfluridol	二苯丁基哌啶类	口服	1周
氟司必林 fluspirilene	二苯丁基哌啶类		1周
匹莫齐特 pimozide	二苯丁基哌啶类		1日

2.2.1. 吩噻嗪类

吩噻嗪类又分为脂肪族侧链、哌啶侧链和哌嗪侧链3类，氯丙嗪盐酸盐为脂肪族侧链，硫利达嗪盐酸盐、美索达嗪苯磺酸盐和哌泊噻嗪棕榈酸酯为哌啶侧链，三氟拉嗪盐酸盐为哌嗪侧链。

2.2.1.1. 氯丙嗪盐酸盐　氯丙嗪盐酸盐(chlorpromazine hydrochloride)(1)，2-氯-*N*,*N*-二甲基-10*H*-吩噻嗪-10-丙胺单盐酸盐(2-chloro-*N*,*N*-dimethyl-10*H*-phenothiazine-10-propanmine monohydrochloride)。系白色或奶白色结晶性粉末，无臭，长期暴露于光照下逐渐色泽变深，熔点178℃。氯丙嗪是第一个抗精神病药，具有脂肪族侧链的吩噻嗪类中的代表性药物，主要用于治疗精神分裂症和急性发作的精神病以控制其躁狂症状，不常用于分裂情感性障碍、偏执狂、顽固性呃逆、精神发育迟缓、性行为紊乱、恶心和呕吐。

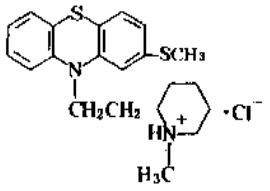


(1)

氯丙嗪属于低效价型，是最具镇静作用的抗精神病药之一，对此作用通常会产生耐受性，可能是40岁以下的病人最易耐受。但对老年病人，头晕、低血压、眼部变化及运动障碍的发生率可增加，虽然后者在使用效价更高的抗精神药物时更为常见[76,77]。

制法见式(1)[27]。

2.2.1.2. 硫利达嗪盐酸盐　硫利达嗪盐酸盐(thiokidazine hydrochloride)(2)，10-[2-(1-甲基-2-哌啶基)乙基]-2-(甲硫基)-10*H*-吩噻嗪单盐酸盐(10-[2-(1-methyl-2-piperidinyl)ethyl]-2-(methylthio)-10*H*-phenothiazine monohydrochloride)。系白色或微黄色颗粒状粉末；微臭，味极苦，见光易变色；熔点158～160℃。

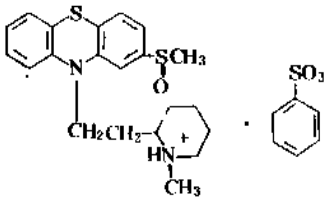


(2)

为具有哌啶侧链的吩噻嗪类中的代表性药物；属于低效价高剂量型(见表2)。作用与氯丙嗪盐酸盐相似，其作用可能主要由于在体内代谢的活性更高的产物美索达嗪(mesoridazine)。主要用于治疗精神分裂症和急性精神病，本品较强的抗胆碱能以及较弱的抗多巴胺作用可能是除迟发性运动障碍以外椎外反应发生率较低的原因。一日剂量大于800mg常见视网膜色素沉着，此为本品所特有的特点[76～78]。

制法见式(2)[28]。

2.2.1.3. 美索达嗪苯磺酸盐　美索达嗪苯磺酸盐(mesoridazine besylate)(3)，10-[2-(1-甲基-2-哌啶基)乙基]-2-甲基-亚硫酰基-10*H*-吩噻嗪单苯磺酸盐(10-[2-(1-methyl-2-piperidinyl)ethyl]-2-(methyl-sulfinyl)-10*H*-phenothiazine monobenzenesulfonate)，系白至淡黄色结晶性粉末，微臭，熔点约为178℃(分解)。

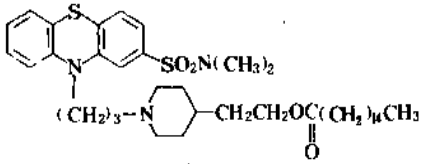


(3)

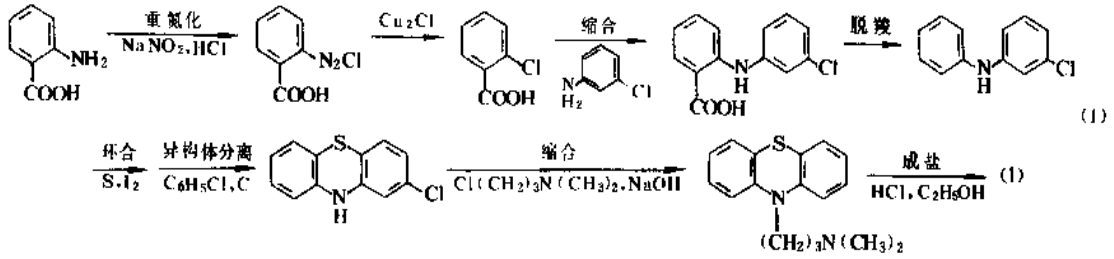
美索达嗪是硫利达嗪的主要代谢物，其作用、副作用等与后者相似[76,77～79]。

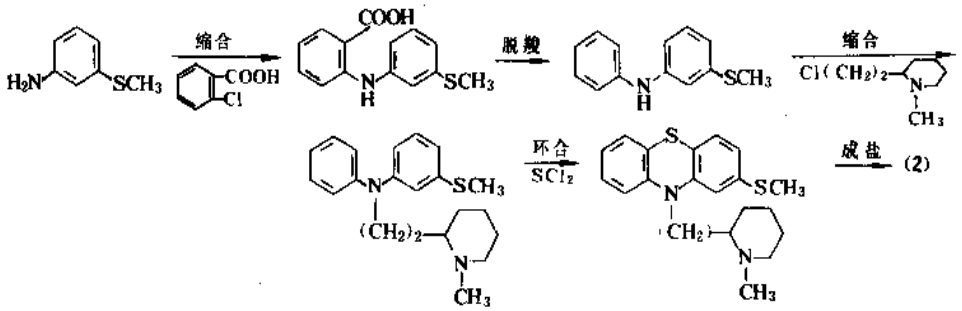
制法见式(3)[29]。

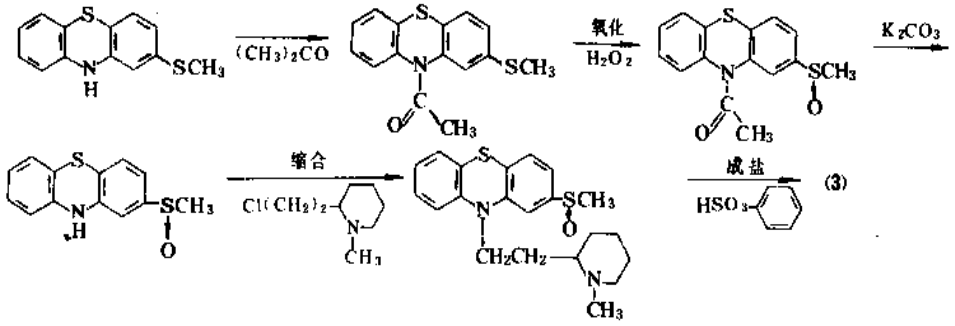
2.2.1.4. 哌泊噻嗪棕榈酸酯　哌泊噻嗪棕榈酸酯(安乐嗪棕榈酸酯，pipotiqine palmitate)(4)，10-[3-[4-(2-羟乙基)-1-哌啶基]-丙基]-*N*,*N*-二甲基-10*H*-吩噻嗪-2-氨硫酰胺棕榈酸酯(10-[3-[4-(2-hydroxyethyl)-1-pipenidyl]propyl]-*N*,*N*-dimethyl-10*H*-phenothiazine-2-sulfonamide plamite)。系淡黄色结晶性粉末，无臭，无味，熔点57.5～61.0℃。

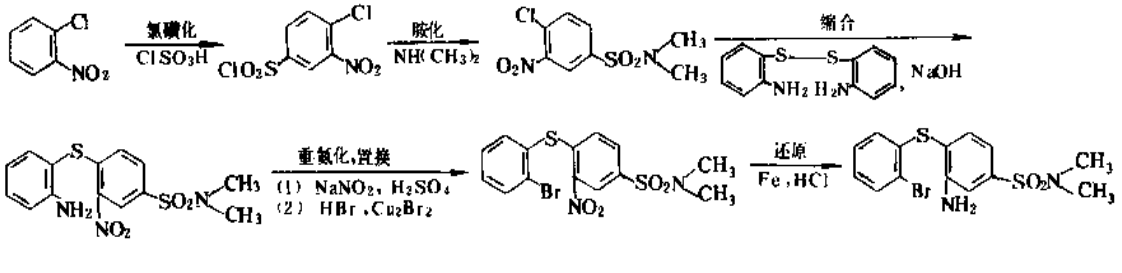


(4)


重氮化
NaNO2,HCl
Cu2Cl
缩合
脱羧
环合
S,I2
异构体分离
C6H5Cl,C
缩合
Cl(CH2)3N(CH3)2,NaOH
成盐
HCl,C2H5OH
(1)


缩合
脱羧
缩合
环合
SCl2
成盐
(2)


(CH3)2CO
氧化
H2O2
K2CO3
缩合
成盐
(3)


氯磺化
ClSO3H
胺化
NH(CH3)2
缩合
NaOH
重氮化,置换
(1) NaNO2,H2SO4
(2) HBr,Cu2Br2
还原
Fe,HCl

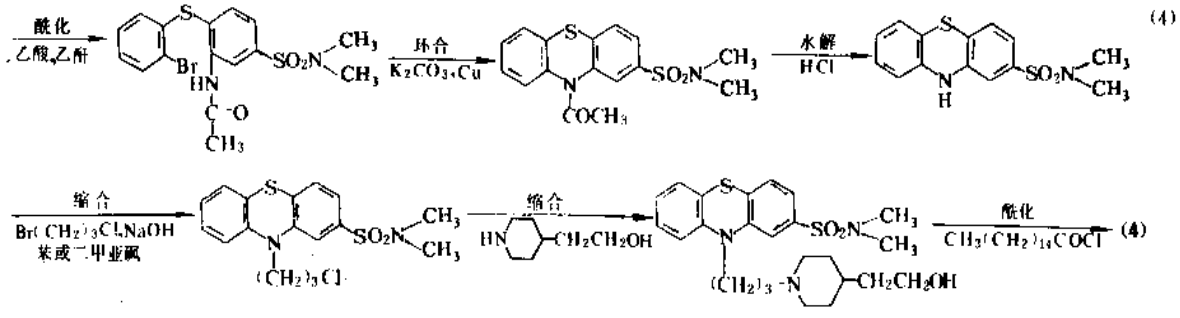
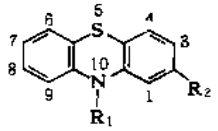
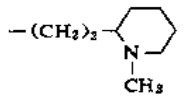
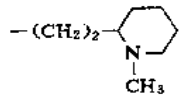
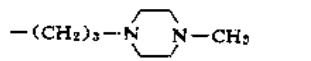
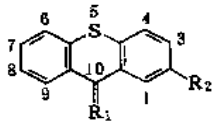
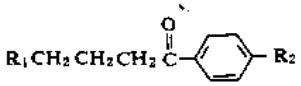
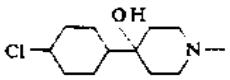
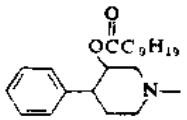
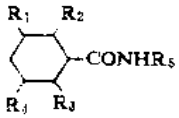
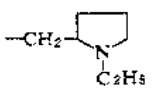

酰化
乙酸,乙酐
环合
K2CO3,Cu
水解
HCl
缩合
Br(CH2)3Cl,NaOH
苯或二甲亚砜
缩合
酰化
CH3(CH2)14COCl
(4)

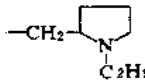
表 4 常见和新开发的抗精神分裂症药

通 用 名	商品名	CAS 登录号	R_1	R_2	R_3	R_4	R_5	参考文献
(1) 吩噻嗪类 phenothiazines								
氯丙嗪盐酸盐 chlorpromazine hydrochloride	Thorazine	[50-53-3] [69-09-0](盐)	$-(CH_2)_3N(CH_3)_2$	—Cl				[27]
硫利达嗪盐酸盐 thioridazine hydrochloride	Mellaril	[50-52-2] [130-61-0](盐)		$-SCH_3$				[28]
美索达嗪苯磺酸盐 mesoridazine besylate	Serentil	[5588-33-0] [32672-69-8](盐)						[29]
哌泊噻嗪棕榈酸酯 pipotiazine palmitate		[39860-99-6](醇) [37517-26-3](酯)		$-SO_2N(CH_3)_2$				[30]
三氟拉嗪盐酸盐 trifluoperazine di hydrochloride	Stelazine	[117-89-5] [440-17-5](盐)		$-CF_3$				[31～33]
奋乃静 perphenazine	Trilafon	[58-39-9](醇)		—Cl				[34,35]
氟奋乃静盐酸盐 fluphenazine di hydrochloride	Permitin Prolixin	[69-23-8](醇) [146-56-5](盐)		$-CF_3$				[36～39]
氟奋乃静庚酸酯 fluphenazine enanthate		[2746-81-8](酯)						
氟奋乃静癸酸酯 fluphenazine decanoate		[5002-47-1](酯)						

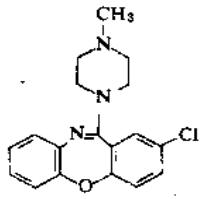
续表

通 用 名	商品名	CAS 登录号	R_1	R_2	R_3	R_4	R_5	参考文献
（2）硫杂蒽类 thiothixenes								
泰尔登 chlorprothixene	Taractan	[113-59-7]	$=CHC(CH_2)_2N(CH_3)_2$	—Cl				[40～44]
替沃噻吨盐酸盐 thiothixene hydrochloride	Navan	[5591-45-7] [49746-09-0]（盐）	$=CH(CH_2)_2N(CH_3)_2$	$—SO_2N(CH_3)_2$				[45～47]
（3）丁酰苯类 butyrophenone								
氟哌啶醇 haloperidol	Haldol	[52-86-8]		—F				[48～51]
氟哌啶醇癸酸酯 haloperidol decanoate		[74050-97-8]		—F				
（4）苯酰胺类 bezamides								
舒必利 sulpiride		[15676-16-1]	$—SO_2NH_2$		—OCH_3			[52,53]

续表

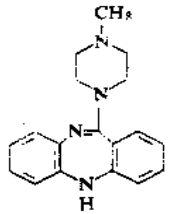
通　用　名	商品名	CAS登录号	R_1	R_2	R_3	R_4	R_5	参考文献
硫必利 tiapride		[51012-32-9]	$-SO_2NH_2$		$-OCH_3$		$-(CH_2)_2N(C_2H_5)_2$	[54～57]
瑞莫必利 remoxipride		[80125-14-0]		$-OCH_3$	$-OCH_3$	$-Br$		[58,59]

(5) 二苯并氧氮䓬类 dibenzoxazepines



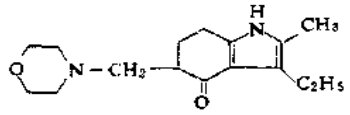
洛沙平琥珀酸酯 loxapine succinate		[27833-64-3]						[60～63]

(6) 二苯并二氮䓬类 dibenzodiazepines



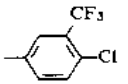
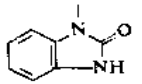
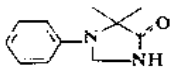
氯氮平 clozapine		[5786-21-0]						[64～67]

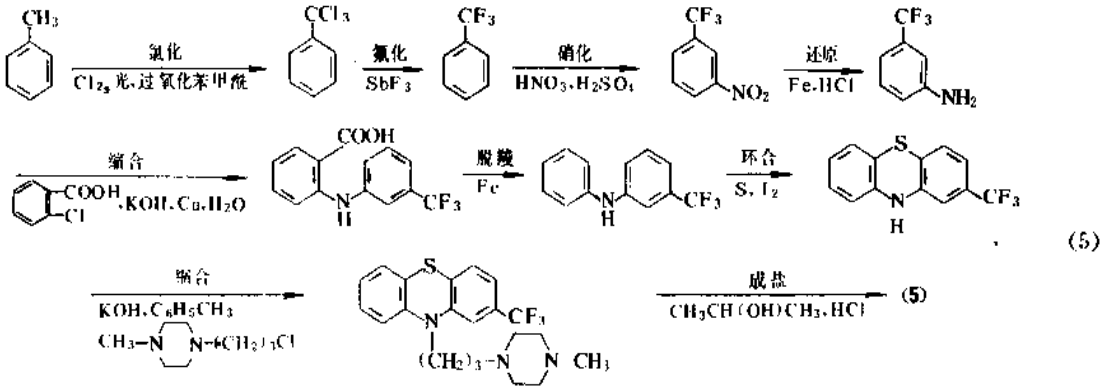
(7) 双氢吲哚酮类 dihidroindolones



吗茚酮 molindone		[7416-34-4]						[68]

续表

通　用　名	商品名	CAS登录号	R_1	R_2	R_3	R_4	R_5	参考文献
（8）二苯丁基哌啶类 diphenylbutylpiperidines								
五氟利多 penfluridol		[26864-56-2]	—F	—OH				[69,70]
氟司必林 fluspirilene		[1841-19-6]	—F					[71,72]
匹莫齐特 pimozide		[2062-78-4]	—F	H				[73]
（9）苯并异噁唑类 benzisoxazols								
瑞司哌酮 risperidone		[106266-06-2]						[74,75]

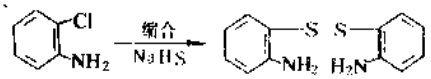


(5)

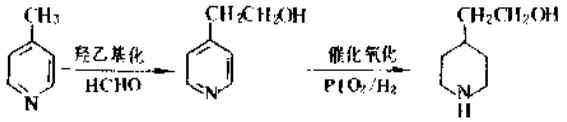
哌泊噻嗪的酯化物，具有长效作用，肌肉注射后从注射部位扩散并分解出哌泊噻嗪而生效。主要用于精神分裂症的维体治疗。一般3～4周注射一次[80,81]。

制法见式(4)[30]。

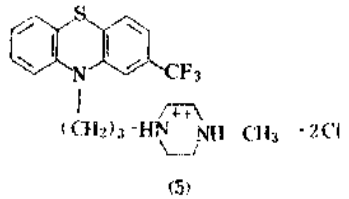
[附](1)2,2-二氨基二苯二硫的制备



(2)羟乙基哌啶的制备



2.2.1.5. 三氟拉嗪盐酸盐　三氟拉嗪盐酸盐(trifluoperazine hydrochloride)(5)，10-[3-(4-甲基-1-哌嗪基)丙基]-2-(三氟甲基)-10*H*-吩噻嗪二盐酸盐(10-[3-(4-methyl-1-piperazinyl)propyl]-2-(trifluoromethyl)-10*H*-phenothiazine dihydrochloride)。系白至淡黄色结晶粉末，无臭，味苦，有吸湿性，熔点约为242℃(分解)。



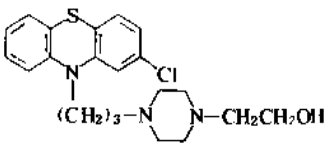
(5)

三氟拉嗪为具哌嗪侧链的吩噻嗪类中的代表性药物，为一高效价低剂量型抗精神病药。主要用于精神分裂症和急性精神病。

哌嗪类的镇静作用要比其它吩噻嗪类为轻，植物神经系统副作用的发生率亦较低，但椎外系统副作用的发生率则较高[76,77]。

制法见式(5)[31～33]。

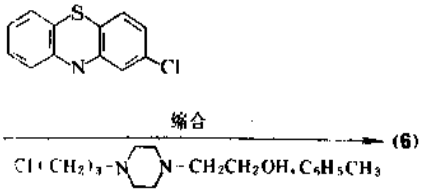
2.2.1.6. 奋乃静　奋乃静(perphenazine)(6)，4-[3-(2-氯-10*H*-吩噻嗪-10-基)丙基]-1-哌嗪乙醇(4-[3-(2-chloro-10*H*-phenothiazin-10-yl) propyl]-1-piperazineethanol)。系白至淡黄色粉末，几无臭，味苦(见光易分解)，熔点94～100℃。



(6)

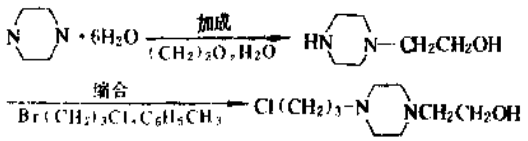
与三氟拉嗪相似，其化学结构只在哌嗪基的1位以羟乙基代替甲基，同时吩噻嗪的2位为氯和氯丙嗪相同。作用和副作用与具哌嗪侧链的吩噻嗪类相似[76,77]。

制法见式(6)[34,35]。

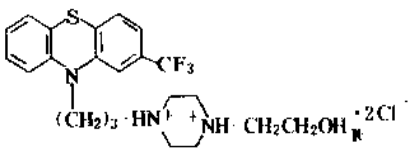


(6)

[附]1-(3-氯丙基-4-(2-羟乙基)哌嗪的制备



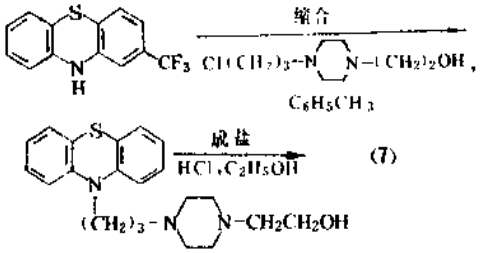
2.2.1.7. 氟奋乃静盐酸盐　氟奋乃静盐酸盐(fluphenazine hydrochloride)(7)，4-{3-[2-(三氟甲基)-10*H*-吩噻嗪-10-基]丙基}-1-哌嗪乙醇二盐酸盐(4-{3-[2-(trifluoromethyl)-10*H*-phenothiazine-10-yl]-propyl}-1-piperazineethanol dihydrochloride)。系白色或近白色结晶性粉末，无臭。熔点224.5～226℃。



(7)

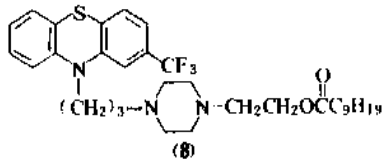
为吩噻嗪中效价最高的一种(见表2)。其它与吩噻嗪类基本类似[34,35]。

制法见式(7)[36~38]。



(7)

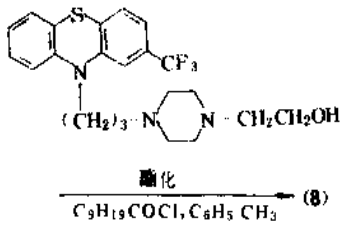
2.2.1.8. 癸氟奋乃静 癸氟奋乃静(氟奋乃静癸酸酯,fluphenazine decanoate)(8),为无色或淡黄色油状液体,见光渐变深。沸点290~296℃/13.3Pa(0.1mmHg),室温时缓缓结晶,熔点30~32℃。



(8)

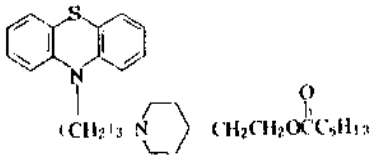
长效剂,肌肉注射或皮下注射,效果可维持2~3周,对某些病人的维持治疗可隔4周注射一次。适用于依从性差、口服吸收不佳或反复发作的门诊病人。作用与副作用与氟奋乃静盐酸盐相同[34,35]。

制法见式(8)[39]。



(8)

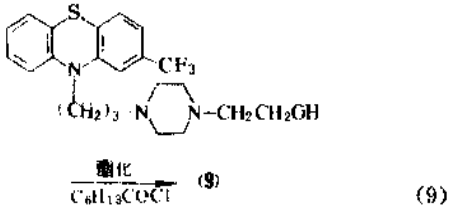
2.2.1.9. 庚氟奋乃静 庚氟奋乃静(氟奋乃静庚酸酯,fluphenazine enanthate)(9),为黄棕色粘稠状液体,有特臭。易溶于植物油,不溶于水。



(9)

长效剂,肌肉注射或皮下注射,维持疗效约2周,可按病人的具体情况而决定间隔时间。与癸氟奋乃静相同[34,35]。

制法见式(9)[36~38]。

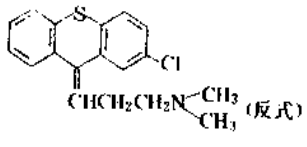


(9)

2.2.2. 硫杂蒽类

也分脂肪族侧链和哌嗪侧链两类,泰尔登属前者,替沃噻吨属后者。

2.2.2.1. 泰尔登 泰尔登(chlorprothixene)(10),(*z*)-3[2-氯-9*H*-硫杂蒽-9-亚基)-*N*,*N*-二甲基-1-丙胺[3-(2-chloro-9*H*-thioxanthene-9-ylidene)-*N*,*N*-dimethyl-1-propanamine(*z*)]。为黄色结晶粉末,微臭,熔点96.5~101.5℃。

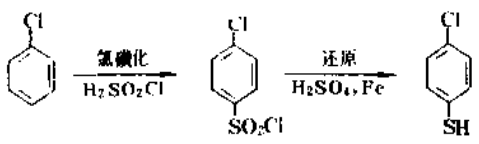


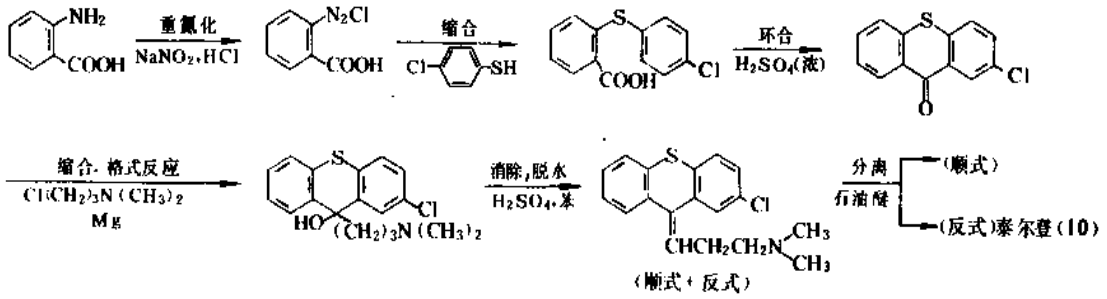
(10)

泰尔登的药理作用极似氯丙嗪,为一低效价高剂量型抗精神病药。但没有吩噻嗪类应用普遍。其反式异构体活性较高[76,77]。

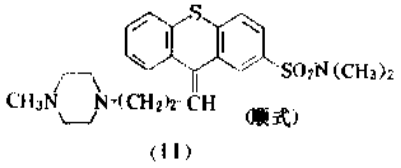
制法见式(10)[40~44]。

[附]对氯苯硫酚的制备





2.2.2.2.　替沃噻吨　替沃噻吨(氨砜噻吨,thiothixene)(11),(*z*)-*N*,*N*-二甲基-9-[3-(4-甲基-1-哌嗪基)亚丙基]-9*H*-硫杂蒽-2-磺酰胺{*N*,*N*-dimethyl-9-[3-(4-methyl-1-piperazinyl)propylidene]-9*H*-thioxanthene-2-sulfonamide(*z*)}。白色至褐色结晶粉末,无臭,味极苦,见光不稳定,熔点 147.5～149℃。



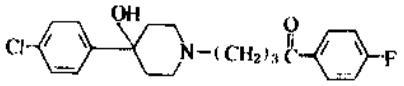
(11)

极似具哌嗪侧链的吩噻嗪类,但应用不如吩噻嗪类普遍。与泰尔登相反,其顺式生物活性较高[34,35,58]。

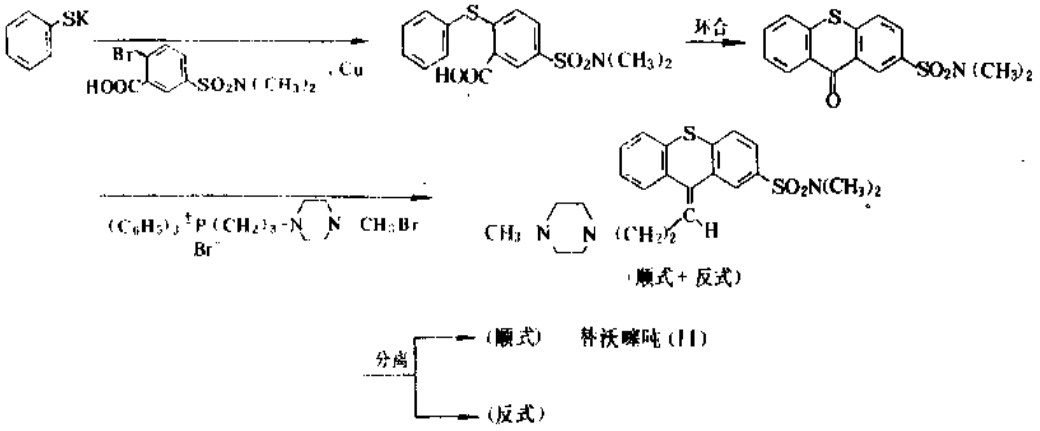
制法见式(11)[45～47]。

2.2.3.　丁酰苯类

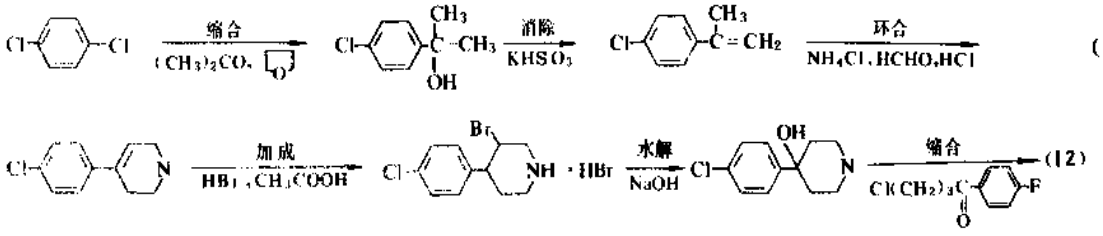
2.2.3.1.　氟哌啶醇　氟哌啶醇(haloperidol)(12),4-[4-(4-氯苯基)-4-羟基-1-哌啶基]-1-(4-氟苯基)-1-丁酮(4-[4-(4-chlorophenyl)-4-hydroxy-1-piperidinyl]-1-(4-fluorophenyl)-1-butanone)。白色至淡黄色、无臭,无定型或微小结晶粉末,遇光敏感,不吸湿,结晶熔点 148～149.4℃。



(12)



(11)

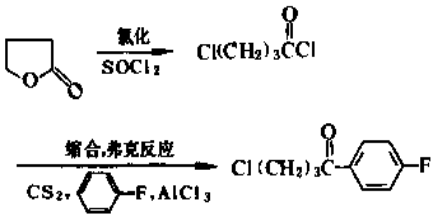


(12)

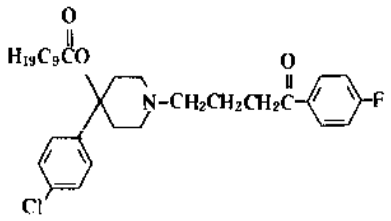
氟哌啶醇在药理上和高效价的具哌嗪侧链的吩噻嗪类相同，但化学结构完全不同。主要用于精神分裂症和急性精神病。相对而言，其镇静作用较少，但易导致椎体外反应(见表2)。本品比吩噻嗪类的植物神经系统副作用较少[34,35]。

制法见式(12)[48~61]。

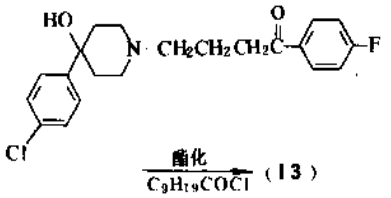
[附] 氯代丁酰氟苯的制备



2.2.3.2. 氟哌啶醇癸酸酯 氟哌啶醇癸酸酯(haloperidol decanoate)(13)。



(13)



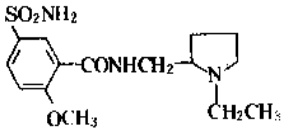
(13)

本品为氟哌啶醇的长效制剂，用于肌肉注射，在体内水解为氟哌啶醇，一般可维持药效一个月，可用于精神病病人的维持治疗[76,77,82]。

制法见式(13)。

2.2.4. 苯酰胺类

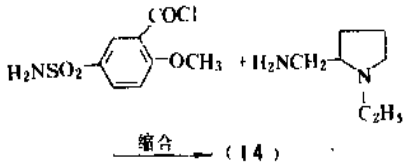
2.2.4.1 舒必利 舒必利(sulpiride)(14)，5-(氨基磺酰)-*N*-[(1-乙基-2-吡咯烷基)-甲基]-2-甲氧基-苯甲酰胺{5-(aminosulfonyl)-*N*-[(1-ethyl-2-pyrrolidinyl)-methyl]-2-methoxy-benzamide}。白色结晶性粉末，无臭，味苦，熔点175～182℃(分解)。



(14)

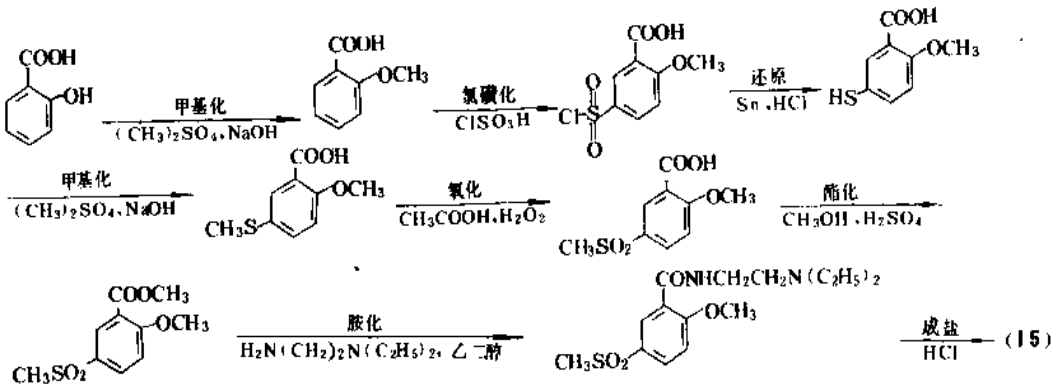
本品化学结构与吩噻嗪类等完全不同，具有极强的止吐作用，原用于止吐，后用于治疗精神病，无明显的镇静作用易耐受。使用大剂量后可出现锥外症状[83~86]。

制法见式(14)[52,53]。



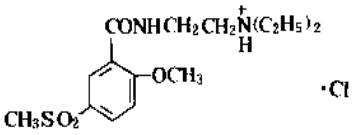
(14)

2.2.4.2. 硫必利盐酸盐 硫必利盐酸盐(泰必乐，tiapridehydrochloride)(15)，*N*-[2-(二乙基胺基)-乙基]-5-(甲磺酰基)-*O*-茴香酰胺盐酸盐(*N*-[2-(diethylamino)-



(15)

ethyl]-5-(methylsulfonyl)-*O*-anisamide hydrochloride)。白色针状结晶，熔点200～201.5℃。

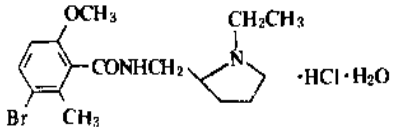


(15)

抗精神病药，毒性较小，易耐受，尤适用于舞蹈病等[86,87]。

制法见式(15)[64~67]。

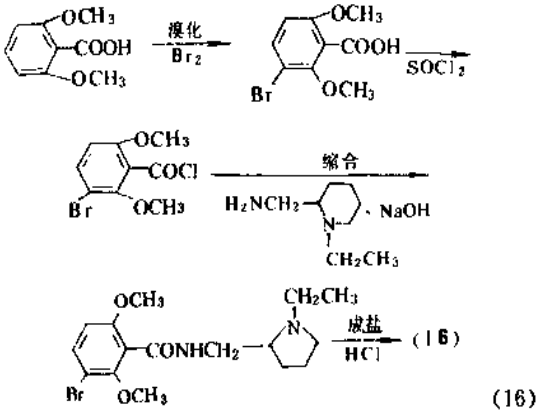
2.2.4.3. 瑞莫必利盐酸盐　瑞莫必利盐酸盐(remoxipride hydrochloride)(16)，3-溴-*N*-[(1-乙基-2-吡咯烷基)-甲基]-2,6-二甲氧基-苯甲酰胺盐酸盐单水化物{3-bromo-*N*-[(1-ethyl-2-pyrrolidinyl)-methyl]-2,6-dimethoxy-benzamide, hydrochloride monohydrate}。



(16)

本品为1990年上市的抗精神分裂症药，对多巴胺D_2受体有高度选择性，对非多巴胺能受体的亲和力甚低，这意味着本品缺少或仅少有经典抗精神病药的许多副作用，在治疗剂量时，锥外反应较少。较易耐受[88~89]。但此药因发现数例危及生命的再生障碍性贫血，生产此药的瑞典Astra公司已于1994年初从市场撤消。

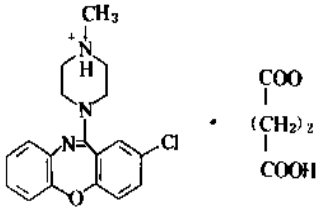
制法见式(16)[58,59]。



(16)

2.2.5. 二苯并氮䓬类

2.2.5.1. 洛沙平琥珀酸盐　洛沙平琥珀酸盐(loxapine succinate)(17)，2-氯-11-(4-甲基-1-哌嗪基)二苯并[*b*,*f*][1,4]氧氮䓬琥珀酸盐{2-chloro-11-(4-methyl-1-piperazinyl) dibenz [*b*, *f*] [1,4] oxazepine succinate}。

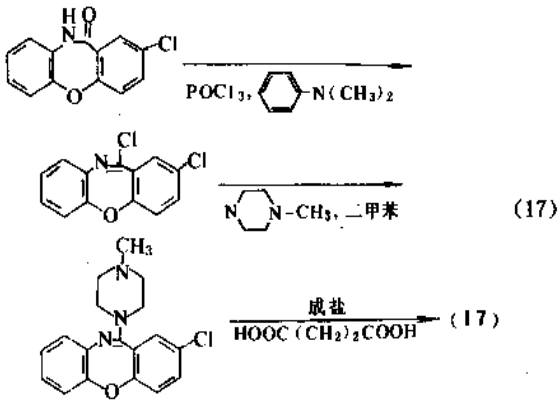


(17)

为一新的三环类抗精神病药，化学结构均不同于前者，但其主要药理作用与老品种无多大差别。其化学结构和抗抑郁药阿莫沙平相似。

除迟发性运动障碍外，其椎外副作用介于脂肪族侧链和哌嗪侧链的吩噻嗪类之间（见表2）[76,77,90,91]。

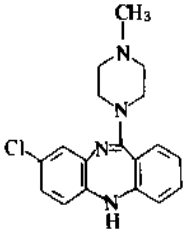
制法见式(17)[60~63]。



(17)

2.2.6. 二苯并二氮䓬类

2.2.6.1. 氯氮平䓬氯氮平(clozapine)(18)，8-氯-11-(4-甲基-1-哌嗪基)-5*H*-二苯并[*b*, *e*][1,4]二氮杂䓬[8-chloro-11-(4-methyl-1-piperazinyl)-5*H*-dibenz[*b*, *e*][1,4] dizepine]。淡黄色粉末，无臭，无味，熔点183～184℃。

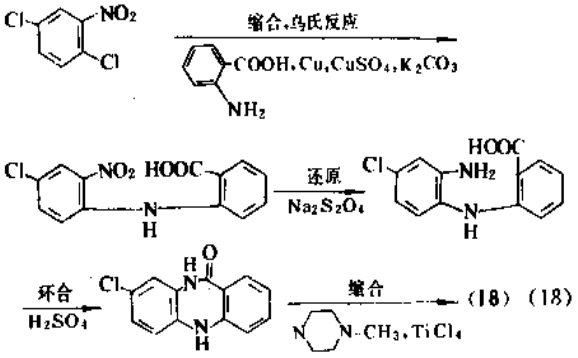


(18)

其药理作用与吩噻类相似，但其化学结构与老的抗精神病药不同，与上节洛沙平有类似之处。本品为二氮䓬衍生物，而洛沙平为氧氮䓬衍生物。氯原子的取代位置亦不同。本品为8-氯，洛沙平为2-氯。

本品虽早已在欧洲上市，但一直到1990年才为美国所批准，主要是由于其可在1～2%的病人中导致粒细胞减少症。它是一个非典型的抗精神病药，对抗药的精神病有时有效。锥外反应极少发生，无迟发性运动障碍。由于其对血象的影响，应定期监测[92～95]。

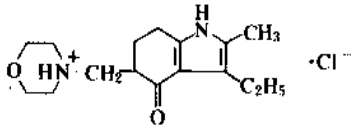
制法见式（18）[64～67]。



（18） （18）

2.2.7. 双氢吲哚酮类

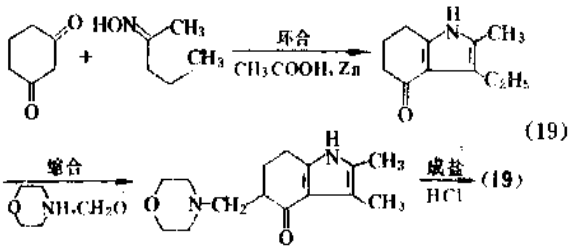
2.2.7.1. 吗茚酮盐酸盐 吗茚酮盐酸盐（吗啉酮盐酸盐，molindone hydrochloride）（19），3-乙基-1,5,6,7-四氢-2-甲基-5-（4-吗啉甲基）-4*H*-吲哚-4-酮盐酸盐｛3-ethyl-1,5,6,7-tetrahydro-2-methyl-5-（4-morpholinylmethyl）-4*H*-Indol-4-one monohydrochloride｝。结晶，熔点180～181℃（盐基）。



（19）

化学结构和各药不同，可用于精神分裂症和急性精神病。椎外反应及抗肾上腺素能翻作用一般比其它抗精神病药为弱。镇静作用则介于脂肪侧链和哌嗪侧链的吩噻嗪类之间（见表2）[76,77,96,97]。

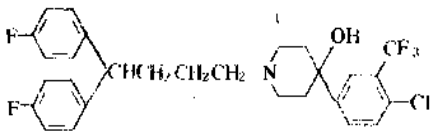
制法见式（19）[68]。



（19）

2.2.8 二苯丁基哌啶类

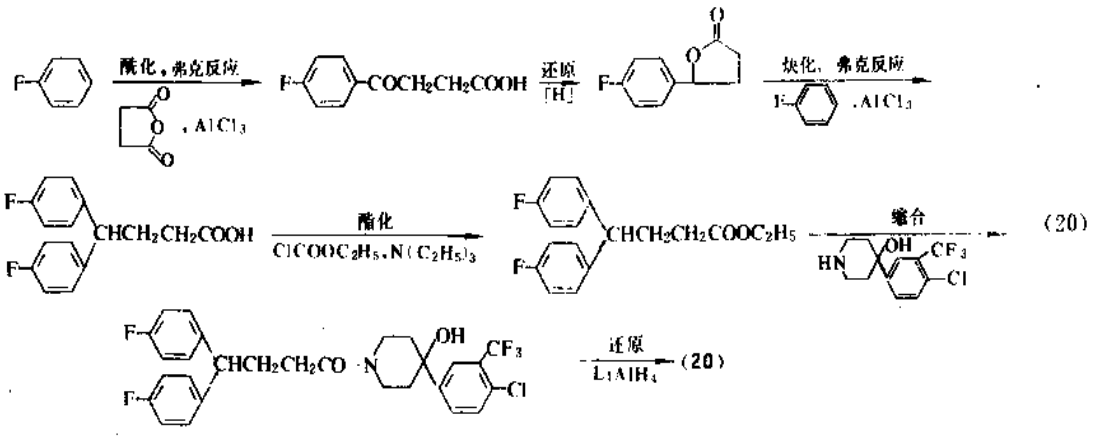
2.2.8.1. 五氟利多 五氟利多（penfluridol）（20），1［4,4-双（4-氟苯基）丁基］-4-［4-氯-3-（三氟甲基）苯基］4-哌啶醇｛1-［4,4-bis（4-fluorophenyl）butyl］4［4-chloro-3（trifluoromethyl）phenyl］-4-piperidinol｝。白色细小结晶，熔点105～107℃，微溶于水。



（20）

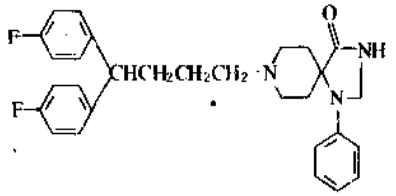
本品为二苯丁基哌啶衍生物，药理作用与氟哌啶醇相似，具有较强的抗精神病作用，是第一个用于临床的口服长效抗精神病药。口服后由胃肠道吸收，贮存于脂肪组织，然后缓慢地释放。因进出脑组织均较缓慢，故虽口服给药亦具长效作用，一次用药有效期可达7天[98,99]。

制法见式（20）[69,70]。



（20）

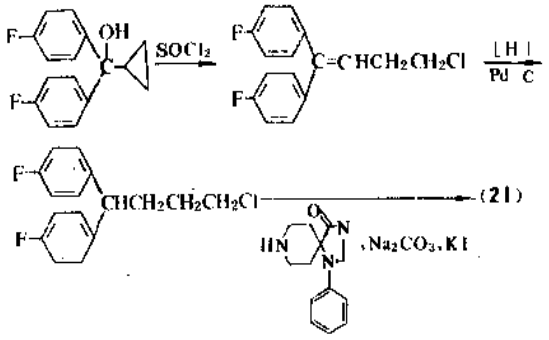
2.2.8.2. 氟斯必灵　氟斯必灵(fluspirilene)(21)，8-[4,4-双(4-氟苯基)]丁基-1-苯基-1,3,8,-三氮杂螺(4,5)-癸烷-4-酮{8-[4,4-bis(4-fluorophenyl)]butyl-1-phenyl-1,3,8-triazaspiro(4,5)-decan-4-one}。白色至黄色结晶，熔点187.5～190℃，几乎不溶于水。



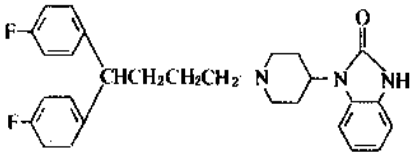
(21)

与五氟利多属同一类型的衍生物，其特点为肌肉注射后可在组织形成晶体微粒，吸收缓慢，注射一次可维持药效一周。用途同氟奋乃静[100～102]。

制法见式(21)[71,72]。



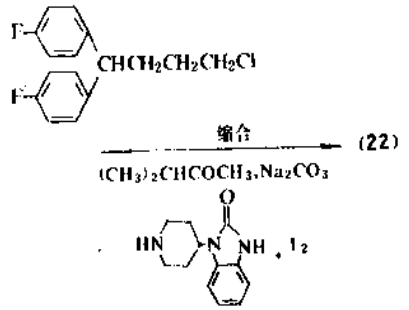
2.2.8.3. 匹莫齐特　匹莫齐特(哌迷清，pimozide)(22)，1-{1-[4,4-双-(4-氟苯)丁基]-4-哌啶基}-1,3-二氢-2*H*-苯并咪唑-2-酮{1-[1-[4,4-bis-(4-fluorophenyl)butyl]-4-piperidyl]-1,3-dihydro-2*H*-benzimidazol-2-one}。细小结晶，熔点214～218℃，几乎不溶于水，微溶于稀酸溶液。



(22)

二苯丁基衍生物，与五氟利多和氟斯必灵同属一类。药理作用与氯丙嗪和氟哌啶醇相似，但作用较弱，而药效维持时间较长，副作用较少，每日仅需口服一次[103～106]。

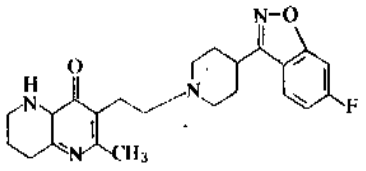
制法见式(22)[73]。



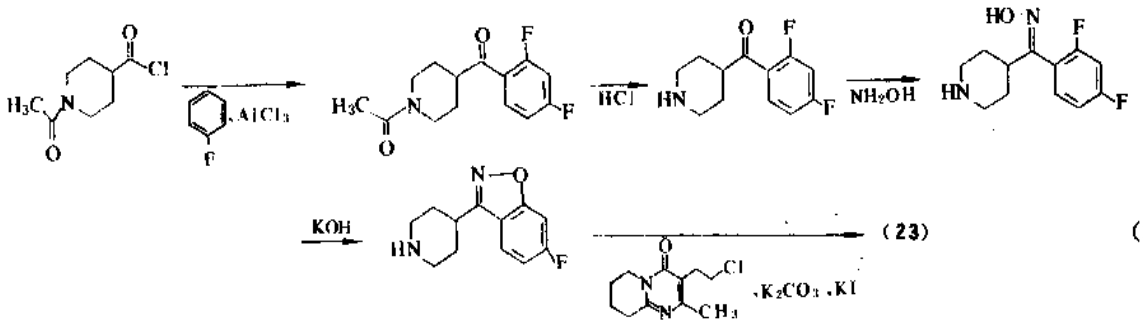
(22)

2.2.9. 苯并异噁唑类

2.2.9.1. 瑞司哌酮　瑞司哌酮(risperidone)(23)，3-[2-[4-(6-氟-1,2-苯并异噁唑-3-基)-1-哌嗪基]乙基]-6,7,8,9-四氢-2-甲基-吡啶[1,2-*a*]嘧啶-4-酮{3-[2-[4-(6-fluoro-1,2-benzisoxazol-3-yl)-1-piperinyl]ethyl]-6,7,8,9-tetrahydro-2-methyl-4*H*-pyrido[1,2-*a*]pyrimidin-4-one}。



(23)



(23)

兼有 D_2 受体和 5-HT_2 受体的拮抗作用，据称对精神分裂症的躁狂性症状和抑郁性症状均有效。椎外反应极低，易于耐受。由于这些性质，可认为是抗精神分裂症药中的一个重要进展。未见血象有何改变，有可能取代主要治疗药如氯哌啶醇等而成为一个标准的精神分裂症治疗药。为 1992 年首次上市的新药[107~110]。

制法见式 (23)[74,75]。

3. 抗抑郁药

抑郁症是一种情感性精神病，以情绪异常低落为主要临床表现，但在程度和性质上超越了正常情绪低落变异的界限，常有强烈的自杀意向；伴有植物神经或躯体性症状。情感性精神病也可有另外一种表现，即情绪的高涨与兴奋，称为躁狂病。这一组疾病的临床表现早在 2000 年前国内外都有描述。但直到 19 世纪中叶才发现躁狂和抑郁可在同一患者中交替发作，后来经过细致的临床观察，提出了躁狂抑郁症的命名，将其与精神分裂症区分开来。所谓情感性精神病实际上是躁狂抑郁症的同义语。直至 1959 年有人提出将曾有躁狂与抑郁两种临床表现交替出现的症状称为双相抑郁症，仅有抑郁发作者称为单相抑郁症。仅有躁狂发作的病例较为少见，且此类病人的一级亲属中往往有抑郁症患者，说明其遗传背景并非是单纯躁狂。故目前倾向于将仅有躁狂发作者亦归于双相范围之中。

根据 1972 年世界卫生组织的估计，现今抑郁症的患病率约占世界人口的 3~5%，女性多于男性，美国因抑郁症的自杀事故占死亡原因的第 10 位。中国尚未有关本病的流行病学资料发表。

抗抑郁药用于单相的抑郁症或双相中的抑郁状态，用于躁狂状态的抗躁狂药将在以后叙述。

在 19 世纪后期即合成了亚氨二苯类化合物，但并未研究其药理作用。直至 20 世纪 40 年代后期才合成了 40 余个亚氨二苯类化合物，希望从中寻找抗组织胺药、镇静药、镇痛药和抗帕金森氏症药。其中之一即为丙咪嗪，它与吩噻嗪类抗精神病药的主要不同处就在于中环的 S 原子为亚乙基所取代，成为一个中间七元环。在合成了少数几个衍生物后，经过临床试验，发现和吩噻嗪类抗精神病药不同，丙咪嗪不能使激动的精神病人安静下来，反而对某些抑郁病人有效。后来对约 50 名患有不同抑郁症状的病人进行临床研究，发现对患有退缩和不活跃症状的“内源性”抑郁症病人最有效，而对过度活跃、激动和焦虑的病人反而促使其病情更加恶化。此后，有更多的证据表明，此化合物对抑郁症有效。接着合成了一系列化学类似物，均有抗抑郁作用，因均有三环，习惯上称为三环类抗抑郁药。但后来发现的这类抗抑郁药的化学结构不一定都是三环化合物，而且化学结构各不相同，难于进行化学分类，但其作用机制和治疗效果大多与老药相似，只是在副作用方面有所改进。这一类化合物均有同样的阻滞单胺类神经介质如去甲肾上腺素或 5-羟色胺回收的作用，有人称其为“第二代”抗抑郁药。一些新发现的抗抑郁药所影响的单胺种类也不尽一致，故可统称为单胺回收抑制剂。这是有关精神疾病的生物胺假说的另一个组成部分[111~113]。

另一类抗抑郁药称为单胺氧化酶抑制剂，(monoamine oxidase inhibitor，简称 MAOI) 几乎是与三环类的丙咪嗪同时发现的。这是在发现抗结核病药异丙烟肼具有精神振奋作用而进行研究的。后发现此种肼类化合物有抑制单胺氧化酶的作用，临床上有抗抑郁作用。单胺氧化酶对单胺类如去甲肾上腺素、5-羟色胺和多巴胺进行氧化和脱氨，使其灭活。抑制此酶就可使这些单胺不致灭活，从而使其在中枢神经突触间隙中的浓度增加，导致抑郁症状的好转。这也是生物胺假说中的又一组成部分。异丙烟肼对肝脏有严重毒性，不久即被停用。代替它的是各种肼类 MAOI 以及非肼类的 MAOI。代表性药物为苯乙肼的这类药物虽也有抗抑郁作用，但因其副作用仍相当严重，特别是对心脏和肝脏的毒性，故至今应用不广，仅局限用于为数不多的单胺回收抑制剂治疗无效的病例，可将其作为第二选择。但值得注意的是最近对脑内单胺氧化酶 (MAO) 的研究，发现 MAO 有 A、B 二型。A 型 MAO (MAO-A) 使 5-羟色胺和去甲肾上腺素代谢；B 型 MAO (MAO-B) 则使苯乙胺和苄胺代谢。其它一些胺类如多巴胺和酪胺则可被 MAO-A 或 MAO-B 所代谢。已经发现了具有型别选择作用的 MAOI，如选择性地抑制 MAO-A，5-羟色胺和去甲肾上腺素就不被代谢，从而增加了此两种生物胺在中枢神经中的浓度，取得抗抑郁效果。而 MAO-B 仍能使多巴胺和酪胺代谢，可用于帕金森氏症，因此症属多巴胺不足所致。这些新的 MAO-AI 除了型别选择性以外，还具有可逆性，即不是完全抑制 MAO-A 的作用，因而毒性较低。在应用老 MAOI 时，食物中所含酪胺不被代谢而积聚可致高血压危象，而应用新型 MOA-I 可以基本上避免这种现象。最新发展的可逆性 MAO-A 型别选择性抑制剂吗氯贝胺已于 1989 年首次投放市场，行销 50 余个国家[114,115]。

抗抑郁药的另一个新进展是发展了选择性的 5-羟色胺再吸收抑制剂。可用于通常不能耐受三环类抗抑郁药的病人。其副作用与三环类有质和量的不同。目前应用最为广泛的代表性药物为 1988 年首次上市的氟西汀，使抑郁症的治疗有了更多可供选择的药物[116,117]。

3.1. 药理作用

抗抑郁药并非中枢神经兴奋剂。在研究抗抑郁药的作用方式过程中，注意力就集中到这些药物对脑中各种胺类神经递质的作用上。

在 50 年代初期，利血平开始用于降血压和抗精神分

裂症以后，人们发觉使用利血平的病人或正常人均能产生抑郁症状。以后的研究表明，利血平的主要作用机理是抑制了贮藏在中枢神经突触前膜囊泡中的胺类神经递质如 5-羟色胺（5-HT）和去甲肾上腺素（NE），使这些递质排空。因而推论出抑郁症与中枢神经中胺类神经递质的降低有关。这样的推理就成为所谓抑郁症的生物胺假说的理论基础[118]。

在研究了多种抗抑郁药之后，大多数均支持生物胺神经递质的假说。三环类抗抑郁药和大多数同三环类作用相似的所谓“第二代抗抑郁药”主要是抑制去甲肾上腺素和 5-羟色胺的回收，或者同时抑制此二种生物胺，或者是有选择性的抑制其中的一种。如氟西汀和曲唑酮仅抑制 5-羟色胺的吸收，而四环类的马普替林和三环类的普罗替林等则仅抑制去甲肾上腺素的吸收。单胺氧化酶抑制剂抑制了生物胺神经递质的主要代谢通路，可能使更多的胺类积聚于神经突触前膜并更多地释放出来。安非他明类拟交感胺药也能阻滞胺泵，但认为主要是增加了儿茶酚胺类神经递质的释放。

三环类抗抑郁药的副反应大部分可从其药代动力学加以预测，包括：(a) 过度镇静、倦怠和偶见的意识模糊；(b) 拟交感胺作用，包括心动过速、激动、多汗和失眠；(c) 阿托品样副作用；(d) 体位性低血压、心电图异常和心肌病；(e) 震颤和感觉异常。有些第二代抗抑郁药的副作用与三环类不尽相同，一般较易耐受，可根据病情加以选择。

单胺氧化酶抑制剂的副作用包括：高血压、高热和中枢神经兴奋及因此而导致的激动和抽搐。如和富含酪胺的食物（如发酵法制取的食物）同服，则可能产生高血压危象。超剂量的单胺氧化酶抑制剂可导致休克、高热和癫痫发作。

三环类与其它中枢抑制剂有协同作用，包括乙醇、巴比妥类、苯并二氮杂䓬类和麻醉性镇痛药。

超剂量的三环类特别危险，其症状包括：(a) 昏迷并休克；(b) 呼吸抑制；(c) 高热；(d) 激动、谵妄、神经肌肉过敏和抽搐；(e) 心脏传导阻滞和心律失常。

综上所述，抗抑郁药一般是属于毒副作用较高的药物必须在医生指导下使用，特别对老年人和心脏病患者更需慎用。

3.2. 药　物

单胺吸收抑制剂，包括三环类和化学结构各不相同的所谓“第二代抗抑郁药”；单胺氧化酶抑制剂及锂盐为治疗抑郁症的三类最主要的药物。在单胺氧化酶抑制剂中又发展了型别选择性抑制剂；在“第二代抗抑郁药”中又发展一类选择性 5-羟色胺再吸收抑郁剂（SSRI），为抑郁症的治疗提供了更多的选择。

对抗抑郁药的分类各家不尽一致，现按化学结构和作用机制的分类见表 5。

表 5　抗抑郁药分类和药名表

分　类	代表性药物	主要相关药物	其它药物
(1) 三环类	丙咪嗪 imipramine	地昔帕明 desipramine	多塞平(多虑平) doxepin
	阿米替林 amitriptyline	去甲替林 nortriptyline	普罗替林 protriptyline
		氯米帕明 clomipramine	曲米帕明 trimipramine
			阿莫沙平 amoxapine
(2) 四环类	马普替林 maprotiline		
(3) 选择性 5-羟色胺回收抑制剂(SSRI)	氟西汀 fluoxetine	帕罗西汀 paroxetine	西酞普兰 citalopram
		氟伏沙明 flnvoxamine	曲唑酮 trazodone
		舍曲林 sertraline	
(4) 单胺氧化酶抑制剂(MAOI)			
(a) MAO-A、B 非选择性抑制剂	苯乙肼 phenelzine	反苯环丙胺 tranyl cypromine	异卡波肼 isocarboxazide
(b) MAO-A 选择性抑制剂	吗氯贝胺 moclobemide	托洛沙酮 toloxatone	

三环类（第一代）和“第二代抗抑郁药”均有轻重不等的镇静和抗胆碱能副作用，后者的大多数（非三环类）的镇静作用和抗胆碱能副作用较三环类为轻；而在三环类中，侧链为仲胺类的镇静和抗胆碱能副作用则比相应的叔胺类为轻。在叔胺类中，此两种作用的强弱也有不同，阿米替林和多塞平比丙咪嗪强。从治疗抑郁症的角度来看，镇静作用虽非必需，但却有利于伴有明显焦虑不安和失眠症状的抑郁症患者的治疗，而在维持用药时则有碍于患者的日常生活。心脏病患者或前列腺肥大的老年病人以及其它不能耐受抗胆碱能副作用的患者可选用抗胆碱能副作用较轻的品种。

至于 5-羟色胺选择性再吸收抑制剂的副作用，与老药如三环类有质的不同。前者的副反应的特点在胃肠道，如恶心和呕吐，一般而言没有心脏方面的副作用。由于三环类的心脏毒性，使其在某些情况下不宜应用，此时则可选用 SSRI。

单胺氧化酶型别选择性抑制剂是 80 年代中期以来

的新发展，不但能选择性地抑制A型单胺氧化酶，且是可逆性的，因而可以避免老的单胺氧化酶抑制剂所引起的各种副作用，包括和富含酪胺食物同服时所产生的高血压危象。1985年上市的有托洛沙酮，1989年上市了吗氯贝胺。

表6为药理临床数据积累比较充分的若干具单胺吸收抑制作用的新老抗抑郁药的主要副作用和作用机制[119]，常见的和新开发的抗抑郁药的化学结构式、CAS登录号和合成法参考文献见表7。

表6 抗抑郁药主要副作用和作用机制

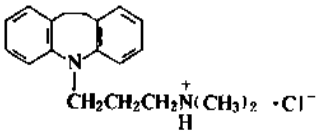
	药名	副作用		抑制回收的递质	
		镇静	抗胆碱能	NE	5-HT
叔胺	丙咪嗪 imipramine	++	++	++	++
	阿米替林 amitriptyline	+++	+++	++	+++
	多塞平 doxepine	+++	+++	+	++
	氯丙帕明 clomipramine	(++)	(++)	(+)	(++++)
	曲米帕明 trimipramine	+++	++	(+)	(+)
仲胺	地昔帕明 desipramine	+	+	+++	−
	去甲替林 nortriptyline	++	++	++	+
	普罗替林 protriptyline	−	++	+++	−
「第二代」	阿莫沙平 amoxapine	+	+	(+)	(+)
	马普替林 maprotiline	++	++	++	−
	曲唑酮 trazodone	+++	−	−	+
	氟西汀 fluoxetine	+	+	−	+++

注：++++——极强；+++——强；++——中度；+——轻度；——无；( )——估计。

3.2.1. 三环类

三环类又分为二苯并氮杂䓬类、二苯并亚环庚烯类、二苯并环庚烯类、二苯并氧杂䓬苯和二苯并氧氮杂䓬类（见表7）。具体品种如下。

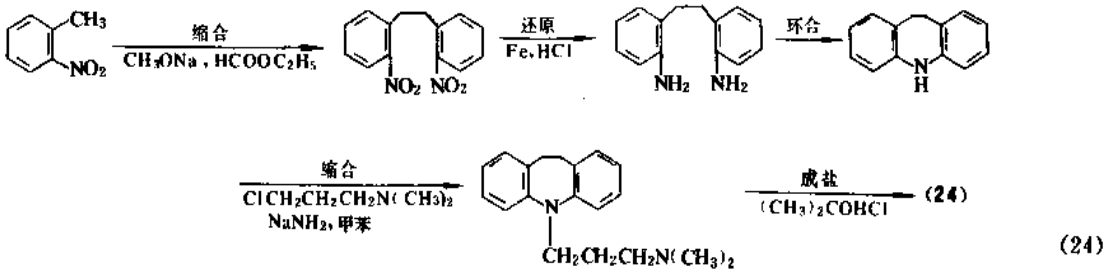
3.2.1.1. 丙咪嗪盐酸盐 丙咪嗪盐酸盐（imipramine hydrochloride）（**24**），10,11-二氢-*N*,*N*-二甲基-5*H*-二苯[*b*,*f*]氮杂䓬-5-丙胺单盐酸盐{10,11-dihydro-*N*,*N*-dimethyl-5*H*-dibenz[*b*,*f*]azepine-5-propanamine monohydrochloride}。为白色或近白色结晶性粉末，熔点174～175℃。



(**24**)

本品为一最早发现的单胺回收抑制剂，也是最典型的抗抑郁药。对抑郁症的疗效确实，一般在连续服药1～2周后见效。除了治疗抑郁症以外，尚可用于治疗强迫症、恐怖症和各种慢性疼痛。此外，在儿科还可用于治疗脑功能轻微失调和遗尿。本品的副反应为三环类抗抑郁药所特有，镇静和抗胆碱能副作用最常见。

制法见式（24）[120,121]。



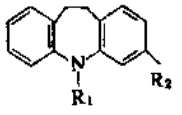
(24)

表7 常见和新开发的抗抑郁药

通用名	商品名	CAS登录号	R_1	R_2	参考文献

1. 三环类(tricyclic compounds)

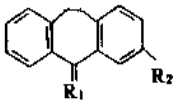
(1) 二苯并氮杂䓬类 (dibenzazepines)



续表

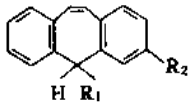
通　用　名	商品名	CAS登录号	R_1	R_2	参考文献
丙咪嗪盐酸盐 imipramine hydrochloride	Tofranil	[50-49-7] [113-52-0](盐)	$-(CH_2)_3N(CH_3)_2$	—H	[120,121]
地昔帕明盐酸盐 desipramine hydrochloride	Norpramine	[50-47-5] [58-28-6](盐)	$-(CH_2)_3NHCH_3$	—H	[122]
曲米帕明马来酸盐 trimipramine maleate	Surmontil	[739-71-9] [521-78-8](盐)	$-CH_2CHCH_2N(CH_3)_2$ $\vert$ CH_3	—H	[123]
氯米帕明盐酸盐 clomipramine hydrochloride		[303-49-1] [17321-77-6](盐)	$-(CH_2)_3N(CH_3)_2$	—Cl	[124]

(2) 二苯并亚环庚烯类(dibenzocycloheptenylidenes)



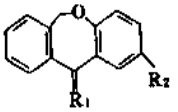
阿米替林盐酸盐 amitriptyline hydrochloride	Elavil	[50-48-6] [549-18-8](盐)	$=CH(CH_2)_2N(CH_3)_2$	—H	[125]
去甲替林盐酸盐 nortriptyline hydrochloride		[72-69-5] [894-71-3](盐)	$=CH(CH_2)_2NHCH_3$	—H	[126]

(3) 二苯并环庚烯类(dibenzocycloheptenes)



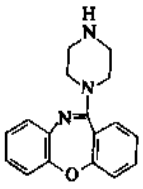
普罗替林盐酸盐 protriptyline hydrochloride	Vivactil	[438-60-8] [1225-55-4](盐)	$-(CH_2)_3NHCH_3$	—H	[127]

(4) 二苯并氧杂䓬类(dibenzoxepine)



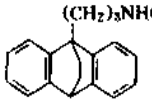
多塞平盐酸盐 doxepine hydrochloride	Sinequan	[1668-19-5] [1229-29-4](盐)	$-CH(CH_2)_2N(CH_3)_2$	H	[122]

(5) 二苯并氧氮杂䓬类(dibenzoxazepines)

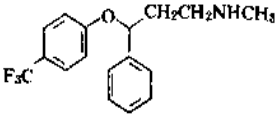
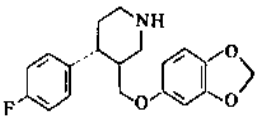
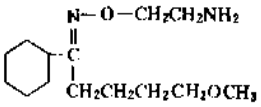
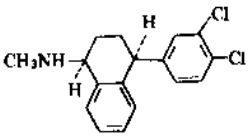
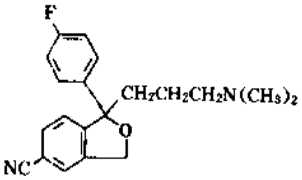
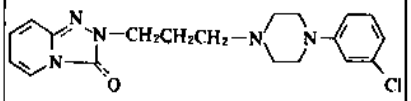
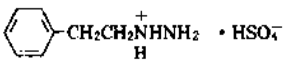
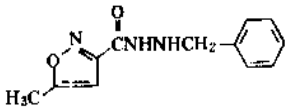
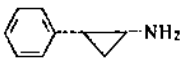
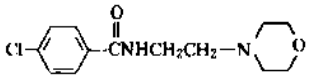
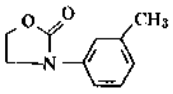


阿莫沙平 amoxapine	Asendin	[14028-44-5]			[128]

2. 四环类 (tetracyclic compounds)

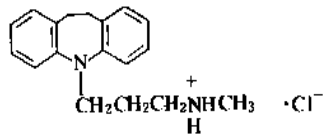
马普替林盐酸盐 maprotiline hydrochloride	Ludiomil	[10347-81-6](盐)			[129,130]

续表

通用名	商品名	CAS登录号	R_1	R_2	参考文献
3. 选择性5-羟色胺回收抑制剂(SSRI)					
氟西汀盐酸盐 fluoxetine hydrochloride	Prozac	[54910-89-3] [59333-67-4](盐)			[131]
帕罗西汀 paroxetine	Ferrosan	[61869-08-7]			[132]
氟伏沙明 fluvoxamine	Floxyeral	[54739-18-3] [61718-82-9](马来酸盐)			[133]
舍曲林盐酸盐 sertraline hydrochloride	Lustral	[79617-96-2] [79559-97-0](盐)			[135]
西酞普兰 citalopram	Nifalapram	[59729-33-7]			[136]
曲唑酮盐酸盐 trazodone hydrochloride	Desyrel	[19794-93-5] [25332-39-2](盐)			[137]
4. 单胺氧化酶抑制剂					
(1) MAO-A、B非选择性抑制剂					
苯乙肼硫酸盐 phenolzine sulfate	Nardil	[51-71-8] [156-51-4](盐)			[138]
异卡波肼(闷可乐) isocarboxazid	Marplan	[59-63-2]			[139]
反苯环丙胺硫酸盐 tranylcypromine sulfate	Parnate	[155-09-9] [13492-01-8](盐)			[140]
(2) MAO-A选择性抑制剂					
吗氯贝胺 moclobemide	Aurorix	[71320-77-9]			[141,142]
托洛沙酮 toloxatone	Humoryl	[29218-27-7]			[143,144]

3.2.1.2. 地昔帕明盐酸盐 地昔帕明盐酸盐(desipramine hydrochloride)(**25**), 10,11-二氢-*N*-甲基-5-*H*-二苯[*b*,*f*]氮杂䓬-5-丙胺单盐酸盐(10,11-dihydro-*N*-methyl-5-*H*-dibenz[*b*,*f*]azepine-5-propanamine monohydrochloride)。为白色至近白色结晶性粉末,无臭,味苦,对光、热和空气不稳定,熔点208～218℃,在5℃的幅

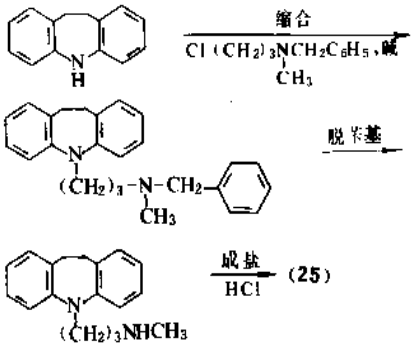
度内熔融。



(25)

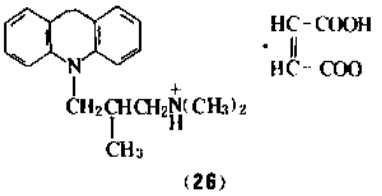
本品为丙咪嗪的活性代谢产物，已有商品出售，然临床应用不如丙咪嗪广泛。作用和副作用与母体相似，唯抗胆碱能和镇静作用较母体为低。

制法如式 (25)[122]。



(25)　(25)

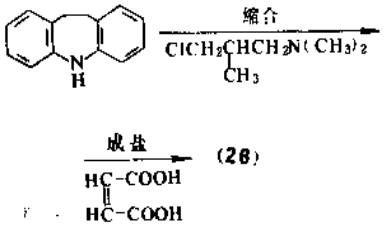
3.2.1.3.　曲米帕明马来酸盐　曲米帕明马来酸盐 (trimipramine maleate) (**26**)，10,11-二氢-*N*,*N*,*B*-三甲基-5-*H*-二苯 [*b*,*f*] 氮杂䓬-5-丙胺 (*z*)-2-丁烯二酸盐(1∶1) {10,11-dihydro-*N*,*N*,*β*-trimethyl-5-*H*- dibenz [*b*,*f*] azepine-5-propanamine (*z*)-2-butenedioate (1∶1)}。为白色结晶，味苦，微麻，熔点约 143℃。



(**26**)

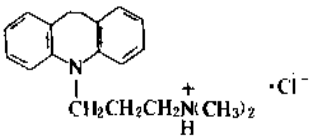
对内源性抑郁症似比对其它抑郁症状的疗效好。临床研究表明，用于轻度抑郁症其疗效与阿米替林相等，但对严重病情则较差。副作用与其它三环类相似。

制法见式 (26)[123]。



(**26**)　(26)

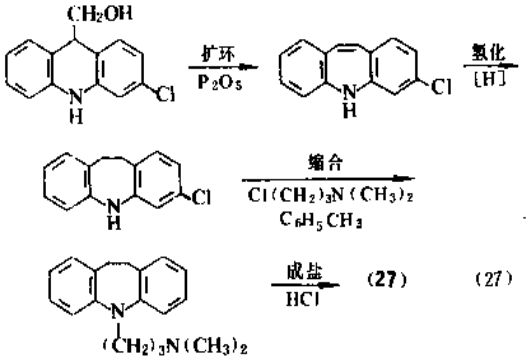
3.2.1.4.　氯米帕明盐酸盐　氯米帕明盐酸盐（氯丙咪嗪盐酸盐，clomipramine hydrochlorjde）(**27**)，3-氯-10,11-二氢-*N*,*N*-二甲基-5*H*-二苯并 [*b*,*f*] 氮杂䓬-5-丙胺单盐酸盐 (3-chloro-10,11-dihydro-*N*,*N*-dimethyl-5*H*-dibenz [*b*,*f*] azepine-5-propanamide monohydrochloride)。为白色或微黄色结晶性粉末，无臭或几乎无臭。熔点 189～190℃或 190～191℃。



(**27**)

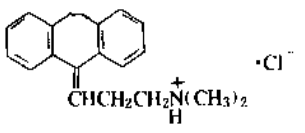
作用与三环类的阿米替林相似。其化学结构与丙咪嗪的差别仅在三环的 3 位上有一氯原子。却有奏效较快和可供静脉注射的优点。镇静作用可能比阿米替林少，但亦可用于需镇静作用的抑郁症患者。本品的优点是治疗强迫症和恐怖症的效果明显高于其它药物。也有报道可用于发作性睡病。

制法见式 (27)[124]。



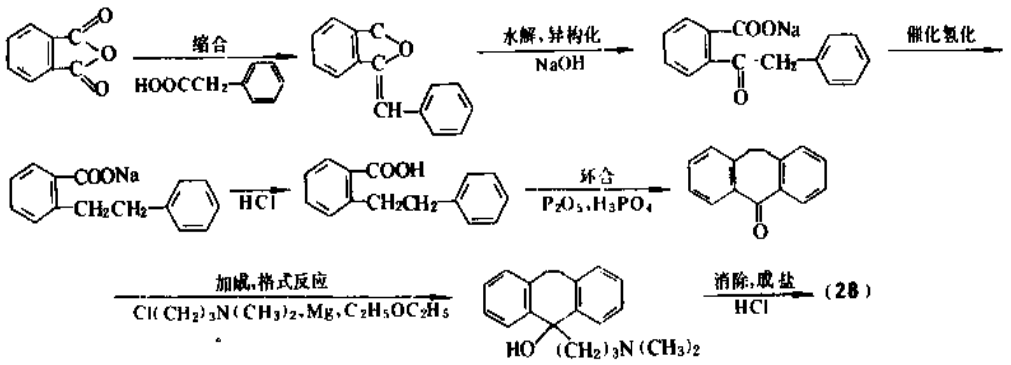
(**27**)　(27)

3.2.1.5.　阿米替林盐酸盐　阿米替林盐酸盐 (amitriptyline hydrochloride) (**28**)，3-(10,11-二氢-5*H*-二苯并 [*a*,*d*] -环庚烯-5-亚基) -*N*,*N*-二甲基-1-丙胺盐酸盐 {3-(10,11-dihydro-5*H*-dibenzo [*a*,*d*] -cycloheptene-5-ylidene) -*N*,*N*-dimethyl-1-propanamine hydrochloride}，为白色或类白色结晶性粉末或微细结晶，无臭或基本无臭，熔点 196～197℃。



(**28**)

本品为三环类抗抑郁药，药理作用与丙咪嗪盐酸盐相类似，对内源性抑郁症的效果较好。也用于伴有焦虑症状的抑郁症患者。镇静作用比丙咪嗪为强。亦可用于

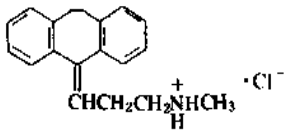


(28)

儿童的遗尿。

制法见式 (28)[125]。

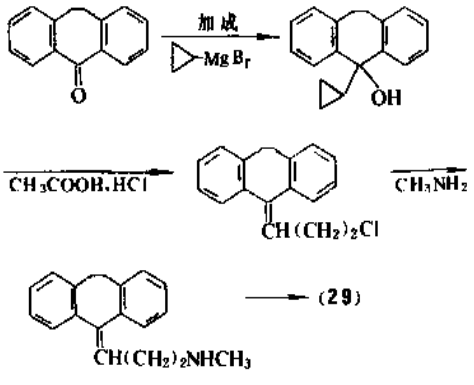
3.2.1.6. 去甲替林盐酸盐 去甲替林盐酸盐(nortriptyline hydrochloride) (29)，3-(10,11-二氢-5*H*-二苯并[*a*,*d*]环庚烯-5-亚基)-*N*-甲基-1-丙胺盐酸盐{3-(10,11)-dihydro-5*H*-dibenzo[*a*,*d*]cyclohepten-5-ylidene)-*N*-methyl-1-propanamine hydrochloride}，为白色或近白色粉末，微臭，熔点213～215℃。



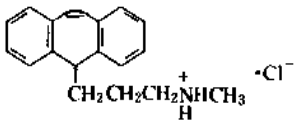
(29)

本品为阿米替林的*N*-去甲基活性代谢产物。对抑郁症的疗效和丙咪嗪相似。虽亦有商品上市，但亦不如其母体那样得到临床公认。

制法见式 (29)[126]。



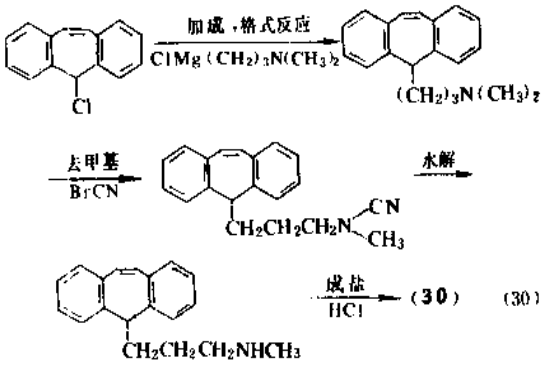
3.2.1.7. 普罗替林盐酸盐 普罗替林盐酸盐(protriptyline hydrochloride) (30)，*N*-甲基-5*H*-二苯并[*a*,*d*]环庚烯-5-丙胺盐酸盐{*N*-methyl-5*H*-dibenzo[*a*,*d*]cycloheptene-5-propanamine hydrochloride}。为白至黄色粉末，无臭或微臭，味苦，熔点169～171℃。



(30)

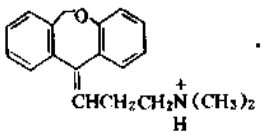
用于抑郁症，和其它三环类抗抑郁药不同之处在于其镇静作用极微。对发作性睡病和伴有精神运动性阻碍的抑郁症可能特别有用；激动和焦虑症状较显著的抑郁症病人则较少获益。本品的半衰期特长，可达3至5天。

制法见式 (30)[127]。

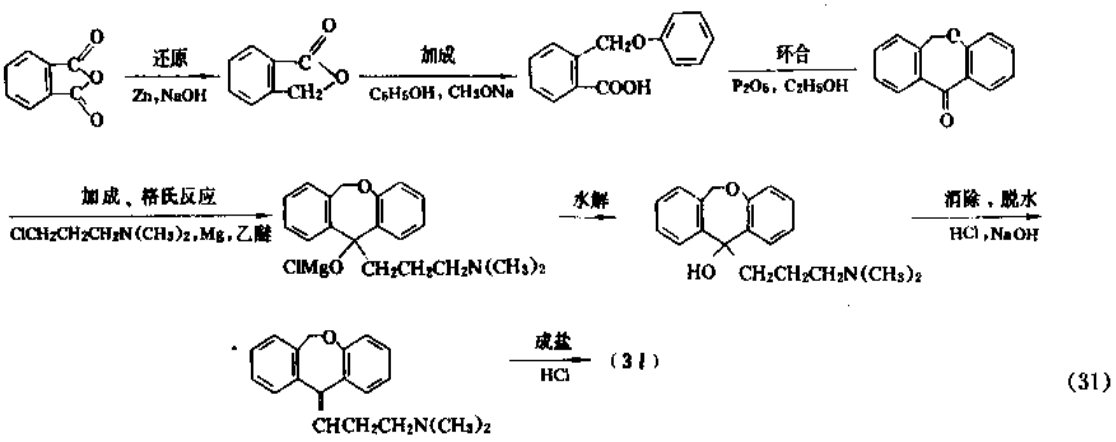


(30)

3.2.1.8. 多塞平 多塞平(多虑平，doxepin hydrochloride) (31)，3-(二苯并[*b*,*e*]氧杂䓬-11(6*H*)-亚基)-*N*,*N*-二甲基-1-丙胺盐酸盐{3-(dibenz[*b*,*e*]oxepin-11(6*H*)-ylidene)-*N*,*N*-dimethyl-1-propanamine hydrochloride}。为白色结晶，无臭，味苦，在光照下缓慢分解，熔点约188℃。



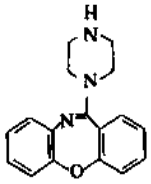
(31)



本品三环结构的中环为一氧杂䓬，系顺、反式异构体混合物。用于伴有焦虑症状的抑郁症病人。特点为镇静催眠作用较强，有利于失眠者的入睡。根据中国临床经验，认为并无特殊的抗焦虑作用。偶见椎体外反应等副作用。

制法见式 (31)[122]。

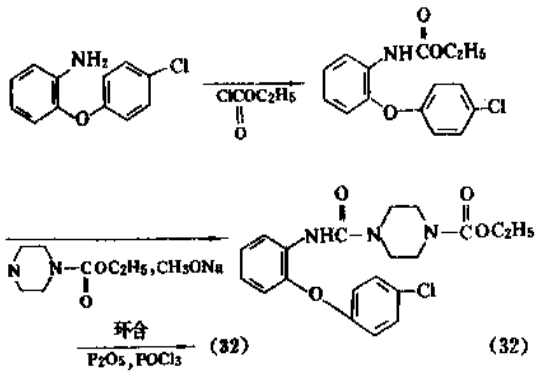
3.2.1.9. 阿莫沙平　阿莫沙平 (amoxapine) (32)，2-氯-11-(1-哌嗪基)-二苯并[b,f][1,4]氧氮杂䓬{2-chloro-11-(1-piperazinyl)-dibenz[b,f][1,4]oxazepine}。白色结晶，熔点 175～176℃。



(32)

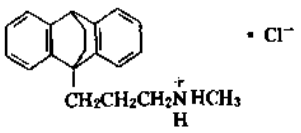
本品为三环类中的苯并氧氮杂䓬化合物的唯一药品，为抗精神病药洛沙平的去甲基化合物。化学结构的微小改变却导致其作用和丙咪嗪或阿米替林相似，但具有一些多巴胺受体拮抗作用。在缓解焦虑和激动方面较丙咪嗪的作用更有效。制造商声称其抗抑郁作用起效较快，据称 80%的病人在两周内见到疗效。但结果并不一致。镇静及抗胆碱能作用均较丙咪嗪或阿米替林为低，偶见椎体外副反应。

制法见式 (32)[128]。



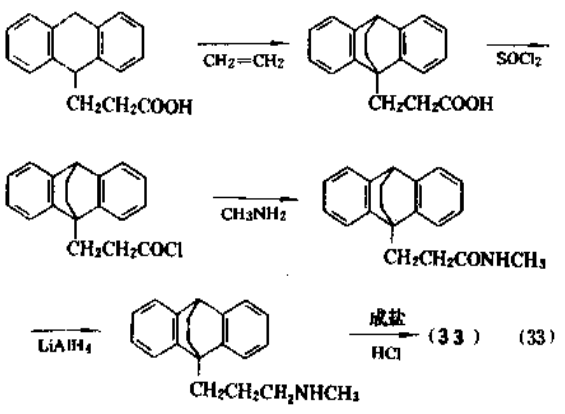
3.2.2. 四环类

3.2.2.1. 马普替林盐酸盐　马普替林盐酸盐 (maprotiline hydrochloride) (33)，*N*-甲基-9,10-桥亚乙基蒽-9(10*H*)-丙胺盐酸盐{*N*-methyl-9,10-ethanoanthracene-9(10*H*)-propanamine hydrochloride}。白色结晶，熔点 230～232℃。



(33)

本品为第一个四环抗抑郁药，其药理作用主要在于阻滞去甲肾上腺素的回收。疗效与丙咪嗪相似。一些病

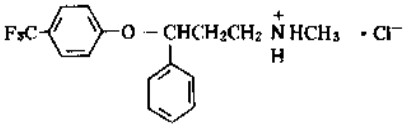


人可在用药后一周内见效，但通常显效见于2～3周，抗胆碱能副作用比多虑平或阿米替林为轻。心脏毒性亦比丙咪嗪或阿米替林为轻。但发生率与此三种药均相似。服用过量能出现惊厥，发生率可达25%，因此癫痫患者应避免应用。

制法见式(33)[129,130]。

3.2.3. 选择性5-羟色胺回收抑制剂

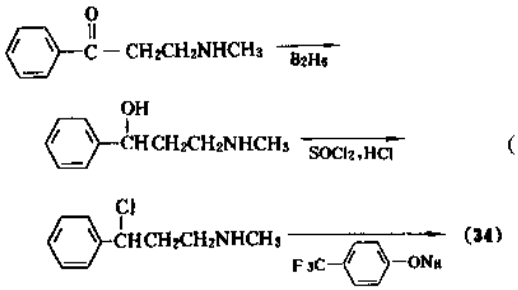
3.2.3.1. 氟西汀盐酸盐 氟西汀盐酸盐(fluoxetine hydrochloride)(34)，(±)*N*-甲基-r-[4-(三氟甲基)-苯氧基]-苯丙胺盐酸盐{(±)*N*-methyl-r-[4-(trifluoromethyl)phenoxy]-benzenpropanamine hydrochloride}。



(34)

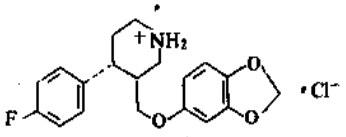
本品为一选择性5-羟色胺回收抑制剂，用于抗抑郁。与其它抗抑郁药相比，半衰期特长。如欲改用单胺氧化酶抑制剂，需停用本品较长时间后才可换药。比三环类抗抑郁药具有较少的抗胆碱能副作用。本品的主要副作用在胃肠道方面，本品也可用于贪食症。

制法见式(34)[131]。



(34)

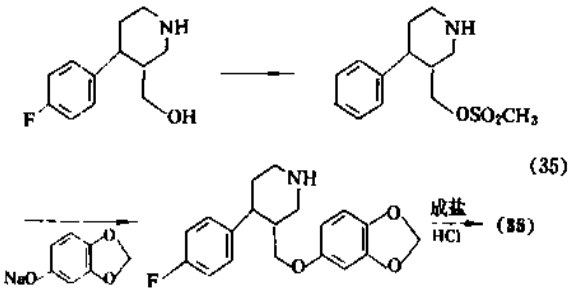
3.2.3.2. 帕罗西汀盐酸盐 帕罗西汀盐酸盐(paroxetine hydrochloride)(35)，(3*S*-反)3-[(1,3-苯并间二氧杂环戊烯-5-基氧)甲基]-4-(4-氟苯基)-哌啶盐酸盐{(3*S*-trans)3-[(1,3-benzodioxol-5-yloxy)methyl]-4-(4-fluorophenyl)-piperidine hydrochloride}，小片状结晶体，熔点118℃。



(35)

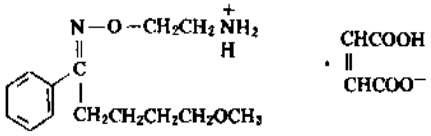
本品为一选择性5-羟色胺回收抑制剂，用于抗抑郁。其性质和一般选择性5-羟色胺回收抑制剂相似。在这一类型中，一般认为本品作用最强。主要副作用为胃肠道反应。

制法见式(35)[132]。



(35)

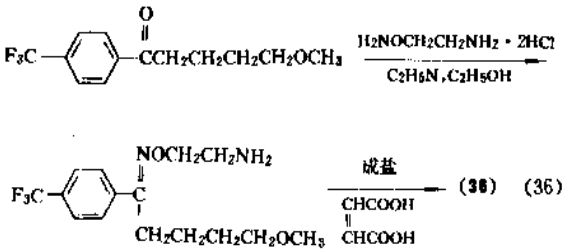
3.2.3.3. 氟伏沙明马来酸盐 氟伏沙明马来酸盐(fluvoxamine maleate)(36)，5-甲氧基-4'-(三氟甲基)-丁基·苯基·甲酮-(*E*)-*O*-(2-氨乙基)肟{5-methoxy-4'-(trifluoromethyl) valerophenone (*E*)-*O*-(2-aminoethyl) oxime}，结晶(乙腈)熔点120～121.5℃。



(36)

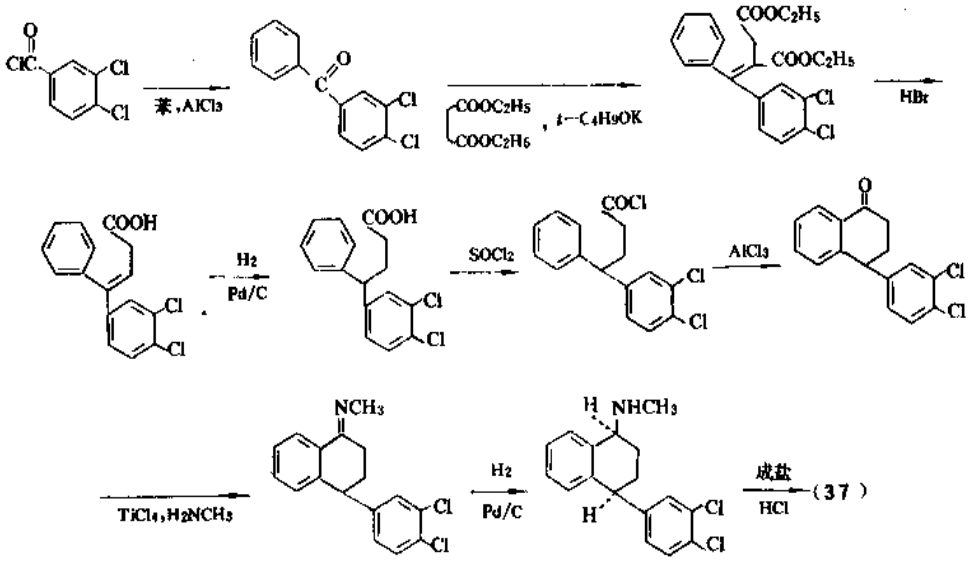
本品为一选择性5-羟色胺回收抑制剂，比三环类抗抑郁药的抗胆碱能副作用较少，其抗抑郁作用机制尚未完全阐明。主要副作用一般为胃肠道反应。研究试用于强迫症，据称有一定效果。

制法见式(36)[133]。

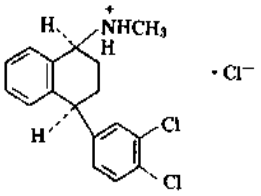


(36)

3.2.3.4. 舍曲林盐酸盐 舍曲林盐酸盐(sertraline hydrochloride)(37)，(1*S*-顺)-4-(3,4-二氯苯基)-1,2,3,4-四氢-*N*-甲基-1-萘胺盐酸盐[(1*S*-cis)-4-(3,4-diehlorophenyl)-1,2,3,4-tetrahydro-*N*-methyl-1-naphtha lenamine hydroehloride]。结晶，熔点243～245℃。



(37)

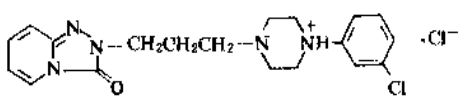


(37)

选择性 5-羟色胺回收抑制剂，其一般性质和氟伏沙明盐酸盐相似。主要副作用为胃肠道反应。

制法见式 (37)[134,135]。

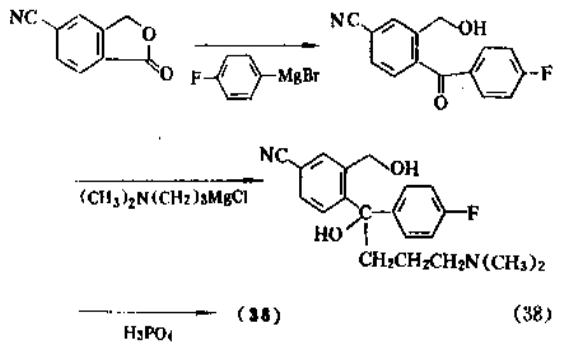
3.2.3.5.　西酞普兰　西酞普兰 (citalopram) (38)，1-［3-（二甲胺基）-丙基］-1-（4-氟苯基）-1,3-二氢-5-异苯并呋喃腈 {1-［3-（dimethylamino）propyl］-1-(4-fluorophenyl) -1,3-dihydro-5- isobenzofuran carbonitrile}。沸点175～181℃ (4Pa，即 0.03mmHg)，溴氢酸盐结晶（异丙醇）熔点 182～183℃。



(39)

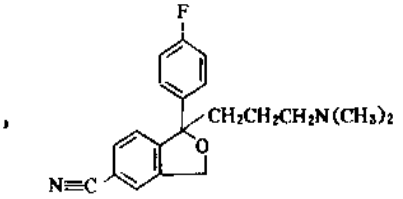
本品为选择性 5-羟色胺回收抑制剂，据称其作用比氯丙咪嗪强 5～10 倍，用于抗抑郁。试验用于中度早老性痴呆有一定疗效。

制法见式 (38)[136]。



(38)

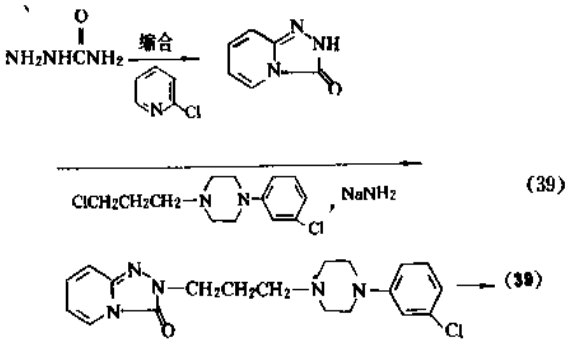
3.2.3.6.　曲唑酮盐酸盐　曲唑酮盐酸盐 (trazodone hydrochloride) (39)　2-［3-［4-（3-氯苯基）-1-哌嗪基］丙基］-1,2,4-三唑［4,3-a］吡啶-3 (2H) -酮单盐酸盐 2-［3-［4-（3-chlorophenyl）-1-piperazinyl］propyl］-{1,2,4-triazolo［4,3-a］pyridin-3(2H)-one monohydrochloride}。结晶，游离碱熔点 86～87℃，亦有报道 96℃，盐酸盐熔点 223℃。



(38)

本品为三唑吡啶类抗抑郁药，无明显抗胆碱能副作用，但有显著镇静作用。为选择性 5-羟色胺回收抑制剂。似乎亦能增加脑中多巴胺。其抗抑郁作用机理尚未完全阐明。动物试验表明其心脏毒性比三环类抗抑郁药为低。

制法见式（39）[137]。



(39)

3.2.4. 单胺氧化酶抑制剂

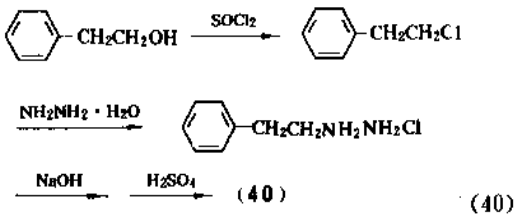
3.2.4.1. 苯乙肼硫酸盐 苯乙肼硫酸盐（phenelzine sulfate）（40），（2-苯乙基）肼硫酸盐（1∶1）[（2-phenylethyl）hydrazine sulfate（1∶1）]。白至黄白色粉末，具特臭，易被氧化，应避热避光，熔点164～168℃。



(41)

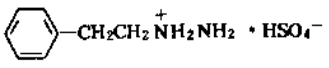
对某些抑郁病人有效，特别是心情恶劣和非典型性抑郁症；也可用于恐怖症。对于内源性抑郁症的发作，和其它MAOI一样，不如三环类，如具有忧郁症状的抑郁患者，用三环类无效的病例，改用本品可能有效。很少作为首选药物。

制法见式（40）[138]。



(40)

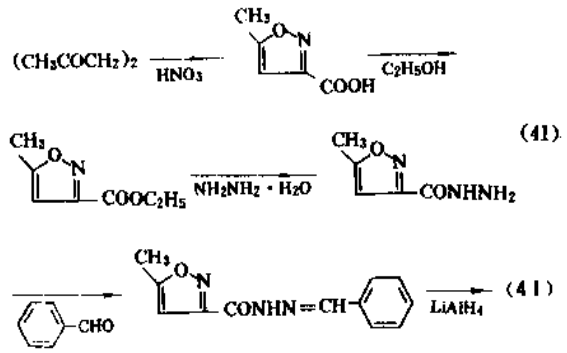
3.2.4.2. 异卡波肼 异卡波肼（闷可乐，isocarboxazid）（41） 5-甲基-3-异噁唑羧酸-2-（苯甲基）酰肼[5-methyl-3-isoxazolecarboxylic acid-2-(phenylmethyl) hydrazide]。白色或近白色结晶性粉末，微有特臭，在空气中稳定，熔点约107℃。



(40)

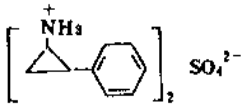
仅用于三环类或电休克治疗无效或不宜应用三环类的抑郁病人。和其它MAOI相同，必需密切观察应用本品的病人。副作用和其它MAOI类相同。有肝病史或肝脏功能不足者禁用。

制法见式（41）[139]。



(41)

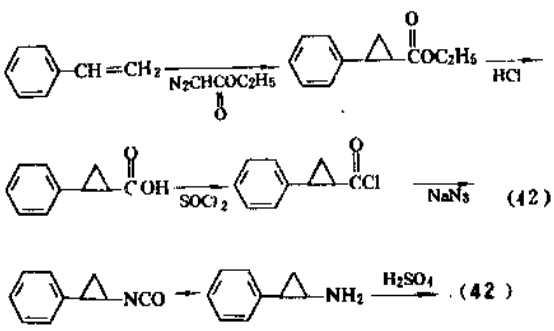
3.2.4.3. 反苯环丙胺硫酸盐 反苯环丙胺硫酸盐（tranylcypromine sulfate）（42），反-（±）-2-苯基-环丙胺硫酸盐（2∶1）[trans-（±）-2-phenyl-cyclopropanamine sulfate（2∶1）]。白色结晶性粉末，无臭或具微弱肉桂醛臭，味微酸，遇光、热和空气稳定，熔点218℃（分解）。



(42)

本品为非肼类MAOI，对用其它抗抑郁药无效的抑郁病人可能有效。必需在严密观察下使用。心脑血管疾病患者禁用。

与属于肼衍生物的苯乙肼和异卡波肼不同，本品系苯异丙胺的侧链环合而成，具有一定的苯异丙胺样的结构，因而在使用高于抗抑郁的剂量时可能产生精神运动性兴奋。伴有反常高血压和严重枕骨部头痛的颅内出血可能性比苯乙肼和异卡波肼为大。



(42)

3.2.4.4. 吗氯贝胺 吗氯贝胺（moclobemide）（43），4-氯-*N*-[2-(4-吗啉基)-乙基]-苯甲酰胺[4-chloro-

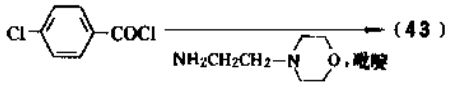
N-（2-（4-morpholinyl）-ethyl-benzamide]。结晶，熔点 137℃。



(43)

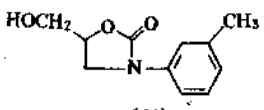
本品为可逆性、短效 MAO-A1，代表新抗抑郁药的一个进展。对肝脏无毒性，易于耐受。与三环类和 SSRI 类中的氟伏沙明相比，临床结果显示本品与对照品的疗效相同，而副作用少、安全度高，作用谱广。本品比 MAO 的非选择性抑制剂如苯乙肼或异卡波肼等为优越。此外亦可试用于小儿多动症、社会恐惧症以及早老性痴呆症[141,142]。

制法见式（43）[141,142]。



(43)

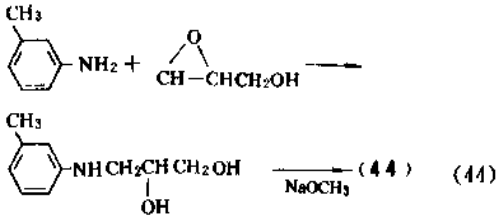
3.2.4.5. 托洛沙酮　托洛沙酮（toloxatone）(44)，5-（羟甲基）-3-（3-甲基苯基）-2-噁唑烷酮 [5-（hydroxymethyl）-3-（3-methylphenyl） 2-oxazolidinone]，结晶（异丙醇）熔点 76℃。



(44)

本品为可逆性 MAO-A 抑制剂，用于抗抑郁，无镇静作用。通过抑制 MAO 而阻滞 5-羟色胺和去甲肾上腺素的代谢分解，从而达到抗抑郁的目的。由于本品仅作用于 MAO-A 以及具有可逆性的特点，不与作用部位永久结合，不存在药物积蓄的危险，因而具有可控性。

制法见式（44）[143,144]。



(44)

4. 抗躁狂药

躁狂症可用氯丙嗪、氟哌啶醇等抗精神病药物治疗。自 1949 年以来发现锂盐可取得较好的疗效，对于所有轻躁狂症和约有 60～80%的躁狂患者有效，也可用于双相抑郁症的预防。

早在 19 世纪中叶，锂盐已试用于治疗许多疾病，如高血压、痛风、尿结石和癫痫等。如尿酸锂特别易溶，当初设想可用于痛风，溴化锂也曾用作镇静药和抗癫痫药。后来发现好几起毒性反应乃至死亡的报告，从而沉寂了很长时间。直至 1949 年，澳大利亚的 Cade 在研究可能存在于精神病病人尿中的有毒物而用豚鼠作试验时，他对豚鼠施用了锂盐以期增加尿酸盐的溶解度，结果却发现豚鼠发生了昏睡状态。他就将锂盐试用于激动的或躁狂的精神病病人，结果写出了锂盐对躁狂症特别有效的报告。但因为锂盐的治疗指数相当低，即治疗剂量和中毒剂量之间相距较近，还有以氯化锂作为食盐的代替品而使病人中毒的事例，更使医生们踌躇不前。直至 1970 年，锂盐的应用才被美国医生所接受。在应用锂盐时，应定期测定锂盐在血中的浓度，以帮助掌握有效剂量和防止严重副反应，有效血锂浓度约为 0.8～1.8mmol/L。临床上常以碳酸锂制成片剂或胶囊，因不易吸湿及较少刺激肠道，也有以枸橼酸锂作成溶液使用的，其它尚有碳酸锂、谷氨酸锂和醋酸锂等多种。

躁狂病人在用锂盐治疗而效果不佳或不能耐受时，可加用抗癫痫药卡马西平，并可用于躁狂的急性发作和预防，约有半数以上病人可在加用卡马西平后获得显著的疗效，对躁狂型的效果优于对抑郁型的效果[143～147]。

4.1. 药理作用

锂盐治疗时可使多数患者白细胞增多，其中以中性白细胞增多为主，因而可能用于白细胞减少症。锂盐的作用机制不明，可能影响钠、钾等电解质在体内的含量和分布，从而改变单胺的代谢和运转，也有可能影响生物膜的功能。

锂盐可引起的副反应颇多，约有半数以上的病人在治疗时发生两手细微震颤，约 1/3 的病例可引起不同程度的肌无力。胃肠道副反应亦颇为多见。约有一半以上病例可发生尿频、烦渴。肾功能障碍、限制食盐摄入的患者不宜使用。心脏方面约有 20%的患者引起心电图 T 波平坦或倒置，尚有并发心肌炎、传导阻滞和猝死等，故心脏病患者应慎用。还可影响甲状腺功能，偶可致皮肤反应。可致畸胎，妊娠期 3 个月以内不宜使用，乳汁中的锂可影响婴儿也应注意。如应用不当，可能产生中毒反应，发生率和严重程度多数与血浓度相平行。

4.2. 药　物

4.2.1.1. 碳酸锂　碳酸锂（lithium carbonate）Li_2CO_3 [554-13-2] (45)，为白色、光亮、颗粒状粉末，熔点 618℃，锂离子能对抗情绪的变化，被认为是预防和治疗双相型抑郁症的唯一特效药物。锂盐用于轻躁狂和躁狂症的急性发作虽有效。但在发病初期与抗精神病药合

用效果更佳。对抑郁的维持治疗可能有效，但宜使用抗抑郁药。用锂盐治疗时，应对病人加以密切观察并仔细调整剂量，经常监测其血中浓度以避免毒性作用发生。病人在急性发作期能耐受较高剂量，一旦急性期消退后，须立即降低剂量以防积蓄而出现毒性。血浆锂离子浓度绝对不得超过 2.0mmol/L，初治时对大多数病人宜在 0.75～1.5mmol/L 之间，维持治疗时应保持在 0.4～1.0mmol/L之间。但控制适当的锂盐浓度绝不能代替临床观察和各种必须的医学检查。在治疗过程中应使用能达到最佳治疗效果的最低血锂浓度[148]。

5. 抗焦虑药

焦虑是人们普遍感受到的一种情绪，当遇到外界或内在的不良刺激时，常感到紧张、焦虑和烦躁不安等，如患了某种疾病、手术前夕、即将来临的考试以及其它已经发生或即将发生的不幸事件等等。这似乎是人们适应外部世界变化的一种重要功能，只有当这种情绪发展到影响正常生活的地步时，才可考虑运用心理的或药物的治疗方法，临床上的焦虑症却并非由于外界的不良刺激所引起，常以发作性或持续性的情绪焦虑、紧张乃至恐惧为其主要特征，通常还伴有植物神经功能障碍和运动性不安，严重者可有惊恐发作。目前国内外均把焦虑症作为神经官能症中的一个独立的单元。在国外，焦虑症很常见，一般居民中的发病率约为5%，一些较轻的病例尚未包括在内，在中国似乎低于此数。

自有历史记载以来，人们就在寻求能缓解紧张、焦虑和苦闷的药物，最古老也是应用得最广泛的就是酒类，其中的乙醇起了一定的抗焦虑作用。所谓"借酒浇愁"即是人们从实践中得出的经验。直至19世纪，人们应用溴盐和巴比妥类作为临床上的镇静剂。1930年左右发现溴盐对中枢神经有蓄积性毒性而不再在临床上使用，虽然还有些非处方药中还含有溴盐的成分。但在20世纪的前几个10年间，巴比妥类继续占据抗焦虑药的主要地位。直至50年代，人们十分关注巴比妥类的耐药性，有时还造成生理上的依赖性，甚至在停药后有可能导致死亡。这种情况促使人们去寻找新的更安全的药物。自1955年甲丙氨酯（眠尔通）问世以来，才出现了第一个真正的抗焦虑药，但作用较弱，超量服用又很易中毒，因而逐渐为后来发展的苯并二氮杂䓬类所取代。苯并二氮杂䓬类中第一个上市的是1960年的氯氮䓬（利眠宁），接着地西泮（安定）于1963年问世。由于此类药物有较强的抗焦虑作用，因而引起各方面的重视，成为研制抗焦虑药的主要方向，对其化学结构做了大量的改造工作。嗣后陆续上市了30余种。因苯并二氮杂䓬类都具有不同程度的抗焦虑、镇静、抗痉挛和松弛作用，同时其药代动力学也不尽相同，故有的主要用于抗焦虑、有的主要用作安眠镇静药、有的用于抗癫痫，或者三者兼而有之[149～151]（见安眠药、镇静药；抗癫痫药）。

目前苯并二氮杂䓬类在抗焦虑和安眠镇静药中占据主导地位。尽管此类药物的毒性低、安全度高，但其本身固有的基本药理作用不能完全分离，作为抗焦虑药使用时总是伴有镇静作用。1985年上市了一个非苯并二氮杂䓬类抗焦虑药，名为丁螺环酮，为一新颖的氮杂螺环癸烷双酮类化合物，具有类似于苯并二氮杂䓬类的抗焦虑活性而无明显的镇静作用，不影响警觉性和注意力，也无抗惊厥或肌肉松弛作用，尤其尚未发现有引起药物滥用和依赖性的问题，因此被称为"选择性抗焦虑药"，但仍需继续进行临床评价。抗组胺药中的盐酸羟嗪（安泰乐）或盐酸苯海拉明（见组胺和组胺拮抗药），虽较苯并二氮杂䓬类的抗焦虑作用为低，但引起药物滥用的可能性有限，因而对有滥用药物史的病人有些用处，在某些情况下也偶可适用于儿童。还有：1987年上市的氟马西尼，是第一个苯并二氮杂䓬类的拮抗剂，可用于后者使用过量时解除其残余作用[152]。

5.1. 药理作用

苯并二氮杂䓬类占抗焦虑药中的主导地位，和过去曾应用过的镇静安眠药如巴比妥类的作用部位不同，虽然此两类药的作用机理尚未完全阐明。根据动物实验资料，一般认为安眠药对脑干网状结构的上行激活系统有抑制作用，使大脑皮层细胞从兴奋转入抑制。故低剂量的巴比妥类，如苯巴比妥有时仍用作抗焦虑药。而苯并二氮杂䓬类则主要作用于大脑边缘系统。1977年发现脑中存在苯并二氮杂䓬受体[153,154]，这些受体被认为是中介苯并二氮杂䓬类的抗焦虑作用的。此受体位于γ-氨基丁酸（GABA）受体附近。当苯并二氮杂䓬与其受体结合时，会同时引起邻近的GABA受体构型的变化，使后者更适合与GABA结合。GABA是一种抑制性递质，凭借上述机制间接地兴奋GABA受体，从而发挥抗焦虑、抗惊厥和肌肉松弛作用。有试验证明，苯并二氮杂䓬有不同的亚型，因而设想可通过不同亚型受体的中介而将这类药物的3种药理作用加以分离，上述的丁螺环酮也许即是此一机理的体现。虽然有以上发现，但其作用部位和机理仍旧是一种推测。GABA神经递质理论可认为是80年代以来最为满意的一种假说[149]。

应用苯并二氮杂䓬类抗焦虑药的最常见副作用是白天的过度镇静和"宿醉"现象，但比巴比妥类少见。其它常见副反应有眩晕和共济失调，这常与剂量有关。偶见目糊、复视、低血压、遗忘、口齿不清、震颤、尿失禁、便秘和白细胞减少等。虚弱和老年患者以及肝病患者应减少剂量。苯并二氮杂䓬类虽属最安全的抗焦虑和安眠镇静药，即使在超量应用时安全度亦很大，但如与酒精同服，它们就显示出较大的毒性。如与戊巴比妥、氯吗啡酮和可卡因相比，导致滥用的可能性较小。较长期

使用可造成生理上的依赖性，故必须凭处方使用[149]。

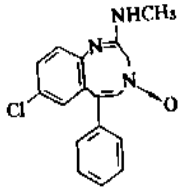
5.2. 药　物

抗焦虑药中以苯并二氮杂䓬类占主导地位已如前述，临床上根据其抗焦虑作用和药代动力学数据而选择应用。新近发展的新结构类型——氮杂螺环癸烷双酮类中仅有丁螺环酮一种，有抗焦虑作用而无明显的苯并二氮杂䓬类副作用，但尚需进一步作出评价。其它如早期发现的丙二醇类的甲丙氨酯已少用或不用。其它如具镇静作用的抗组胺药苯海拉明和盐酸羟嗪则偶用之。

常用于临床的抗焦虑药列于表8。

5.2.1. 苯并二氮杂䓬类

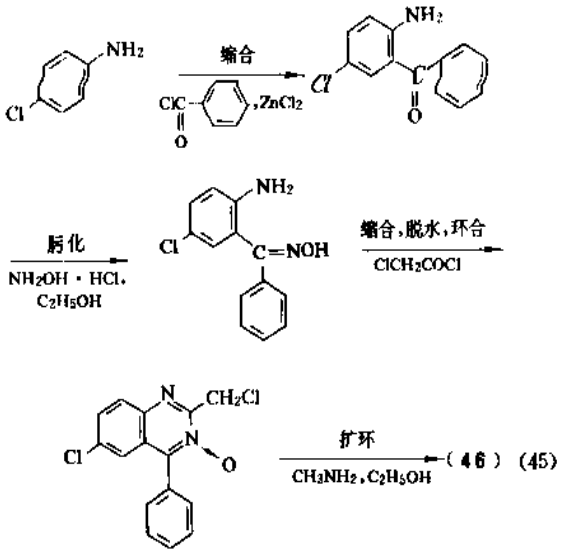
5.2.1.1. 氯氮䓬　氯氮䓬（利眠宁，chlordiazepoxide）(46)，7-氯-*N*-甲基-5-苯基-3*H*-1,4-苯并二氮杂䓬-2-胺 4-氧化物（7-chloro-*N*-methyl-5- phenyl- 3*H*- 1,4- benzodiazepin-2-amine 4-oxide）。白色或淡黄色结晶性粉末，熔点 236～236.5℃。



(46)

本品为苯并二氮杂䓬类中第一成员。用于焦虑症，也可用于缓解酒精戒断症状以及麻醉前用药。比其它非苯并二氮杂䓬类的抗焦虑作用稍佳。抗惊厥及松弛肌肉的作用不若地西泮。其盐酸盐可作静脉注射用。副作用与本类药物几相同。

制法见式(45)[155]。

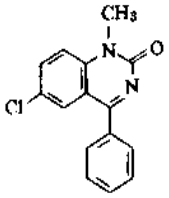


5.2.1.2. 地西泮　地西泮（安定，diazepam）(47)，7-氯-1,3-二氢-1-甲基-5-苯基-2*H*-1,4-苯并二氮杂䓬-2-酮（7-chloro-1,3-dihydro-1-methyl- 5- phenyl- 2*H*-1,4-benzodiazepin-2-one）。白色或类白色结晶性粉末，熔

表8　抗焦虑药

分　类　及　药　名	商品名	CAS登录号	参考文献
1. 苯并二氮杂䓬类 benzodiazepines			
(1) 有活性代谢物的化合物			
氯氮䓬（利眠宁）chlordiazepoxide	Librium	[58 25 3]	[155]
地西泮（安定）diazepam	Valium	[439 14 5]	（见安眠药、镇静药）
氯䓬酸二钾 clorazepate dipotassium	Tranxene	[57109-90-7]	（见安眠药、镇静药）
哈拉西泮 halazepam	Paxipam	[23092-17 3]	[156]
普拉西泮 prazepam	Centrax	[2955-38-6]	[157]
(2) 有弱效、短效或无活性代谢物的化合物			
阿普唑仑 alprazolam	Xanax	[28981 97 7]	[158]
劳拉西泮 lorazepam	Ativan	[846-49-1]	（见安眠药、镇静药）
2. 巴比妥类 barbiturates			
苯巴比妥 phenobarbital	Luminal	[50 06 6]	（见安眠药、镇静药）
3. 非苯并二氮杂䓬-非巴比妥类 nonbenzodiazepins nonbarbiturates			
丁螺环酮 buspirone	Buspar	[36505-84-7]	[159]
羟嗪（安泰乐）hydroxyzine	Atarax	[68 88 2]	（见安眠药、镇静药）
甲丙氨酯（眠尔通）meprobamate	Miltown	[57-53-4]	（见安眠药、镇静药）

点 125～126℃。

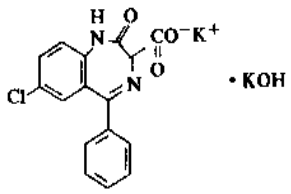


(47)

本品为有效的抗焦虑药，亦用于松弛肌肉、癫痫、麻醉前给药或静脉麻醉的诱导、亦用于酒精的戒断症状（见安眠药、镇静药；抗癫痫药）。除口服外可作静脉注射和深部肌肉注射。副作用与本类药物几相同。

制法见安眠药、镇静药。

5.2.1.3. 氯䓬酸二钾 氯䓬酸二钾 (clorazepate dipotassium) (48)，7-氯-2,3-二氢-2-氧代-5-苯基-1*H*-1,4-苯并二氮杂䓬-3-羧酸钾盐 (7-chloro-2,3-dihydro-2-oxo-5-phenyl-1*H*-1,4 bendiazepin-3-carboxylic acid potassium salt)。白色或淡黄色结晶性粉末，对光、湿和热均敏感。

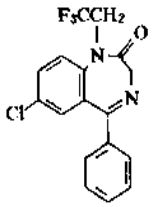


(48)

作用和地西泮相等，并有赖于母体化合物转变成有活性的代谢物。副作用与本类药物几相同。

制法见安眠药、镇静药。

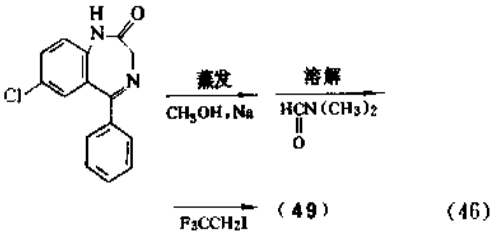
5.2.1.4. 哈拉西泮 哈拉西泮 (halazepam) (49)，7-氯-1,3-二氢-5-苯基-1-(2,2,2-三氟乙基)-2*H*-1,4-苯并二氮杂䓬-2-酮 (7-chloro-1,3-dihydro-5-phenyl-1-(2,2,2-trifluoroethyl)-2*H*-1,4-benzodiazepin-2-one)。白色结晶性固体，熔点 164～166℃。



(49)

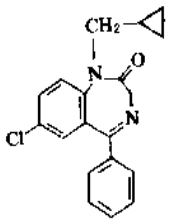
用于抗焦虑，作用和同类药相似。副作用亦几相同。

制法见式 (46)[156]。



(46)

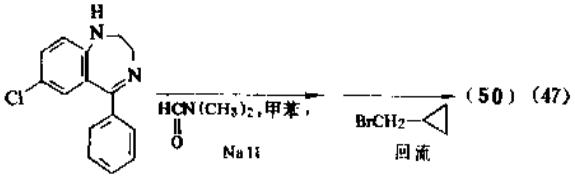
5.2.1.5. 普拉西泮 普拉西泮 (prazepam) (50)，7-氯-1-(环丙甲基)-1,3-二氢-5-苯基-2*H*-1,4-苯并二氮杂䓬-2-酮 [7-chloro-1-(cyclopropyl methyl)-1,3-dihydro-5-phenyl-2*H*-1,4-benzodiazepin-2-one]。无色结晶（甲醇），熔点 145～146℃。



(50)

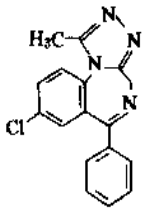
用于抗焦虑，副作用与同类药物相似。

制法见式 (47)[157]。



(50) (47)

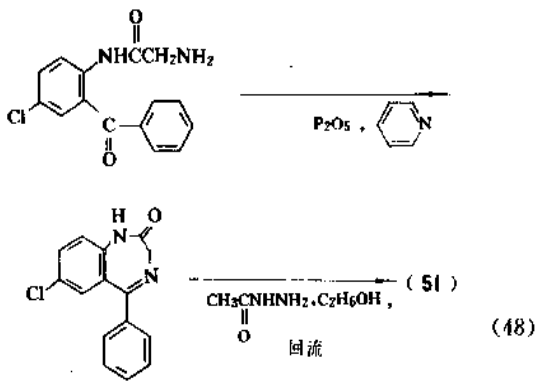
5.2.1.6. 阿普唑仑 阿普唑仑 (alprazolam) (51)，8-氯-1-甲基-6-苯基-4*H*-[1,2,4]三唑并[4,3-*a*][1,4]苯并二氮杂䓬 {8-chloro-1-methyl-6-phenyl-4*H*-[1,2,4]triazolo{4,3-*a*}[1,4]benzodiazepin}，结晶（乙酸乙酯），熔点 228～228.5℃。



(51)

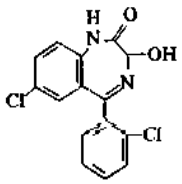
本品为一新型的三唑并苯并二氮杂䓬类抗焦虑药；可能对抑郁症亦有效，不过尚需进一步临床肯定。在有效剂量下，其倦怠副作用一般较地西泮为低，其它同本类药物。

制法见式（48）[158]。



（48）

5.2.1.7.　劳拉西泮　劳拉西泮（lorazepam）（**52**），7-氯-5-邻氯苯基-1,3-二氢-3-羟基-2*H*-1,4-苯并二氮杂䓬-2-酮［7-chloro-5-（o-chloro phenyl）-1,3-dihydro-3-hydroxy-2*H*-1,4-benzodiazepin-2-one］，近白色粉末，熔点166～168℃。



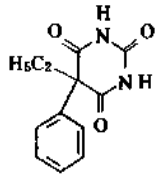
（**52**）

用于抗焦虑，与其它同类药物相似，亦可用于抗癫痫。副作用亦类似。

制法见安眠药、镇静药。

5.2.2.　巴比妥类

5.2.2.1.　苯巴比妥　苯巴比妥（phenobarbital）（**53**），5-乙基-5-苯基巴比妥酸（5-ethyl-5-phenyl barbituric acid），白色结晶性粉末，熔点174～178℃。



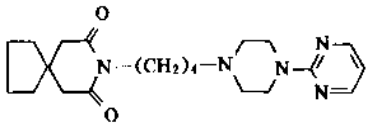
（**53**）

偶用于轻度抑郁症。用于抗癫痫和安眠镇静（见安眠药、镇静药；抗癫痫药）。

制法见安眠药、镇静药。

5.2.3.　非苯并二氮杂䓬非巴比妥类

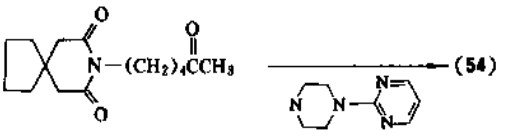
5.2.3.1.　丁螺环酮　丁螺环酮（buspirone）（**54**）8-｛4-［4-（2-嘧啶基）-1-哌嗪基］丁基｝-8-氮杂螺［4,5］癸烷-7,9-二酮｛8-［4-［4-（2-pyrimidinyl）-1-piperazinyl］butyl］-8-azaspirol［4,5］decane-7,9-dione｝。盐酸盐结晶（无水乙醇），熔点201.5～202.5℃。



（**54**）

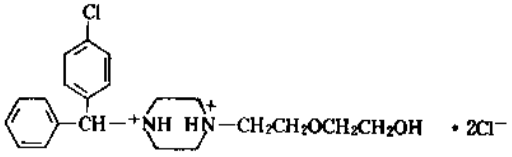
为1985年新上市的抗焦虑药，其化学结构与苯并二氮杂䓬类抗焦虑药无任何相关性。不具有后者的镇静、抗惊厥和松弛肌肉作用。不影响患者的机敏性，且很少有导致滥用和产生依赖性的危险。

制法见式（49）[159]。



（49）

5.2.3.2.　羟嗪二盐酸盐　羟嗪二盐酸盐（安泰乐，hydroxyzine dihydrochloride）（**55**），2-［2-［4-［（4-氯苯基）苯甲基］-1-哌嗪基］乙氧基］-乙醇二盐酸盐｛2-［2-［4-［（4-chlorophenyl）phenylmethyl］-1-piperazinyl］ethoxy］ethanol dihydrochloride｝，白色粉末，熔点193℃。

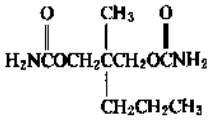


（**55**）

较苯并二氮杂䓬类的抗焦虑作用为低，但同时有止吐和抗组胺作用。有药物滥用史者可不致滥用。可用于运动病、麻醉前给药、酒精戒断反应和过敏性皮肤病，对需要轻度抗焦虑作用时特别有益。作为抗焦虑药长期应的有效性尚未为系统的临床研究所肯定。副作用的发生率低，通常是一过性的倦怠。

制法见安眠药、镇静药。

5.2.3.3.　甲丙氨酯　甲丙氨酯（眠尔通，meprobamate）（**56**），2-甲基-2-丙基-1,3-丙二醇二氨基甲酸酯（2-methyl-2-propyl-1,3-propandiol dicarbamate），白色粉末，熔点104～106℃。



(58)

用于抗焦虑，但作用似比苯并二氮杂䓬类为差，常见的副作用为困倦。超量服用可见毒性反应，曾有致死的报道，现已少用。

制法见安眠药、镇静药。

参考文献

[1] Sen, G., Rose, K. C., *Indian Med. World.*, **2**, 194～201 (1933).

[2] Cade, J. F. J., *Med. J. Aust.*, **2**, 349～352(1949).

[3] Goodman, Gilmans, "The Pharmacological Basis of Therapeutics", 6th ed., p. 372, Macmillam Pablishing Co., New York. 1980.

[4] 蔡月刚，国外医药·合成药·生化药·制剂分册，**10** (3), 131(1989)。

[5] Crane, G. E., *Psychiatry Res. Rep.*, **8**, 124～128(1959).

[6] Kuhn, R., *Am. J. Psychiatry*, **115**, 459～464(1958).

[7] Janssen, P. A., "Psychopharmacological Agents", vol. 3, pp. 128～158, Academic Press, New York, 1974.

[8] Gennaro, A. R. et al., "Remington's Pharmaceutical Sciences", 18th ed., pp. 1082～1096, Philadelphia College of Pharmacy and Science, 1990.

[9] Rafaelsen, O. J. Hollister, L., "Psychotherapeutic Drugs". p116.

[10] 同[8], p. 1084.

[11] 中国医学百科全书编辑委员会，《中国医学百科全书·精神病学》1页，39页，上海科学技术出版社，上海，1982年。

[12] 神经精神病杂志，**5**, 236(1979)。

[13] 同[12], **5**, 244(1979)。

[14] Sepinwall, J. et al., "Handbook of Psychopharmacology", vol. 13, p. 129, Plenum Press, New York, 1978.

[15] *Pharm. Index*, **30**(4), 7(1988).

[16] 国外医学·精神病学分册，**4**, 223～225(1989)。

[17] *Annual Report in Medicinal Chemistry*, **25**, 1～5(1989).

[18] *Inpharma*, **840**, 3～5(1992).

[19] Katzung, B. G., "Basic and Clinical Pharmacology", 5th ed., pp. 349～352, Prentice-Hall International(UK) Limited, London, 1992.

[20] "Drug Evaluations", 6th ed., pp. 117～120, American Medical Association, 1986.

[21] Davis, J. M., *Am. J. Psychiatry*, **132**, 1237～1245(1975).

[22] Davis, J. M. *Arch. Gen. Psychiatry*, **33**, 858～876(1976).

[23] Davis, J. M., Caster, R., *Drugs*, **14**, 260～282(1977).

[24] Tarsy, D., Baldessarini, R. J., *Am. Rev. Med.*, **35**, 605～623 (1984).

[25] 同[20], p. 112.

[26] 同[20], p. 113.

[27] US 2645640(1953), Charpentier(Rhone-Poulenc).

[28] Bourquin et al., *Helv. Chim. Acta*, **41**, 1072(1958).

[29] US 3084161(1963), Renz et al. (Sandoz).

[30] FR M7835(1970), (Rhone-Poulenc); *CA*, **78**, 43499 (1973).

[31] Craig et al., *J. Org. Chem.*, **22**, 709(1957).

[32] GB 813861(1959), (SK&F).

[33] US 2921069(1960), Ullyot, G. E. (SK&F).

[34] US 2766235(1956), Cusic.

[35] US 2860138(1958), Sherlock, Sperbar(Schering).

[36] Sowinski, Y., *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 2039(1960).

[37] GB 829246(1960), (SK&F); *CA* **54**, 17428b(1960).

[38] GB 833473(1960), (Scherico); *CA*, **54**, 21143e(1960).

[39] 医药工业，**6**, 13(1976)。

[40] 同[39], **1**, 17(1972)。

[41] GB 829763(1960), (Merck Co.).

[42] GB 834143(1960), (Am. Cyanamide).

[43] Bonvicino, G. E. et al., *J. Org. Chem.*, **26**, 2383(1961).

[44] Shaefer, J. P., *Chem. Commun.*, 743(1967).

[45] Bloom, M., *J. Med. Chem.*, **13**, 17(1970).

[46] BE 647066(1964), Bloom, M. (Pfizer).

[47] US 3310553(1967), Bloom, M. (Pfizer).

[48] Janssen, P. A. J. et al., *J. Med. Pharm. Chem.*, 1, 281(1959).

[49] BE 577977 (1959), Janssen, P. A. J.; *CA*, **54**, 4630e (1960).

[50] GB 895309(1962), Janssen, P. A. J. (Janssen).

[51] US 3438991(1969), Janssen, P. A. J. (Janssen).

[52] US 3342826 (1964), Miller, C. S. et al. (Soc. Studes. Sci. Ind. l'Ile de France).

[53] DE 2903891(1979), Mauri, F. (Ravirra); *CA*, **91**, 211259h (1979).

[54] DE 2327192(1973), Bulteau, G. et al..

[55] BE 800232(1973), Bulteau, G. et al..

[56] DE 2327414(1973), Bulteau, G. et al..

[57] 上海第一医学院学报，**8**(4), 264(1981)。

[58] SE 783411(1978); *CA*, **92**, 163837s(1980).

[59] EP 4831A; (1979), Florvall, G. L. et al. (Astra Lakemedel AB); *CA*, **92**, 163837s(1980).

[60] NL 6406089(1964), Wander, A. A. G.; *CA*, **63**, 11592H (1965).

[61] BE 648683(1964); *CA*, **63**, 11592H(1965).

[62] US 3546226(Wander); *CA*, **63**, 11592H(1965).

[63] US 3412193(1968), Coppola(Am. Cyanamid).

[64] FR 1334944(1963), (Wander).

[65] US 3539573(1970), Schmutz, Hunziker.

[66] NL—A 293201(1965), (Wander); *CA*, **64**, 8221a(1966).

[67] Hunziker et al., *Helv. Chim. Acta*, **50**, 1588(1967).

[68] BE 670798(1966),(Endo);*CA*,**65**,7148f(1966).
[69] DE 2040231(1971),(Janssen);*CA*,**74**,125451g(1971).
[70] FR 2161007(1973);*CA*,**79**,146415s(1973).
[71] Wadworth,A. N. et al. *Drugs*,**40**,863～879(1990).
[72] BE 633914(1963),(Janssen);*CA*,**60**,15880f(1964).
[73] FR M3695(1965),Janssen(Janssen);*CA*,**66**,115709t(1967).
[74] *Drugs of Future*,**13**(12),1052～1055(1988).
[75] US—A 717067(1985);*CA*,**106**,67292x(1987).
[76] 同[8],pp. 1084～1092.
[77] 同[20],pp. 111～130.
[78] Axelsson,R. et al. ,*Curr. Ther. Res.* ,**21**,587(1977).
[79] *J. Am. Med. Asso.* ,**216**,313(1971).
[80] Reynolds, J. E. F. , "Martindal the Extra Pharmacopeia", 30th ed. ,p. 611,The Pharmaceutical Press,London,1993.
[81] Julou et al. ,*Acta Psychial Scan Suppl.* ,**241**,9sqq(1973).
[82] Beresford,R. et al. ,*Drugs*,**33**,31～49(1987).
[83] 同[80],pp. 615～616.
[84] 同[19],p. 346.
[85] 上海医药工业研究院主编,《药品集·第九分册·神经系统药物》,230页,上海科学技术出版社,上海,1985年。
[86] Peselow,E. D. et al. ,*adv. Biochem. Psychopharmacol.* ,**35**,163～194(1982).
[87] 同[80],p. 619.
[88] 同[74],**15**(11),1145～1146(1990).
[89] *Drugs of Today*,**28**(4),249～253(1992).
[90] Latimer,*J. Pharmacol Exp. Ther.* ,**166**,151(1969).
[91] Heel,R. C. et al. ,*Drugs*,**15**,198～217(1978).
[92] 同[80],pp. 583～584.
[93] *Inpharma*,**840**,3(1992).
[94] *The Medical Letter*,**33**(844),43～50(1991).
[95] Hone,J. M. ,*Psychopharmal. Bull*,**24**,62(1988).
[96] Sugerman et al. ,*Clinical Pharmacol. Ther.* ,**8**,261(1967).
[97] Claghorn,*Curr. Ther. Res.*,**11**,524(1969).
[98] Janssen et al. ,*Eur. J. Pharmacol.* ,11,139(1970).
[99] 同[80],p. 609.
[100] Janssen,P. A. J. ,*Arzneimittel-Forsch*,**20**,1689(1970).
[101] Immich,H. et al. ,*ibid*,**20**,1699(1970).
[102] Chouinard et al. ,*J. clin. Psychopharmacol.* ,**6**,21(1986).
[103] Janssen et al. , *Arzneimittel-Forsch*, **18**, 261,279,282 (1968).
[104] Poldinger,*Curr. Ther. Res.* ,**13**,23(1971).
[105] Shopsin,B. et al. ,*Curr. Ther. Res.* ,**21**,755(1977).
[106] 同[105],768.
[107] 同[74],**16**(12),1144～1146(1991).
[108] *SCRIP*,(1824),23(1993).
[109] 同[108],(1822),24(1993).
[110] 同[108](1818),25(1993).
[111] 同[3],pp. 418～430.
[112] 同[8],pp. 1090～1096.
[113] 同[20],p. 159.
[114] 同[108],(1736),20(1992).
[115] 同[16],**17**(4),215(1990)。
[116] Owen,R. T. ,*Drugs of Today*,**28**(6),439～443(1992).
[117] Higgins,G. ,*Inpharma*,**840**,6～8(1992).
[118] 同[19],p. 361.
[119] Katzung,B. G. et al. ,"Pharmacology,Examination and Board Review",2nd ed. ,p. 159. Prentice-Hall International (UK)Limited,London,1990.
[120] 同[8],p. 1093.
[121] 中华人民共和国卫生部药典委员会编,《药典注释》,二部,化学工业出版社,北京,1993年。
[122] 同[8],p. 1092.
[123] 同[8],p. 1095.
[124] Craig,P. N. et al. ,*J. Org. Chem.* ,**26**,135～138(1961).
[125] 同[8],p. 1091.
[126] Hoffsommer,R. D. et al. ,*J. Org. Chem.* ,**27**,4134～4137 (1962).
[127] 同[8],p. 1094.
[128] Sittig,M. ,"Manufacturing Processes for New Pharmaceuticals",pp. 27～28,Noyes Publications,New Jersey,1983.
[129] Wilhelm, M. et al., *Helv. Chim. Acta*, **52**, 1385～1395 (1969).
[130] CH 467237(1969),Wilhem,M. et al. (Ciba Ltd.);*CA*,**70**,703972(1969).
[131] US 4314081(1982),Malloy,K. K. et al. (Lilly).
[132] DE 2404113(1974),Christensen,J. A. et al. (Ferrosan); *CA*,**81**,152011g(1974).
[133] US 4085225 (1978), Welle, H. B. A. et al. (Philips-Duphar); *CA*,**86**,72203s(1977).
[134] EP—A 30081(1981),Welch,W. M. et al. (Pfizer);*CA*,**95**,209648y(1981).
[135] 同[74],**9**(4),277～278(1984).
[136] DE 2657013(1977),Boegesoe, K. P. et al. (Kefalas);*CA*,**87**,135040e(1977).
[137] US 3381009(1968),Palazzo,G. et al. (Angelini Francesco).
[138] 同[8],p. 1094.
[139] 同[8],p. 1093.
[140] 同[8],p. 1095.
[141] 同[74],**8**(2),124～125(1983).
[142] 同[108],(1736),20～21(1992).
[143] DE 2012120(1970).
[144] US 3641036(1972),3655687(1972).
[145] 同[3],pp. 430～434.
[146] 同[8],pp. 1086～1087.
[147] 同[20],p. 141.
[148] 同[20],pp. 148～149.
[149] 同[20],pp. 81～110.

[150] 同[15],27(4),9～16(1985).
[151] 同[16],17(4),232(1990).
[152] 同[89],25(2),119～124(1989).
[153] *Nature*,266,732(1977).
[154] *Science*,198,849(1977).
[155] 同[121],838页。
[156] US 3429874(1969), Topliss, J. G. (Schering); *CA*,71, 3415r(1969).
[157] US 3192200(1965), Wuest, H. M.; *CA*, 63, 11592e (1965).
[158] DE 2012190(1970), Hester, J. B. (Upjohn); *CA*, 73, 10980v(1970).
[159] DE 2057845(1971), (Bristol-Mayer); *CA*, 75, 88637v (1971).

基本参考文献

1. Goodman, Gilman's, "The Pharmacological Basis of Therapeutics", 6th ed., Macmillan Publishing Co., New York, 1980.
2. Gennaro, A. R. et al., "Remington's pharmaceutical Sciences", 18th ed., Philadelphia College of Pharmacy and Science, 1990.
3. "Drug Evaluations", 6th ed., Amercian Medical Association, 1986.
4. Reynolds, J. F. F., "Martindal the Extra Pharmacopeia", 30th ed., The Pharmaceutical Press, London, 1993.
5. Katzung, B. G., "Basic and Clinical Pharmacology", 5th ed., Prentice-Hall International(UK)Limited, London, 1992.
6. Katzung, B. G. et al., "Pharmacology, Examination and Board Review", 2nd ed., Prentice-Hall International(UK)Limited, London, 1990.
7. Reuben, B. G., Wittcoff, H. A., "Pharmaceutical Chemicals in Perspective", John Wiley & Sons, Inc., New York 1989.
8. 中国医学百科全书编辑委员会,《中国医学百科全书·精神病学》,上海科学技术出版社,上海,1982年。
9. 上海医药工业研究院主编,《药品集·第九分册·神经系统药物》,上海科学技术出版社,上海,1985年。
10. Sittig, M. "Pharmaceutical Manufacturing Encyclopedia" 2nd ed., Noyes Publications, New Jersey, 1988.

jingshen yaowu
精神药物 Psychopharmacological Agents

见精神病治疗药物。

jingxi huaxuepin

精细化学品　Fine Chemicals

殷宗泰　化学工业部规划院

1. **精细化学品的释义** …… 817
1.1. 传统释义 …… 818
1.2. 以克林为代表的释义 …… 819
1.3. 日本的释义 …… 819
2. **精细化学品分类及范围** …… 820
2.1. 欧美专用化学品分类法 …… 820
2.2. 按联合国经济合作及发展组织(OECD SITC)分类法 …… 820
2.3. 日本"化学工业统计月报"和"工业统计表"分类法 …… 820
2.4. 日本"化学工业日报"社化学商品分类法 …… 821
2.5. 中国化学工业部关于精细化工产品分类的暂行规定 …… 822
3. **精细化学品的属性** …… 822
3.1. 通用化学品与精细化学品 …… 822
3.1.1. 通用化学品 …… 822
3.1.2. 精细化学品 …… 823
3.2. 精细化学品的研究与开发 …… 823
3.2.1. 知识密集度高 …… 823
3.2.2. 研究与开发难度大 …… 823
3.2.3. 技术和产品更新换代快 …… 825
3.2.4. 质量要求高 …… 825
3.3. 精细化学品的生产属性 …… 826
3.3.1. 生产过程 …… 826
3.3.2. 生产装置 …… 826
3.4. 精细化学品的经济属性 …… 827
3.4.1. 投入产出率高 …… 827
3.4.2. 资金利润率高 …… 827
3.5. 精细化学品的商业属性 …… 829
3.5.1. 市场的从属性 …… 829
3.5.2. 市场的垄断性和排他性 …… 830
3.5.3. 应用技术和技术服务 …… 830
4. **精细化工的现状和展望** …… 831
4.1. 现状 …… 831
4.1.1. 美国 …… 832
4.1.2. 日本 …… 832
4.1.3. 联邦德国 …… 833
4.1.4. 西欧其它主要国家 …… 834
4.1.5. 前苏联、中国 …… 834
4.2. 展望 …… 835
4.2.1. 化学工业战略转移的成就 …… 835
4.2.2. 90年代继续开发的重点课题 …… 835
4.2.3. 高技术时代的精细化学品 …… 835
参考文献 …… 836
基本参考文献 …… 837

化学工业是人类不断与大自然斗争中形成的一个特定产业部门，其发展过程历来同发展社会生产力和保障人类社会生活必需品供给紧密相关的。19世纪中叶以前的化学工业，只限于对天然物质进行化学加工而制得天然的或半合成的化学品。随着科学技术的进步，化学工业发展到模拟合成天然化合物，以至创制自然界不存在的崭新的化合物。

实践证明，化学工业对促进历史上产业革命和技术革命都曾起到重大作用，从而成为当今工业发达国家国民经济组成中的主要骨干产业。

1. 精细化学品的释义

精细化工是在继承煤及煤焦油化工成就的基础上，随着第二次世界大战后蓬勃兴起的石油化工而同步发展起来的。

精细化工生产的产品，习惯上统称为"精细化学品"(fine chemicals)，精细化学品这一术语，沿用已久，原意指产量小、纯度高的化工产品[1~4]。

由于科学技术的进步，新产业部门的扩展，人民生活的提高，精细化工和精细化学品随之急速发展，且以

其独特的功能性和使用性能的优越性，被推向化学工业的前沿，原有传统的精细化学品的含义已不能反应精细化学品的本质和属性。60年代以来，国外很多专家学者试图从化学反应、装置类型、商品价格、经济效益、知识密集度等方面着眼，为精细化工、精细化学品作出一条简明的、科学的定义，但众说纷纭，迄今尚未得出公认的科学定义[5~15]。近年来，国际上大体有3种精细化学品释义：一种是对传统释义附加一定说明的意见[4]；第二种是以克林（C. H. Kline）教授意见为代表的释义[16]；第三种是以日本有关部门及专家意见为代表的释义。

1.1. 传统释义[10~13,17~20]

在一般化工辞书中“精细化学品”的传统释义均指产量小、纯度高的化工产品；个别辞书中外加价格高的内涵[6,9,10]。各化工辞书中的差别只是示例不同而已。显而易见，“精细化学品”的传统释义是以产品的数量和质量为内涵的，这种释意已远不能适应现代的要求。

“Kirk-Otmer Encyclopedia of Chemical Technology”（以下简称“K O全书”）第3版对“精细化学品”的释义为：小规模生产、产品纯度高于大吨位技术级重化学产品，并能达到符合规定技术规格的化学品称为精细化学品。与传统释义无其差别，所不同的是对数量和质量作了附加说明。

小规模生产是指年生产规模小，批次产量小。工业化的精细化学品通常为年产百吨级，到60～70年代，随着市场需求程度，精细化学品的生产规模也有了较大的变化，小的年产量仅几千克，大的达到万吨级。产品纯度及技术规格也有了质变和深化。例如，氢氧化钠是工业上大量使用的通用化学品，根据需要，可经过深加工，由工业级精制成医药级（NF）、食品级（FCC）、试剂级和电子级，其典型的技术规格参见表1[4]。

“K-O全书”比其它化工辞书对精细化学品的解释深化了一步，对传统释意中的数量和质量作了范畴广泛和深度的附加说明，但未对精细化学品研究开发、市场销售等技术的、经济的属性予以阐述，因此，不能科学地、准确地表述精细化学品的真实含义。

60年代以来，石油化工的兴起，带动了精细化工的相应蓬勃发展，市场需要很多新门类、新品种的精细化学品。特别是70年代的两次世界性的能源危机，石油化工跌落入不景气的低谷，化学工业被迫调整产业结构，实现战略转移，其基本方针之一是大力开发和扩大精细化学品的生产和销售，精细化学品在化工产品中所占比重有了很大提高，从60年代大体占1/3左右上升到约占1/2左右。精细化工及精细化学品成为发展化学工业的中心，同时国际上对精细化工和精细化学品的命名和定义议论纷纷，不同时期出现过不同含义松散的名词。一种宏观意见认为化学工业是以基本原料在一个装置内通过单元反应和单元操作，使物质结构和组成产生变化的分子结构工业，其生产过程是多层次的结构加工过程，以中间体为产品分类的分界域，中间体以前的称上游化学工业，习惯称为原材料化学工业，其产品称为原材料型化学品；中间体以后则称为下游化学工业，习惯上称加工型化学工业或化学制品工业，其产品称为精细化学品型化学品[21,22]。就产品应用来说，化学品既是第一部类产品——生产资料，又是第二部类产品——消费资料。下游化学品产品门类多，品种繁，和市场的依赖关系十分紧密，为适应市场全方位的需要，必须派生出高精度、高质量、高知识密集度、高附加值的商品，故精细化工又称作化学过程工业（chemical process industry），简称CPI[23]。至于精细化学品，由于对含意的理解不一致，在各种文献和某些大型跨国公司组织机构中所设部门名称也不尽相同，例如，用过精细化学品部的公司有孟山都、蒙特爱迪生集团、巴斯夫、罗纳-普朗克、罗氏（瑞士）；用专用化学品部的公司有美国联合化学、史丹福化学、荷兰阿克苏、蒙埃爱迪生集团。此外，美国依士曼化学公司设高技术化学品部（High Technology Chemicals），氰胺公司设精致化学品部（Sophisticafed Chemicals），蒙埃爱迪生集团设有功能化学品部（Functional Chemicals）、高性能

表1 不同等级氢氧化钠的典型技术规格[4]，%（重量）

成分	等级				
	工业级	医药级	食品级	试剂级	电子级
氢氧化钠（NaOH）	>94.0	>95.0	>95.0	>97.0	>98.0
碳酸钠（Na_2CO_3）		<3.0	<3.0	<1.0	<0.4
重金属（以铅计）		<0.003	<0.003		
重金属（以银计）				<0.002	<0.001
铅（Pb）			<0.001		
汞（Hg）			<0.00001	<0.00001	<0.00001
砷（As）			<0.0003		
镍（Ni）				<0.001	<0.0005
铁（Fe）				<0.001	<0.0003
钾（K）		通过试验		<0.02	<0.01
氢氧化铵沉淀				<0.02	<0.02
氯（Cl）				<0.005	<0.001
硫酸盐（SO_4）				<0.003	<0.0005
磷酸盐（PO_4）				<0.001	<0.0002
氮化合物（N）				<0.001	<0.0003

材料部（High Performance Materials）。值得注意的是联合国工业发展组织（Unido）的文件多用“性能化学品”。（performance chemicals）[22]。

1.2. 以克林为代表的释义

1975年末和1976年初，美国克林（C. H. Kline）分别在欧洲化学制造者协会（ECMRA）和日本化学协会作专题讲演，提出化学品以物化性质和化学结构为主，结合技术开发、商品销售、将化学品分类命名和释义的新概念，先将化学品分成具有固定熔点或沸点，能以分子式表示其结构的无差别化学品（undifferential chemicals）和无固定熔点或沸点，不能以分子式表示其结构的差别化学品（differential chemicals），再进行分类命名及释义如下[23,22,16]。

（1）通用化学品❶　大量生产的无差别化学品（通用性×大量生产），如酸、碱、肥料、通用塑料等。

（2）准通用化学品（pseudo-commodify chemicals）　以较大量生产的差别化学品（特殊性×大量生产），如合成橡胶、合成纤维、火药、粘合剂、表面活性剂、弹性体、塑料增塑剂等。

（3）精细化学品　少量生产的无差别性化学品（通用性×小量生产），如原染料、农药原药、原料药等。

（4）专用化学品（specialty chemicals）　少量生产的差别化学品（特殊性×小量生产），如医药制剂、农药制剂、感光材料、调合香料、涂料、催化剂等。

克林教授的分类及命名法，原则上为欧美各方面所接受，但有的公司由于商务上的需要，仍有沿用习惯上的名词。日本对克林教授的意见，作为化学品的分类及命名是接受的，泉潔人将此释义作出与分类的关联图，见图1[24]。但仍将精细化学品和专用化学品视作等同，总称为精细化学品。

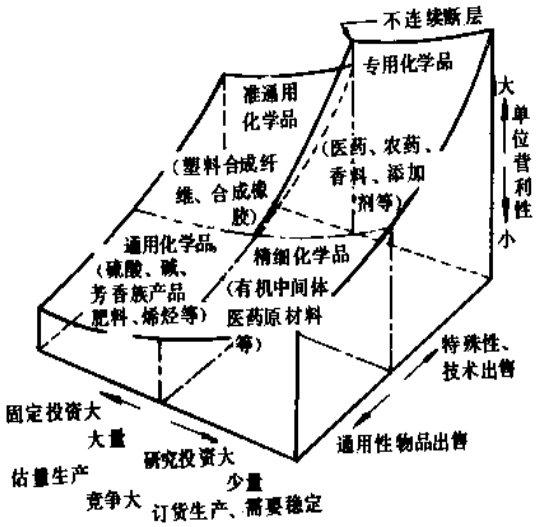


图1　精细化学品与化学品分类关联图

根据联合国工业发展组织对通用化学品及性能化学品的释意[22]，具体如下：

通用化学品也称“商品化学品”，在石油化工产品大量生产，有时也称为重化学品。通用化学品的含意是指只根据其规格说明书出售的化学品。它的价格可从每公斤几美分到每公斤几美元，其性能亦根据实际的规格说明书而定，而不是按照它们在下一步的机械加工性能，或混配制成的产品性能来鉴别。通用化学品的定义中，不具有容量及包装的成分，即是产量少，以小包装出售，其定义中所规定的组成不变。

性能化学品是既根据其规格说明书又根据其使用性能效果购买的化学品。性能化学品与专用化学品、功能化学品系同义词。史丹福国际咨询及研究所（SRI）对专用化学品做了解释[25,26]。专用化学品是以小容量生产、小包装销售、高价格出售、既可供工业使用、又可作消费品使用的化学品。专用化学品主要是根据其性能而不是根据其组分或物理性质出售的。实际上专用化学品的真实组成是保密的，用户也不都知道。专用化学品很少是单一的化学品，通常多为几种化学品的复配品，每一个生产商的产品均有特性，不能互为代替。其实，这类化学品采用性能化学品比用专用化学品更为确切，但专用化学品这词沿用已久，使用范围很广，现只能依从习惯称专用化学品。

1.3. 日本的释义

早在1965年，日本通产省把下列17个门类的化学品列入精细化工范畴❷，医药、农药、合成染料、有机颜料、涂料、粘合剂、化妆品、表面活性剂、肥皂及合成洗涤剂、印刷油墨、增塑剂、稳定剂、有机橡胶助剂、感光材料、催化剂和试剂。随后在1968年发布《关于昭和44年度的重要决策》，提出发展精细化工[9]，成为首先采用广义的精细化工和精细化学品词汇的政府文件。此间，日本各界对广义的精细化学品的定义进行了研究，但各家意见也不很一致，综合起来说，凡具有投资少、收益率高、利润率高、附加价值高、专利期长、知识密集度高的少量多品种特性的化学品称为精细化学品。日本经济新闻社与134家化工企业协调商定的精细化学品定义是指高附加价值、技术密集型、设备投资少、小量多品种生产的化学品。与欧美明显的差别，是将欧美定义之精细化学品和专用化学品总称为精细化学品，其英文译名为单数（chemical），而欧美英文用名为复数（chemicals）。

❶ 英文原文为commodity，日文外来语译为コソモデイテイー和日用化学品，中文亦转译为日用化学品，与中国轻工系统和前苏联日用化学品易于混淆，这里改译为“通用化学品”。

❷ 不同文献中列出的个别门类略有不同。

中国原则上采纳了日本对精细化学品的命名法和定义。

2. 精细化学品分类及范围

精细化学品作为一个知识门类来说，在不同目的要求下，有多种分解和综合的分类方法。

2.1. 欧美专用化学品分类法[21,25~27]

欧美专用化学品是以使用性能分成以下3类。

(1) 准商品（通用）化学品 包括增塑剂、表面活性剂、粘合剂、弹性体、工程塑料等。

(2) 多用途功能化学品（multipurpose functional compounds） 包括抗氧剂(防老剂)、催化剂、防腐剂、螯合剂、有机颜料、合成染料、增稠剂、清洗剂、紫外线吸收剂、阻燃剂、芳香消臭剂、生物杀伤剂、稀土化合物等。

(3) 最终用途化学品或直接上市化学品（end-use chemicals） 包括汽车用化学品、专用化妆品、诊断用药、调合香料、选矿用化学品、铸造用化学品、油田用化学品、造纸用化学品、印刷用化学品、金属表面处理剂、油品添加剂、塑料添加剂、橡胶添加剂、纤维添加剂、涂料添加剂、混凝土外加剂、农药制剂、食品添加剂、饲料添加剂、水处理剂、清净剂、燃烧助剂、电子化学品、实验用化学品等。

2.2. 按联合国经济合作及发展组织（OECD SITC）分类法

专用化学品的名称采用关税合作委员会的规定，即CCCN制，命名如下[28]。

(1) 农用化学品❷；(2) 工业用涂料❶；(3) 工业及公用清洗剂；(4) 粘合剂❶；(5) 杀生物剂；(6) 催化剂❶；(7) 螯合剂；(8) 煤及燃料添加剂；(9) 建筑用化学品❶；(10) 缓蚀剂❶；(11) 化妆品添加剂；(12) 消泡剂；(13) 诊断用药；(14) 染料；(15) 弹性体；(16) 电子化学品❶；(17) 工业酶；(18) 阻燃剂；(19) 香料；(20) 食品添加剂；(21) 铸造用化学品；(22) 汽油添加剂；(23) 离子交换树脂；(24) 实验用化学品；(25) 润滑油及功能液添加剂；(26) 合成润滑油及功能液；(27) 金属电镀及抛光化学品❶；(28) 采矿用化学品❶；(29) 油田用化学品❶；(30) 油漆添加剂；(31) 纸张添加剂；(32) 照相用化学品❶；(33) 光电池用化学品❶；(34) 颜料❶；(35) 增塑剂❶；(36) 塑料添加剂；(37) 印刷用化学品；(38) 印刷油墨；(39) 石油精炼及管道用化学品；(40) 橡胶加工用化学品；(41) 密封胶；(42) 专用高聚物❶；(43) 专用表面活性剂；(44) 纺织专用化学品；(45) 增稠剂❸；(46) 紫外光吸收剂；(47) 水处理剂❶。

资料来源：克林公司（Kline & Company）。

2.3. 日本“化学工业统计月报”和“工业统计表”分类法

两种分类法的内容原则相同，偶见个别月（年）份的分类范围和统计数字略有差异。本文引述资料系出自日本“化学工業年鑑”和“精細化学品年鑑”。

如前所述，早在1965年，日本通产省曾将17种化

表2 日本1985～1993年精细化学品的分类

行业名称	1985	1990	1992	1993
医药品	√	√	√	√
农药	√	√	√	√
合成染料	√	√	√	√
有机颜料	√	√	√	√
涂料	√	√	√	√
粘合剂	√	√	√	√
香料	√	√	√	√
化妆品	√	√	√	√
表面活性剂	√	√	√	√
肥皂、洗涤剂	√	√	√	√
印刷油墨	√	√	√	√
有机橡胶助剂	√	√	√	√
照相、感光材料	√	√	√	√
催化剂	√	√	√	√
试剂	√	√	√	√
高分子絮凝剂	√	√	√	√
石油添加剂	√	√	√	√
食品添加剂	√	√	√	√
兽药、饲料添加剂	√	√	√	√
纸及纸浆用化学品	√	√	√	√
塑料添加剂	√	√	√	√
金属表面处理剂	√	√	√	√
芳香消臭剂	√	√	√	√
汽车用化学品	√	√	√	√
杀菌防霉剂	√	√	√	√
脂肪酸	√	√	√	√
稀土化学品	√	√	√	√
精密陶瓷	√	√	√	√
功能性食品	√			√
液晶	√			√
功能性高分子	√	√	√	
生化制品	√	√	√	√
酶	√	√	√	
增塑剂	√	√	√	
稳定剂	√	√	√	
混凝土外加剂		√		√
健康食品		√	√	
有机电子材料		√	√	
炭黑			√	
合 计	共35类	共36类	共36类	共32类

❶ 指低容量高价值品。
❷ 不含肥料。
❸ 不含淀粉。
❹ 包括专用材料。

学品列为精细化学品。1975 年在 17 种精细化学品外，增加牙膏和香波洗剂，一共 18 种。1977 年又删去牙膏和香波洗剂，增加高分子絮凝剂、食品添加剂和石油添加剂，共 20 种。1979 年再增加兽药及饲料添加剂、纸及纸浆用化学品、塑料添加剂、金属表面处理剂、汽车用化学品，共 25 种。1980 年又增加杀菌防霉剂、脂肪酸、芳香除臭剂、稀土化学品、纤维素衍生物，共 30 种。1981 年减去纤维素衍生物、增加生命化学品、精密陶瓷、电子材料、功能树脂、碳-化学与生物质化学品，共 34 种。

据日本“精细化学品年鉴”报道，1982 年至 1985 年，精细化学品的分类范围除个别品种外，无甚变动。1985 年到 1993 年，则有较多变动，参见表 2 历年的变化。

2.4. 日本“化学工业日报”社化学商品分类法

这是一种化学工业产品综合分类法，既包括原材料型化学品，也包括精细化学品。每年出版一册，以刊物编号末二位数表示年份，现举例表述见表 3。

表 3　日本“化学工业日报”社化学商品分类

《5573の化学商品》共分 25 类	《8683の化学商品》共分 25 类	《12093の化学商品》共分 30 类
(1) 氨、电石、硫酸、化学肥料	(1) 同左	(1) 氨、硫酸、化学肥料
(2) 碱工业品	(2) 同左	(2) 电石
(3) 无机化工产品	(3) 无机化工产品、硝酸、纤维	(3) 碱工业产品
(4) 高压气体	(4) 同左	(4) 无机化学品
(5) 火药	(5) 同左	(5) 新金属、精密陶瓷
(6) 芳香族及焦油产品	(6) 同左	(6) 火药
(7) 有机化工产品	(7) 同左	(7) 焦油产品、炼铁燃料
(8) 石油化工和石油炼制产品	(8) 同左	(8) 石油化工基础产品
(9) 塑料	(9) 塑料	(9) 脂肪族有机化学品
(10) 增塑剂及稳定剂	(10) 塑料添加剂(含增塑剂、抗氧剂、紫外线吸收剂、抗静电剂、难燃剂、着色剂、有机发泡剂、滑料)	(10) 芳香族、环状有机药品
(11) 合成橡胶	(11) 同左	(11) 有机卤素化合物
(12) 橡胶助剂及炭黑	(12) 同左	(12) 有机金属化合物
(13) 人造纤维及合成纤维	(13) 同左	(13) 有机氟化合物
(14) 医药和染料中间体	(14) 同左	(14) 塑料
(15) 合成染料	(15) 同左	(15) 塑料添加剂(含增塑剂、稳定剂、抗氧剂、紫外线吸收剂、阻燃剂、抗静电剂、着色剂、有机发泡剂、滑剂、防霉剂)
(16) 颜料（有机和无机）	(16) 同左	(16) 合成橡胶
(17) 油脂及油剂	(17) 油脂、油剂、表面活性剂	(17) 橡胶用有机化学品、炭黑
(18) 涂料及粘合剂	(18) 涂料及印刷油墨	(18) 化学纤维、合成纤维
(19) 香料及食品添加剂	(19) 粘合剂	(19) 合成染料
(20) 生化产品	(20) 香料及食品添加剂	(20) 颜料(有机和无机)
(21) 催化剂	(21) 医药品	(21) 油脂、油剂、表面活性剂
(22) 照相药品及拔染剂	(22) 催化剂	(22) 涂料、印刷油墨
(23) 农药	(23) 同左	(23) 粘合剂
(24) 天然药品及天然产物	(24) 天然药品及矿产品	(24) 香料、食品添加剂
(25) 不同用途药剂	(25) 试剂及临床检查药品(含生化检查药剂、免疫血清检查药、一般检查药、细菌学检查药、放射性同位素检查药、病理学检查药、机能检查药	(25) 生物制品
		(26) 医药品
		(27) 催化剂
		(28) 农药
		(29) 天然药品及矿产品
		(30) 试剂及临床检查药品 [同左 (25)]

2.5. 中国化学工业部关于精细化工产品分类的暂行规定[29]

1986年3月6日，中国化学工业部颁布《关于精细化工产品分类的暂行规定和有关事项的通知》中，规定中国精细化工产品包括11个产品类别：农药、染料、涂料（包括油漆和油墨）、颜料、试剂和高纯物、信息用化学品（包括感光材料、磁性材料等能接收电磁波的化学物）、食品和饲料添加剂、粘合剂、催化剂和各种助剂、化工系统生产的化学药品（原料药）和日用化学品、高分子聚合物中的功能高分子材料（包括功能膜、偏光材料等）。

其中，催化剂和各种助剂包括以下内容。

催化剂　炼油用催化剂、石油化工用催化剂、有机化工用催化剂、合成氨用催化剂、硫酸用催化剂、环保用催化剂、其它催化剂。

助染助剂　柔软剂、匀染剂、分散剂、抗静电剂、纤维用阻燃剂等。

塑料助剂　增塑剂、稳定剂、发泡剂、塑料用阻燃剂等。

橡胶助剂　促进剂、防老剂、塑解剂、再生胶活化剂等。

水处理剂　水质稳定剂、缓蚀剂、软水剂、杀菌灭藻剂、絮凝剂等。

纤维抽丝用油剂　涤纶长丝用油剂、涤纶短丝用油剂、锦纶用油剂、腈纶用油剂、丙纶用油剂、维纶用油剂、玻璃丝用油剂等。

有机抽提剂　吡咯烷酮系列、脂肪烃系列、乙腈系列、糠醛系列等。

高分子聚合物添加剂　引发剂、阻聚剂、终止剂、调节剂、活化剂等。

表面活性剂　除家用洗涤剂以外的阳性、阴性、两性和非离子型表面活性剂。

皮革助剂　合成鞣剂、涂饰剂、加脂剂、光亮剂、软皮油等。

农药用助剂　乳化剂、增效剂等。

油田用化学品　油田用破乳剂、钻井防塌剂、泥浆用助剂、防蜡的降粘剂等。

混凝土用添加剂　减水剂、防水剂、脱模剂、泡沫剂（加气混凝土用）、嵌缝油膏等。

机械、冶金用助剂　防锈剂、清净剂、电镀用助剂、各种焊接用助剂、渗炭剂、渗氮剂、汽车等机动车防冻剂等。

油品添加剂　防水、增粘、耐高温等各类添加剂，汽油抗震添加剂，液力传动添加剂，液压传动添加剂，变压器油添加剂，刹车油添加剂等。

炭黑（橡胶制品的补强剂）　高耐磨、半补强、色素炭黑、乙炔炭黑等。

吸附剂　稀土分子筛系列、氧化铝系列、天然沸石系列、二氧化硅系列、活性白土系列等。

电子工业专用化学品（不包括光刻胶、掺杂物、MOS试剂等高纯物和高纯气体）　显象管用碳酸钾、氟化物、助焊剂、石墨乳等。

纸张用添加剂　增白剂、补强剂、防水剂、填充剂等。

其它助剂　玻璃防霉（发花）剂、乳胶凝固剂等。

综上所述，从欧美、日本精细化学品的分类和范围可得到如下印象：

① 精细化学品的分类和范围，不仅国际上缺少通行准则，即使在一个国家内，由于分类的目的不同，其分类法和包含范围也不尽相同。但有一点是一致的，即分类和范围必须符合国情，符合国家经贸政策，不断作必要的调整。

② 日本精细化学品历年分类情况，反映了日本在不同时期的发展历程和与国内外贸易相关产业及人民生活供求的有机联系。80年代中期后，日本精细化学品除了改进原有门类产品外，研究开发的重点逐年转向新兴产业和为提供人民高质量生活水平服务，它是以其国民经济综合实力为基础的。

③ 中国化学工业部颁布的精细化工产品分类暂行规定中不包括国家医药管理局管理的药品、中国轻工总会所属的日用化工产品和其它有关部门生产的精细化学品，属优待补充；同时分类暂行规定，也还有需要改进之处，如食品添加剂和饲料添加剂不应归一类；涂料、油墨也不宜归一类；助剂中分类门类与产品类型的划分等，需要完善或修订。

3. 精细化学品的属性

3.1. 通用化学品与精细化学品

作为一类商品，精细化学品在生产、交换、分配和消费过程中有其内在规律，与通用化学品有明显的差别。

3.1.1. 通用化学品

① 生产在一个装置中进行，产量是大吨位的，产品通常为单一产品或联产品；

② 产品的质量标准通常以组分及纯度表示，同一商品具有同一性；

③ 生产操作常为连续式，多采用气相反应；

④ 生产技术相对成熟和稳定，进一步技术改造和产品更新的难度大、费用高，且技术垄断性不强；

⑤ 产品寿期较长，专利期较短；

⑥ 生产装置属资本密集型，固定资产投资大，占地多；

⑦ 经济效益通常与生产装置规模紧密相关；

⑧ 资金产出率低，收益率低，附加价值率也低；

⑨ 产品销售受制于市场的供需平衡，通常不考虑应用技术及技术服务；

⑩ 由于生产是在大规模连续式条件下进行，便于实现自动化生产和管理，但社会就业率低；

⑪ 能耗高；

⑫ 对生态环境影响较大；

⑬ 在商品交换和分配时需要商业中介。

3.1.2. 精细化学品

① 生产规模较小，生产线多采用多品种综合流程或单元反应流程，适用于小批量、多品种生产。产品包含准通用化学品、多用途功能化学品与直接上市化学品；

② 产品质量以最终产品的特定功能和使用性质加以评定；

③ 生产过程多为间歇式-液相生产操作；

④ 生产工艺、技术、配方等改进的余地大，生产稳定期相对较短，需要不断进行技术改造和品种更新；

⑤ 产品寿期较短，专利期较长；

⑥ 研究开发费用高，合成、制剂加工配方技术复杂，重视保护其技术秘密和产品应用性能的垄断性；生产归属于知识密集型，但有些产品属于劳动密集型；

⑦ 绝大多数生产企业均为中小型装置构成，固定资产投资少，资金产出率高，收益率高，附加价值率高；

⑧ 产品主要从属于市场需求，十分重视产品的适销对路和产品的应用技术及技术服务；

⑨ 能耗低；

⑩ 对生态环境的影响小；

⑪ 产品通常随带应用技术及技术服务由企业直接销售，不须借助于商业中介。

3.2. 精细化学品的研究与开发[23]

精细化学品的研究包含两个层次，一是为科学技术的进步而进行的基础研究，二是为发现产品或工艺过程的工程技术或商业目的的应用研究。研究的目的是为论证某种产品的构想是否合理和可能提供科学实验数据。开发是将研究成果用于生产产品和工艺过程，目的是证实研究成果经济上的可能性或所需要的工程技术。

3.2.1. 知识密集度高[30]

1975年日本经济企画厅发布的经济白皮书所列出图2，可以看出化学工业是资本密集度和知识密集度都很高的工业，而精细化学品的知识密集度是所列产业门类中最高的。知识密集度与产品的附加价值显示直线关系。日本曾把机械制造工业的知识密集度定为100，推定化学工业为248，而油脂及涂料和医药品则分别为279和340。在化学工业内部，精细化学品的资本密集度为化学工业平均指数的0.3～0.5，为化肥工业0.2～0.3，为乙烯工业0.1。日本统计资料将化学工业分为3大类，即精细化工、无机、化肥和石油化工。3类产品的原材料费率和附加价值率如表4所示[30～32]。

表4　日本化工原材料费率和附加价值率，%

行　业	年　份					
	1965		1970		1975	
	原材料费率	附加价值率	原材料费率	附加价值率	原材料费率	附加价值率
精细化工	51	46	47	51	33	50
无机化工	56	37	55	39	65	35
化肥和石油化工	55	35	51	42	71	24
化学工业平均	54	39	50	45	60	36

由此可见，精细化学品的知识密集度高和资本密集度低是构成精细化工经济效益的基础。精细化学品的知识密集度贯穿在研究与开发的全过程中，集中表现在品种多，难度大，费用高，时间长和成功几率低。

随着精细化学品在新兴应用领域的扩大和高功能商品的需求，精细化学品中专用化学品以及委托定制(order made)的品种日益增多，商品的应用功能和经济效益协同对精细化学品品种反馈的必然结果。因此，不断改造老品种，研究开发新品种已成为当今国际上精细化学品研究开发的总趋势，不仅是精细化学品研究开发的一个特征，也是评价精细化学品研究开发综合水平的一个标志。例如医药，截止1993年，全世界有医药原料药(含不同盐类、酯类)约6000多种，而不同厂家生产的不同剂型、不同配方、不同牌名的各种制剂约几十万种。例如，至1975年6月30日止，联邦德国保健局登记的药品制剂总数达25026种，另有牙科专用药品、治疗水剂、消毒液、强壮剂3000种，实际列入开业医师、药剂师处方中的药品8200种，药房出售的药品2000。又如合成染料，据《染料索引》，到1976年6月止，全世界共有品种5930个。1981～1985年增加新品种346个。1976年前，不同化学结构的品种数为5232个，公布化学结构的仅1536个，约占总品种数的1/4。染料的商品牌号多达3万多种。80年代中期，世界上能生产的试剂达5万多种，目前流通的达2.5万种。

3.2.2. 研究与开发难度大

70年代以来，一些国家对化学物质的安全性要求愈来愈严，对新品种登记注册的审查更严。因此，要研究开发比现有品种应用性能更好，商业竞争更有利的新品种的难度愈来愈大，研究开发时间愈来愈长，费用愈来愈多，而研究成功几率则下降。例如，美国，在食品药

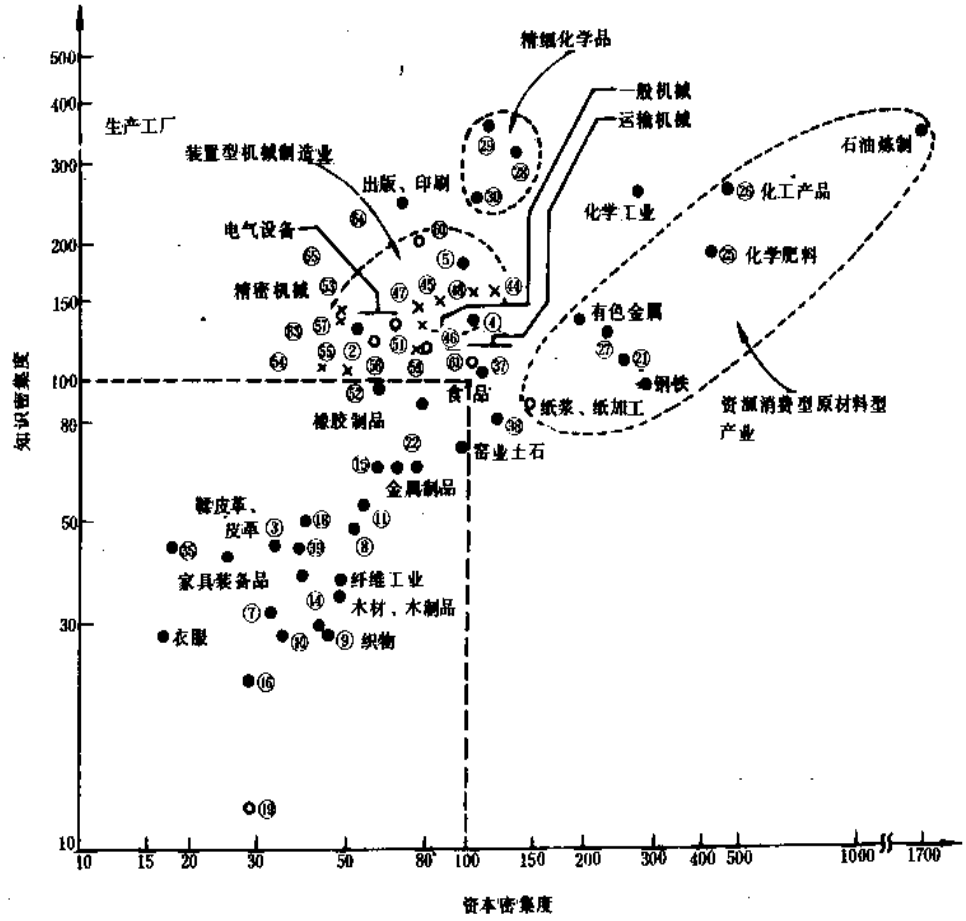


图 2 按产业划分的知识密集度与资本密集度[30]

产业分类代号：

2—畜产食品；3—水产食品；4—调料；5—饮料；7—制丝业；8—纺织，捻丝制造业；9—织品业；10—棉毛衫制造业；11—染整业；14—木材、木制品、15—修饰胶合板，建筑用组装材料；16—木制容器；18—家具；19—门窗；21—纸浆，纸；22—纸制容器；27—化学纤维；28—油脂加工、肥皂、合成洗涤剂、涂料；29—医药；30—其它化学工业；33—胶鞋、塑料鞋；34—其它橡胶制品；37—玻璃及其制品；38—水泥及其制品；39—陶瓷器及有关产品；44—锅炉原动机；45—农业、建筑、矿山机械；46—金属加工机械；47—产业用机械；48—其它一般机械器具；49—武器；51—发电、输配电及工业用电气机械；52—民用电气机械；53—通讯，电子设备及其部件；54—电测量仪表；55—其它电气机械器具；57—汽车及其部件；58—铁道、车辆及其部件；59—船舶制造及修理；60—飞机及部件；61—其它运输用机械；63—光学机械、透镜；64—钟表及其部件；65—其它精密机器

物管理局颁布新法规前1947至1961年的15年间，共开发出医药新品种641个，而在新法规实现后1962至1976年15年间，只开发成功新品种247个。美国研究开发一个医药新品种所需时间和费用，60年代为5年和300到500万美元，80年代为9～10年和6000至8000万美元。到90年代初为10～12年，费用上升至2.31亿美元[28]。美国在新药的研究与开发居世界领先地位，但美国食品药物管理局对新药审批时间比其他国家长，以致新药上市速度低于法国、联邦德国、日本和英国之后，但美国开发的新药总数仍是最多的。据报道，1961至1990年30年间，世界上市新药为2071个，其中美国498个，法国306个，日本283个，联邦德国270个[28]。

表 5 美国新农药开发费示例[34]

项目名称	平均费用 美元/品种	成功几率	累积几率	总费用 美元
合成、筛选	400	1∶100	1∶100	400000
毒性试验	100000	1∶10	1∶1000	1000000
大田评价	400000	1∶4	1∶4000	1600000
生产开发	200000	1∶2	1∶8000	400000
过程开发、中试	200000	1∶15	1∶12000	300000
市场试销	200000		1∶1.5	1∶18000
商品化	1000000		1∶2	1∶36000
总 计	2100000			6000000

注：资料来源：*Chem. Week Aprial*, **26**, 38 (1969).

表 6　日本开发一个新农药的示例①

开发进程,年	1	2	3	4	5	6	7	8
生物活性评价	一次筛选	二次筛选	大田试验			推广试验		
毒性评价			预试验,各种中长期毒性试验					
代谢及环境化学			基础试验,生物试验,预研究					
残留分析			分析方法开发,分析试验					
过程开发、建设调研			合成方法、生产方法、工厂建设、生产、市场调查、市场开发、制剂生产					
化合物数,个	6000～10000	300～500	30～50	3～5	1	1	1	
开发时间,年	0.5～1	0.5～1	1～2	1～2	1～2	1	1	
开发费,亿日元								3～3.5

① 资料来源：据 1978 年日本曹达株式会社资料汇编。

美国农药的研究开发情况与医药很类似，1951 至 1960 年 10 年间共开发了新农药 19 个，1961 至 1970 年 10 年间仍保持 19 个，到 1971～1978 年间，只开发成功新品种 4 个[33]。新农药的研究开发具体情况见表 5。日本新农药开发示例见表 6。联邦德国新农药开发费见表 7。

表 7　联邦德国新农药开发费[35]

项　目	1982		1985		1988	
	千马克	%	千马克	%	千马克	%
合成及筛选	163407	32	238613	36	289551	40
大田试验	111851	22	142237	21	133000	18
毒性、残留分析代谢、环境化学	109771	22	149624	22	183085	23
制剂、产品分析	121025	24	136299	21	126695	17
开发费合计	506054		666773		732337	

3.2.3.　技术和产品更新换代快

精细化学品的研究与开发，从来是与科学技术的进步，社会经济的发展和人民生活水平的提高紧密联系一起的。不断地研究开发新技术、新产品取代老品种是精细化学品的又一个特征。例如，合成纤维大量的取代了天然纤维后，染料大幅度由原有的棉型染料转向合成纤维型染料；纺织和印染方法的进步，又促使纺织印染助剂改型。又如合成树脂涂料取代了传统的油漆、加上节能、环保和安全的需要，加速了涂料由溶剂型向低污染、低能源、水性涂料转换。同样，出于环境保护和生态平衡的要求，农药由合成有机氯农药、有机磷农药、氨基甲酸酯农药转向仿生农药——拟除虫菊酯杀虫剂、高效低容量杀菌剂、除草剂及抑制昆虫生长调节剂等。为了适应生产发展和生活提高的需要，精细化学品不断推出了一系列新产品，如油田用化学品出现了三次强化采油用新油田化学品；电子工业的迅速发展要求高纯、高性能电子工业用化学品和电子材料；通用高分子材料发展为专用高分子功能材料；开发了化工、环保等所需的高转化率、高选择性、高性能催化剂；为提供高效全价饲料的新兽药及饲料添加剂；提高安全健康食品添加剂；为保障人体健康和环境清洁的新医药，新卫生用药等。

综如上述，尽管精细化学品研究开发时间长、费用大、成功几率低，但由于精细化学品利润率和收益率高，技术垄断性强，世界各大公司不惜投入大量人力和财力把精细化学品的研究开发作为开发重点，以获取最大利润为目的。

3.2.4.　质量要求高

精细化学品和材料的质量要求高，对不同门类精细化学品和在不同领域的应用，表现为不同的质量行为。一是纯度高，例如，电子化学品的高纯物，其含量在 4～6 个 9 级；法国农药溴氰菊酯含量为 99%；美国氟乐灵含量为 96～98%；联邦德国速灭威含量为 95%；日本的二嗪农为 98%。农药制剂的浓度高，药效好。如联邦德国巴斯夫公司西维因可湿性粉剂的浓度可达到 85%，美国斯托弗公司配制的草达灭乳油的有效成分达到 96%[16]。二是性能稳定、有效期长。如英国国际涂料公司生产的飞机蒙皮漆——国际 PU-66，寿命可达 5 年以上，经 1200h、50 万英里飞行后，涂层完好无损，保持光泽。日本敌百虫粉剂有效期为 2～3 年。三是功能性高，这是评价精细化学品质量的重要标志之一。如医药、农药、香料、调味品的生物活性；色素材料中染料、颜料、压敏色素、荧光增白剂、紫外线吸收剂、增感剂、感光色素、指示剂、激光色素等的光学性能；表面活性剂、粘合剂、润滑剂等的表面性能；膜材料、离子交换树脂等的离子交换性能；结构材料的机械性能等。同时，应充分考虑在评价产品质量时，要处理好商业竞争（成本和售价）间相互制约的关系，做好技术评价和经济评价的统一。

3.3. 精细化学品的生产属性[11,12]

3.3.1. 生产过程

精细化学品的生产过程不同于通用化学品。通用化学品一般由原料经化学合成（单元反应）和物理加工（单元操作）直接制得产品，而精细化学品则由化学合成、制剂制备和商业化（标准化）得到商品。精细化学品的生产工艺和技术，部分是从化学工业其它部门移植过来的，主要是依靠各行业结合生产特点自行开发的。

由其它行业移植来的工艺技术，重要的有以下几种。

(1) 相转移反应技术[37,38] 是指反应物在相转移催化剂的作用下，由一相转移到另一相中进行反应。相转移反应操作简便、反应快、收率高、废液少、后处理简单，在精细化学品的生产中，已广泛用于加氢、取代、加成、氧化、还原等反应。

(2) 立体定向合成[39] 具有立体专一结构的精细化学品，若改变任何一个不对称中心的构型，就会使化合物的活性减弱或消失。采用立体定向合成技术，可用于合成精细化学品特定构型产品。

(3) 固定化酶技术[40] 将酶或酶细胞固定于某种载体上，不仅可使酶性质稳定，长期使用，且适用于连续化生产，在精细化学品合成中得到广泛应用。

(4) 发酵技术[41] 在精细化学品生产中，发酵技术应用广泛，如医用抗生素、农用抗生素、兽药及饲料添加剂、食品添加剂等行业。近年来，发酵技术在菌种选育方面取得了较大进展，如青霉素发酵水平已达到约8万单位/毫升。

(5) 生物技术的应用[14,15] 从本世纪70年代末诞生的生物技术，发展很快，在精细化工尤其是医药中的应用日益扩大，并取得了明显的成果。例如，应用基因重组技术，美国礼来公司开发成功人胰岛素，并于1982年10月29日得到美国食品药物管理局批准上市，至今共有12种应用基因重组技术制备的药品上市，如干扰素（$\alpha 2a$、$\alpha 2b$、γ），组织纤维溶酶原激活剂（TPA）、α-红细胞生成素（EPO）、粒细胞集落刺激因子（G-CSF）、人生长激素和乙肝疫苗等。1992年日本生物技术医药产品的销售额达到3416亿日元（30亿美元）。

精细化工自行开发的技术主要是商品化技术[12]。商品化技术包含配方与加工技术，商品化与应用技术。精细化学品中除少数直接上市的产品外，一般都需将精细化学品加工成各种剂型的制剂。因为精细化学品品种多，应用范围广，所以精细化学品制剂的生产过程复杂，且具有一定的机密性。例如，农药制剂，据1984年国际农药厂商协会联合会（GIFAP）的调查报告，按使用方法分类已达60种，其中主要的有粉剂、可湿性粉剂、乳油、颗粒剂、悬浮剂、微胶囊剂和混合制剂，可加工成各种规格的制剂品种近万种。以混合剂为例，1978年美国有混合剂约1000种。提高农药制剂的质量，除了高质量的原药外，需要优良的粉碎及混合技术和高质量的各种助剂。粉剂加工新技术有湿法粉碎、超高速粉碎、气流粉碎、超微粒粉碎，经多次重复粉碎和混合，可得到高质量制剂。可湿性粉剂向高浓度、高悬浮率方向发展，介于可湿性粉剂和粉剂间的新剂型——流动剂发展迅速。

标准化是使产品达到商品标准化的加工方法，也称后处理。例如染料商品的后处理包括打浆、添加助剂、粉碎、干燥、拼混和包装，不同的染料及剂型有不同的加工法。水溶性染料通常采用先干燥后粉碎工艺，原染料滤饼经干燥、粉碎、筛分成粉状染料（剂型），测定染料强度，然后加规定数量的填料（元明粉或食盐等）和稳定剂（尿素、磷酸氢二钠等）进行拼混，使达到标准强度的商品染料。非水溶性染料加工通常先湿磨后干燥的工艺，原染料滤饼经测定强度后，加规定量水和研磨助剂，经打浆成浆状物，有些染料还需经过晶型转变成稳定形态。染料浆状物再经湿磨、湿拼混合干燥，即可得到标准化的商品染料。

3.3.2. 生产装置[42]

精细化学品的生产有以下特点：一是品种多、产量小。二是寿期短，一般仅10年左右，有的只有3～5年。三是间歇操作和液相反应。四是市场的稳定性多变，新品种的生产有一定风险性。因此，早期精细化学品的生产以中小型企业为主。60年代以后，精细化学品的生产流程和装置都有了很大的革新。

(1) 对少数生产流程和设备有特别要求的产品，如裂解、催化氧化反应；且生产条件又差异较大，这类产品仍沿用早先单一流程组织生产。多数现已改用综合流程组成综合性多功能生产装置，即在同一套生产装置中，共用同一流程，改用不同的原料或专用中间体生产多种产品。另一种是以单元反应和单元操作为组合单元，组成单元型的生产装置。后一种生产方式不仅可生产同系列的反应产品，还可生产不同系列、同一化学反应的产品。这种生产方式不仅灵活性高，且可构成专业化反应，培养操作专家，提高生产效益和劳动生产率。

(2) 市场相对稳定、生命期长的较大吨位的产品，如医药、农药、涂料、染料、食品添加剂、饲料添加剂等已采用程序控制或全自动化控制生产。以染料生产装置为例，联邦德国巴斯夫公司染料及助剂部，共有50套装置，生产3000个品种；拜尔公司染料及助剂部，共有65套装置，可生产2400个品种，瑞士山道士公司在一栋五层厂房中，用6套设备年产原染料1000t；汽巴嘉基公司在一栋八层厂房，年产120种中间体及140种偶氮染料，总产量7000t。英国卜内门公司70年代建立了世界上第一个完全用电子计算机控制的染料及中间体厂，全厂分

5 个单元操作，从原料投料到成品包装实现了机械化。巴斯夫公司染料三部的染料商品化车间，粉状染料工段每年生产粉状还原染料、分散染料等 620 种，年产量达 15～20kt。其它如瑞士罗氏公司建的年产 10kt 维生素 C 装置均实现全自动化。中国也建成年产 10kt 蛋氨酸自动化装置。

(3) 设备大型化和材质优化[41,48]。由于精细化学品生产具备的特征，一般反应器的容积为 0.4～12m³，但近年来，反应器已向大型化发展，染料生产最大的反应器可达 30～60m³，大型发酵罐已达 450m³ 以上。生产设备容量大，生产批量大，批次少，可减小各次产品的质量差异，提高劳动生产率。无论是单元反应型式综合流程型的生产装置，都要求设备材质能适应较大幅度的变动，因此材料优质化是构成精细化学品生产装置的必要条件[7～9]，通常采用经氧化“钝化”的不锈钢、搪玻璃、复合陶瓷、玻璃纤维增强塑料 (FRP)、衬橡胶等为主的反应器材料，定型机械和设备多选用专业厂生产的高质量设备及机械。确保产品质量及经济不致受到损失。

(4) 测试技术是精细化学品生产技术的基础[42]，对生产高纯物、试剂、医药、香料等质量要求高的产品尤为重要。测试贯穿在从原料到产品全过程各个工序，要既快速又准确。因此，精细化学品的生产必需配备先进的测试设备。

3.4. 精细化学品的经济属性[5,42,44]

3.4.1. 投入产出率高

由 1978 年美国商业部工业经济局提供的由原料加工到消费品工业有机化合物投入产出的资料[21]，随着石化原料的加工深度和加工产品的精细化，其资金投入产出率有了很大的提高，具体流程参见图 3。

投入石化原料 50 亿美元，经一次加工产出初级化学品 100 亿美元；二次加工产出有机中间体 240 亿美元和最终化学品 40 亿美元；再加工成塑料、树脂、合成橡胶、人造纤维、塑料和橡胶制品、清洗剂、化妆品 400 亿美元和最终产品 270 亿美元；再进一步深加工成可直接上市的最终产品农药、汽车用化学品、纸张及联产品、建筑材料、家用器具、印刷及出版物、纺织品、鞋袜等，总产值可达 5，300 亿美元，即 1 美元石化原料加工到合成材料可增值 8 美元（塑料为 5 美元，合成纤维为 10 美元），如加工到精细化学品和消费品，则可增值 106 美元。

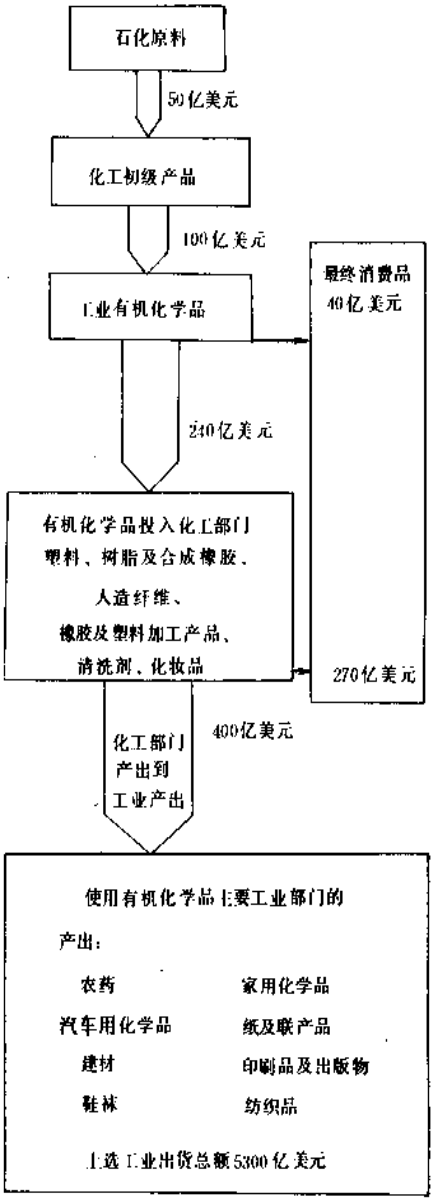


图 3　工业有机化学品资金投入产出示意图[21]
(按 1978 年货价估算)

3.4.2. 资金利润率高[17,23,45]

资金利润率是衡量项目或企业资金使用效果的一项重要指标。对一个具体项目或企业说，资本利润率与资金回收率 (ROI) 是一致的。70 年代评价一个企业或一个项目资金利润率的标准：销售利润率高于 20%为高利润率，在 15～20%之间的为中等利润率，低于 15%的为低利润率。据有关资料[25]，1977 至 1980 年世界上 100 家大型化工公司销售利润率高于 20%的仅 5 家，即美国默克公司、礼来公司、美国家用品公司、史密斯克林公司、约翰逊父子公司；销售利润率在 15～20%也为 5 家，即美国阿博特控股公司、伊士曼科达克公司、布里斯托迈尔斯公司，英国比彻姆公司、格拉赫公司，以上 10 家均为生产精细化学品的公司。销售利润率在 10～15%间的有 20 家，其中 80%为精细化学品公司，大部分为美国公司，其次为日本公司、联邦德国公司和英国公司。

日本通产省在 1970～1974 年曾对日本 77 家精细化

学品公司和88家通用化学品公司的平均利润率作过调查[46,47]，精细化学品公司为7.2～9.64%，通用化学品公司为1.93～5.1%。1976年再次对189家化工公司的盈利情况进行调查，利润率在10%以上的优良型公司有21家，其20家为精细化学品公司；利润率在5～10%的高效益型公司有32家，其中22家为精细化学品公司，见表8。

美国的化工公司，大体分成原材料化学品重点型，精细化学品重点型和原材料化学品与精细化学品平衡型。由于市场的变动，原材料化学品公司也积极调整其产品结构，向精细化学品倾斜。1978年至1983年间，原材料化学品市场和精细化学品市场销售额分别增长14.1%和14.5%，差别不大。在调整产品结构后，原材料化学品仍保持增加14%，而精细化学品则由14.5%增加到21%。例如杜邦公司，1975年精细化学品占公司的比重为20%，到1982年即调整到42.9%。精细化学品增长率高于平均水平的有电子工业用化学品、印刷用化学品、增强热塑性塑料，专用高聚物等，低于平均水平的有有机橡胶助剂、润滑油添加剂、选矿用化学品等。表9列出1978年和1983年各公司的财务状况，以供参考[25,26]。

表8 日本通用化学品公司和精细化学品公司平均利润率，%（亿日元）

年 份	1970	1971	1972	1973	1974
通用化学品公司88家					
销售额	24,612	25,827	29,067	39,623	56,833
利润	1,006	499	725	2,033	2,132
平均利润率	4.09	1.93	2.49	5.13	3.84
精细化学品公司77家					
销售额	16,255	17,398	19,284	24,445	28,343
利润	1,575	1,417	1,517	2,053	2,034
平均利润率	9.69	8.14	7.87	8.4	7.2

从表9列出的美国有代表性的化工公司共30家，其中原材料型化学品公司和精细化学品（专用化学品）化工公司各15家的销售利润率和投资利润率，精细化学品

表9 1978年和1983年美国化工公司的财务状况

公司名称	销售额，百万美元		净利润，%		销售利润率，%		投资利润率，%	
	1978	1983	1978	1983	1978	1983	1978	1983
原材料型化工公司								
空气产品和化学品公司 (Airproducts And Chemicals Inc.)	1.039	1.634	76	109	7.3	6.7	15.7	10.4
联合化学公司 (Allied Chemical Corp.)	3.268	10.022	120	98	3.7	1	9.5	3.6
美国氰胺公司 (Am. Cyananid Co.)	2.746	3.536	156	166	5.7	4.7	12.4	10.4
卡伯特公司 (Cublt Corp.)	713	1.558	47	64	6.5	4.1	14.5	9.5
塞拉尼斯公司 (Celanese Corp.)	2.609	3.261	155	112	5.9	3.4	16.4	9.6
大祥公司 (Dimondsham Rock Corp.)	1.678	4.026	131	56	7.8	1.4	14.9	2.1
道化学公司 (Dow Chemical Co.)	6.888	10.951	575	334	8.4	3	16.9	6.6
杜邦公司 (Du Pont Inc.)	10.584	35.378	789	1127	7.4	3.2	16.5	9.8
乙基公司 (Elhyl Corp.)	1.423	1.745	83	106	5.8	6.1	14.2	12.5
大力神公司 (Hercules Inc.)	1.947	2.629	103	174	5.3	6.6	12.6	13.5
国际矿物和化学品公司 (Intern. Minerals And Chemical Corp.)	1.364	1.462	120	81	8.8	5.5	16.7	7.9
孟山都公司 (Monsanto Co.)	5.019	6.299	303	402	6.0	6.4	11.7	11.0
赖克霍德化学公司 (Reichhold Chemical Inc.)	754	747	12	22	1.6	2.9	62	11.8

续表

公司名称	销售额，百万美元		净利润，%		销售利润率，%		投资利润率，%	
	1978	1983	1978	1983	1978	1983	1978	1983
联合碳化物公司 (UCC Corp.)	7.870	1.876	394	138	5.0	7.4	10.8	15.2
罗姆哈斯公司 (Rhoms & Naas Co.)	1.254	9.001	55	79	4.4	0.9	9.9	1.6
精细化学品(专用化学品)化工公司								
贝茨公司 (Betz Laboratories Inc.)	70	2.67	6	33	8.2	12.4	23.9	20.5
经济公司 (Economics Laboratoris Inc.)	193	659	12	16	6.1	2.4	15.8	8.3
富勒公司 (H. B. Fuller Co.)	92	4.26	3	14	3.6	3.3	14.0	15.0
国际香料与芳香物公司 (Intern. Flavors And Fragances Inc.)	174	4.61	27	68	15.5	14.8	22.2	19.9
劳特国际公司 (Lawter Intern Inc.)	32	90	5	14	16.1	15.6	23.2	25.7
润滑剂公司 (Lubrizod Co.)	279	800	37	65	13.2	8.1	24.0	13.7
麦克德密特公司 (Mac Dermid Corp.)	28	61	2	4	8.4	6.6	20.4	13.3
纳尔康化学公司 (Nalco Chemicals Co.)	218	659	25	71	11.5	10.8	17.7	20.3
国家化学开发公司 (NCH Corp.)	103	324	10	14	10	4.3	16.8	8.8
栎产品公司 (Oakite Products Inc.)	34	79	2	2	7.1	2.5	16.0	9.2
庞沃特公司 (Pennwact Corp.)	504	977	20	45	4	4.6	13.4	9.4
罗来集团公司 (Rorer Group Inc.)	196	475	24	42	12.5	8.8	18.4	19.2
史托弗化学公司 (Stauffer Chemical Co.)	621	941	46	12	7.5	1.3	16.6	1.2
斯蒂彭公司 (Stepan Co.)	68	207	3	6	5	2.9	10.7	10.8
威特科化学公司 (Witco Chemical Corp.)	71	386	17	52	4.6	3.8	16.5	15.5

公司明显的高于原材料型公司，同时可推定精细化学品公司投资低，利润高。

3.5. 精细化学品的商业属性

3.5.1. 市场的从属性[22]

通用化学品的市场是全方位的，大型跨国公司的市场面向全球，其销售网络主要是通过协作伙伴间销售，只有30%左右是通过商业中介提供合同供货和现货供货，另一种方式是通过经纪人提供互惠、交换、留成等形式供货，因此通用化学品的市场是相对稳定的，并具有一定的弹性裕度。精细化学品是根据其性能及使用效果销售的商品，其主要的销售方式是推销，因此精细化学品的生产很大程度上从属于市场，要对已生产产品或拟开发产品做深入的近期以至中长期的市场需求和趋势进行分析和预测。市场调查的主要内容包括发现和寻求市场

需要的新产品；开发新产品和现有产品的新用途；对现有市场、潜在市场的规模、价格、价格弹性系数作出切合实际的估计；预测市场的增长率；调查用户和竞争对手的动态；综合市场状况，提出改进开发和生产的建议；对市场销售策略进行分析等。表10列出美国80年代对精细化学品（专用化学品）市场调查[25]，功能化学品与直接上市化学品的市场分布关系见表11。

3.5.2. 市场的垄断性和排他性

精细化学品是既按规格说明书又按设计的特定功能和专用性质生产和销售的化学品，商品性很强，同时用户对产品的选择很严，同类产品的市场竞争激烈。值得注意的是占精细化学品很大比重的专用化学品多数是复配型的加工产品，其配方技术和加工技术都成为生产厂商握有的非公开性的技术秘密。目前，市场上流通的专用化学品为保护其知识产权，只有部分产品进行专利登记，在转让专利许可证的技术贸易中，其软件所占比重远比通用化学品为高。名牌产品和新开发的产品，在回收全部投资和获取巨额利润前，从不出让其专利许可证。另一部分从不申请专利，而是作为技术秘密，由开发单位作为内部控制和独占。例如，美国的可口可乐，其分装销售网遍及世界，而原液的配方仅为少数几个人所掌握，从不扩散。技术的垄断构成市场的排他性。

3.5.3. 应用技术和技术服务

精细化学品在完成商品化开发后，即投入市场试销。试销是对商品化中制定的应用技术，通过技术服务与用户直接见面，对商品化产品的性能和功能作最终的检验和考查。以染料、颜料为例，从简化的商业应用性能与内在的和外部的条件既相互联系又相互制约关系图（参见图4）。除了在开发过程解决其内在质量，而应用技术则将作出与外部条件相关的质量作补充。

对精细化学品公司来说，技术服务是开发和占有市场的主要手段和必要条件。世界一些主要精细化工公司采取研究与开发、生产、销售和技术服务三元组织机制，人员结构大约各占1/3。例如瑞士汽巴-嘉基公司的研究与开发、生产、销售和技术服务的人员组成比分别为32：35：30，与发展中国家精细化工企业仍停留在以生产为主的组织机制大不相同。

精细化工公司的销售和技术服务人员通常由具有研究开发和生产实践的人员充任。公司派出的销售和技术服务人员也关心公司的利益，一方面是认真、有效的做好技术服务本职工作，重视用户对技术服务的意见，如用户现场不具备评价产品性能时，技术服务人员还随身携带必要的测试仪器、工具以及能取得用户信赖的鉴定报告。既使用户满意，又树立了公司的信誉。另一方面是把技术服务过程作为进一步市场调查和了解市场动态的机会，对销售中发现的问题，如商品特殊规格要求、商品包装、应用技术、市场的机会研究等及时反馈到公司

表10 选择专用化学品商务的特征[25]

分类	利润率 1	技术和产品的完善度 2	市场销售完善度 3	政府法规影响 4	竞争性 5	新产品需求 6
功能化学品						
抗氧剂	低～中	高	中	中～高	中～高	有些
杀生物剂	低～中	中	高	高	中	少
催化剂	低～中	低～高	低～高	低～高	低～高	有些
酶	中～高	中～高	高	低～中	低～中	有些
阻燃剂	低～高	中～高	中	高	中	少
香料	低	中～高	高	中～高	高	多
散装医药	低	高	中	高	高	少
专用高聚物	低～中	高	高	低～中	中	有些
增强热塑性塑料	中	中～高	高	低	低	有些～多
专用表面活性剂	中	中～高	中	中	高	有些
水溶性高聚物	低～中	中～高	中～高	低～高	中～高	多
直接销售化学品						
粘合剂和密封胶	低～中	中	高	低～中	高	多
陶瓷材料	低～中	高	中～高	低	低～中	多
化妆品	中	中	高	高	中	有些
电子工业用化学品	中～高	低～高	高	低	高	有些
食品添加剂	低～中	中～高	中	高	高	有些
工业及公用清洗剂	低～中	低～中	高	中	高	多
润滑油添加剂	中	高	高	中	中	有些
采矿化学品	中	低～高	高	低	中	有些
油田用化学品	中	中	高	低～中	高	有些
纸张用化学品	中	中～高	中～高	高	高	有些
塑料添加剂	中	中～高	中～高	中～高	中～高	有些
印刷墨水	低	中	中～高	低	高	少
照像用化学品	低～中	高	中	低	中	多
合成润滑油	低	高	高	低～中	低～中	有些
水处理剂	中～高	中	高	高	高	有些

注：1. 利润率20%以上为高，15～20%为中，小于15%为低。

2. 化学合成高于物理掺合。

3. 需要登广告或奖励建立供货关系、技术专家助办和有良好信誉的产品的为高。

4. 对政府法规敏感的为高，如散装医药、杀生物剂、阻燃剂、食品添加剂。

5. 参与市场竞争厂商多、价格有起落的为高。

6. 市场需求新产品多的小行业如高聚物、水处理剂、电子工业用化学品、油田用化学品等。

表 11　功能化学品与直接上市化学品间的市场关系

直接上市化学品	功能化学品										
	抗氧剂	杀生物剂	催化剂	酶	阻燃剂	香料	散装医药①②	专用高聚物①	专用表面活性剂①	增强热塑性塑料	水溶性高聚物
粘合剂和密封胶①	✓	✓	✓		✓			✓	✓		✓
陶瓷材料											✓
化妆品		✓				✓					✓
电子用化学品								✓			✓
食品添加剂	✓	✓		✓		✓			✓		✓
工业及公用清洗剂		✓		✓		✓		✓	✓		✓
润滑油添加剂	✓							✓			
采矿用化学品		✓							✓		✓
油田用化学品		✓							✓		✓
纸张用化学品		✓		✓		✓		✓	✓		✓
塑料添加剂	✓	✓	✓		✓			✓			
印刷墨水								✓			✓
照相用化学品								✓	✓		✓
合成润滑油								✓			
水处理剂		✓									✓

注："✓" 表示市场面相重合。

① 不限于本表所选的专用产品。

② 功能化学品与直接上市化学品间不存在直接关系。

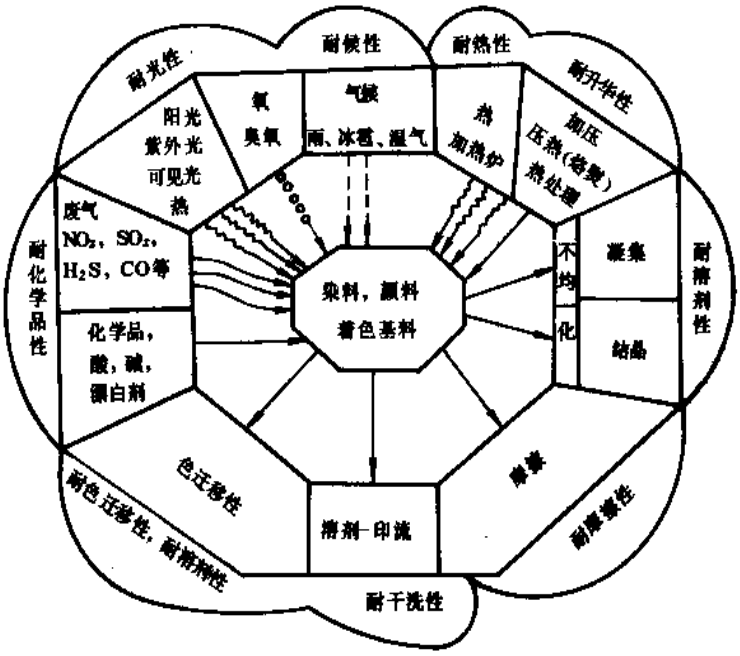


图 4　染料、颜料应用性能与外部条件关系

有关部门，供修订计划和调整生产时参考。

4. 精细化工的现状和展望

4.1. 现　状[17,48~53,42,54~63,31,32]

精细化工是随着化学工业和整个工业的发展进程逐步成长起来的，19 世纪末到本世纪初，以煤焦油化工为基础发展起来的染料、医药等精细化学品，在化学工业产值结构中，一直占较大的比重和重要位置。现代的有机化工很大程度上就是依靠医药、染料等而兴起的。到本世纪 20 年代后，不仅染料、医药等精细化学品已转向工业化，达到了当时的商业规模，一些原来以天然物质

为原料的农药、油漆、肥皂及表面活性剂等也走上工业化的轨道。50年代，石油化工的崛起并在工业发达国家迅速发展，不仅完全取代了以天然物质为原料的产品，且引导了高分子化学及合成材料的兴起，为精细化工提供了门类繁多、高质量、高性能的化学品及原材料，为精细化工的进一步开拓创造了条件。虽然精细化工的产品门类、品种和数量有了较大的增长，但在化学工业产值中所占的比重却下降了。60年代可概称为石油化工时代，但进入70年代后，世界性的两次“能源危机”，导致石油化工产品成本大幅度上升，利润大幅度下降，市场竞争激烈。依靠进口石油资源的西欧和日本，首当其冲，石油化工跌落到不景气的低谷，精细化工的发展也受到世界市场萎缩的影响，但仍保持其高利润、高附加值。在这种形势下，石油化工发达的国家被迫改变其经营政策，总的情况是拥有石油资源的国家和地区和拥有生产和技术的国家及地区进行化工生产力的重分配。石油化工产品已趋于饱和的西欧及日本，包括美国在内，都积极输出石油化工技术和成套生产装置，国内则转向开发和生产深加工、高产值、高利润的精细化学品，以技术优势平衡和弥补资源劣势，对化学工业内部产品结构进行战略调整，从而促进精细化工步入新的历史进程。由于国情不一，条件不同，各国精细化工的发展进程和现状不尽相同。

4.1.1. 美 国[21]

美国的精细化工发展历程大体经过两个时期：60年代前后，以石油化工为主体，着重生产通用化学品，以装置大型化和技术现代化增强国际竞争力。精细化学品重点发展了水处理剂、油田用化学品、工业及公用清洗剂、农药、医药、涂料和化妆品。80年代，专用化学品着重用新技术商业化，随着微电子技术和生物工程兴起，电子化学品、诊断药品、酶、专用高性能粘合剂和先进的高技术高聚物、复合材料、精细陶瓷等。精细化工在化学工业内所占产值比重（精细化率）逐年增长。

根据有关材料统计，美国70年代精细化工的精细化率如下（1980年后为测算值）：

年 份	1972	1973	1974	1975	1976
精细化率,%	37.2	37.8	38.8	36.9	36.8
年 份	1977	1978	1980	1985	1990
精细化率,%	约40	约41.7	42.6	>50	约53

1975～1980年间美国精细化工年均增长率为6.1%，而化学工业平均增长率仅4.3%，50种基础化学品的产量则比上一年下降2.5%。1982～1985年美国化工处于萧条期，经过3年产品结构调整，精细化工持续上升。1986年美国专用化学品销售额413亿元，不包括医药品列入统计的48个行业，年销售额在10～55亿美元的有农药、涂料、工业及公用清洗剂、电子工业用化学品、塑料添加剂、诊断用药品、专用高聚物、水处理剂、食品添加剂等；年销售额在5～10亿美元的有杀生物剂、化妆品、建筑用化学品、染料、弹性体、香料、合成润滑剂、金属电镀及抛光化学品、油田用化学品、照相用化学品、颜料、印刷油墨、密封胶、纺织专用化学品等[27]。1986年世界专用材料市场为84亿美元，其中电子材料占48%、航空航天材料占16%、工业材料占17%、再深加工6%、汽车3%，其它16%。据克林公司（Kling & Co.）资料[27,64]，1987年不包括医药在内，世界专用化学品市场为950亿美元、精细化学品450亿美元，美国相应分别为450亿美元和150亿美元，美国占世界市场分别为47.3%和33.3%。到80年代，美国的专用化学品和精细化学品的产量、质量和销售额均占世界首位。

4.1.2. 日 本

1968年日本通产省预感到日本石油化工初级产品国际竞争力不稳定的潜在因素，曾在《关于昭和44年度的重要决策》中提出积极开发精细化工的意见[23]，但重视不够，直到两次“能源危机”，日本的石油化工遭到沉重的打击，通产省和产业结构审议会化工分会对日本化学工业的结构和前途进行分析，在1975年《经济白皮书》中指出“日本化学工业应向精细化工方向发展”，1977年在《通产白皮书》再次提出日本化学工业重要的是加强精细化学品的国际竞争力[7]。1980年日本经济企画厅在制定1982年财政年度方针时，重复指出把发展精细化工作为一项重大决策，并具体指明发展表面活性剂、石油添加剂、少溶剂和无溶剂涂料、减重节能型粘合剂、节能催化剂和发展染料及氨基酸工业的方针。同期，日本政府采取一系列措施促进精细化工的发展；CMC株式会社于1971年创办了《精细化学品》半月刊和《精细化学品年鉴》，1982年在政府资助下成立了“日本精细化学品产业协会”。

日本精细化工发展的全过程，大体分为4个阶段[65]。

(1) 60年代起步，最初的精细化工是以生产传统的精细化学品，为医药、农药、染料和各种石油化工所需求的添加剂及助剂，着重提高合成技术、复配技术和提高附加价值。

(2) 70年代由于高分子学科的发展，石化工业已可提供大批量、高质量、多品种、多功能的塑料，当时已有的精细化学品不能满足要求，而采取引进技术，精细化学品引进技术的件数约占整个化学工业引进技术总件数45%左右。

(3) 80年代精细化工进入新发展期，用引进技术改造了精细化工，开发出具有特点的医药、农药、新颜料

和印刷油墨、涂料、粘合剂、表面活性剂、化妆品、香料，使部分产品的技术及质量水平达到国际标准。

（4）90 年代初，从过去以化学学科发展成与生物学、物理学的群体学科为基础，开展新材料，新能源和信息技术，例如，发展酶工程——耐热酶、酶传感器、生物催化剂、水煤浆燃烧稳定剂；发展电磁屏蔽涂料、导电涂料；生物农药、新型植物生长调节剂；发展新能源催化剂——固氮反应、燃料电池、光电池、不对称合成催化剂、聚合络合物催化剂；开发染料的潜在性能——功能染料、压敏和光敏染料；符合灵活加工系统（FMS）用染料，不需漂洗的染料等。

由于国内外精细化学品市场需求活跃，收益率高，不仅专业精细化工公司竞相发展精细化学品生产，甚至一些原材料型化工公司也积极参与自身产品的深加工，逐步向综合性的公司发展，80 年代后的精细化工加快了发展步伐。表 12 和表 13 分别列出日本化学工业生产结构的变迁和历年的精细率。

表 12　日本化学工业生产结构的变迁[66]，%（产值）

年　份	1950	1960	1970	1980	1981	1982
化学工业总计	100	100	100	100	100	100
无机化工产品	58.7	45.0	21.8	21.6	20.2	19.4
化学肥料	41.3	27.0	8.2	10.3	9.0	8.4
碱工业产品	11.4	7.6	4.4	4.4	4.1	4.1
无机化学品	3.6	8.7	8.7	6.3	6.5	6.4
炸药	2.4	1.7	0.5	0.6	0.6	0.5
有机化工产品	41.3	55.0	78.1	78.4	79.8	80.6
芳香族焦油产品	0.3	2.3	2.9	1.8	1.8	1.7
环式中间体、染料	6.2	5.8	4.5	4.6	4.6	4.6
有机化学品	4.6	14.8	10.6	11.5	10.7	10.3
照相感光材料	2.3	3.8	5.5	8.1	9.5	10.6
油脂产品、表面活性剂	13.9	6.6	8.6	7.5	8.1	8.6
涂料、印刷油墨	5.2	7.9	7.3	13.8	14.4	14.6
塑料	6.1	13.8	23.7	19.7	19.5	19.5
合成橡胶			5.9	6.3	6.0	5.6
纤维原料			9.1	5.1	5.2	5.1
石油化学品		7.8	36.0	32.3	31.6	30.9

表 13　日本化学工业历年精细化率①[46]

年　份	1968	1970	1972	1973	1974	1975	1976	1977
精细化率，%	34	37.7	39.3	39.2	35.9	37.8	38.3	39.3
年　份	1978	1979	1980	1981	1982	1985	1990	
精细化率，%	41.5	39.7	38.9	38.8	40.9	~45	~52	

① 因数据不全，有的年份采用销售额%；1985，1990 为近似值。

4.1.3.　联邦德国[58]

战前的德国化学工业以染料及医药等精细化学品作为发展重点，医药、染料的产量和出口量都曾占世界首位。从本世纪 20～30 年代到第二次世界大战结束，德国的化学工业重点转向用合成材料取代天然原料，创建了具有特色的电石乙炔化工。德国的化学工业虽在第二次世界大战遭到破坏，经过战后的经济恢复，1950 年即达到战前水平。经济恢复期后，联邦德国即大量引进国外先进技术，同时发展本国机械工业，经过两次大规划的技术改造和设备更新，化学工业 60%都采用了先进的技术装备，40%实现了全自动化。1955 年开始与美国合资建立石油化工，化工原料迅速由煤转向石油，有机化工的原料构成有了根本变化，煤所占比率由 1957 年 77%下降到 1970 年 7%；同期石油所占比率由 23%上升到 93%。整个化学工业的发展速度 50 年代年均达 12%，60 年代达 10.4%，化工产品的销售额增长了 12 倍。

70 年代，资本主义世界两次“能源危机”，联邦德国化学工业进入一个转折期，发展速度显著减慢，1973～1981 年的年均增长率仅 1.4%。为适应能源危机后的世界经济形势，对发展政策和生产结构进行改革和调整。在调整生产结构中，改变以前各行业普遍发展，采取“差别增长战略”[46]，有选择有重点地发展具有自己特点和技术优势、且市场稳定增长的行业，如医药、农药、专用高聚物、感光树脂、助剂、信息化学品等。联邦德国化工构成及精细化率如表 14 和表 15 所示。

表 14　联邦德国化学工业构成，%（产值）

年　份	1953	1960	1970	1980
无机化工产品	12.9	9.0	8.4	8.7
基本有机化工产品	15.0	14.8	14.7	19.7
化肥	9.4	7.1	4.6	4.9
合成树脂及塑料	7.2	11.5	13.3	16.6
化学纤维	8.4	8.4	8.5	4.0
医药	9.4	11.2	12.8	14.4
农药	1.0	1.6	1.7	2.0
染料	4.3	3.1	3.4	2.9
涂料、无机颜料	8.1	9.0	5.2	10.0
肥皂及洗涤剂	5.8	4.9	4.8	3.4
化妆品及香料	2.4	3.9	4.4	4.1
其　它	16.1	15.1	18.2	9.3

联邦德国精细化工发展的特点：50 年代大量引进国外技术，使生产现代化，其引进规模（金额）超出日本一倍以上。在实现生产现代化后，仍注意吸收国外先进技术，1983 年引进化工技术专利费达 5 亿马克以上；其次，是改革专业生产，如精细化工生产装置基本上是按

表 15 联邦德国化学工业精细化率

年 份	1953	1960	1970	1974	1975
精细化率,%（产值）	47.1	48.8	42.7	38.9	44.2
年 份	1976	1977	1978	1985	1990
精细化率,%（产值）	41.9	42.7	44.0	约 53	约 56

单元反应组织的，增强了生产品种的灵活性和提高了劳动生产率；同时，重视技术开发。

4.1.4. 西欧其它主要国家

英国现代工业发展虽已有 200 多年历史，但化学工业发展一直缓慢，直到 50、60 年代才有了一定发展，但平均增长率仅 6%，远低于其它主要工业国家。70 年代后，化工发展速度有所下降，两次“能源危机”后降到最低点，直到 80 年代初，发展速度有所恢复，但仍未恢复到 60 年代的水平，参见表 16。

表 16 主要工业国家化工平均增长率,%

年 份	1950～1960	1960～1970	1970～1980	1980～1985	1985～1989
美国③	7.9	8.6	5.6	3.7	6.1
前苏联①	14.8	12.4	8.0	3.9	3.5
日本②	17.9	14.6	5.2	4.0	6.4
联邦德国	12.0	10.4	3.5	1.8	1.7
法国	12.1	10.4	4.4	3.1	3.9
英国	6.2	6.2	2.9	3.8	4.5
意大利	14.0	10.9	5.8	1.9	3.2

① 含橡胶及石棉加工在内。

② 含医药在内。

③ 系 1985～1988 平均增长率。

英国[45]一直较重视精细化学品的发展，60 年代的精细化率已接近 40%，70 年代，北海油田的发现和生产，其化学工业的结构组成，在基本化工和塑料及相关产品的组成间有所调整。而精细化学品仅略有增长，精细化率已超过 40%，但进展不大，直到 80 年代才有一定增长，精细化率已达到 45%左右。

法国的化学工业是在第二次世界大战后实现的第三个五年计划期间有了发展，60 年代又对化工结构作了改革，使化学工业 1960～1970 年年均增长率高于 10%，精细化工也随之有了明显增长[56]。1980 年化工产值超过英国。1981～1986 年化工产品销售比 1981 年为基数的增加倍数：基本化工 1.37 倍，精细化工 1.59 倍，医药 1.92 倍。1986 年销售增长百分率：基本化工 2%，精细化学品 28%，专用化学品 34%。以销售额计的精细化率高达 50.6%。说明法国化工结构调整后，收到实效。目前精细化学品重点发展了农药、医药、香料、化妆品、染料及中间体、油墨、涂料、粘合剂、各种助剂等[56,57]。

瑞士资源贫乏，化工原料依靠进口。基本化工包括酸、碱、氨、及石油加工的合成材料的比重很低，大体占化工产值 5%，但原料消耗少、产值高、利润大、国际市场又有需求的精细化学品工业十分发达。重点发展精细化工是瑞士化学工业的基本方针[45]，采取进口原料、加工成精细化学品再出口，获取巨额利润，以金额计的单位产品增值率高达近 10 倍，有的达几十倍。取得如此巨大成就的主要原因：一是专业性强；二是研究开发技术力量强，不断开发新产品；三是产品质量优异，在国际上已创立了良好声誉。

瑞士化学工业的构成变动不大，其精细化率高达 90%以上，有名的汽巴-嘉基公司、罗氏公司和山道士公司的精细化率都接近 100%。

4.1.5. 前苏联、中国

前苏联的化学工业是国民经济重点发展的工业部门之一[67]，1960 年化工产值超过联邦德国、法国、英国等国家，仅低于美国居世界第二位。1982 年日本的化工产值超过前苏联，从而退居世界第三位。60 年代，苏共曾作出全面实现国民经济化学化的决议和优先发展化学工业的政策，致使其发展速度高于主要资本主义工业国家，但精细化工所占比重一直较低，以涂料、染料、感光化学品、化学试剂和日用化学品计的总产值比重仅占化工产值 13%左右，这样的化学工业构成显然是失常的。1971 年苏共二十四大作出“加速小吨位化工产品的生产”的决定，接着在 1976 年苏共二十五大作出“进一步发展高质量染料生产”的决定，并计划在 10 个五年计划期间加强农药及其中间体，精细化工才逐步被提到日程上来。此间，曾先后引进了年产 500kt 涂料装置和 4000t/a 分散染料生产装置，并拟利用外资引进技术新建 20 套农药及中间体装置，合成洗涤剂装置等。到 1982 年，前苏联的涂料和合成洗涤剂的产量已占世界第二位，染料和医药品占世界的第三位。经过“九五”和“十五”两个五年计划，前苏联精细化工的技术进步收到明显效果，但与先进技术水平和产品质量水平相比，仍有一定的差别。

中国的精细化工是在建国后依靠自力更生对原有加工型小型企业，经过改造后逐步发展起来的。此后，又经历两次重大决策：一是借用国外援助，先后建成两个大型制药厂、两个大型染料厂、一个大型胶片厂和两个涂料厂，为进一步的技术改造创造了条件；二是在 70 年代末 80 年代初与引进化肥厂和石油化工厂配套，对较多中型精细化工厂进行了技术改造，为精细化工的发展奠定了基础。但由于基础较弱，又受到经营管理机制的制

约，1975年化工系统内部精细化率仅16.9%，如将系统的医药和日用化工统计在内，精细化率达到32.9%；到1979年化工系统内部和化工系统外部的精细化工率分别为15.1%和28.5%，1975～1979年精细化工产值年均增长率仅7.4%，远低于化学工业年均增长率。这种起步晚、起点低的精细化率反而下降的状况是不正常的，说明与化学工业的结构组成和经营管理体制不尽合理有关。改革开放后，精细化工各行各业都积极引进技术改造原有企业，有的行业还引进了成套设备，如农药、饲料添加剂、颜料、氟化工产品、涂料生产装置等。此外，还建立了外资企业或合资生产及合作生产多种方式的企业，技术上有了很大进步，产品质量也有较大提高，精细化学品从原来的单向进口而发展为出口，为国家创收了外汇。当前的主要任务为调整化学工业产业结构，改变生产方式由分散的小企业转换大型企业，在"九五"计划期内，使精细化率逐年有所增长。

4.2. 展　望[26,45,51,65,67～69]

4.2.1. 化学工业战略转移的成就

70年代资本主义世界两次"能源危机"，导致主要的发达国家化学工业进行战略重点转移，具体概括两个方面内容：一是将以原材料型为主的化学工业结构逐步调整为精细化工和原材料型化工互为平衡的结构；二是在调整过程中加强技术开发和技术革新的作用。结构调整不具备随机性，而是受制于国情，主要受制原料资源、工艺技术、产品市场的多样化和高度化。技术开发和技术革新的重点，有几个方面的内容：一是大幅度降低现有产品的成本，包含广泛采用高效催化剂提高收率；采用新工艺减少工艺步骤；变换原料和改革工艺流程。二是开发现有产品的新功能，包括充分利用现有产品的官能团潜在功能和有效利用原有产品被忽视的性能。三是开发新产品和新的应用技术取代现有物质的替换产品。四是开发环境保护和无污染的产品和技术。五是开发与生命科学有关技术。发达国家化学工业战略转移的实践，证实了技术开发和技术革新已取得的成果，有些已用于生产。发达国家化学工业产值精细化率已从70年代40%左右提高到80年代45%以至50%以上。有人预测2000年的精细化率有可能高达60%[61]。此外，精细化学品与专用化学品的比例调整到1∶2，且专用化学品中的专用材料的比例也有较大的增长。同期，将为精细化工通向21世纪新技术新产品奠定了基础。

4.2.2. 90年代继续开发的重点课题[35,38,70]

(1) 酶　耐热酶、酶传感器、生物反应器应用酶的技术、生物催化剂、酶的合成。

(2) 表面活性剂　高性能高功能表面活性剂、节能表面活性剂（高密度纸用助剂、强化采油助剂、水煤浆稳定剂）、具有生物功能表面活性物质、有机氟和有机硅表面活性剂。

(3) 涂料　高性能印刷水性涂料、高固份涂料、粉末涂料、节能涂料、新功能涂料（导电涂料、电磁屏蔽涂料）。

(4) 农药生物技术的应用　新型植物生长调节剂、生物农药、对病虫草害抗药性的技术。

(5) 粘合剂　高性能持久性粘合剂、耐热粘合剂、超低温粘合剂、功能粘合剂（精密陶瓷用粘合剂、医用及人体贴合粘合剂）、机器人及自动化装置粘合技术、表面处理技术。

(6) 催化剂　节能催化剂（碳一化学选择氧化催化剂、固氮反应催化剂、碳酸固定化反应催化剂、芳香族化合物选择取代催化剂）；新能源催化剂（燃料电池、太阳能电池、煤的气化和液化、水制氢）；高功能催化剂（酶催化剂、聚合络合物催化剂、不对称合成催化剂、微粒催化剂）。

(7) 合成染料　符合灵活加工系统（FMS）需求染料、非水染色染料、不需漂洗的染色染料、功能染料（压敏和光敏染料、液晶显示染料、激光染料、示温染料）、混纺染料。

(8) 香料及调味剂　生物技术生产香料及调味料、芳香疗法的推广、香料捕鱼。

4.2.3. 高技术时代的精细化学品[64]

高技术通常指电子技术、新材料技术、新能源技术、生物工程和信息技术。高技术的范围国内外尚有不同的划分：如美国《商业周刊》认为高技术包括信息处理、通信、半导体、机器人和生物工程等；日本《科学技术白皮书》则将高技术分为核聚变、宇宙开发、海洋开发、生命科学、极限科学技术、材料科学技术、信息电子技术；联邦德国列出10项高新技术，即机器人和传感技术、电子计算机辅助设计（简称CAD）和辅助制造、遗传工程、生物物质工艺技术、微处理机、通信技术、闭环工艺技术、蓄能技术、复合材料、表面技术；其它国家都各有自己的见解。中国国家科委划定的高新技术范围包括：电子科学和电子信息技术、空间科学和航空航天技术、光电子科学和光电机一体化技术、生命科学和生物工程技术、材料科学和新材料技术、能源科学以及新能源和高效节能技术、生态科学和环境保护技术、地球科学和海洋工程技术、基本物质科学和辐射技术、医药科学和生物医药工程、其它在传统产业基础上应用的新工艺和新技术。

高新技术的特点是：以不同的多学科互接为理论基础，构成高新技术领域，再用到不同产业技术领域。所有高新技术都直接或间接与化学工业互为联系，下面只

就与精细化工有直接密切联系的高新技术领域作说明。

(1) 新材料 除了已经取得成果的粘合材料、耐高温材料、纯碳材料（如碳纤维）、电子和光学材料、精密陶瓷等外，主要是功能性高聚物等将会蓬勃发展[7]，包括电子材料（光致抗蚀剂、封装材料、硅片研磨抛光材料、印刷线路板、表面安装专用材料、液晶等）、功能膜材料（电透析膜、扩散透析膜、超过滤膜、逆渗透膜、气体分离膜、反应分离膜，能源转换膜、光化学反应膜、血液透析膜、电子传达膜、膜传感器等）、信息转换与信息记录材料（光导纤维、磁记录材料、光记录材料、传感器等）、导电高分子材料（导电塑料、导电橡胶、导电粘合剂、导电涂料等）、医用高分子材料（人工脏器、人造骨、各种体内导管、腹膜透析管、医用粘合剂、整形材料等）。

(2) 生物工程[14,15] 生物技术是80年代初兴起的，近10年来在美国已取得长足的进展，但仍处于初期发展阶段。生物工程是运用基因操作、细胞融合、细胞培养以及生物反应等生物技术创造新的生物类型的总称，它主要包括遗传工程、细胞工程、酶工程和发酵工程。生物工程具有投资少、收益大、污染少等特点。有人预测，2000年以后将是以生物量为原料的化学工业正规化时期，21世纪将是生物技术的世纪。当今世界所面临的能源、粮食、疾病、环境污染等一系列重大问题将得以解决。目前和今后研究的重点：①酵制剂和生化试剂（临床诊断试剂、免疫化学试剂、遗传工程工具酶、核酶、放射菌素D和丝裂菌素C等抗菌素试剂）、生物催化剂（其催化效率比非酶催化剂要高10^7～10^{13}倍。②生物农药包括细菌农药、真菌农药、病毒农药和抗生素农药（内又分杀虫杀螨剂、杀菌剂、生长调节剂、除草剂、饲料添加剂）。目前世界上已商品化的生物农药约30种，销售额只占农药市场4.6%，预计到2000年生物农药的产值将达到农药市场20～30%。③生物固氮是根据固氮微生物与寄生植物的关系，以增产粮食和蔬菜的生化技术，是举世瞩目的一个体系，目前尚处于初试阶段，但前景广阔。④生物化学品，采用生物技术改造传统化工生产工艺的一项技术，预测到2000年，将有30%的化工产品的生产可由生物技术取代。目前已取得进展的有有机酸、氨基酸、酶制剂、微生物多糖、微生物色素等。⑤其它用于支撑生物技术的专业设备、试剂和材料，如生物反应器、分离提纯技术和生物传感器等。

据日本预测，到2000年，生物工程在精细化学品。通用化学品、能源和粮食资源、环境等领域将有一定数量的技术开发成功，并用于产品生产。预计最先实现工业化的领域是精细化学品。上述日本的预测结果，与1981年2月公布的美国议会OTA报告的预测结果基本一致[21]。

据一些跨国公司报告，展望21世纪，传统的有关的精细化工的概念，可能有如下调整：

① 市场容纳量较大的精细化学品的生产规模将趋向大型化；

② 精细化工的结构组成，在专业化的基础上向前后延伸，即增加专用中间体和制剂，朝综合化方向发展；

③ 将有可能出现技术合作以取代技术垄断，特别是高新技术的联合开发；

④ 在研究与开发上，实行大学与产（企）业协作。

参考文献

[1] Hawley, G. G., "The Condensed Chemical Dictionary", 9th ed., p. 384, Van Nostrand Reinhold Co., 1977.

[2] Bennett, H., "Concise Chemical & Technical Dictionary", 2nd ed., p. 466, Chemical Publishing Co., Inc., 1974.

[3] Hampel, C. A., Hawley. G. G., "Glossary of Chemical Terms", 2nd ed., p. 115, Van Nostrand Reinhold Co., 1982.

[4] "Kirk-Othmer", 3rd ed, v. 10, pp. 338～340, 1980.

[5] 小池栄二，化学と工業，20，1204(1967).

[6] 石川延男，有機合成化学協会誌，29(3)，202(1971).

[7] 平岡道夫等，化学装置，22(3)，39～44(1980).

[8] 湯川郎，河野竹彦，化学装置，22(3)，45～60(1980).

[9] 大橋紀男，化学装置，22(3)，61～72(1980).

[10] 永井芳男，別冊化学工業，25(6)3～5(1981).

[11] 小田良平，別冊化学工業，25(6)，6～9(1981).

[12] 小池栄二，別冊化学工業，25(6)，18～23(1981).

[13] 黄庆云，别册化学工业，25(6)，24～25(1981).

[14] 松宮弘幸，植村家顕，別冊化学工業，25(6)，26～32(1981).

[15] 杉江昇，杞貞寿，別冊化学工業，25(6)，33～36(1981).

[16] 泉潔人，化学経済，23(8)，(1976)；化学経済，20(10)，84～89，(1973)。

[17] 猪居武，化学経済，25(9)，25～33(1978).

[18] 伊藤昌寿，丹羽丹，太永留作，化学経済，27(1)，20～31(1980).

[19] 山本勝己，化学経済，27(8)，2～7(1980).

[20] 金成実，化学経済，27(8)，8～13(1980).

[21] Klutzrick, P. M., Slater, C. M., Vaccara, B. N., "US Industrial Outlook", US Department of Commerce/Bureau of Industrial Economics, 1979～1981.

[22] 《世界石油化学工业发展预测》，49～50页，化学工业部科学技术情报研究所，北京，1980年。

[23] 今井貴二郎、佑藤久隆、尾崎義治編著，王林译，《现代化学工業——現状与未来展望》，2～7页，69～73页，化学工業出版社，北京，1986年。

[24] 関英夫，化学と工業，30，256(1977).

[25] David, S. cox, "SRI International Specialty Chemicals", vol. 1, pp. 1～24, SRI, 1984.

[26] Bradley, R. F., David, S. cox, "SRI Internationary Specialty

Chemicals", vol. 1, pp. 1～25, SRI, 1987.
[27] *BCN*, (专用化学品增刊), (Jan., 1988).
[28] 国外药讯, (5)4(1994).
[29] 中国化工报, (北京), (1986. 5. 20).
[30] "昭和50年経済白皮書", 日本计划厅, 1975.
[31] 清家隆, 化学経済, **25**(7), 2～8(1978).
[32] 伊藤昌寿, 大永勇作, 丹羽丹, 化学経済 **27**(1), 20～31(1980).
[33] 西川唯一, 化学経済, **27**(7), 39～52(1980).
[34] *CW*, (Apr. 26), (1969).
[35] フアインクミカル, **19**(5); **19**(1), (1990).
[36] 化工科技动态, (28), (1983)。
[37] Fred W. Billmeyer, "Textbook of polymer", John Wiley & Sons, Inc., New York and London, 1962.
[38] 杨锦宗, 精细化工, **8**(3), 1(1993)。
[39] 医药工业, (8), 34～38(1976)。
[40] 别册化学工業, **26**(10), 244～250(1982).
[41] *CEER*, **14**(1～2), 15～19(1982).
[42] 赤羽利昭, 化学経済, **35**(4), 59～65(1988).
[43] *CEER*, **14**(7～8), 7～12(1982).
[44] 谷口文明等, 化学と工業, **30**, 688(1977).
[45] "フアインケミカル年鑑", シーエムシー化学株式会社.
[46] 化学経済, **25**, 7(1978).
[47] 同[46], **27**, 1(1980).
[48] シーエムシー編輯部, "1982年版世界のフアインケミカル", シーエムシー化学株式会社, 1982.
[49] 出口定雄, 化学経済, **29**(9), 14～20(1982).
[50] 境鑑雄, フアインケミカル, **21**(8), 5(1992).
[51] 遠藤剛主持, フアインケミカル, **21**(8), 11(1992).
[52] 吉田賢治, 化学経済, **38**(11), 48～55(1991).
[53] *BCN*, (May 25), (1992); (Aug. 3), (1992).
[54] 丹羽忠夫, 渡辺一美, 戸出好彦, 化学経済, **35**(10), 59～66(1988).
[55] 石井敬一郎, フアインケミカル, **5**(22), (1976).
[56] 松浦保, 化学経済, **35**(3), 16～23(1988).
[57] 同[56], **35**(4), 78～82(1988).
[58] 抽岡一明, 化学経済, **36**(5), 24, 232(1989).
[59] 山田忠雄, 广田国臣, 大久保淳夫, 化学装置, **22**(3), 31～38(1980).
[60] 殷宗泰, 化工时刊, (7), 8～15(1987)。
[61] 同[60], (8), 25～31(1987)。
[62] 殷宗泰, 现代化工, 7(2), 2～6(1987)。
[63] フアインケミカル, **18**(10), 5～13(1989).
[64] 中島邦雄, フアインケミカル, **21**(8), 6～10(1992).
[65] "日本化学工業年鑑", 化学工業日報社, 1976～1987.
[66] 田口定雄, 化学経済, **38**(10), 10～16(1991).
[67] 石川延男, 化学工業, **32**(2), 25～28;
水野恵司, 化学工業, **32**(2), 29～52(1981).
[68] 石川延男, フアインケミカル, **19**(8), 6～10(1990).
[69] 山本勝己, 化学経済, **38**(10), 2～9(1991).
[70] 禹茂章, "化工科技动态——规划参考资料之二十九", 1983年7月15日。
[71] 田口定雄, 化学経済, **28**(9), 14～20(1981).

基本参考文献

1. "UN Industrial Statisties yearbook", 1984～1987.
2. "Chemiwirtschaft in Zahlen", 1976～1990.
3. "Informations Chimie", 1990.
4. "Бюллетень иностранной коммерческой информаий", 1976～1987.
5. Klutzriok, P. M., Slater, C. M., Vaccara., "US Industrial outlook", US Department of commerce/ Bareau of Industrial Economics, 1980～1986.
6. "日本精細化学品総覧", シーエムシー化学株式会社, 1974.
7. "5573の化学商品", 化学工業日報社, 1973.
8. "8683の化学商品", 化学工業日報社, 1983.
9. "12093の化学商品", 化学工業日報社, 1993.
10. "フアインケミカル事典", シーエムシー化学株式会社, 1982.
11. "化学工業白皮書", 化学経済臨時増刊, **31**(8), (1984); **32**(8), (1985); **33**(8), (1986); **38**(9), (1991); **39**(8), (1992).
12. 《世界经济年鉴》, 中国社会科学院出版社, 北京, 1990年。
13. 《中华人民共和国海关统计年报》, 海关总署, 北京, 1989年。
14. 殷宗泰编, 《精细化工概论》, 1～12页, 化学工业出版社, 北京, 1985年。
15. 禹茂章等编, 《世界精细化工手册》, 第一版; 《世界精细化工手册续编》, 化学工业部科学技术情报研究所, 北京, 1985年, 1986年。

jingxi taoci

精细陶瓷　Fine Ceramics

见陶瓷。

jing jiqi yanshengwu

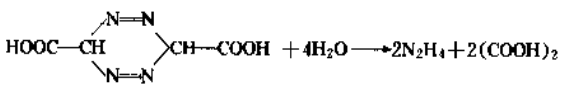
肼及其衍生物　Hydrazine and Its Derivatives

米镇涛　天津大学石油化工技术开发中心
李家玲　天津大学化工系
方志平　中国石油化工总公司发展部

1. **概述**…… 839
2. **性质**…… 840
2.1. 物理性质…… 840
2.1.1. 熔点与凝固点…… 840
2.1.2. 蒸气压与汽-液平衡组成 …… 841
2.1.3. 密度…… 842
2.1.4. 粘度与表面张力…… 843
2.1.5. 溶解度与临界常数…… 843
2.1.6. 热化学性质…… 844
2.1.7. 肼的分子结构…… 844
2.1.8. 光学电学性质…… 844
2.1.9. 爆炸性能…… 845
2.2. 化学性质…… 845
2.2.1. 热分解…… 845
2.2.2. 酸-碱反应 …… 845
2.2.3. 还原作用…… 846
2.2.4. 二胺反应…… 846
3. **肼的衍生物**…… 846
3.1. 烷基肼…… 846
3.2. 芳香肼…… 847
3.3. 羟烷基肼…… 847
3.4. 酰肼及相关化合物…… 847
3.4.1. 羧酸酰肼…… 847
3.4.2. 含硫酰肼…… 848
3.5. 杂环化合物…… 848
3.6. 无机肼盐…… 848
4. **生产方法**…… 848
4.1. 拉西（Raschig）法…… 848
4.2. 酮连氮法…… 850
4.3. 过氧化氢法(PCUK 法) …… 850
4.4. 尿素法…… 852
4.5. 各种生产方法的比较…… 852
5. **产品规格和分析测试方法**…… 853
5.1. 产品规格…… 853
5.2. 分析方法…… 853
6. **毒性和环境保护**…… 853
6.1. 毒性和防护…… 853
6.2. 环境保护…… 854
7. **贮存和运输**…… 854
8. **用途**…… 854
8.1. 发泡剂…… 854
8.2. 农药…… 855
8.3. 水处理…… 855
8.4. 药物…… 856
8.5. 推进剂与火炸药…… 856
8.6. 其它应用…… 857
9. **经济状况**…… 857
参考文献…… 857

1. 概　述

肼（hydrazine），$H_2N—NH_2$ [302-01-2]，又称联氨，是最简单的二胺。1875 年 Emil Fischer[1]就预言了该化合物的存在；1887 年 Curtius[2]首次由二偶氮醋酸酯在碱存在下水解得到了肼。



而无水肼则是在 1893 年由 de Bruyn[3]首次分离得到的。

Powell[4]总结了有关肼的合成方法的专利文献，其合成方法，可归纳为：

① 含 N—N 键化合物的还原；

② 氨的分解；

③ 氯胺法（Raschig）；

④ 其它氨氧化法。

其中③,④是目前的工业上的生产方法。具体有氯胺法、酮连氮法、尿素法、过氧化氢法。其中以氯胺法历史最久，是 1907 年[5]Raschig 首先实现的，所以又称拉西法。

由于热力学上的原因，由氮氢直接合成肼比较困难，价格较高。它的第一次大量使用是在第二次世界大战期间，作为德国 ME-163 的火箭燃料。美国生产始于 1953 年，在 Chareles 湖畔 Olin 公司建立了 2040t/a 的生产装置，采用氯胺法。

肼通常是以它的一水化物即 $N_2H_4 \cdot H_2O$（水合肼）[7803-57-8] 形式出售的，相当于重量浓度 64%。

近年来，肼及其衍生物的应用获得迅速增长；主要用于泡沫塑料的发泡剂，锅炉水处理剂，聚合抑制剂，农药，医药，感光化学品及染料等。

2. 性 质

2.1. 物理性质

肼是带有氨气味的无色液体，很多专著[5,6,7]对其物理性质进行了总结归纳，表 1 给出了肼、水合肼及两种最重要的甲基肼的主要物理性质。

2.1.1. 熔点与凝固点

除表 1 给出的 4 种主要肼化合物凝固数据外，其它肼的无机衍生物和有机衍生物的熔点数据，参见文献[7]。

肼具有较高的凝固点，限制了其应用，添加其它组分可降低其凝固点，主要使用的有水，一甲基肼、偏二甲基肼、胺及硝酸肼。图 1 为肼-水混合物的凝固点曲线，曲线表明有两个低共熔混合物，其组成和熔点分别为 69%（重量，219K）41%（重量，190K），最常见的肼-一甲肼混合物是 14%（重量）肼，86%（重量）一甲肼；凝固点为 219K。图 2 和图 3 分别给出了肼-偏二甲肼和肼-氨系统的凝固点曲线。

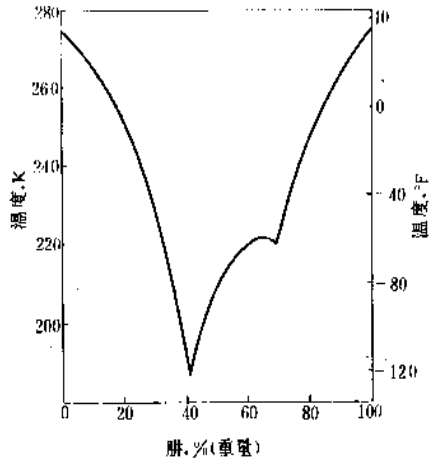


图 1 肼-水混合物的凝固点曲线

表 1 主要肼类化合物的物理性质[9,10]

性 质	无水肼	水合肼	一甲基肼(MMH)	偏二甲基肼(UDMH)
分子式	N_2H_4	$N_2H_4 \cdot H_2O$	CH_3NHNH_2	$(CH_3)_2NNH_2$
CAS 登录号	[302-01-2]	[7803-57-8]	[60-34-4]	[57-14-7]
凝固点,℃	2.0	−51.7	−52.4	−57.2
沸点,℃	113.5	120.5	87.5	63
蒸气压,kPa(25℃)	1.92		6.62	20.93
液体密度,g/ml(25℃)	1.0045		0.874	0.786
表面张力,mN/m(=dyn/cm)(25℃)	66.67	74.0	34.2(20℃)	24.0
液体粘度,mPa·s(=cP)(25℃)	0.90	1.5	0.771	0.509
介电常数(25℃)	51.7			
折射率 n_D^{25}	1.4644	1.4284		1.4508
蒸发热,kJ/mol	45.27		40.37(25℃)	35.02
熔融热,kJ/mol	12.66		10.42	10.08
热容,J/(mol·℃)(25℃)	98.87		134.93	164.05
燃烧热,kJ/mol	−622.1		−1304.2	−1979
生成热,kJ/mol	50.63	−242.71	53.97	49.37
生成自由能,kJ/mol	149.24		179.9	206.69
生成熵,J/(mol·℃)	121.21		165.9	197.99
闪点(克氏开杯法),℃	52	72	1.0	−15

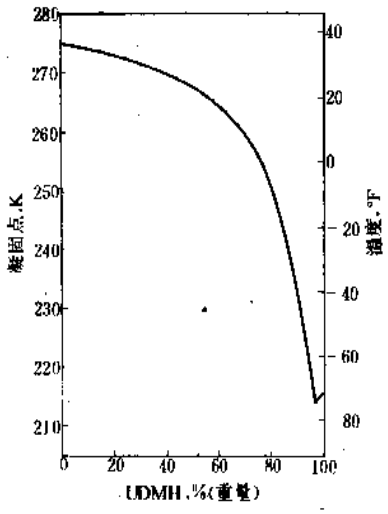


图 2　肼-偏二甲肼混合物凝固点曲线

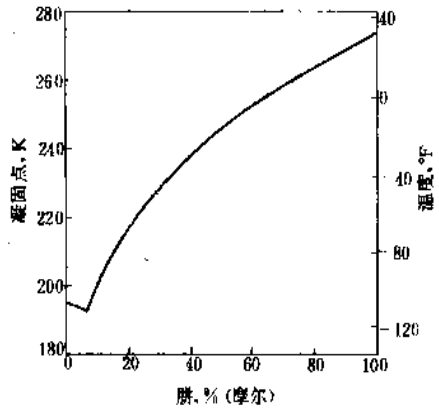


图 3　N_2H_4-NH_3 二元系统凝固点曲线

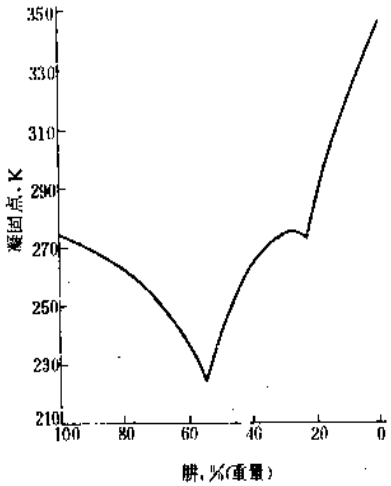


图 4　肼-硝酸肼系统相图

图 4 给出了肼-硝酸肼二元系统的相图[8,9]，相图表明有硝酸肼的络盐生成（$N_2H_5NO_3 \cdot N_2H_4$），其熔点为 274.8K；同时在硝酸肼含量 45%处有一低共熔混合物，其熔点为 223.3K。

有关肼、甲基肼及硝酸肼三元物系的凝固点数据，对于它们在推进剂系统中的应用是十分重要的，表 2 给出了具体数据[10]。

表 2　肼—甲基肼-硝酸肼
肼-偏二甲基肼-硝酸肼 系统凝固点

组成，%（重量）				凝固点，K
	甲基肼	肼	硝酸肼	
甲基肼	45.3	23.2	31.4	219.3
	40.6	31.3	28.1	228.2
	36.8	37.7	25.5	237
	31.0	47.6	21.4	245.4
偏甲基肼	37.2	23.5	39.2	219.3
	33.3	31.5	35.2	223.2
	30.2	37.9	31.9	237
	27.6	43.3	29.1	240.4
	25.4	47.8	26.8	248.2

2.1.2.　蒸气压与汽-液平衡组成

蒸气压的数据是十分重要的，但有很多测定过程伴随有肼的分解，因而所得数据往往高于真实的蒸气压力。

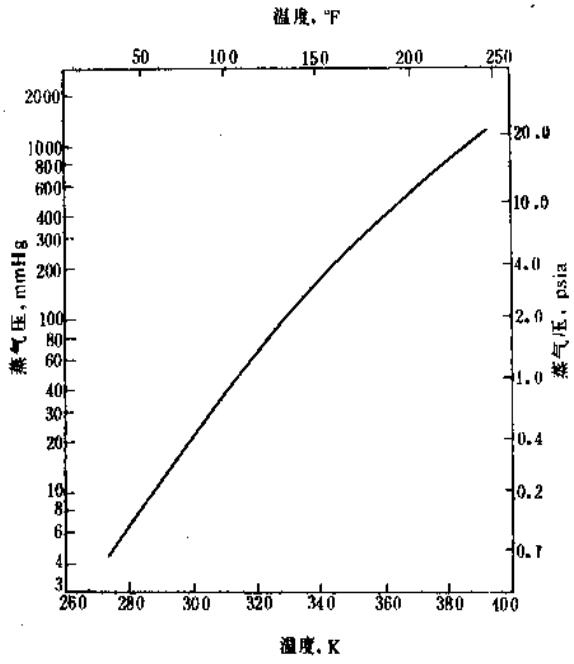


图 5　液体无水肼的蒸气压曲线

1mmHg=133.32Pa，1psia=6.89kPa

根据不同作者提供的3组数据[11~13]，用最小二乘方法剥回归的无水肼蒸气压方程如式（1）。

$$\lg P(\text{mmHg}) = -6.50503 - \frac{653.880}{T} + 0.047914T - 4.9886\times10^{-6}T^2 \quad (T,\text{K}) \qquad (1)$$

相应的曲线见图5。方程与曲线仅适用于大气压以下的范围。

由于分解和有爆炸危险，高于正常沸点下的蒸气压数据很难测定，现有的数据是De Bruyn测定的[14]，用式(2)表示。

$$\lg P(\text{atm}) = 4.73294 - \frac{1457.79}{T} - \frac{145452.1}{T^2} \quad (T,\text{K}) \qquad (2)$$

对于肼-水系统由于两种分子间具有的水合，离子化和氢键的作用，其汽-液平衡大大偏于理想状态，构成具有最高恒沸点的共沸组成，图6[16]、图7给出了常压下的沸点组成图和汽-液相组成图。表3[16]给出了系统压力对恒沸组成的影响。

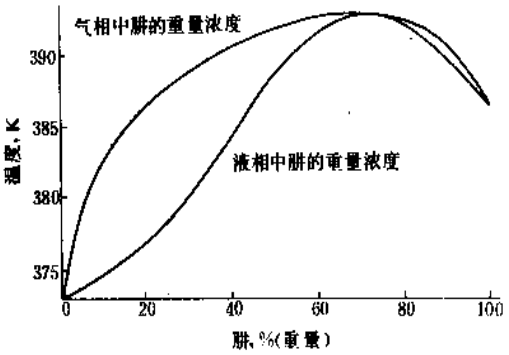


图6 肼-水混合物沸点组成图

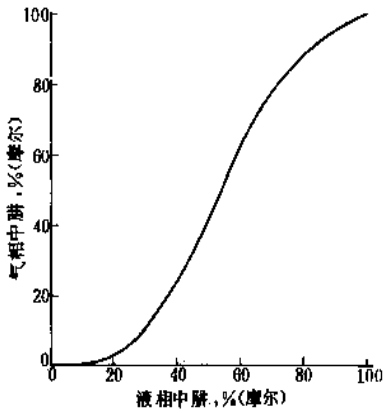


图7 肼-水系统汽-液平衡组成

表3 压力对肼-水系统恒沸组成的影响

压力	组成 (N_2H_4)	
kPa	%（摩尔）	%（重量）
16.60	53	66.7
37.57	54	67.6
54.81	55.5	69.0
74.70	55	68.5
93.38	54	67.6

肼在水中的活度系数可由式（3）计算：

$$\lg\gamma = \frac{-1.068}{\{1+[1.068x/0.5410(1-x)]\}^2} \qquad (3)$$

式中x是液相中肼的摩尔百分数。

不同温度范围下，一甲肼的蒸气压数据归纳为式(4)～式(6)表示。

$$\lg P(\text{Pa}) = 9.181621 - \frac{1065.025088}{T} - \frac{158905.5445^{[17]}}{T^2} \quad (T=207\sim350)\ (T,\text{K}) \qquad (4)$$

$$\lg P(\text{mmHg}) = 7.11158 - \frac{1104.5711}{T} - \frac{152227.7^{[18,19]}}{T^2} \quad (T=265\sim360)\ (T,\text{K}) \qquad (5)$$

$$\lg P(\text{atm}) = 4.5106 - \frac{1355.07}{T} - \frac{98237.8^{[20,21]}}{T^2} \quad (T=360\sim567)\ (T,\text{K}) \qquad (6)$$

一甲基肼-水系统的汽-液平衡数据，可用马格尔斯方程表示，其共沸组成含一甲肼42%[22,23]。

偏二甲基肼的蒸气压数据可用式(7)和式(8)表示[24,25]。

$$\lg P\ (\text{mmHg}) = 6.73578 - \frac{875.89}{T} - \frac{140001.0}{T^2} \quad (T,\text{K}) \qquad (7)$$

$$\lg P\ (\text{atm}) = 4.9439 - \frac{1659.84^{[26]}}{T} \quad (T,\text{K}) \qquad (8)$$

前者用于沸点以下，后者用于沸点到临界温度区间。图8给出了偏二甲基肼-水系统的汽-液平衡数据[27]。

2.1.3. 密 度

对于无水肼不同温度下的密度可用式（9）、式（10）表示[28]。

$$\rho_L = 1.02492 - 0.000865t \quad (t,℃) \qquad (9)$$

$$\rho_g = 1.1869 - 0.000675t \quad (t,℃) \qquad (10)$$

$\rho = \text{g/cm}^3$

肼-水混合物的密度如图9所示。

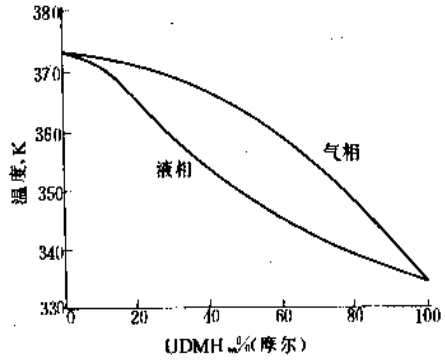


图 8　UDMH-H_2O 系统汽-液平衡

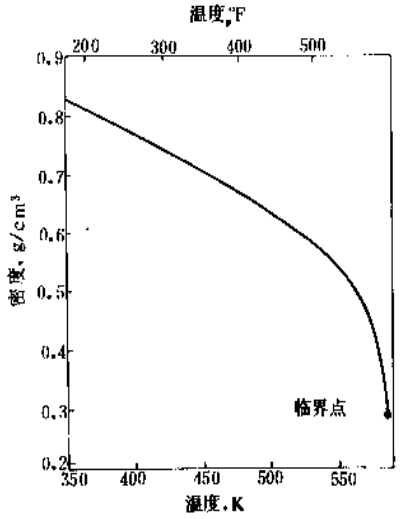


图 9　饱和液体 MMH 的密度-温度曲线

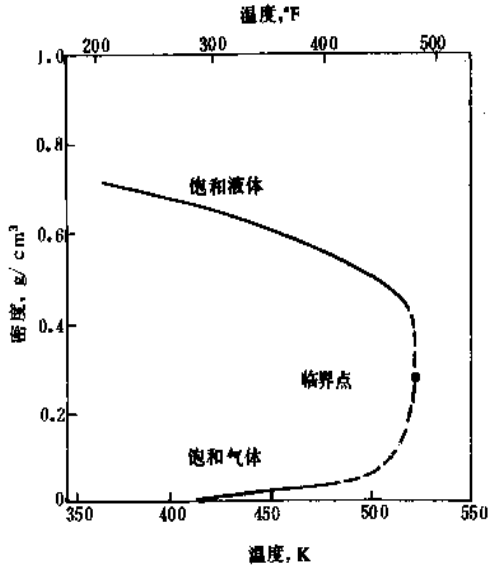


图 10　UDMH 饱和液体和蒸气的密度-温度曲线

一甲基肼、偏二甲基肼密度数据，见图 9[20,21]和图 10[26]。它们可分别用式（11）和式（12）表示。

$$\rho(g/cm^3)=1.15034-9.3949\times10^{-4}T \quad (11)$$

（一甲基肼,K）

$$\rho(g/cm^3)=1.06041-7.7507\times10^{-4}T-4.8648\times10^{-7}T^2 \quad (12)$$

（偏二甲基肼,K）

2.1.4.　粘度与表面张力

Ahlert[29]和其他作者[30,31]报道了不同温度下肼的粘度数据，并用式（13）表示。

$$\lg\mu\ (cP)=3.1788-0.015384T+1.5395\times10^{-5}T^2 \quad (T,\ K) \quad (13)$$

图 11 给出了粘度-温度曲线。肼的粘度不仅是温度函数，还是压力函数，Mason 给出了有关数据[32]。

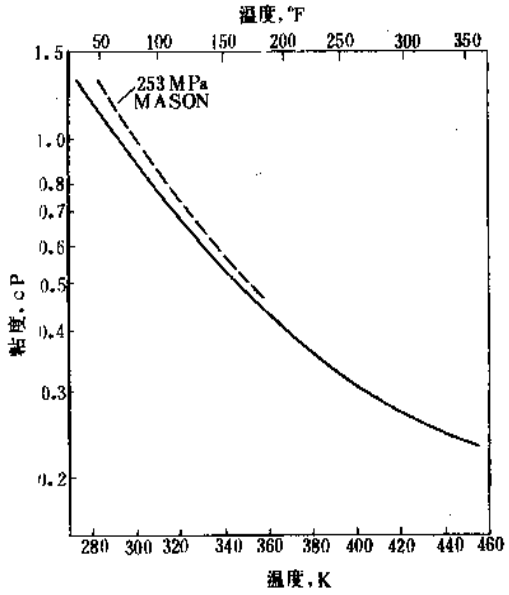


图 11　液体无水肼的温度粘度曲线

一甲基肼和偏二甲基肼的液体粘度可参见文献[26, 33, 34]。

肼、一甲基肼、偏二甲基肼表面张力与温度的关系分别用式（14）～式（16）表示[26,21,35]。

$$\gamma_{N_2H_4}=0.139903-0.24637\times10^{-3}T \quad (14)$$

$$\gamma_{MMH}=0.06348-9.9944\times10^{-5}T \quad (15)$$

$$\gamma_{UDMH}=0.056705-1.094\times10^{-4}T \quad (16)$$

以上各式中 γ 的单位为 N/m，T 的单位为 K。

2.1.5.　溶解度与临界常数

由于肼的偶极矩很高，它是很多离子化合物的理想溶剂，易溶于水、乙醇、氨、胺类等化合物。固体肼盐在水、非水溶剂及水溶性酸中的溶解度数据，可参见文

献[7]。该文献也报道了肼、一甲基肼、偏二甲基肼中氧、氮、氢气的溶解度数据。

表4给出了肼及主要衍生物的临界常数。

表4 肼类化合物的临界常数

化合物	临界温度 K	临界压力 MPa	临界密度 g/cm³
肼	653	1.469	
一甲基肼	567	8.1	0.17
	585	8.21	0.29
	530	7.6	
偏二甲基肼	522	6.06	
	523	5.4	0.275

2.1.6. 热化学性质

液体无水肼的比热数据由Scott和Hough提供，具体数据见文献[13, 36]，两者最大偏差仅为1.0%，它们可用式(17)表达：

$$C_p[J/(g\cdot K)]=3.6993-5.8363\times10^{-3}T+1.2583\times10^{-5}T^2 \quad (17)$$

其蒸气比热容[13]方程见式(18)。

$$C_p[J/(g\cdot K)]=0.57679+2.2206\times10^{-4}T-5.0169\times10^{-7}T^2 \quad (18)$$

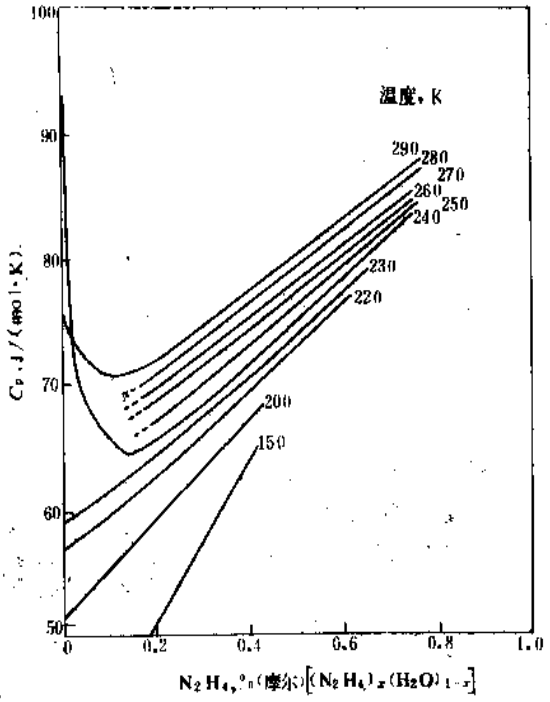


图12 肼水溶液的恒压热容曲线

液体一甲基肼和偏二甲基肼的比热数据是Aston[19]和Rocketdgne[37]提供的，并分别整理为式(19)和式(20)。

$$C_p[J/(g\cdot K)]=2.7313-7.2316\times10^{-5}T+1.6377\times10^{-6}T^2 \quad (MMH) \quad (19)$$

$$C_p[J/(g\cdot K)]=1.7033+3.6978\times10^{-3}T \quad (UDMH) \quad (20)$$

肼水溶液的恒压热容如图12所示，并可用式(21)表达。

$$C_p[cal/(g\cdot ℃)]=0.54994+0.36032x-1.8398\times10^{-3}T+1.8398\times10^{-3}T\cdot-1.73667\times10^{7}T^{-3}+3.85528\times10^{9}T^{-4} \quad (21)$$

其它有关生成热、燃烧热、蒸发热、熔融热、溶解热等热力学数据，都有不少作者进行了实验测定，具体数据可参见有关专著[7]。

2.1.7. 肼的分子结构

根据振动光谱和偶极矩数据表明，NH_2基不能绕N—N键自由旋转，从顺式或反式旋转90℃，需分别克服46.23和25.98kJ/mol能量。

不同作者用各种试验方法和理论计算得到的无水肼的键长与键角的数据示于表5。

表5 无水肼的键长与键角

键	键长，10^{-10}m	方法	文献
N—H	1.014	红外	[38]
N—N	1.5	红外	[38]
	1.46	X射线	[39]
键	**键角，°**	**方法**	**文献**
N—N—H	108	红外	[38]
	106	红外	[40]
H—N—H	112		[40]

有关一甲基肼，偏二甲基肼的分子结构数据，也为Aston[41]和Beamer[42]报道并收集在有关专著中[7]。同时发表了有关键能数据。

2.1.8. 光学电学性质

最常见的是折射率，肼及主要衍生物的折射率见表1。

肼-水，肼-偏二甲基肼二元系统的折射率如图13[45]所示，它可用于快速定量分析。有关数据可参见文献[11, 43~46]。

其中肼-偏二甲基肼体系的折射率还可用式(22)表达。

$$n_D^{20}=1.4683-0.09806x+0.04685x^2-0.0119x^3 \quad (22)$$

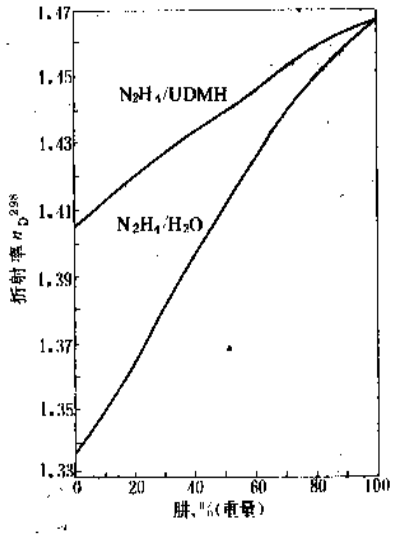


图 13　肼混合物的折射率

式中 x 为偏二甲基肼的摩尔百分数。

其它的光谱数据可参见文献[7]。

无水肼有自离子化作用，即：

$$2N_2H_4 \longrightarrow N_2H_5^+ + N_2H_3^-$$

Pleskov[47]测定了它的平衡常数 $K_i=2\times10^{-25}$。

2.1.9.　爆炸性能

无水肼在空气中的爆炸限是 4.7～100%(体积)，100%的上限表明肼蒸气可自分解爆炸，其分解可通过催化表面来引发。惰性气体的存在可大大提高其爆炸下限(见表 6)。

表 6　在各种气氛下肼的爆炸下限

混合体系	N_2H_4 爆炸下限%,(体积)	压　力 kPa	温　度 ℃
肼	100	1.6	29
肼-空气	4.67	100.9	92～102
肼-氮	38.0	100.5	109～112
肼-氩	37.0	100.9	105～118
肼-水	30.9	91.8～118.5	130～135
肼-水	37.4	28.5～35.3	98～100
肼-庚烷	86.8	53.9～110.2	104～133

2.2.　化学性质

肼是吸热化合物，具有碱性和还原性。其化学性质主要表现以下方面。

2.2.1.　热分解

虽然肼是一种有较高生成热的吸热化合物，但热分解温度仍高达 250℃。很多金属及其氧化物可催化这一分解过程，这些催化剂包括铜、钴、钼、铱及其氧化物，铁锈也起催化分解作用，在催化剂存在下分解温度大大下降。因此高浓度的肼应贮存于洁净的系统中。

肼的液体及蒸气的分解动力学和机理已有评述[48,49]，肼的热分解，难以实现单纯分解为氮和氢，过量的热，会同时有氨生成。

$$N_2H_4(g) \longrightarrow N_2(g)+2H_2(g) \quad \Delta H=-95.4kJ/mol$$
$$3N_2H_4(g) \longrightarrow 4NH_3(g)+N_2(g) \quad \Delta H=-156.9kJ/mol$$
$$N_2H_4(g)+H_2(g) \dashrightarrow 2NH_3(g) \quad \Delta H=-187.8kJ/mol$$

2.2.2.　酸-碱反应

肼与水反应呈弱碱性。

$$N_2H_4+H_2O \longrightarrow N_2H_5^+ +OH^- \quad K_b=8.5\times10^{-7}(25℃)$$
$$N_2H_4+2H_2O \longrightarrow N_2H_6^{2+}+2OH^- \quad K_b=8.9\times10^{-16}(25℃)$$

其碱性较氨弱。

$$NH_3+H_2O \longrightarrow NH_4^+ +OH^- \quad K_b=1.8\times10^{-5}(25℃)$$

原则上肼可形成两个系列的盐，即正一价肼鎓离子 $N_2H_5^+$ 和正二价肼鎓离子 $N_2H_6^{2+}$，但正二价肼鎓离子只在高浓度的酸溶液或固态时才存在；含这种离子的盐在水中水解成一价肼鎓离子的酸性溶液[50]。

肼的含氧酸盐，如硝酸盐、高氯酸盐有爆炸性，其叠氮化合物更易爆炸[48]。

肼的盐酸盐、氢溴酸盐、醋酸盐及烷基肼的氢卤酸盐等在工业上用作焊料添加剂[51,52]，这些化合物有酸的洁净作用，又有肼的还原作用，并且在焊接点上不留下固体残渣。

肼的硫酸氢盐难溶于水(25℃，3.41g/100g 水)，过量的硫酸会进一步降低其溶解度，这样，可用于从反应液或废水中分离肼。

无水肼与碱金属或碱金属氢化物反应形成肼的金属化物。

$$2Na+2N_2H_4 \longrightarrow 2NaN_2H_3+H_2$$
$$NaNH_2+N_2H_4 \longrightarrow NaN_2H_3+NH_3$$

这些肼的离子化物十分敏感，受热或与空气接触即可引起爆炸。但碱土金属的肼化物则敏感性较低[53]。这些肼化物带有更多的核电荷，能发生肼不能进行的反应[54]。

肼与二氧化碳及二硫化碳的反应分别生成肼基甲酸和肼基二硫代甲酸，可作进一步合成之用。

$$N_2H_4 \xrightarrow{CO_2} NH_2NHCOOH$$
$$N_2H_4 \xrightarrow{CS_2} NH_2NHCSSH$$

2.2.3. 还原作用

肼是强还原剂，肼在碱性溶液中还原能力较亚硫酸强，而弱于次磷酸；在酸性溶液中还原能力在二价锡 Sn^{2+} 和 Ti^{2+} 之间。

(1) 与氧、卤素、铬酸盐及金属离子的反应　肼与氧反应生成氮和水。

$$N_2H_4+O_2\longrightarrow N_2+2H_2O\quad \Delta H^0=-621.6kJ/mol$$

这个反应是火箭发动机中肼的燃烧、肼-氧燃料电池、锅炉用水除氧等过程的基本反应。

某些金属可以催化碱溶液中空气对肼的氧化作用，因此，在蒸馏肼溶液对铜和多价金属或它们的盐，必须被清除或钝化[55,56]。而钙、镁、锌、铝的氧化物可以使肼溶液稳定存在，不被空气氧化[57,58]。

在酸性溶液中肼与卤素反应[59,60]：

$$N_2H_4+2X_2\longrightarrow N_2+4HX$$

式中 X=F,Cl,Br,I。

其中与碘的反应是肼定量分析的基础，该反应可用于提纯含杂质的氢卤酸，除去废水中的痕量卤素。

与次氯酸盐的反应较复杂，因反应物摩尔比不同，可能形成氮、氨或叠氮酸，过量次氯酸钠与肼反应生成氮。

$$N_2H_4+2NaOCl\longrightarrow N_2+2H_2O+2NaCl$$

反应很激烈，反应物浓度要稀释到5%左右；次氯酸钙也能进行类似反应。这种反应常用于处理肼废料及肼的溢出物。

在三价铁或二价铜存在下，过氧化氢与肼反应生成氮和水，这可用于肼废水的处理。

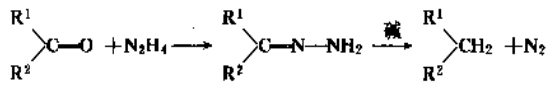
$$N_2H_4+2H_2O_2\longrightarrow N_2+4H_2O$$

铬酸盐与肼反应，铬被还原成三价铬的氢氧化物，从水中沉淀出来，用该方法处理含铬废水，可使铬残存量在2ppb以下[61]。

一些金属离子或氧化物，如铜、银、金、汞、镍、铂的离子或氧化物可被肼还原成粉末状金属，用于金属或塑料表面的镀膜或喷涂，也可用作还原催化剂[62,63]。

(2) 加氢还原　用肼及其衍生物还原有机化合物，比传统的压力加氢更为有利，肼有较大的立体异构选择性，有时只获得顺式异构体。

a. 羰基还原　酮和醛可被肼还原(Wolff-Kishner 反应)[64]：

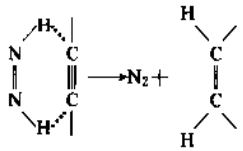


反应中间产物有腙的生成，碱可用醇盐或 NaOH，KOH[65,66]。

b. 催化还原　肼催化还原硝基化合物，主要是芳香族化合物。生成相应的胺；也可用于还原亚硝基化物、腈、肟、硝酸盐、亚硝酸盐及碳-卤化合物。

c. 二氮烯(diazene)还原　肼在有氧化剂共存时，能还原烯烃、炔烃、偶氮化物；该过程中肼被部分氧化生成二氮烯，二氮烯是实际上的还原剂。

$$N_2H_4\xrightarrow{[O]}HN=NH+H_2O$$



这种方法有很好的立体异构选择性，广泛地用于不饱和脂肪酸的还原反应。过程中所用氧化剂有 O_2、H_2O_2、I_2、碘酸盐、铁、氧化物和二价铜离子。

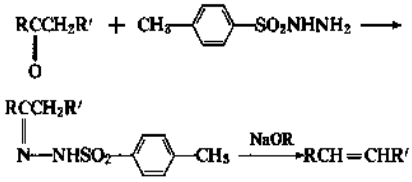
d. 合成醛　肼与芳香族羧酸进行 McFadyen-Stevens 反应也可制得相应的醛。

$$ArCOOH\xrightarrow{N_2H_4}ArCONHNH_2\xrightarrow{C_6H_5SO_2Cl}$$

$$ArCONHNHSO_2C_6H_5\xrightarrow{碱}ArCHO$$

蒸馏分离时要停留时间短，以免发生醇醛缩合或进行 Cannizzaro 反应[67]。

e. 合成烯烃　由甲苯磺酰肼与醛或酮反应，经 Bamford-stevens 反应[68]，通过碱催化分解转化为相应的烯烃。



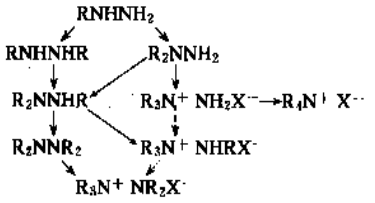
2.2.4. 二胺反应

肼被广泛地用于许多开链的和杂环含氮化合物的合成与生产，包括腙和偶氮化合物，吡唑、尿唑、三唑、四唑、哒嗪和三嗪[65]。

3. 肼的衍生物

3.1. 烷基肼

肼有四个可取代的氢和两个未成键电子对，可以形成很多烷基衍生物，包括一、二、三、四和五取代衍生物及它们的异构体，其中主要部分表示如下：



一甲基肼和偏二甲基肼作为空间技术所使用的火箭推进剂，已有近 30 年的工业生产史。烷基肼可用改进的 Raschig 法合成，用氯胺与相应的烷基胺反应生成。

一甲基肼的工业生产是由氯胺和一甲胺按下述反应进行的。

$$CH_3NH_2+NH_2Cl \longrightarrow CH_3NHNH_2$$

偏二甲基肼较一甲基肼用量大，各国工业化生产方法也有所不同，主要有 3 条路线。

(1) 氯胺法[69]　由氯胺和二甲胺反应，该过程合成液浓度低，提浓过程复杂，能耗高。

(2) 酰肼烷基化[70]　目前美国 Uniroyal, Inc. 的生产方法，由乙酰肼与甲醛、H_2 催化还原烷基化制得乙酰二甲肼，在碱性介质中水解生成偏二甲基肼。

$$CH_3CONHNH_2 \xrightarrow[\text{催化剂}]{HCHO/H_2} CH_3CONHN(CH_3)_2$$

$$\xrightarrow[H_2O]{\text{碱}}(CH_3)_2NNH_2+CH_3COO^-$$

(3) 亚硝胺还原法[71]　美国 FMC 公司在 1974 年以前一直采用该法生产，它是由二甲胺亚硝化和催化还原制备偏二甲基肼。

$$(CH_3)_2NH \xrightarrow{HONO}(CH_3)_2NN{=}O \xrightarrow[\text{催化剂}]{H_2}(CH_3)_2NNH_2$$

而后，发现其中间产物二甲基亚硝胺是一种致癌物，这就限制了该路线的发展，为此美国已停止了该路线的生产。

用肼直接烷基化时，被烷基取代的氮原子更易亲核，导致一个氮原子上被多次取代，从而无法生成单烷基肼。只有空间位阻较大的烷基，肼又大大过量时，可能实现一取代。烷基取代度的增加降低了肼的碱性和还原能力。

对称的二烷基肼可被氧化为偶氮烷 RN═NR；不对称二烷基则被氧化为四氮烯。例如，UDMH 可被 HgO、Cl_2、Br_2、I_2 或更方便地使用溴酸钾氧化得到产率 90% 的 1,1,4,4-四甲基-2-四氮烯 $(CH_3)_2NN{=}NN(CH_3)_2$[72]。四氮烯加热或光照下放出 N_2 得到四甲基肼，过程中形成自由基，可引发许多聚合反应[73]。

文献 [74~76] 对有关烷基肼的制备与性能进行了评述。

3.2.　芳香肼

芳香肼的合成是通过芳胺重氮化，而后水解重氮盐来实现的。文献 [76, 77] 对芳香肼的制备与性质已做过评述。

$$ArNH_2 \xrightarrow[HCl]{NaNO_2}(Ar{-}N{\equiv}N)^+Cl^- \xrightarrow[NaOH]{[H]}ArNHNH_2$$

通常由芳香烃卤化物与肼不能制备芳香肼，除非卤代基被邻近的电负性基团活化。如 2,4-二硝基氯苯可以与肼反应生成 2,4-二硝基苯肼，用于鉴别醛、酮的分析试剂。

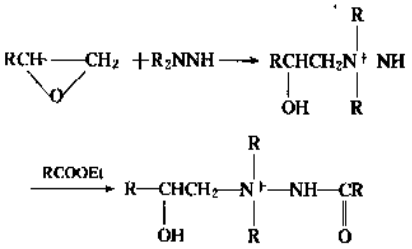
3.3.　羟烷基肼

环氧化物与肼反应得到羟烷基肼，由环氧乙烷可制备羟乙基肼[78]。

$$N_2H_4+\underset{\diagdown\,O\,\diagup}{CH_2{-}CH_2} \longrightarrow HOCH_2CH_2NHNH_2$$

这可用作植物生长调节剂，控制菠萝开花时间[79]；还可用于制造药物（抗原虫菌素），并作为丙烯腈聚合过程的稳定剂[80]。过量的环氧乙烷可制备多羟烷基肼，用于聚氨酯泡沫塑料生产中[81]。

二烷基肼与环氧烷烃生成非常活泼的胺——亚胺，它进一步与酯反应生成内盐，即胺化酰亚胺。



这类化合物用于胶粘剂、抗静电剂、照相制品、表面涂料和药物等领域，同时在聚合物化学中也获得应用[82~84]。

3.4.　酰肼及相关化合物

3.4.1.　羧酸酰肼

羟酸酰肼是由肼和羧酸、酯、酰胺、酸酐或酰卤制得的，通常与酯的反应进行得最好。酰肼在药物，感光制品和聚烯烃稳定剂方面有重要作用，并可制备许多杂环化合物。

肼与二元酸反应生成聚酰肼，在纤维纺丝中它具有极好的染色性；作为薄膜它对水有高度半渗透能力，可作为反向渗透膜用于海水脱盐[85]。聚酰肼高温脱水生成聚噻二唑，它可以抗沸腾的酸及碱的腐蚀，且在高温下仍保持其物理性能，是一种性能优异的新材料。现已有由肼-对苯二甲酸共聚和由肼-间苯二甲酸-对苯二甲酸共聚制备的聚噻二唑。

聚酰肼 聚噻二唑

文献［86，87］全面介绍了酰肼化学。

3.4.2. 含硫酰肼

由肼和二硫代酯或酸反应生成硫代酰肼，用作药物和杀虫剂。

$$RCSR + N_2H_4 \longrightarrow RCNHNH_2 \quad (S)$$

由肼和磺酰氯反应制得磺酰肼，这类化合物中有些作为发泡剂已在工业上应用。

$$RSO_2Cl + N_2H_4 \longrightarrow RSO_2NHNH_2$$

肼与异氰酸酯或硫代异氰酸酯反应制得肼基酰胺（氨基脲）和肼基硫代酰胺（硫代氨基脲），硫代氨基脲用于合成1,3,4-噻二唑，这是一类近来广泛研究用于除莠剂的化合物[88~90]。

$RNHCONHNH_2$ 氨基脲　　$RNHCSNHNH_2$ 硫代氨基脲

3.5. 杂环化合物

肼具备成环能力，生成一系列杂环化合物。其中最重要的是由肼和甲酰胺制得的1,2,4-三唑[91,92]。

$$N_2H_4 + 2HCONH_2 \longrightarrow \text{1,2,4-三唑} + NH_3 + 2H_2O$$

1,2,4-三唑是白色固体，熔点120℃，是生产多种杀菌剂的原料。其它杂环衍生物如三唑、四唑等可用作照相化学品。

3.6. 无机肼盐

多数用于炸药如硝酸肼、次氯酸肼、叠氮化物和氨基胍衍生物[93]。

4. 生产方法[94~96]

肼的制备途径归纳有以下几种：

① 氮及其化合物的还原；

② 氨的分解；

③ 氨的电化学氧化；

④ 氨及其衍生物的化学氧化；

⑤ 脲氧化。

从H_2N_2-NH_3-N_2H_4体系的标准自由能的差值ΔF^0（298K）表明由N_2和H_2直接合成肼从能量上看是不适宜的，从形成自由基上看，直接法对氨的生成更有利，见图14[45]。

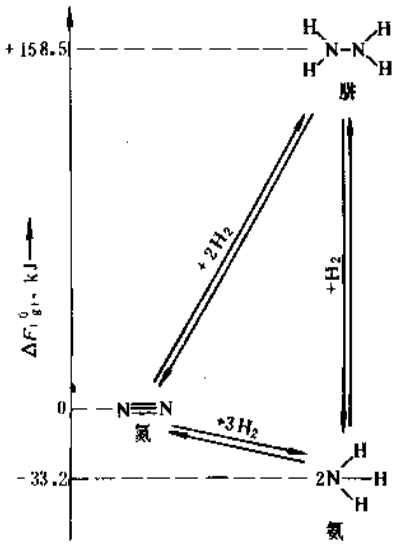


图14 气体H_2-N_2-NH_3-N_2H_4系统标准自由能（298K）的变化

至今为止，对氮的还原没有实用的解决方法。因此，只有NH_3及其衍生物才是生产肼的唯一有价值的原料。

理论上，两个NH_3分子偶合生成肼放出H_2，是一个理想的过程。然而，该反应吸热，效率极低；通过放电、光解、辐射作用使氨分解，只能得到少量肼。

因此，目前工业化的生产方法仅限于最后两类，即用氧化剂对氨（或尿素）部分氧化来制备肼。工业上常用的氧化剂是氯、次氯酸盐和过氧化氢。

制备肼的主要困难在于肼比氨的还原能力强，所生成的肼往往与氧化剂反应被消耗，为了避免这一副反应的发生，开始的Raschig法中采用大大过量的氨以使肼被稀释；后来Bayer改进了这一过程使反应在丙酮或甲乙酮存在下进行，所生成的肼与酮类化合物反应以连氮化合物的形式保留下来，最后水解重新给出肼和相应的酮，这就是酮连氮法[97~99]；在此基础上由PCUK（Produits Chimiques Ugine Kuhlmann）采用过氧化氢作氧化剂对Bayer酮连氮法进一步改进，开发出一种新颖、高效、清洁的工艺过程。

4.1. 拉西（Raschig）法[95,96,100]

拉西法工艺过程的总反应如下：

$$2NH_3 + NaOCl \longrightarrow N_2H_4 + NaCl + H_2O$$

其中分两步进行。首先氨与次氯酸钠在低温下迅速反应生成氯胺，而后氯胺再与过量的氨反应生成肼。

$$NH_3+NaOCl \longrightarrow NH_2Cl+NaOH$$

$$NH_2Cl+NH_3+NaOH \longrightarrow N_2H_4+NaCl+H_2O$$

第二个反应较慢，需在加压下升温至 130～200℃方可进行，是整个反应的控制步骤。由于肼是一强还原剂，对各种氧化剂均十分敏感，尤其是一些金属离子更可催化肼的氧化分解过程。该系统内主要的副反应是肼被氯胺氧化。

$$N_2H_4+2NH_2Cl \longrightarrow 2NH_4Cl+N_2$$

通过排除污染及添加使金属离子络合的螯合剂如胶、蛋白质等，可排除对该副反应的催化效应。减少副反应的另一措施是使氨大为过量，并保持系统内肼的浓度较低。这样条件下肼的收率可达 65%（以氯计）。这一较佳收率的取得，是以耗费大量能量为代价的，这包括大量剩余氨的循环及水的蒸发去除。

下面以 Olin 公司采用的流程为例进行说明，见图 15。

液氯连续地在稀氢氧化钠溶液中被吸收，生成次氯酸钠，该反应通过一个外部冷却的循环回路进行冷却，以避免次氯酸钠分解和氯酸盐的生成。通过测定循环的次氯酸钠溶液的氧化电位和密度，自动控制氯的流量及氢氧化钠流量。循环的次氯酸钠溶液应冷却至 30℃以下，以避免氯酸钠生成。同时应控制次氯酸钠溶液中氢氧化钠的含量在 1g/L 以下，因氢氧化钠含量高会造成结晶蒸发器中结疤。

液氨被稀释至 5～15%的水溶液，并添加约 250mg/L 的胶。浓度通过测定密度控制。而后氨水进入氯胺反应器，以 3∶1（摩尔）的过量在 5℃下与次氯酸钠反应，瞬间生成氯胺。含氯胺的物料立即加压进入肼反应器，与过量 20～30 摩尔的液氨反应，生成肼。此外采用液氨代替氨水有两个优点。一是利用稀释热可将反应混合物升温至 130℃，在两个反应竞争中，该温度有利于生成肼的主反应。二是这样使反应液中肼浓度较高，减小肼浓缩时的负荷。肼反应器中由于副反应生成的氮经水洗除氨后，在浓缩中用作氮封气体。

含 1～2%肼及氨、氯化钠和水的反应液经预热后送往氨回收系统。该系统由两个塔组成，第一个塔是加压脱氨塔，从塔顶回收液氨。塔底物料进入第二个塔，从塔顶除去剩余少量的氨及部分水。含水、氯化钠及肼的

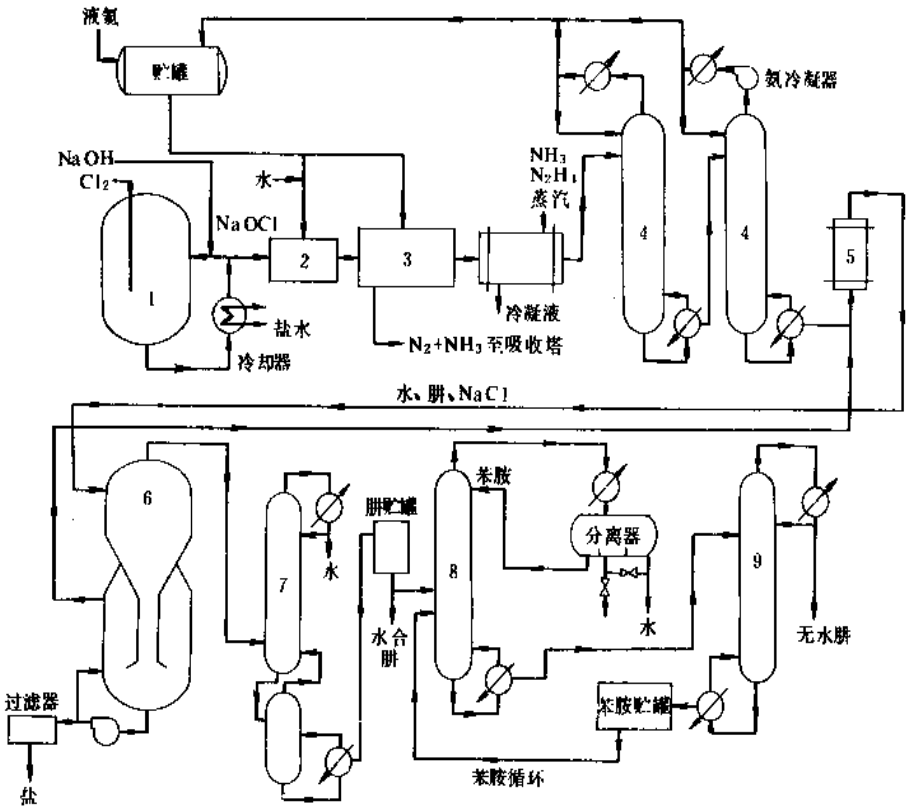


图 15　Olin 拉西法工艺流程简图

1—氯化反应器；2—氯胺反应器；3—肼反应器；4—氨回收塔；5—加热器；6—结晶蒸发器；7—水合肼塔；8—恒沸精馏塔；9—无水肼塔

釜液送入蒸发结晶器，在其中除去氯化钠及少量氢氧化钠结晶。从结晶器出来的蒸气（肼和水）进入水合肼塔，从塔顶除去水，釜液接近肼水恒沸物组成。

若由水合肼进一步生产无水肼时，则该恒沸组成物应与苯胺一起进入恒沸精馏塔，塔顶冷凝下苯胺和水，冷凝液的下层为苯胺，作为回流返回塔内，上层水进入生化处理池。含苯胺和肼的釜液进入无水肼塔，塔顶为最终产品无水肼，塔釜的苯胺返回恒沸精馏塔。

研究表明肼的收率随氨对次氯酸钠比例的增加而增加，根据实验数据整理出如下的关系，见式（23）[101]。

$$B=A+b\lg(C_{NH_3}/C_{NaOCl}) \qquad (23)$$

$$(NH_3:NaOCl=2\sim66)$$

式中 B——肼的收率，%；

A——在 $C_{NH_3}/C_{NaOCl}=1$ 时肼的收率，%；

b——常数。

过程总收率 65%（以 Cl_2 计），第一步反应氯胺收率 95%，第二步以氯胺计肼的收率 70%。

4.2. 酮连氮法[102~109]

这是 60 年代开发，70 年代中大规模工业化并迅速发展的一种方法。

它实际上是原有拉西法的一个改良。它是在脂肪族酮类的存在下，用次氯酸钠氧化氨得到腙、连氮或异腙。在过量酮存在下腙和异腙可转化为连氮。所生成的这些中间体与肼相比不易进一步被氧化，从而提高肼的收率。而肼是由这些中间体水解而生成的。

$$2NH_3+NaOCl+2CH_3-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-CH_3 \longrightarrow$$

$$\begin{matrix}CH_3 & & CH_3\\ \diagdown & & \diagup\\ C=N-N=C & & \\ \diagup & & \diagdown\\ CH_3 & & CH_3\end{matrix} +NaCl+3H_2O$$

现以德国 Bayer 所实施的方法为例，予以说明，见图 16。

氯和稀氢氧化钠溶液连续地在次氯酸钠反应器内生成次氯酸钠和氯化钠。次氯酸钠在 30～40℃及 200kPa 压力下与氨水和丙酮在酮连氮反应器中反应。在次氯酸钠：丙酮：氨＝1：2：20（摩尔）以及良好的混合条件下，其收率可达 98%（以氯计）[102]。稀合成液进入加压脱氨塔，脱去未反应的氨，氨被水吸收后再返回酮连氮反应器。脱氨塔釜液由腙、酮连氮及盐水组成。将其送入酮连氮塔，塔顶蒸出的是丙酮连氮与水的低沸点共沸物［沸点 95℃，55.5%（重量）的丙酮连氮］，塔釜为含少量肼及有机物的盐水。在上述操作过程中，向该塔内连续补加丙酮，使所有的肼均以酮连氮形式存在[95,110]。

$$(CH_3)_2C=N-NH_2+(CH_3)_2C=O \rightleftharpoons (CH_3)_2C=N-N=C(CH_3)_2$$

塔顶馏出的丙酮连氮在加压水解塔内于 1MPa 的压力下水解，生成丙酮和肼。

$$(CH_3)_2C=N-N=C(CH_3)_2+2H_2O \longrightarrow 2(CH_3)_2C=O+N_2H_4$$

丙酮由塔顶馏出，返回到酮连氮反应器中，釜液为 10～12%的肼水溶液。釜液进入浓缩塔，塔顶分出水，釜液基本上是水合肼。

文献报道[101]使用甲乙酮时的消耗定额为每吨纯肼 320kg；若使用戊酮，可降为每吨纯肼为 100kg。以氯计该方法总收率为 90%。

4.3. 过氧化氢法（PCUK 法）

该法由 PCUK（现改名 Atochem）开发并在法国 Lannemejan建成 5000t/a 的工业装置，采用过氧化氢代替次氯酸钠作为氧化剂，是对 Bayer 酮连氮法的一个革新。

在甲乙酮、乙酰胺和磷酸氢二钠的存在下，于 50℃和 101kPa（1atm）时氨与浓过氧化氢反应，总反应最终生成甲乙酮连氮和水[111,112]。

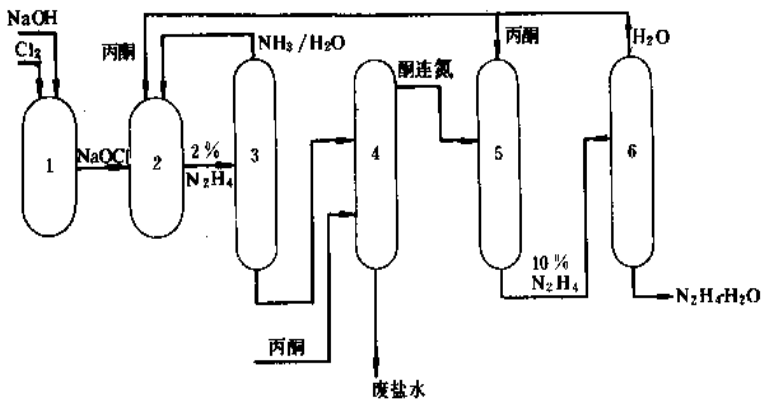
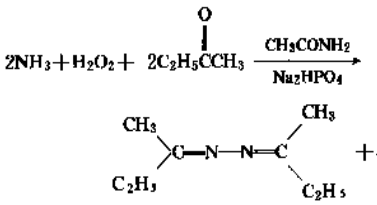
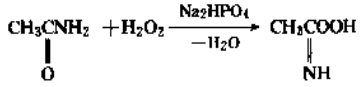


图 16 Bayer 酮连氮工艺流程简图

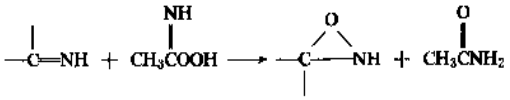
1—次氯酸钠反应器；2—酮连氮反应器；3—氨回收塔；4—酮连氮塔；5—加压水解塔；6—浓缩塔



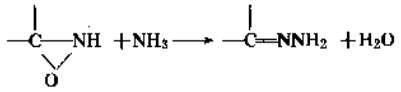
反应机理尚不十分清楚。氨和过氧化氢不能直接反应，似乎是乙酰胺作为氧的传递剂，在磷酸钠催化下生成亚胺过醋酸[113~117]。



亚胺过醋酸将甲乙酮与氨生成的 Schiff 碱氧化成氧杂异脲，并放出乙酰胺。



氧杂异脲继续氧化氨形成脲，脲又与过量的酮反应生成酮连氮。



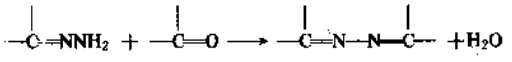


图 17 是 PCUK 法制肼的典型流程图。NH_3、H_2O_2、乙酰胺、磷酸氢二钠以及少量的醋酸和 EDTA 二钠盐加入到一组串联的 3 个反应器中，反应压力 0.3MPa，每个反应器停留时间均为 2h；3 个反应器温度分别为 50，50，60℃。

反应混合物进入氨回收塔，操作压力 1.0～1.5MPa，此时未反应的氨被回收，返回系统。塔釜液进入甲乙酮回收塔，操作压力 0.13MPa，塔顶馏出物为甲乙酮和痕量乙酰胺，循环至反应器。塔釜进入连氮塔，该塔常压操作，塔顶馏出物是甲乙酮连氮水溶液，塔釜为乙酰胺。

连氮的水解是在 3 个串联的塔中进行的[98]。一塔是填料塔，操作压力 0.6MPa，顶温 130℃，塔顶为富甲乙酮馏分，返回反应系统；塔底为富肼水溶液，进入二塔。二塔常压精馏，塔底为约 10%的水合肼水溶液，送入最后的精制塔；塔顶为水及以连氮形式存在的甲乙酮，该馏分进入第三塔，塔顶为甲乙酮，循环至反应器；塔底为连氮-水的混合物，再返回一塔。

从精制塔塔底得到纯的水合肼。

由分离系统中连氮塔塔釜得到的粗乙酰胺在一个固定床反应系统中，于 450℃气相催化脱水。催化剂是浸有磷酸的氧化铝。

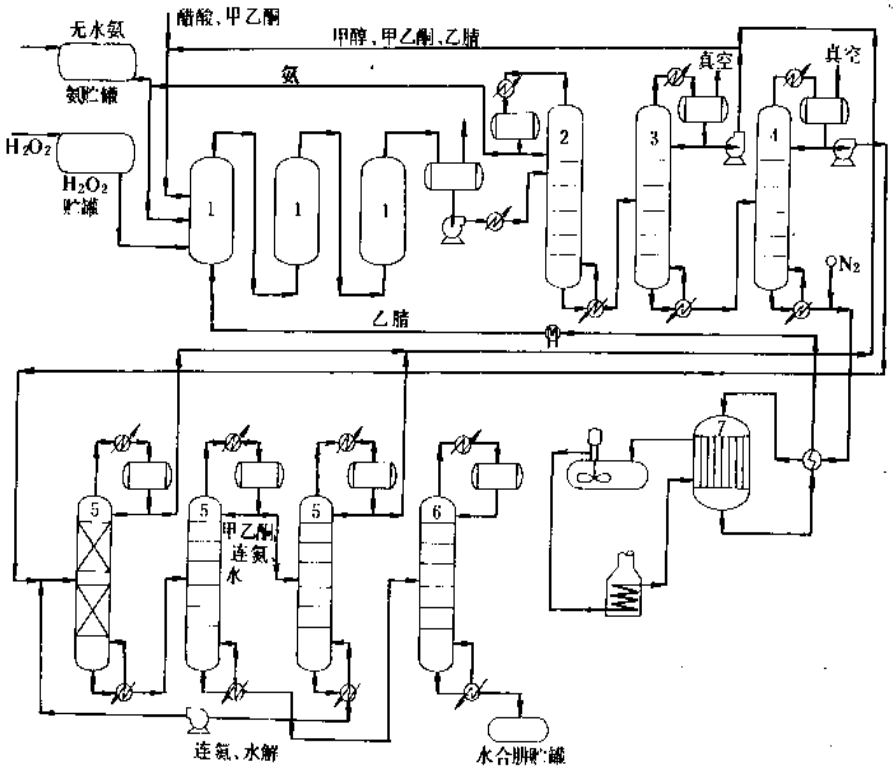


图 17　PCUK 法合成肼工艺流程

1—反应器；2—氨回收塔；3—甲乙酮回收塔；4—连氮塔；5—水解塔；6—精制塔；7—催化脱水反应器

日本从1981年开始研究以硅胶为催化剂的非均相催化反应[118]，以改进上述PCUK工艺。这是一个值得密切注意的动向。

4.4. 尿素法

早在1905年俄国化学家Н. М. Шестаков就提出由尿素制肼的反应，并解释了其机理。反应是：

$$NH_2CNH_2 + NaOCl + 2NaOH \longrightarrow N_2H_4 + NaCl + Na_2CO_3 + H_2O$$

它类似霍夫曼由酰胺制备伯胺的反应。图18是尿素法制肼流程简图[101]。

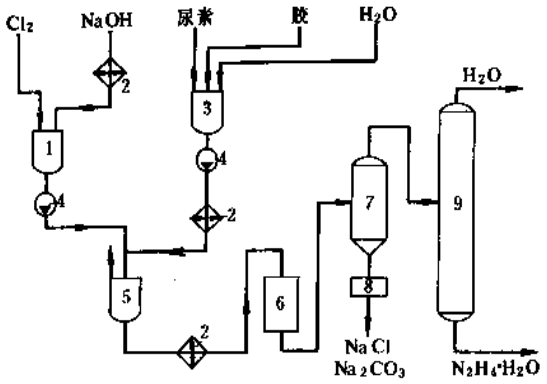


图18 尿素法制肼流程简图

1—次氯酸钠反应器；2—换热器；3—混合器；4—磅秤；5—肼反应器；6—中间容器；7—结晶器；8—离心机；9—肼浓缩塔

在一定温度下将尿素溶于水中，加入胶制得43%尿素溶液，且每升含胶量为500mg。在次氯酸钠反应器中30%的氢氧化钠溶液与氯反应，控制其有效氯含量为140～155g/L，残余氢氧化钠含量为170～190g/L。将4份体积的次氯酸钠-氢氧化钠溶液与1份体积的尿素溶液连续加到反应器内，反应热可使系统升至100℃，所得合成液中含肼35g/L。合成液经蒸发结晶器及离心机分离出NaCl和Na_2CO_3固体，其蒸气进入肼浓缩塔，塔釜得到水合肼。

4.5. 各种生产方法的比较[94～96]

现存的4个工业化方法各有其优缺点。尿素法主要优点是投资低，设备简单，对于小规模生产（小于1000 t/a)而言，它是最经济的一种方法。但由于使用的原材料价格较其它方法高，故在大规模生产时，无法与其它方法竞争，国外该方法已基本淘汰，而我国它至今仍是肼的主要生产方法。

拉西法与尿素法相比，原材料费用低，但设备投资和能耗较高，在生产规模大时，其总成本比尿素法低，它的保本规模为每年816t无水肼（折合1275t水合肼）。

与拉西法相比，酮连氮法又有着明显的优点，由于过程中酮连氮的生成，避免了肼的分解，因此酮连氮法合成收率接近理论值，而拉西法只是60～80%。在酮连氮法中，肼作为酮连氮与水形成低沸点共沸物从塔顶移出，其余水及盐留在塔釜。而拉西法由于肼水形成高沸点恒沸物存于塔底，因此大量水需蒸出。而且为了防止塔釜析出盐，还要预先蒸发除盐，故能耗大。据报道[119,120]为生产每磅肼，酮连氮法耗能65.27kJ (15.6kcal)而拉西法耗能203.34kJ (48.6kcal)，在能源紧张，价格上涨的情况下，酮连氮法的节能优点尤为重要。此外，酮连氮法设备投资较拉西法亦低。酮连氮法的缺点是要处理有机副产品，并消耗丙酮。但总起来看，酮连氮法优于拉西法，故近年来发展迅速。

过氧化氢法与拉西法及酮连氮法经济比较，主要取决于氯、氢氧化钠与过氧化氢的相对价格。该法收率75%，若有价廉的过氧化氢来源时，此方法颇具吸引力。该法使用甲乙酮，比丙酮贵，但生成的甲乙酮连氮不溶于水，容易分离，不必进行精馏，故能耗比酮连氮法还要低。该法另一重要优点是以过氧化氢代替氯，从而避免了由于氯及氯化钠所引起的诸如腐蚀、污染等一系列问题的发生。

表7给出了主要生产路线的技术经济数据的比较。

表7 主要生产方法技术经济比较

基准：地区：德国；能力：5000t/a；产量：5000t/a；时间：1988年；开工因子：100%

项 目	Raschig	Bayer	PCUK
原料消耗,t/t			
氨	1.180	0.930	0.819
氯	3.700	2.100	
苛性钠(100%)	4.170	2.370	
过氧化氢			0.895
丙酮		0.130	
丁酮			0.130
醋酸			0.118
催化剂及其它,美元	225.5	20.9	125.3
费用小计,美元/t	2716.25	1523.77	1718.6
能耗			
电,MW·h	2.050	1.920	1.213
冷却水,kt	1.750	1.650	0.850
工艺水,kt	0.025	0.018	0.005
中压蒸汽,t	50.00	40.00	20.00
费用小计,美元/t	605.5	504.71	266.00
总成本,美元/t	4922.82	3133.55	3385.70
总固定资产投资,百万美元	46.0	30.0	40.0

有关肼的制备的进展，可参阅文献[121]。

5. 产品规格和分析测试方法

5.1. 产品规格

肼通常以无水肼、水合肼形式作为产品出售，其它主要的衍生物有一甲基肼、偏二甲基肼和硫酸肼。表 8～表 11 给出了它们的质量规格。

表 8　无水肼产品质量规格[122]

项　目		标准级	单元推进剂级	高纯级
肼含量，%	≥	98.0	98.5	99.0
水分，%	≤	2.0	1.0	1.0
胺，%	≤			0.4
颗粒物，mg/L	≤	10.0	1.0	1.0
氯化物，%	≤		0.0005	0.0005
苯胺，%	≤		0.50	0.005
铁，%	≤		0.002	0.0004
非挥发残渣，%	≤		0.005	0.001
二氧化碳，%	≤		0.02	0.003
其它可挥发碳化物，%	≤		0.02	0.005

表 9　水合肼质量规格[96]

项　目		肼，%（重量）		
		64	54.4	35
肼，%				
最高		64.5	54.9	35.5
最低		64	54.4	35.0
水分，%	≤	36.0	45.6	65.0
铁，ppm	≤	50	30	20

表 10　主要烷基肼质量规格[122]

项　目		一甲基肼	偏二甲基肼
纯度，%	≥	98.0	98.0
水分，%	≤	2.0	0.3
颗粒物，mg/L	≤	10.0	10.0
胺类，%	≤		1.5
密度(25℃)，g/ml		0.868～0.876	0.795～0.797

表 11　硫酸肼质量规格[95]

项　目	指标，%（重量）	项　目	指标，%（重量）
硫酸二肼	96.5	硫酸铵	2.0
硫酸一肼	1.0	水	0.5

5.2. 分析方法

水溶液或混合物中肼的分析鉴定是以其弱碱性和强还原剂性质为基础的，也可利用衍生物的颜色判断。

肼是一种弱碱（$pK_b=6.07$），在没有其它碱存在的情况下，以甲基紫为指示剂，可用酸滴定之。

在没有其它还原剂存在的情况下，肼可用氧化还原法定量测定，最常用的是碘量法[123]。

$$N_2H_4+2I_2 \longrightarrow N_2+4HI$$

为了得到稳定的终点，必须维持 pH 值在中性附近，通常是添加 $NaHCO_3$ 或 CH_3COONH_2 作为缓冲剂，用淀粉作指示剂。除碘量法外，也可用碘酸钾法[124]，溴酸钾法[125]和高锰酸钾法[126]。

肼和烷基肼也可用气相色谱法分析，色谱柱是涂有聚乙二醇 400 的 Anakrom 载体，采用热导检测器[122]。

稀肼溶液用比色法[127]，痕量肼（低区 $1/10^9$）用碘选择性电极检测[74]。

6. 毒性和环境保护

6.1. 毒性和防护

肼及其衍生物的急性与慢性中毒已被详尽地研究过，文献［128～131］进行了报道。

即使在稀释的溶液中，肼也具有很高的毒性，它可通过口腔、皮肤及呼吸道进入人体，出现红肿、皮炎、过敏等症状；溅入眼睛可对角膜造成永久性伤害；口服会导致神经系统痉挛和忧郁，反复暴露于肼蒸气中会损伤肺、肝或肾，引起血液循环失调、皮肤过敏。长时间处于高浓度肼蒸气中，导致痉挛、休克、直至心血管损害而死亡。

肼、一甲基肼、偏二甲基肼的毒性稍有差别，其中以一甲基肼毒性最大，尤其对肾。偏二甲基肼对肝毒害较小。长期实验动物观察表明，肼及其甲基和苯基衍生物是诱变剂和致癌物，但未经人体验证。

目前通用的最高允许浓度（TLV）是：肼 1ppm，一甲基肼 0.2ppm，偏二甲基肼 0.5ppm；欧洲规定肼的最高允许浓度为 0.1ppm。人类对肼可觉察的最低浓度，对肼是 3.9～5.2ppm，对偏二甲基肼是 0.75ppm，均超出 TLV 值，因此工作场应有适当的监测装置[132]。

肼类及其衍生物的半数致死量见表 12。

表 12 肼、一甲基肼、偏二甲基肼的半数致死量

实验动物	中毒方式	半数致死量 LD_{50}, mg/kg		
		肼	一甲基肼	偏二甲基肼
白鼠	静脉注射	57	33	250
	口 服	59	33	265
鼠	静脉注射	55	33	119
	口 服	60	33	122
豚鼠	皮肤接触	192	49	1329
兔	静脉接触	26	12	1060
狗	静脉注射	25	12	1200
猴	内腹膜	20		60～100

操作场所必须有良好通风，以保证肼在空气中的浓度在 0.1ppm，最多不超过 1ppm，为此应配备可连续工作的现场分析检测装置。操作人员应备有手套、眼镜、靴子和防毒面具。接触过物料的皮肤和眼睛必须用大量水清洗，并进行医治。

中毒后无特效解毒剂，只能对症治疗。单氨基脂肪酸，大量维生素 B_6 对本品中毒有一定疗效；中毒后应检查肝、血相及其它易明显伤害的器官。

6.2. 环境保护[95]

肼对细菌、藻类和水中野生动物具有有害影响；因此含有肼的废水不允许排放。

含肼的废水和溢出物必须被收集、分析、处理；如用 NaClO 或 H_2O_2 氧化。由于肼也可以分解为 NH_3，所以还应检测排出物中 NH_3 的浓度。

7. 贮存和运输[95,96,133]

肼易挥发，易氧化，易催化分解，在贮存运输中要格外小心，肼蒸气可形成爆炸混合物（见表 6），其蒸气必须在低于爆炸限范围内操作。肼可燃烧，蒸气闪点较甲醛、乙醇高，40%以下的水溶液无闪点，但仍存在闪燃的可能性，必须注意防火。

肼有强的还原能力，可引燃木材、破布、纸屑等有机物，应避免与强氧化剂及有机物接触。

贮存肼的容器用低钼不锈钢制造，因为钼是肼分解的高效催化剂。低于 10%的肼水溶液可用冷轧钢制容器，高浓度及无水肼用铝材容器，钛材也可以。聚四氟乙烯、聚乙烯和聚丙烯也可使用，但不宜用聚氯乙烯。这些材料也适用于一甲基肼和偏二甲基肼。肼尤其是高浓度的肼，罐装前应仔细清洗贮罐，并进行钝化处理。再用氮气排空，装入肼后，加以氮封。这样条件下，肼可贮存 5 年不变质。

在无催化剂存在时，肼加热到 250℃也无明显分解。包括无水肼在内，对振动均不敏感；无水肼、一甲基肼、偏二甲基肼按有毒可燃液体对待。54.4%、60%的肼按有毒腐蚀性的液体处理；低浓度肼水溶液及肼的盐类不作规定。肼的 UN 编号为 2030。

肼避免与 CO_2 接触，水是肼的最理想灭火剂、清洗剂；无论生产、贮存、运输及用肼的其它场所，都应装有备用水源。

无水肼及其水溶液应服从有关危险品运输规则，如欧洲的铁路运输（RID）、公路运输（ADR）、国际海洋运输（IMCO）和航空运输（IATA）。

8. 用 途

肼产品多数是作为水溶液销售的。无水肼的唯一用途是作为火箭燃料或卫星及宇宙飞船用的单元推进剂。

肼大约 60%的产量被转化为它的有机衍生物；除此以外所有其它领域中的应用都是基于肼可作为还原剂，高能化合物并具有储氢能力这些性质上的。

肼及其衍生物最重要的用途是作为生产泡沫塑料的发泡剂和生产农药；其它应用包括药物、推进剂、有机合成等。

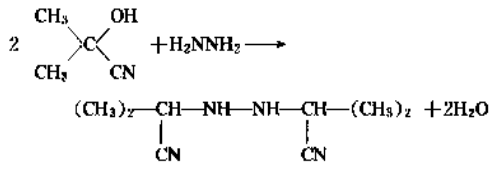
8.1. 发泡剂

发泡剂系指在聚合物中产生发泡作用形成孔洞的物质。主要是肼的衍生物。许多肼类发泡剂都已实现工业化生产；1987 年世界产量合计 25000t。它们都是 1,2-亚肼基（-NHNH-）或偶氮类衍生物，后者是用氯或过氧化氢氧化前者得到的。

发泡剂受热分解变为 N_2 和其它气体的混合物，因此，在聚合物中发泡形成气孔或气腔，主要已工业化生产的肼类发泡剂列于表 13。

发泡剂的分解温度取决于微粒尺寸、pH 值以及是否有活化剂（如 Ba、Ca、Zn 等盐）的存在。

最早的工业发泡剂之一是偶氮二异丁腈（AIBN），它用于海绵橡胶和聚氯乙烯（PVC）泡沫生产中，也可作为自由基聚合反应的引发剂。偶氮二异丁腈是由 2-甲基-2-羟基丙腈［75-86-5］与肼反应制得。



所生成的产物再经氯氧化最终生成偶氮二异丁腈[134,135]。

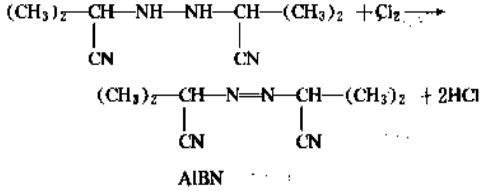


表 13　某些肼类发泡剂

化合物名称	CAS 登录号	结　构	空气中分解温度，℃	产气量，ml/g
偶氮二异丁腈	[78-67-1]	$(CH_3)_2C(CN)-N=N-C(CN)(CH_3)_2$	115	130
偶氮二甲酰胺	[123-77-3]	$H_2N-C(=O)-N=N-C(=O)-NH_2$	195～210	220～240
苯磺酰肼	[80-17-1]	$C_6H_5SO_2NHNH_2$	95	130
对甲基苯磺酰肼	[1576-35-8]	p-$CH_3C_6H_4SO_2NHNH_2$	103	120
4,4′-氧代双苯磺酰肼	[80-51-3]	o-$(C_6H_4SO_2NHNH_2)_2$	150	125

目前用量最大的发泡剂是偶氮二甲酰胺（AC 发泡剂），它是先由肼和尿素反应制得联二脲，再由氯氧化而得。

$$2H_2N-C(=O)-NH_2 + N_2H_4 \longrightarrow H_2NC(=O)NHNHC(=O)NH_2$$

$$H_2NC(=O)NHNHC(=O)NH_2 \xrightarrow{Cl_2} H_2NC(=O)N=N-C(=O)NH_2$$

AC 发泡剂是塑料工业中最常用的化学发泡剂。该品不助燃，且有自熄性、无毒、无臭味，不污染、不变色、不溶于一般的溶剂和增塑剂，因粒子细小很容易在塑料和橡胶中分散，常压发泡和加压发泡均可适用。其发气量高达 220～240ml/g，190℃下主要产生 N_2[60%(体积)]和 CO[35%(体积)]，也产生少量 NH_3 和 CO_2。

肼与相应的磺酰氯反应而得的磺酰肼也是一类重要的发泡剂。其制备过程与分解机理如下：

$$RSO_2Cl + N_2H_4 \cdot H_2O \xrightarrow{NaOH} RSO_2NHNH_2 + 2H_2O + NaCl$$

$$RSO_2NHNH_2 \longrightarrow N_2 + H_2O + (RSOH)$$

$$4(RSOH) \longrightarrow R-S-S-R + R-SO_2R + 2H_2O$$

这类发泡剂与早期使用的无机发泡剂（如 NH_4NO_2，NH_4HCO_3，$NaHCO_3$）相比，这些磺酸肼易于分散，可在高温下安全操作，并可改善气泡腔的结构，而且无色、无味、不留污痕，分解产物安全。

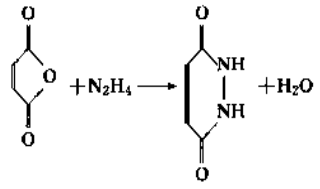
由磺酰肼与异氰酸反应制得的通式为 $R-SO_2-NH-NH-C(=O)-NH_2$ 的磺酰氨基脲是一类新型发泡剂，主要用于高软化点树脂的发泡。

有关发泡剂更详细的内容可参阅有关文献[136～139]。

8.2.　农　药

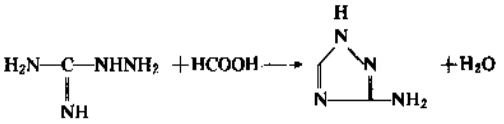
有近千种肼的衍生物被提出作为农药使用，申请了数百项专利，其中近 50 种化合物实现了工业化生产[140]；它们多数是杂环化合物，如三嗪，噁二唑、吡唑、哒嗪、噻二唑。表 14 给出了某些典型的品种。

最早作为农药应用的这类化合物是马来酰肼，它是一种除草剂，抑制草的生长，也是一种植物生长调节剂，可抑制洋葱、土豆贮存中的发芽，避免烟草植物上吸根的生长。它是由肼与马来酸或马来酐制得。



3-氨基 1,2,4-三唑是一种常用的除锈剂，它是肼与氰胺和酸反应制得。它用在葡萄园和果园作为选择性良好的除锈剂，每年消耗量数千吨。

$$N_2H_4 + H_2N-CN \longrightarrow H_2N-C(=NH)-NHNH_2$$



在 70 年代，三嗪类化合物变得日益重要，近年来，积极开发以三唑环为基础的新型杀菌剂。

有关肼类农药的结构、生产和使用情况可参阅有关文献[140～143]。

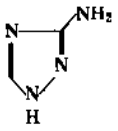
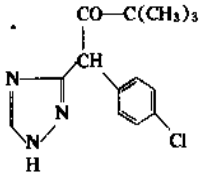
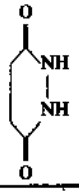
8.3.　水处理

在锅炉、热水加热系统及油井套管上，水中的溶解氧是主要的腐蚀原因，肼可以将溶解氧消除到检测不出的水平。

$$N_2H_4 + O_2 \longrightarrow 2H_2O + N_2$$

在室温时这一反应速度与亚硫酸盐脱氧法大体相当，但肼不会引入可溶性盐类。高温锅炉必须用肼除氧，因为

表 14 主要的肼基农药

化合物名称	结 构	CAS 登录号	生产厂	用途
三唑类				
3-氨基-1,2,4-三唑		[61-82-5]	Bayer Atochem	除草剂
三唑酮		[43121-43-3]	Bayer	杀菌剂
Propiconazole		[60207-90-1]	Clba-Geigy	杀菌剂
Dichlobutrazole			ICI	杀菌剂
三嗪类				
嗪草酮		[21087-64-9]	Bayer	除草剂
苯嗪草酮		[41394-05-2]	Bayer	除草剂
哒嗪类				
马来酰肼		[123-33-1]	Unirogal	除草剂

亚硫酸盐高温下分解成腐蚀性硫化物。

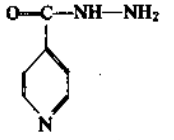
肼与铁反应在金属表面形成四氧化三铁的保护膜，防止进一步侵蚀，并可将铁锈还原成四氧化三铁，从而避免在锅炉热交换面上的沉积，可提高热效率延长使用寿命[144~146]。实践证明只要在锅炉系统中维持很低的肼的浓度（通常小于 0.1ppm），即可提供满意的防腐效果。

$$6Fe_2O_3+N_2H_4 \longrightarrow N_2+4Fe_3O_4+2H_2O$$

工业上使用的配方是被活化的水合肼[147]，含少量有机活性剂，即使在室温下也有效。

8.4. 药 物

异烟肼即 4-吡啶羧酸肼[54-85-3]，由异烟酸乙酯和肼合成，是已知抗菌剂中最强和最有效的抗结核药。自从该药问世以来，结核发病率稳定地下降。目前异烟肼仍作为抗结核的优选药物。


异烟肼

由肼衍生出的药物范围很广，尤其是许多含 1,2,4-三唑基团的杂环化合物具有广谱活性，已被用作抗抑制剂、抗高血压剂、抗菌剂，抗真菌剂。详细内容可参见关于肼类药物的专著[148]。

8.5. 推进剂与火炸药

无水肼作为液体火箭燃料，其比冲仅次于液氢。但与液氢相比，肼具有可贮存，不需保持低温等优点，且密度比液氢高得多。主要缺点是冰点稍高（2℃），安全性能稍差，因而它常常与偏二甲肼混合使用以克服其缺点。目前在美国已用于大力神 I 号运载火箭中。

肼也可作为单元推进剂，通过催化分解产生的气体产物用于驱动导弹和航天运载工具的姿态控制发动机。

$$3N_2H_4 \longrightarrow 4(1-x)NH_3+(2x+1)N_2+6xH_2$$

典型的催化剂由 Shell Chemical 和 Rocket Researeh 生产，通常是载于氧铝上铱或钌。

有关宇航及火箭推进系统的应用可参见有关专著[7]。

许多肼的衍生物如硝酸盐、高氯酸盐及叠氮化物等都可作炸药使用。

8.6. 其它应用

基于肼与氧反应的燃料电池已有商品提供。其电池反应为肼的阳极氧化和氧的阴极还原。产物氮和水无害，但由于价格高，妨碍了民用。

在摄影方面，由肼生成的杂环化合物如三唑、四唑等用作稳定剂、防雾剂及光谱敏化剂。在彩色摄影方面肼的衍生物可用作偶联剂。

肼的很多衍生物如腙和连氮化合物均作染料使用。最近日本肼公司合成了联乙酰二腙（BADH），该物质暴露在紫外线或加热时变色，是新一代功能颜料，用于彩色记录纸生产[149]。

由于肼的一些衍生物具有还原和螯合的能力，可作为抗氧剂和稳定剂使用。

总之，肼的应用已渗透到各个领域之中。

9. 经济状况[95,96,121]

在 1960 至 1980 年间，世界上肼的生产能力得到了飞快的增长，如图 19 所示。主要生产厂家的生产方法及生产能力，列于表 15。1988 年西方世界总生产能力为 60000t 水合肼，其消耗结构如图 20 所示。

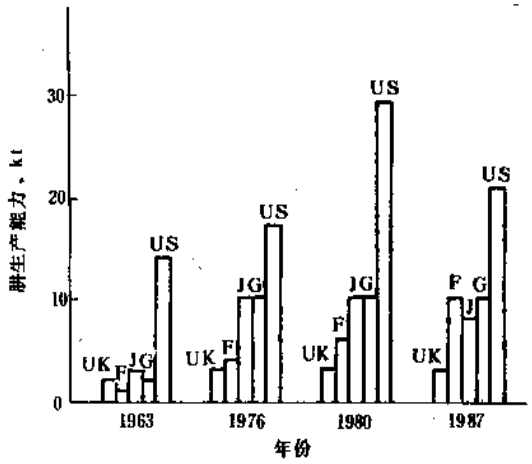


图 19　西方主要国肼生产能力变化

US—美国；G—德国；J—日本；F—法国；UK—英国

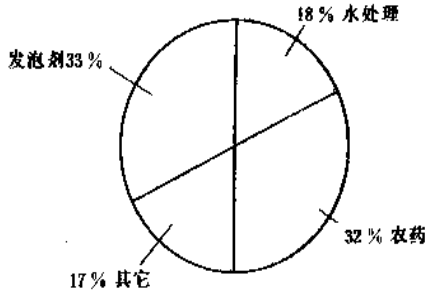


图 20　肼的消费结构

表 15　西方主要水合肼生产厂状况（1988 年）

国家	生　产　厂	能力，kt	方法
美国	Olin	5	拉西法
		10	酮连氮法
	Mobay	10	酮连氮法
联邦德国	Bayer	10	酮连氮法
法国	Atochem	10	过氧化氢法
英国	Schering	3	酮连氮法
日本	Toyo Hydrajene Otsuka	2	拉西法
	Mitsubishi Gas	3	酮连氮法

从 60 年代到 70 年代，肼的生产发生了较大的变革。1975 年前生产方法主要是拉西法，1966 年西方及日本的总产量为 16400t，由 15 个厂家生产，千吨级厂家仅 3 个，其中拉西法生产的肼占 97%，其余 3%为尿素法。而到 1979 年，西方及日本肼的总产量已达 35240t，基本上由 10 个千吨以上的厂家生产，其中 6400t 规模的 3 家均采用酮连氮法，该法在肼生产中占 55%，跃居首位。而拉西法下降到 36%，这期间拉西法的生产装置非但没有增加，反而有下降趋势；其余 9%的生产能力为过氧化氢法。小规模生产厂家及尿素法工艺基本已被淘汰。

目前，在肼的生产中酮连氮法已占 70%，过氧化氢法 20%，拉西法 10%。新建厂均采用 Bayer 酮连氮法。图 21 给出了肼生产路线的发展状况。

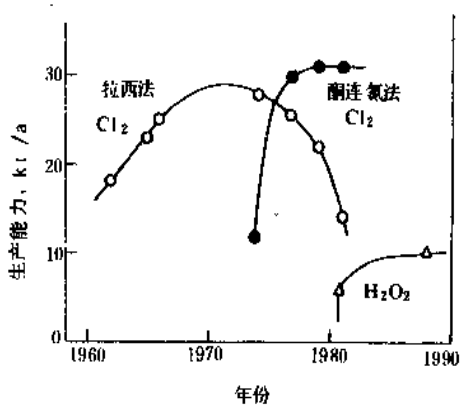


图 21　肼生产路线的发展趋势

最近日本三菱瓦斯化学公司在 1993 年春投产了年产 8000t 水合肼的工厂，用于生产产氧剂叠氮化钠[150]。韩国 Otsuka Chemicals 也建成了年产 7000t 水合肼装置，生产塑料发泡剂[151]。中国将在天津塘沽建设年产 10000t 的水合肼装置，采用德国 Bayer 技术，主要生产 AC 发泡剂。

参考文献

[1] Fischer, E., *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **8**, 589～594(1875).

[2] Curtius, Th., *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **20**, 1632(1887).

[3] Bruyn, L. De, *Red. Trav. Chim. Pays Bas*, **13**, 433(1894).

[4] Powell, R., "Chemical Process Review Series", No. 28, Noyes Development Corp., Park Ridge, N. J., 1968.

[5] Galland, R. W., *Hydrocarb. Process.*, **8**, 117～126(1969).

[6] Yaws, C. L. et al., *Chem. Eng.*, **25**(11), 91～100(1974).

[7] Eckart, W. S., "Hydrazine and Its Derivatives", John Wiley & Sons, Inc., New York, 1984.

[8] Elverum, G. W. et al., *JPL Memo*, **30**(12), 20～79(1952).

[9] Corcoran, J. M. et al., "NAVORD Rept. 2087", NOTS 824, 1954.

[10] Grelecki, C. et al., "1st JANNAF Liquid Propellant Meeting", vol. I, pp. 1～22, 1959.

[11] Chang, E. T. et al., *J. Phys. Chem.*, **72**, 2556～2562(1968).

[12] Hieber, V. W. et al., *Z. Elektrochem.*, **40**, 252(1934).

[13] Scott, D. W. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **71**, 2293～2297 (1949).

[14] DeBruyn, C. A. L., *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **28**, 3085(1895).

[15] Wilson, R. Q. et al., *Chemical Eng. Progr., Symp. Series*, **3**, 115～117(1952).

[16] Burtle, J. G., *Ind. Eng. Chem.*, **44**, 1675～1676(1952).

[17] Smith, I. D. et al., "NASA Ref. Publ. 1013", N78-13234, 1977.

[18] Agarwall, H. P. et al., *Ind. J. Chem.*, **17A**, 428～429 (1979).

[19] Aston, J. G. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 1939～1943 (1951).

[20] Aerojet General Corp., "Handbook of Properties of UDMH and MMH", Rept. 1292, Aerojet Gen. Corp., 1958.

[21] AD 507864(1970), Marsh, W. R. et al..

[22] 米镇涛，《一甲肼-水系统汽液平衡关系的研究》，黎明化工研究院(内部资料)。

[23] AD A065046(1978. 5), Gray, A. et al..

[24] Aston, J. G. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 6202～6204 (1953).

[25] AD 458288(1964), Chang, E. T. et al..

[26] Barger, J. N. et al., "Application of Alkylhydrajine to Rocket Power Plants", Rept. 1293, Aerojet Gen. Corp., 1958. 5.

[27] Carleton, L. T., *Ind. Eng. Chem., Chem Eng. Data Series*, **1**, 21～24(1956).

[28] AD A042039(1976. 10), Chang, E. T. et al..

[29] Ahlert, R. C. et al., *J. Chem. Eng. Data*, **7**, 158～160(1962).

[30] Семишин, В. И., *Ж. О. Х.*, **8**, 654～661(1938).

[31] Walden, P. et al., *Z. Phys. Chem.*, **165A**, 241～271(1933); **168A**, 419(1934).

[32] Mason, D. M. et al., *J. Phys. Chem.*, **56**, 1008～1010 (1952).

[33] Metalectro Corp., "Rept. M55－1 ONR", 1955. 9.

[34] Horvitz, D., in Metalectro Corp., "Rept. M54－1 ONR", 1954. 3.

[35] Bernard, M. L. et al., *J. Chim. Phys. France*, **62**, 732～735 (1965).

[36] Hough, E. W. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 5774～5775 (1950).

[37] Rocketdyne, "Engineering Properties of Rocket Propellants (U), Final Rept. R－6535", AFRPL－TR－66－122, 1966. 7.

[38] Herzberg, G., "Spectra of Diatomic Molecules", 2nd ed., p. 195, Van Nostrand, Princeton, N. J., 1957.

[39] Collin, R. L. et al., *Acta Crystallogr.*, **4**, 10～14(1951).

[40] Yamaguchi, A. et al., *Spectrochim. Acta*, **16**, 1471～1485 (1960).

[41] Aston, J. G. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 2484～2486 (1952).

[42] US 3875924(1975), Bayles, J. J. (US Navy).

[43] US 2908439(1957), Barrett, W. T. et al. (W. R. Grace & Co.).

[44] Wiley, R. H. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 2295～2296 (1948).

[45] Parnnetier, G. et al., *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **1961**, 982～985 (1961).

[46] Class, J. B. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 2937～2939 (1953).

[47] Плесков, В., *Ж. Ф. Х.*, **13**, 662(1940).

[48] Audrieth, L. F. et al., "The Chemistry of Hydrazine", John Wiley & Sons, Inc., New York, 1951.

[49] Davis, M. L. et al., "Kinetics, Thermodynamies, Physico-Chemical Properties and Manuefacture of Hydrajene", Cryozenic Lab., Dept. of Chem., Ohio State Univ., Air Material Command, Wright- Patterson Air Force Base, Dayton, Ohio, 1952. 3. 15.

[50] Bock, H., *Z. Naturforsch. B Anorg. Chem. Org. Chem.*, **178**, 426(1962).

[51] US 2612460(1952), Willard, H. H. et al. (McCord Corp.).

[52] US 3220892(1965); US 3223561(1965), Durham, H. N..

[53] Linke, K. H. et al., *Z. Anorg. u. Allg. Chem.*, **376**, 289(1970).

[54] Kaufmann, Th., *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.*, **3**, 342(1964).

[55] Cuy. E. J. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **46**, 1786(1924).

[56] Hodgkinson, W. R., *J. Soc. Chem. Ind. London*, **33**, 815 (1914).

[57] GB 738441(1952), Haller, F. (Olin Mathieson Corp.).

[58] GB 778347(1954), Haller, F. (Olin Mathieson Corp.).

[59] Roberto, U. et al., *Chim. Ind.* (Turin), **6**, 93(1904).

[60] Browne, A. W. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **30**, 60(1908).

[61] US 3537896(1970), Nohse, W. et al. (Laney Lab. Inc.).

[62] Reed, R. A., *Chem. Prod. Chem. News*, **20**, 271(1957).

[63] Reed, R. A., "Hydrazine and Its Derivatives", in "Lectures, Monographs and Reports No. 5", The Royal Institute of Chemistry, London, 1957.

[64] Wharton, P. S. et al., *J. Org. Chem.*, **26**, 3615(1961).

[65] 黄鸣龙,中国科学,10,711(1961)。
[66] Cram,D. J. et al. ,*J. Am. Chem. Soc.* ,84,1734(1962).
[67] Babad,H. et al. ,*Tetrahedron Lett.* ,25,2927(1966).
[68] Cassanova,T. et al. ,*Bull. Soc. Chim. Fr.* ,(3～4,Pt. 2),922 (1975).
[69] US 3168568(1965), Clark, C. C. et al. (Olin Mathieson Chemical Corp.).
[70] BE 839664(1976),Grimm,R. A. et al. (Ashland Oil Co.).
[71] US 3154538(1964),Lima,D. A. (FMC Corp.).
[72] US 3135800(1964),McBride,W. R. (US Navy).
[73] US 2818379(1957),Watson,J. S. (Olin Mathieson Chemical Corp.).
[74] Kost,A. N. et al. ,*Russ. Chem. Rev.* ,33,159(1964).
[75] Ohme,R. et al. ,*Z. Chem.* ,8,41(1968).
[76] Brown,E. V. et al. ,*Method. Chim.* ,6,73(1975).
[77] Enders, E. , in Houben-Weyl, "Methoden der Organischen Chemie",4th ed. ,vol. x/2,pp. 169～692,pp. 750～756, Georg Thieme Verlag,Stuttgart,1967.
[78] US 2660607(1953),Gever,G. et al. (Eaton Lab. Inc.).
[79] Gowing,D. P. et al. ,*Science*,122,1267(1955).
[80] JP 7402178(1974), Sakai, H. et al. (Toray Industries, Inc.).
[81] GB 987354(1965),(Farbenfabriken Bayer,AG).
[82] Mckillip,W. J. et al. ,*Chem. Rev.* ,73,255(1973).
[83] Mckillip, W. J. et al. , "Advances in Urethane Science and Technology", vol. 3, pp. 81 ～ 107, Technomic Publishing Co. ,Inc. ,Westport,Conn. .
[84] Culbertson, B. M. , "Eneyclopedia of Polymer Science and Tehnology",suppl. vol. 2,pp. 50～64,John Wiley & Sons. , Inc,New York,1977.
[85] US 3954607 (1976), Halling, R. A. (E. I. Du Pont de Nemours & Co. ,Inc.).
[86] Paulson,H. et al. ,"The Chemistry of Functional Groups", pp. 515～600,John Wiley & Sons,Inc. ,New York,1970.
[87] Müller,E. ,同[77],pp. 121～168.
[88] US 4172092(1978),Malone,J. A. (Mobay).
[89] FR 1252335(1974),Casalonga,A. (Akzo).
[90] Kurzer,F. et al. ,*Chem. Rev.* ,70,111(1970).
[91] EP 44438(1980),Beer,H. (Chemie Linz).
[92] EP 3550(1978),Kaiser,R. (Bayer).
[93] Urbanski, T. , "Chemistry and Technology of Explosives", vol. 3,Pergamon Press,New York,1967.
[94] 米镇涛,黎明化工,35～40(1989);39～42(1989)。
[95] "Ullmann",5th ed. ,vol. A13,pp. 177～191,1989.
[96] "Kirk-Othmer",3rd ed. ,vol. 12,pp. 734～771,1980.
[97] FR 1315346(1962),Kohnen,H. et al. (Bayer).
[98] FR 2323635(1975),Schirmann,J. P. et al. (PCUK).
[99] FR 1162413(1958),Meyer,R. et al. (Rhône-Poulenc).
[100] Raschig, F. , *Ber.* , 40,4587(1907);DE 198307(1907), Raschig, F. ; US 910858(1909),Raschig, F. ; Raschig, F. , "Schwefel und Stickstoffstudien", Verlag Chemie, Berlin,1924.
[101] Копьин, Н. В. , "Гиппагидпазинжцн", Москова Хеппя, 1980.
[102] US 3077383(1963),Mundil,R. (Farbenfabriken Bayer).
[103] US 3773831(1973),Jefferys,G. V. et al. (Fisons Ltd.).
[104] US 3622566(1971),Huck,G. et al. (Bergwerksverband GmbH).
[105] DE 1126395(1962),Paulsen, S. R. (Bergwerksverband GmbH).
[106] US 3382281(1968),Jankowski,A. et al. (Bergwerksverband GmbH).
[107] US 3189411(1965),Kohnen,H. et al. (Farbenfabriken Bayer).
[108] DE 2639011(1977),Schirmann,J. et al. (PCUK).
[109] US 3481701(1969),Otsuka, M. et al. (Otsuka Chemical Co.).
[110] US 3494737(1970),Mundil,R. (Farbenfabriken Bayer).
[111] US 3869541(1975),Weiss,F. et al. (PCUK).

jingdian fuyin

静电复印　Electrophotography

郭明哲　机械工业部天津复印技术研究所(1.,2.,4.)
徐凤兰　机械工业部天津复印技术研究所(3.)
张西萍　机械工业部天津复印技术研究所(5.,6.)

1. **概述**…… 862
2. **静电复印过程**…… 862
2.1. 充电…… 863
2.1.1. 非接触的电晕充电方式…… 863
2.1.2. 接触充电方式…… 864
2.2. 曝光与静电潜像…… 864
2.2.1. 感光体的光谱响应与光源的光谱…… 864
2.2.2. 光学系统…… 865
2.2.3. 静电潜像的形成…… 865
2.2.4. 静电潜像的转移…… 866
2.3. 显影…… 867
2.3.1. 双组分磁刷(接触)显影法…… 867
2.3.2. 双组分飞翔(非接触)显影法…… 869
2.3.3. 磁性单组分显影法…… 870
2.3.4. 非磁性单组分显影法…… 871
2.3.5. 液体显影法…… 872
2.3.6. 反转显影法…… 872
2.4. 转印…… 872
2.4.1. 静电转印法…… 873
2.4.2. 压力转印法…… 873
2.4.3. 粘着转印法…… 873
2.5. 定影…… 874
2.5.1. 非接触式定影…… 874
2.5.2. 接触式定影…… 874
2.6. 消电与清洁…… 875
2.6.1. 消电…… 875
2.6.2. 清洁…… 875
3. **感光体**…… 876
3.1. 基本要求…… 877
3.1.1. 接受电位…… 877
3.1.2. 暗衰特性…… 877
3.1.3. 感光度与光谱响应…… 877
3.1.4. 残余电位…… 878
3.1.5. 疲劳…… 878
3.1.6. 其它…… 878
3.2. 硒感光体…… 878
3.2.1. 纯硒感光体…… 878
3.2.2. 小比例硒-砷感光体…… 879
3.2.3. 硒-碲合金感光体…… 879
3.2.4. 硒-砷感光体…… 879
3.2.5. 硒感光鼓制造工艺…… 879
3.3. 氧化锌感光体…… 879
3.3.1. 结构与材料性能…… 879
3.3.2. 氧化锌-树脂分散系模型及感光体特性…… 880
3.3.3. 制造工艺…… 880
3.3.4. 特殊应用…… 880
3.4. 硫化镉感光体…… 881
3.4.1. 光电导特性…… 881
3.4.2. 静电复印性能…… 881
3.4.3. 制造工艺…… 881
3.5. 有机光导感光体…… 882
3.5.1. 结构…… 882
3.5.2. 材料性能…… 882
3.5.3. 感光体性能…… 884
3.5.4. 制造工艺…… 884
3.6. 非晶硅感光体…… 884
3.6.1. 结构与性能…… 884
3.6.2. 制造工艺…… 885
3.6.3. 应用特性…… 885
3.7. 几种感光体特性的比较…… 885
4. **显影剂**…… 885
4.1. 干式显影剂的色调剂…… 887
4.1.1. 基本要求…… 887
4.1.2. 组成…… 887
4.1.3. 制备方法…… 889

4.2. 干式显影剂的载体…… 889
4.2.1. 主要功能与要求…… 889
4.2.2. 磁刷显影用载体…… 890
4.3. 液体电泳显影剂…… 891
5. 应用…… 891
5.1. 个人用复印机…… 891
5.2. 办公用复印机…… 892
5.3. 工程图纸复印机…… 892
5.4. 数字式复印机…… 892
5.5. 彩色复印机…… 892
6. 展望…… 893
参考文献…… 893

1. 概 述

1938年C. F. Carlson发明了静电复印[1~3]，其方法是利用带电的光导体有选择地放电，形成静电潜像，然后，用带电的粉末使静电潜像显影成可见像。静电复印技术的发展，迄今已有50多年的历史[4~8]，在这个发展过程中积集了许多科学工作者的智慧，形成照相科学的一个重要分支。静电复印机已以其快速、高图象质量、高可靠性等特点成为办公自动化的主要设备，并普及、渗透到社会的各个角落。

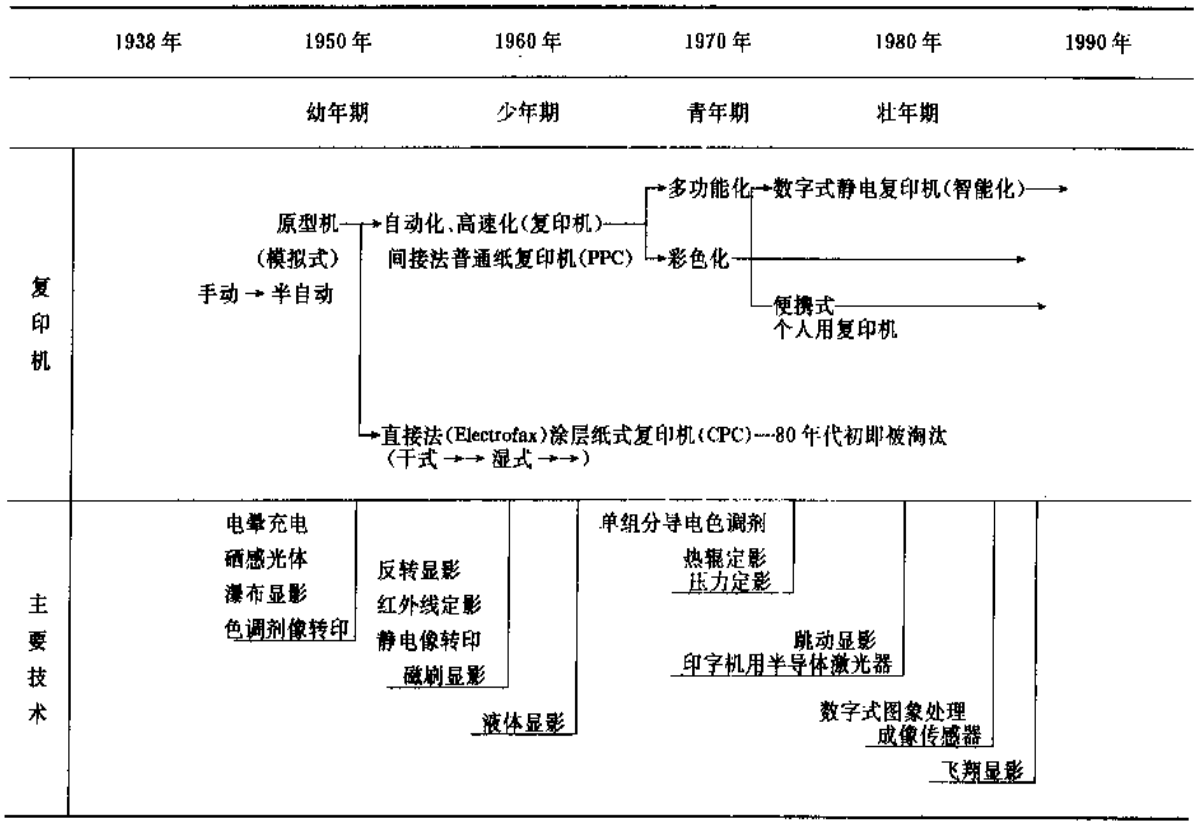
静电复印技术的进步可用表1概略表示。80年代后期，静电复印应用技术已进入成熟期，但人们仍不断探求提高图象质量和实现彩色复印的方法，为开发高功能、智能化、复合型复印机以及简易、小型、价廉、无公害复印机而努力。

静电复印机有许多分类方法，目前尚无统一分类规范。图1举出静电复印机的3种分类方法。

2. 静电复印过程

静电复印有直接法和间接法两种过程（参见复印），图2以方框图表示模拟式及数字式间接法的静电复印过程（图中圆圈表示静电复印过程，虚线部分表示数字式复印机的曝光方式）。该过程由充电、曝光、显影、转印、定影、清洁6个基本步骤组成。其特点是感光体可重复使用，复印品为普通纸，是最广泛使用的复印方法。直接法复印过程只有充电、曝光、显影、定影4个步骤。显影的色调剂图象被定影在氧化锌感光纸上形成复印品。此法虽步骤简单，但感光体不能重复使用，复印品成本高而被淘汰。另一种复印过程（属于间接法），由充电、曝光、静电潜像转移（将感光体上形成的静电潜像转移

表1 静电复印机及其主要技术的发展



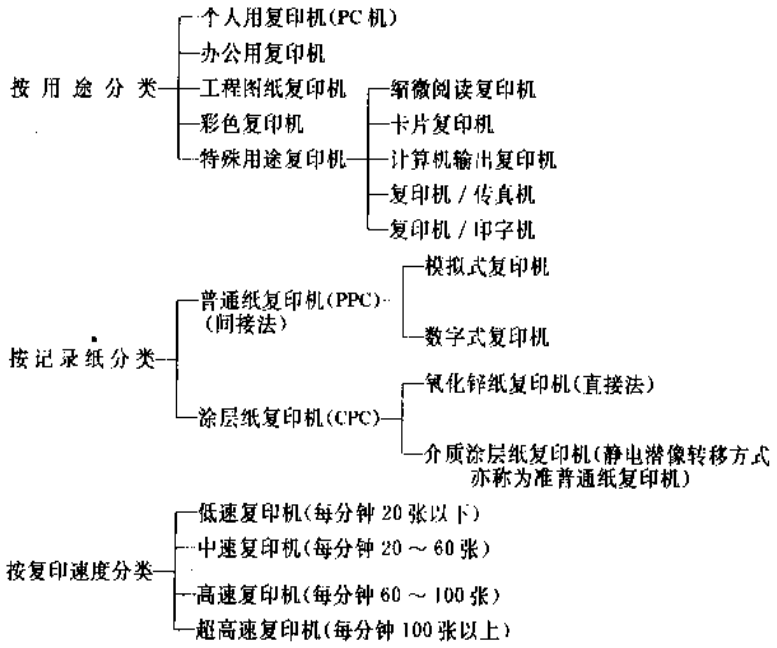


图 1　复印机的几种分类方法

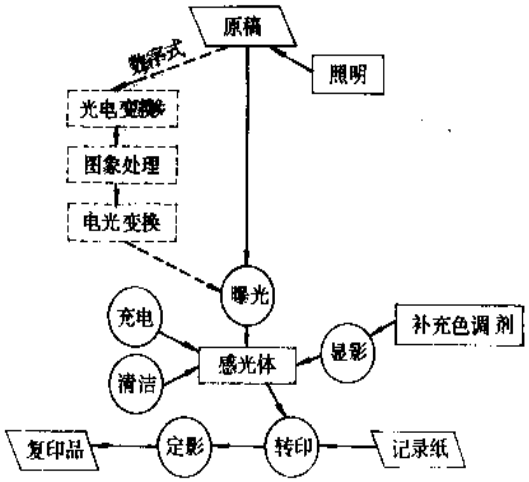


图 2　模拟式和数字式静电复印过程方框图

到涂有很薄的绝缘层的纸上)、对涂层纸上的潜像显影、定影 5 个步骤组成。其特点是感光体可重复使用，且不受显影和清洁过程的损伤，故使用寿命长。但缺点是必须使用专用的涂层纸，故难以推广而被淘汰。

下面介绍每个基本步骤的各种实用技术。

2.1.　充　电

充电是指对感光体表面均匀充以某种极性的电荷，使其具有一定的表面电位，这是形成潜像的首要条件，称为敏化。实用感光体的带电方式可分为接触充电方式和非接触充电方式两类，如图 3 所示。

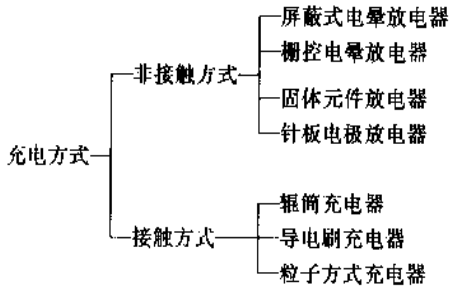


图 3　感光体充电方式的分类

2.1.1.　非接触的电晕充电方式

(1) 屏蔽式电晕放电器　1948 年 C. D. Oughton 和 W. E. Bixby 发明电晕放电器[9]。屏蔽式电晕器由直径 50～100μm的钨电晕丝和接地屏蔽罩组成，通常用单根电晕丝，其结构和充电方式如图 4 所示。

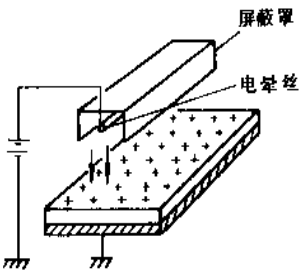


图 4　屏蔽式电晕放电器充电方式

充电器的效率取决于它的几何尺寸、电晕丝的直径和根数以及丝与感光体的距离。对一种特定结构来说，当丝与感光体的间距固定不变时，充电速度取决于电晕丝向感光体充电的离子电流大小以及它们相对移动的速度。屏蔽罩内表面贴半绝缘膜，能提高充电效率[10]。

(2) 栅控电晕放电器 1950年L. E. Walkup[11]发明栅控电晕放电器。其结构是在屏蔽式电晕放电器的开口面增设几根金属丝或金属网作为栅极。栅极距感光体表面1～2mm，其作用是通过调整栅极的偏压控制流到感光体上电晕离子的量，从而控制感光体的表面电位。其优点是充电均匀并能防止过量充电，缺点是结构稍为复杂，充电效率较低。对于要求连续色调的高质量复印机和易电击穿的感光体来说，使用栅控电晕器较为适宜。电晕丝式电晕器能快速充电，适用于高速复印机。

电晕放电会使大气中的氧分子离子化而生成臭氧。负电晕放电比正电晕放电产生的臭氧量大一个数量级。人能嗅到的臭氧量为0.02ppm，环境卫生要求臭氧浓度小于0.1ppm。因此，为了除去臭氧，通常采用装有活性炭的臭氧过滤器。

2.1.2. 接触充电方式

(1) 导电刷充电器 导电刷充电器的结构如图5所示，图中所用感光鼓由有机光导感光体制。充电刷的电阻率为10^3～$10^5\Omega\cdot cm$，刷毛可用掺炭的丁苯橡胶等材料，将施加500～2000V直流电压的充电刷接触于感光体表面，随着充电刷和感光体的旋转而均匀充电[12]。

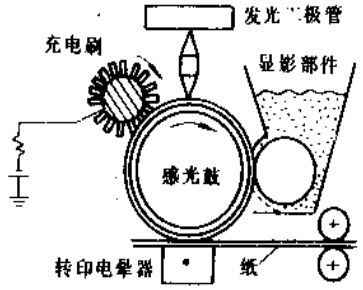


图5 发光二极管印字机上采用的导电刷充电器

充电刷可用1.5kV以下的电压充电，这样容易控制充电电位。但因充电刷与感光体直接接触，当感光体上有针孔之类的缺陷时，则需要控制每一根刷毛的电流密度，以防止电流集中于该处而产生电击穿现象。另外，清洁不好时，充电刷受污染，会降低充电电位。实用时，须解决其污染问题。

(2) 辊筒充电器 辊筒的结构是用导电橡胶包在金属芯材(如铁、铜合金等)上。高压电源与金属芯连接，使施加电压的充电辊筒与感光体接触转动，由于电荷的转移使感光体充电。典型的例子如图6所示。充电辊筒也可不与感光体紧密接触，因为通过空隙的放电现象也能充电。

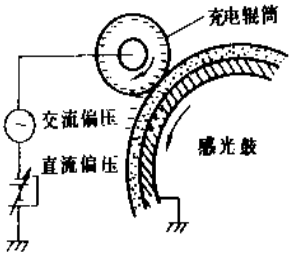


图6 辊筒充电方法

由于导电橡胶辊筒会受臭氧氧化而变质，因此，可采用半导电材料(电阻率10^5～$10^{10}\Omega\cdot cm$)做导电辊筒。利用材料电阻值对温度的依存性，可用加热的方法控制充电电位。此法已实际应用于LBP-LX型激光束印字机。

接触式充电器产生的臭氧浓度仅为电晕充电器的1/500，故可看作不产生臭氧的无公害充电方法。1989年已实际应用，预测今后将迅速扩大应用。

2.2. 曝光与静电潜像

2.2.1. 感光体的光谱响应与光源的光谱

经充电而均匀带电的感光体对原稿的光像曝光就形成静电潜像。各种感光体各有其光谱响应范围，典型的

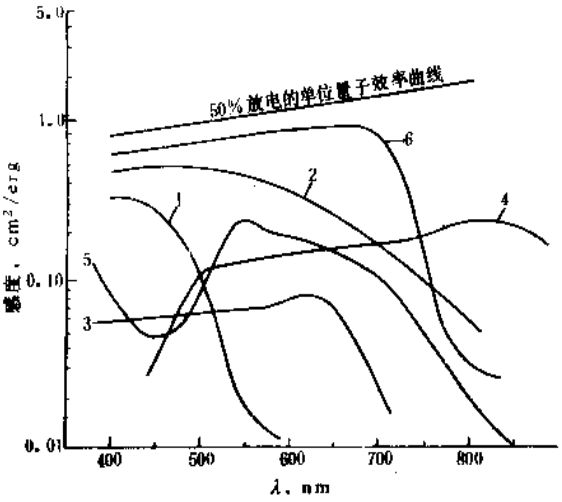


图7 典型的静电复印感光体的光谱响应曲线

1—硒；2—三硒化二砷；

3—聚乙烯咔唑和三硝基芴酮的等摩尔络合物；

4—IBM公司的Emerald；5—含粘结剂的硫化镉膜层；

6—用氢掺杂的非晶形硅

$1erg=10^{-7}J$

感光体光谱响应曲线如图 7 所示［由于采用了限定光敏性（50%或 90%放电）的不同实验，图中曲线所代表的光敏性绝对值有可能相差两倍］。曝光光源的发光波长和光强必须与感光体相匹配。复印机和印字机使用的光源及其发光波长示于表 2。

表 2　曝光光源和发光波长

曝　光　光　源	发光波长，nm
He Cd 气体激光器	442
Ar 气体激光器	488
荧光灯	543
卤素灯	500～900
He-Ne 气体激光器	632
发光二极管	660～710
半导体激光器	760～830

2.2.2.　光学系统

静电复印成像光学系统可分为模拟式光学系统和数字式光学系统。

（1）模拟式复印机的光学系统　模拟式成像光学系统的类型如图 8 所示。

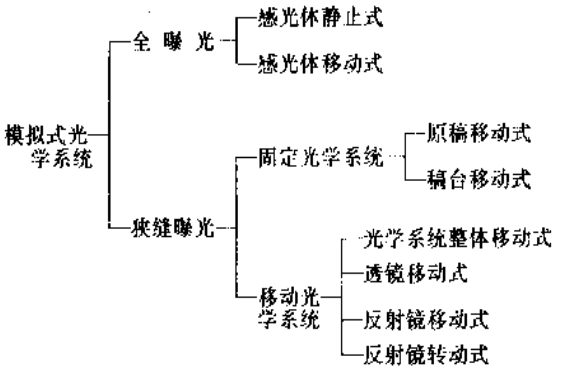


图 8　模拟式成像光学系统的类型

（2）数字式复印机的光学系统　数字式复印机的光学成像系统由读取输入系统和书写光学系统两部分构成[13]。

读取系统是对原稿进行光扫描，然后分解成像素单位，再将其光密度信号转换成电信号，输入中央控制器，利用数字化技术对图象进行处理。扫描方式的类型如图 9 所示。

对于彩色复印的原稿，还必须在读取系统中将图象的颜色分解成三原色，然后再对分解的色光进行光电变换。颜色的分解方法如图 10 所示。

书写的光学系统是将经中央控制器处理的图象信号通过电光变换器件，将光像对感光体曝光。书写光学系统有图 11 所示各种类型。

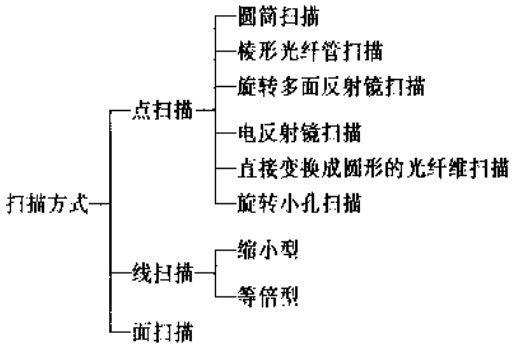


图 9　数字式复印机读取系统的扫描方式

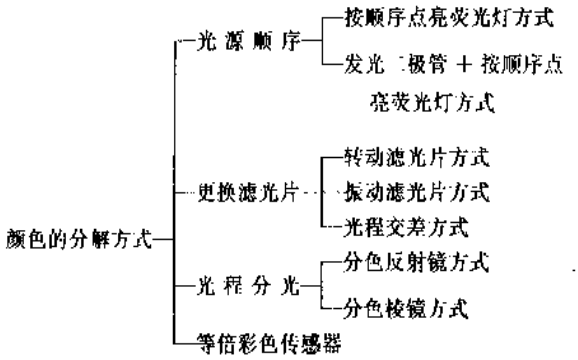


图 10　颜色分解方法的类型

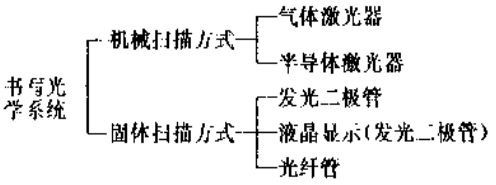


图 11　书写光学系统的类型

2.2.3.　静电潜像的形成

形成潜像的主要方法可用图 12 表示之。

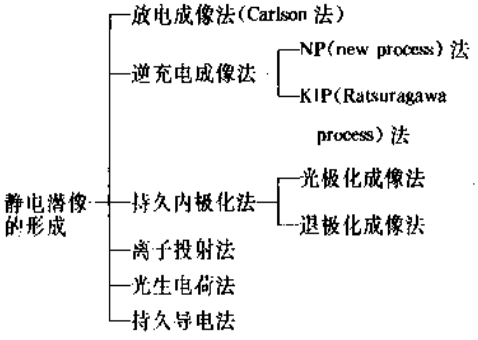


图 12　形成静电潜像的主要方法

下面介绍其中几种实用的方法。

(1) 放电成像法 (Carlson 法) 这是经典的静电潜像形成方法，也是静电复印技术中最常用的方法。它要求感光材料具有高的暗电阻，通常其暗电阻率为 10^{13}～$10^{15}\Omega \cdot cm$，无光照时能保持表面电荷。当光照时，感光体吸收光子，激发产生电子-空穴对。这些光生载流子在电场的作用下，反方向移动，分别与感光体表面电荷以及底基界面的感光电荷复合。于是，在光照区和非光照区形成电位反差，即形成静电潜像。如图 13 所示。

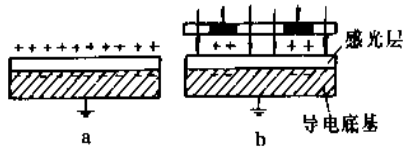


图 13 放电成像法

a. 已充电的感光体；b. 通过胶片光像进行曝光

感光体层的充电-放电曲线如图 14 所示。

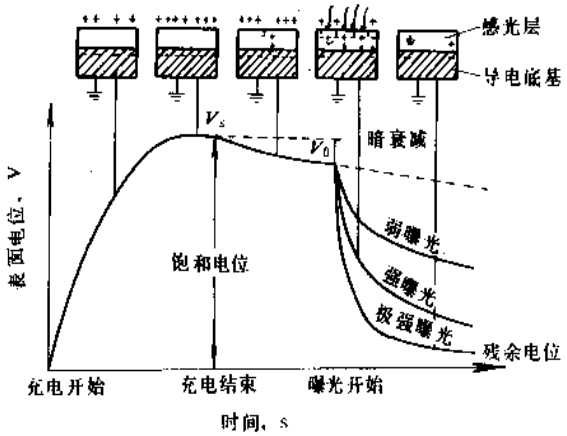


图 14 感光体充电-放电曲线

(2) 逆充电成像的 NP 法 有些感光材料虽有良好的感光性能，但其暗电阻率低，表面电位暗衰减太快，难以应用于 Carlson 法。为此，将这类感光体做成表面包有绝缘膜的 3 层结构，如图 15 所示。这种结构的感光体形

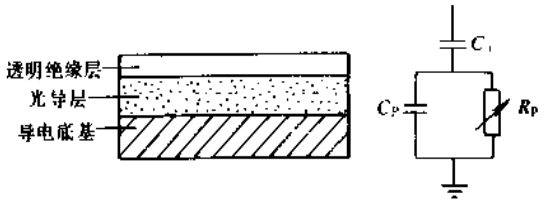


图 15 有绝缘膜的感光膜层结构及等效电路

C_i—绝缘膜电容；R_P—光导层电阻；C_P—光导层电容

成静电潜像有几种方法[14]。其中，1965 年日本佳能 (Canon) 公司成功地创立了 NP 法[15]。NP 法形成静电潜像的主要步骤：第一步，对感光体均匀电晕充电；第二步，对光像曝光同时用交流电晕消电；第三步，全面曝光。静电潜像形成过程和感光体表面电位变化曲线示于图 16。

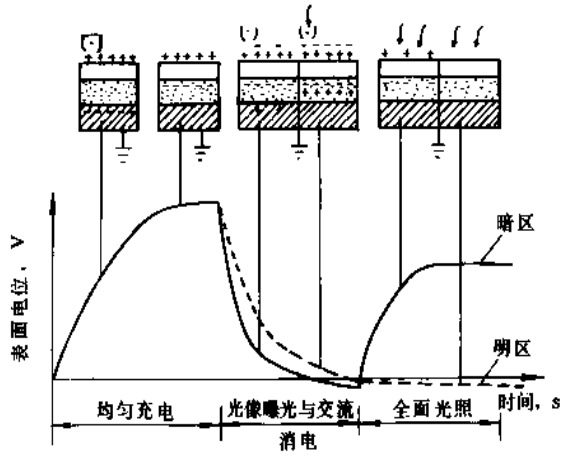


图 16 NP 法过程表面电位变化曲线

(3) 离子投射法(记忆法) 1971 年美国 Electroprint 公司的 J. Burdige 发表了离子投射法的专利[16]。但最早用于 PPC 复印机上是日本 Canon 公司，如超高速 PPC 的 NP-8500 型 (77 张/min)。此外，Olympus 光学工业公司也曾生产此类复印机[17]。

离子投射法通常采用在细网孔金属网上涂一层光电导材料，做成感光体。它在暗处能保持静电荷，而光照时因导电而消电[18]。基本原理如图 17 所示。其步骤如下：首先对网状感光体充电；然后曝光形成静电图象，这时感光体网具有栅极的作用，称为电子蜡纸功能，即在不带电区的网孔让电晕离子通过，而带电区的网孔控制或不让同极性的离子通过；最后用电晕放电在介质涂层纸上形成静电潜像。

网状感光体具有记忆效应，形成的静电潜像可重复使用，故一次曝光可获得数十张复印品。感光体无需清洁，无磨损，使用寿命长。因图象由相应于曝光量大小而获得电位高低的网点构成，所以能再现中间色调。但感光网制造较难，且解象力取决于网孔大小，故有一定的局限性。

2.2.4. 静电潜像的转移

1953 年 L. E. Wallkup 发现感光体的电荷潜像可转移到其它介质的表面上[19]。这种技术称为静电像转移法 (transfer of electrostatic images)，简称 TESI。接受转移静电像的材料必须具有保持静电潜像的能力，如绝缘材料：聚酯、聚苯乙烯、聚乙烯等薄膜，也可用涂介质层的静

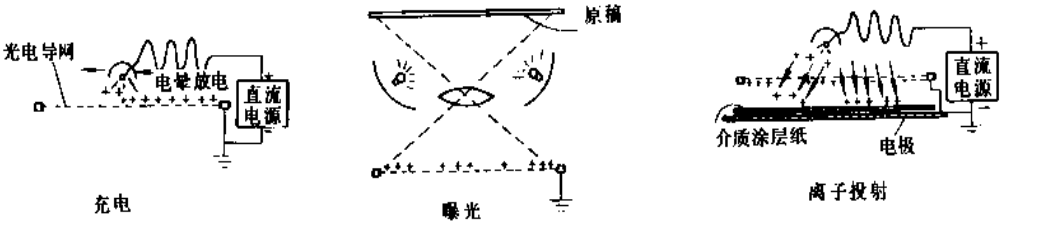


图 17　离子投射法的各个成像步骤

电记录纸。这些材料没有感光性能，因此，潜像显影时无需避光。

关于静电潜像转移技术曾报道了许多方式[20,21]，Jepsen等提出分为两类：一为顺序转移法，一为同时转移法[22]。前者的商品复印机称为 EG 方式，后者称为 Varian 方式。

(1) 顺序转移法　顺序转移法是先在感光体上形成静电潜像后再转印到静电记录纸上，两步骤按顺序进行。它有许多方式[23~26]。典型例子如 EG101 型复印机[27]。其基本原理示于图 18。在感光体形成正电潜像之后，将上表面涂有导电材料的电介质薄膜叠放在感光体上，闭合开关 A，施加负电压，电压范围 1000～2000V，使接触的两个表面分开，在分离时仍保持所加电压，分离过程中达到某个临界点（正好处于空气击穿之前）时，放电电流穿过像区的空隙，在电介质表面产生一个感光体静电像的正电镜像，分离后断开开关 A，接通开关 B，于是导电涂层降到地电位，完成静电像从感光体向电介质的转移。负电潜像也可用类似的方式进行。

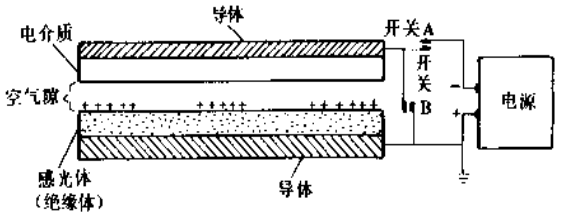


图 18　顺序转移法示意图

(2) 同时转移法　同时转移法是感光体上静电潜像的形成和向静电记录纸上转移同时进行的方法。它也有许多方式[28~30]。Schaffert 和 R. Meline 提出的压力转印[31]也应属于此类型。基本原理如图 19 所示，将具有透明导电底基的透明电介质薄膜叠放在感光体上，用几千伏高电压施加于透明底基，同时对光像曝光，然后使电介质薄膜从感光体表面分离，分离时仍须保持电压。曝光形成潜像的同时电荷向电介质薄膜转移，形成在光照区带有电荷，而非光照区为电中性的静电潜像。

顺序转移法主要应用于复印机。同时转移法能获得高感度，可用于 CRT（阴极射线管）印字机。Ricoh 公司

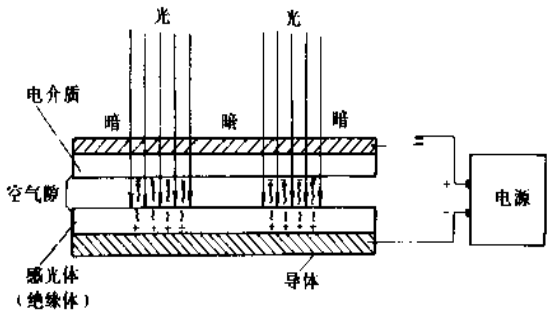


图 19　同时转移法示意图

的 CR-1000 型彩色复印机，就是利用潜像转移法的应用实例。

2.3.　显　影

显影是指着色的带电微粒子（色调剂）受静电潜像的电场作用而附着于感光体上，形成可见的色调剂图象。这是影响复印品质量的关键技术，因此，显影方法和显影剂的研究一直非常活跃。主要的显影方法可用图 20 表示。为了实现静电复印的高速化、彩色化、高质量复印图象、无公害等，各种显影新方法层出不穷，但多数未广泛应用。实用中以双组分磁刷显影法为主，唯独日本 Canon 公司采用磁性单组分跳动显影方式。

另外，显影电极极为重要。它能克服潜像电场的边缘效应，使大面积实心潜像形成均匀电场，获得无边缘效应的显影效果，因而能再现大面积实心像和连续色调。显影电极的作用如图 21 所示。如有效控制显影电极的偏压，还可改变图象的反差。甚至可达到反转显影的目的。

2.3.1.　双组分磁刷（接触）显影法

干式双组分显影法是指显影时使用由色调剂组分和载体组分构成的双组分显影剂。色调剂的带电量是显影获得良好图象的重要参数。色调剂通过与载体摩擦获得一定电极性和数量的电荷。通过调整色调剂的配方或载体包膜层的配方，可方便地调整它们的摩擦带电特性。而且，在显影装置中利用搅拌器可使它们均匀混合和充分摩擦，容易使色调剂获得单一电极性和适当的稳定带电

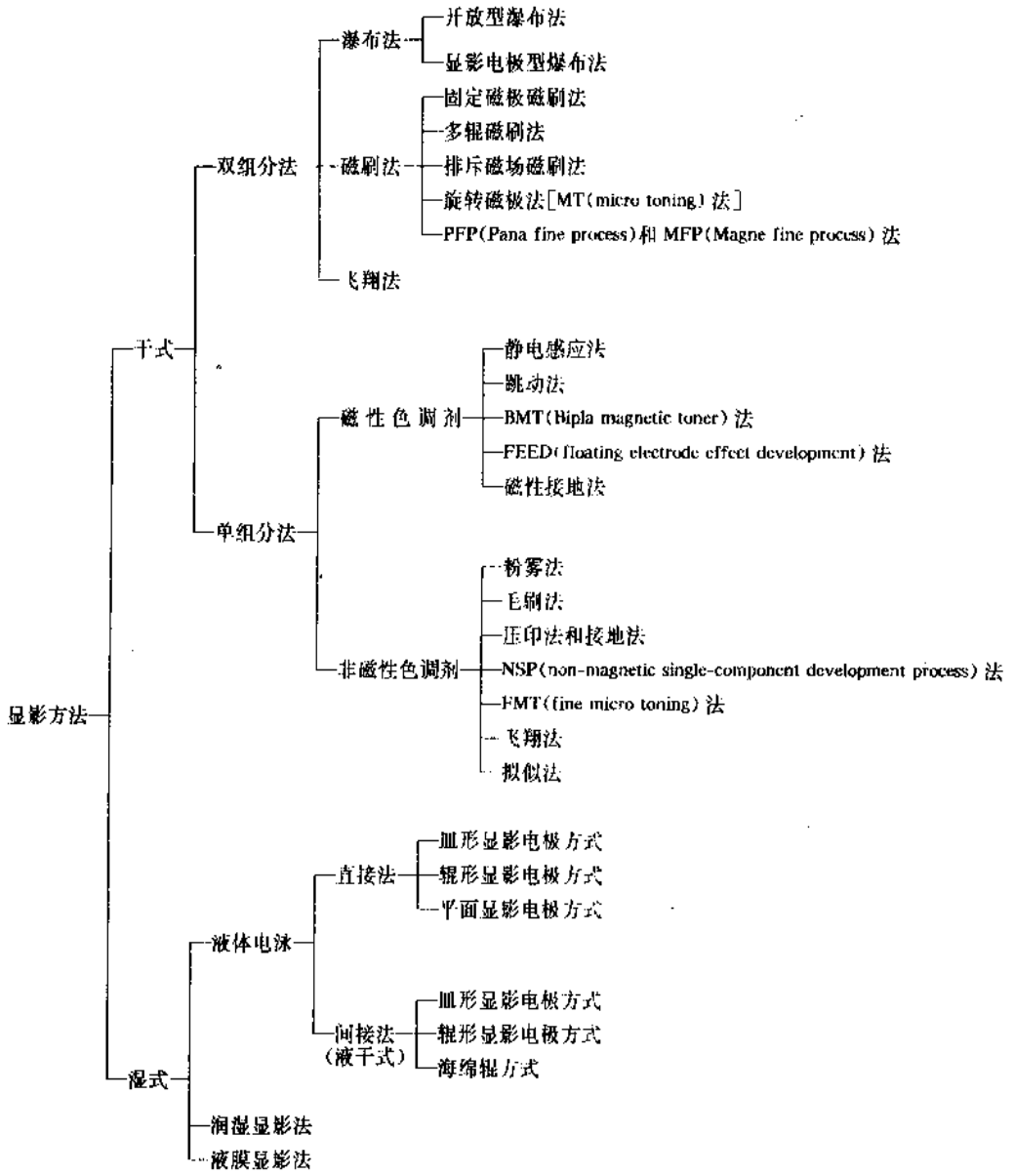


图 20 静电复印的各种显影方法

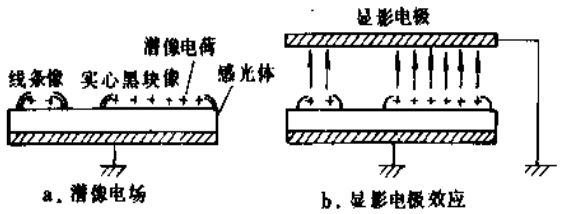


图 21 静电潜像的电场构造

量。绝大多数双组分显影剂中的色调剂不含深色不透明的磁性材料，故可做为透明而颜色鲜艳的色调剂，适用于彩色复印。双组分显影剂中，载体通常是非消耗性组分，有一定的使用寿命，因此必须定期更换；色调剂是消耗性组分，所以在复印过程中须不断补充并使它在显影剂中保持着恒定的浓度。

干式双组分显影方法中，瀑布法[1-3]在静电复印历史的早期曾经是重要的显影方法，但已完全被淘汰。1953年，美国无线电公司（简称RCA）的C. Young[32,33]和E. C. Giamo[34]发明了磁刷显影法，相继又开发了多种结构形式的磁刷显影系统，并于70年代以后发展为最流行的显影方式。

（1）固定磁极磁刷法 固定磁极磁刷显影法应用最广，其装置如图22所示。由固定的磁辊、旋转的非磁性套筒及控制显影厚度的刮板、搅拌器、补粉器等辅助器件组成。固定磁辊是在非磁性辊上设置一个显影磁极和若干个辅助磁极。双组分显影剂被磁辊吸附在套筒上，并通过套筒的旋转以一定厚度被带到显影区，受显影磁极的作用形成显影剂磁刷，磁刷与感光体接触进行显影。

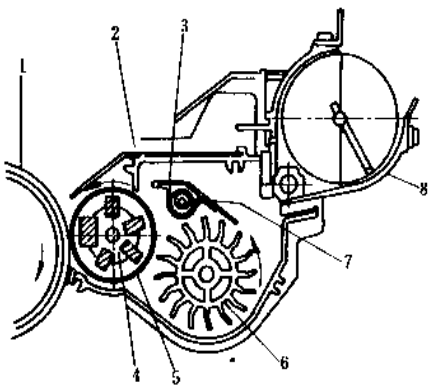


图 22　固定磁极显影方式显影装置的结构
(Ricoh 4060 型)
1—感光鼓；2—刮板；3—分离板；4—固定磁极；
5—显影套筒；6—摩擦电辊；7—搅拌螺旋杆；
8—补充色调装置

磁刷显影法克服了瀑布法的缺点，显影装置体积小、色调剂飞扬也少；从复印品来说，不仅线条像，而且实心像的连续色调皆优；并且可通过调节曝光量和显影偏压防止复印品产生底灰。

(2) 多辊磁刷显影法[35]　在高速复印机中，因复印速度高，显影时间缩短而导致显影不足。为了显影充分，采用多辊磁刷显影法，其结构如图 23 所示。Xerox 公司的 X-9200 型高速复印机即为此结构，其显影装置设有 5 根显影辊，复印速度为 120 张/min。

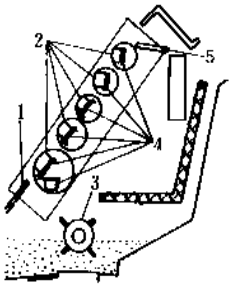


图 23　多辊磁刷显影装置的结构 (Xerox 9200)
1—刮板；2—显影套筒；3—螺旋搅拌兼摩电轮；
4—固定磁极；5—分离板

(3) 旋转磁极磁刷显影法　自 1979 年以来日本 Minolta Camera 公司推出 EP 系列普通纸复印机，采用独特的 MT 显影 (microtoning) 法[36]，其显影装置中的磁辊和套筒都是旋转的，结构如图 24 所示。并采用小粒径 (几十微米) 载体。在显影区由于显影剂受磁力搅拌而提高了显影效率，复印品图象质量好，载体使用寿命也长。

(4) 双组分磁性色调剂显影法　1982 年日本松下电器公司提出使用磁性色调剂和磁性载体组成双组分显影剂的称为 PFP (pana fine process) 和 MFP (magne fine process) 显影法[37~40]。其显影装置的结构如图 25 所示。

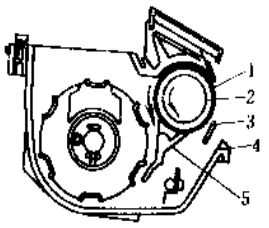


图 24　磁辊旋转显影装置的结构
(Minolta EP450Z)
1—显影套筒；2—磁辊；3，5—刮板；4—防止色调剂溢出板

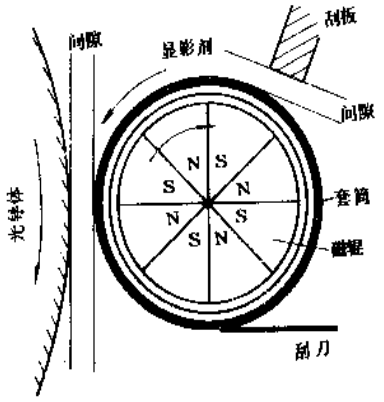


图 25　MFP 法显影装置

此显影法的特点：a. 显影装置通过套筒和磁辊的双向旋转，平缓均匀地将 MFP 显影剂输送到显影区进行显影；b. MFP 显影剂的载体粒径和质量密度都较小，允许色调剂浓度超过 50%；c. 色调剂组成中含有软磁性材料，因显影磁辊磁力的作用，色调剂的飞扬小，并能减少底灰；d. MFP 磁刷与感光体表面接触柔和，解象力高，无刷痕，能再现实心像；e. 能获得优质复印件，实心区饱满，层次良好，线条像也佳。

MFP 显影法已应用于 FP-1300 型普通纸复印机和解象力高达 600dpi (600 点/in，1in＝2.54cm) 的激光印字机 L 136 型。

2.3.2.　双组分飞翔 (非接触) 显影法

以往，彩色静电复印通常采用双组分磁刷显影法。它必须从充电到转印反复 3~4 次，逐次将每个颜色的色调剂像转印到记录纸上，即在纸上套色，然后最后一次定影，方可获得彩色复印品。采用双组分非接触显影法则能在感光鼓上通过反复 3~4 次充电、曝光、显影，然后将在感光鼓套色的色调剂像一次转印到记录纸上，定影

后即获得彩色复印品。因此，简化了机构、大幅度减小了复印机的体积和造价。日本 Konica 公司于 1988 年领先出售能够复印 3 种颜色的数字式复印机 Konica 8010 型，后来又推出 Konica 8028 型和全彩色复印机 Konica 9028型[41~44]。其显影器结构如图 26 所示。

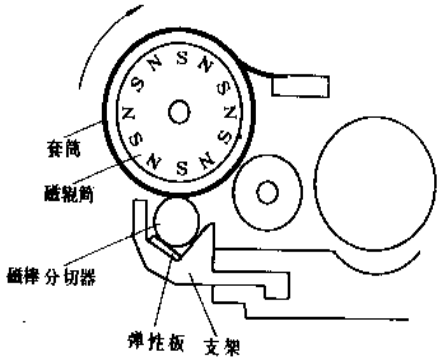


图 26 双组分飞翔显影装置结构图
(Konica 8010 型)

采用这种双组分飞翔显影的特点：a. 色调剂的带电量大，而且能任意控制。因此能防止色调剂飞扬；b. 通过旋转磁辊搅拌载体，降低色调剂的飞翔阈值，色调剂不能形成线束，每一粒色调剂都能从载体表面飞翔起来；c. 色调剂的带电量大，一旦显影附着到感光体表面，由于镜像力等，色调剂将牢固附着；d. 使显影电极靠近感光体可提高复印图象质量；e. 施加低交流电场帮助色调剂向感光体飞翔，可提高显影效率（显影量/输送量）。

2.3.3. 磁性单组分显影法

单组分显影法的显影剂只有色调剂一种组分。与双组分显影剂比较，它不含载体，因此不存在色调剂浓度变化和载体使用寿命问题。故单组分显影法具有显影剂组分单一，显影器体积小及造价低等特点。其技术关键是色调剂带电方法和输送问题。

单组分显影剂分为磁性色调剂和非磁性色调剂两类。它们的带电方法示于表 3。

其显影法如下。

(1) 跳动显影法 1977 年日本 Canon 公司提出跳动显影法 (jumping development)[45,46]。1979 年推出第一台跳动显影法的复印机 NP-200J 型。新开发的机型依旧沿用此法。

跳动显影法是使用绝缘性磁性色调剂，在施加交流、直流叠加偏压下的非接触单组分显影法。其显影装置的结构如图 27 所示，其显影辊外壳绕固定的磁体旋转，并带有磁性色调剂通过刮板后进入显影区。感光体与显影辊的间隙为 300μm，磁性色调剂通过磁性刮板时色调剂磁穗约为刮板与显影辊间隙 240μm 的一半，即 120μm。显影辊上色调剂实际厚度为 50μm。绝缘磁性色调剂通过与套筒摩擦而带电，在磁极的吸引下色调剂附着在显影辊的旋转套筒上输送到显影区。在显影区，色调剂受显影磁极的作用形成磁刷状，磁穗高度为 100μm。显影时，因交流电场的作用，色调剂在感光体与显影套筒之间来回跳动，最后完成显影。

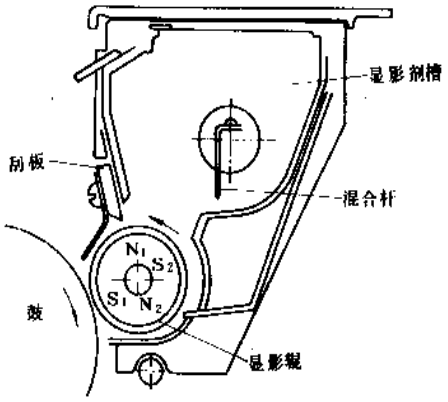


图 27 Canon 公司磁性单组分显影体系示意图

(2) 浮游电极效应显影法 1980 年日本 Ricoh 公司

表 3 单组分色调剂的性质与带电方法

磁性质	电性质	带电方法
磁性	导电性 (体积电阻率 10^5~$10^{10}\Omega\cdot cm$)	(1) 潜像电场的静电感应 (2) 由显影辊电场注入电荷
	绝缘性 (体积电阻率 10^{13}~$10^{15}\Omega\cdot cm$)	(3) 电场极化（体积电阻率高于 $10^{12}\Omega\cdot cm$） (4) 摩擦带电（与显影套筒、刮板、同种色调剂之间的摩擦带电） (5) 电极带电 (6) 电晕放电带电
非磁性	绝缘性 (体积电阻率 10^{13}~$10^{15}\Omega\cdot cm$)	(1) 摩擦带电（与刮板等的摩擦带电） (2) 其它，如添加载体成分（拟似单组分显影法）

提出浮游电极效应显影法（floating electrode effect development），简称FEED法[47~49]。色调剂通过与显影辊的套筒摩擦而带电。显影装置如图28所示。它由同向不同转速的旋转套筒和磁辊组成。色调剂通过刮板形成单层状态，被8极磁辊吸附在套筒上向显影区输送。套筒如图29所示，为3层结构，其表面有镶在绝缘层上相互隔开的，由直径约为100μm导电铜珠构成的浮游电极。显影时，对于大面积实心像，导电的金属套筒起显影电极作用，因而克服了潜像的边缘效应；而对于线条像，浮游电极与双组分显影剂中的载体作用相似，能使线条潜像的电力线集中，而起增强电场的作用。为此，要求很小的显影间隙。

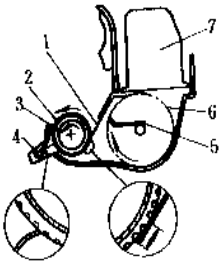


图28　FEED法显影装置的结构
1—刮板；2—显影套筒；3—磁辊；4—消电刷；
5—色调剂搅拌器；6　色调剂料斗；7—色调剂卡盒

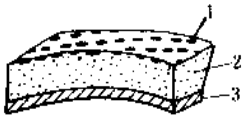


图29　FEED法浮游电极套筒的结构
1—浮游电极（有导电性，直径约100μm）；
2　绝缘层；3—导电性底基套筒

Ricoh公司将这种方法用于M10型等使用带状感光体的复印机，以及Mb型等只有多磁极（40极）磁辊而磁辊外面不设置套筒的复印机。1984年，Ricoh公司将此显影方法推广用于非磁性单组分显影法，称为NSP法（non-magnetic single-component development process）[50~52]，并应用于RePRO jr.型复印机[53]。

2.3.4.　非磁性单组分显影法

（1）FMT显影法　1988年日本Minolta Camera公司的江ノ口等人[54,55]采用环形镍带构成薄膜套筒代替以往软接触的橡胶显影辊，称为FMT（fine micro toning）显影法，其显影装置如图30所示。这是一种非磁性单组分软接触型显影方式。细矢等人认为接触型显影方式显影辊的面电阻率应低于$1\times10^5\Omega$，才能获得高质量图象[56]。实用上的最佳条件是采用面电阻率低于$1\times10^4\Omega$的多层弹性导电显影辊，并通过一个0.9～9MΩ的保护电阻向显影辊施加显影偏压。环形镍带的直径大于其内侧起传动作用的海绵辊。在显影区，由于镍带的可挠性而使它与感光体的显影密合度非常好。为了顺利地输送色调剂，镍带表面具有适当粗糙度。绝缘性色调剂在镍带上形成约0.5mg/cm²的薄层。如果显影电位过高，产生电击穿时，色调剂附着量就会下降。为了承受高电位，色调剂必须具有耐电击穿性能，即比非接触显影色调剂更耐高电压。此显影法实际应用于EP101型印字机。

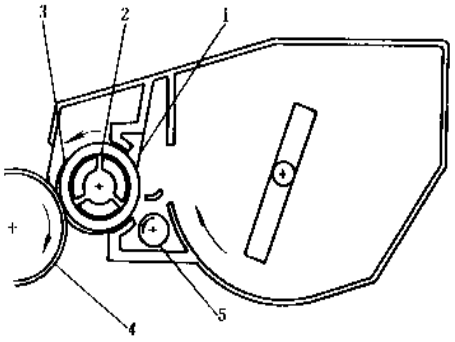


图30　FMT显影装置的结构
1—刮板；2—传动辊；3—薄膜套筒；
4—感光鼓；5—供料辊

（2）单组分飞翔显影法　1987年以来，日本松下电器公司的山本肇等人系统地介绍了用于全彩色静电复印的非磁性单组分飞翔显影法，称为“单鼓彩色套印法”[57~61]。显影装置的结构如图31所示，条件见表4。色调剂与导电毛刷摩擦带电并供给显影辊，然后用橡胶刮板使色调剂在显影辊上形成均匀的薄层。显影时向显影辊施加800V直流偏压，使色调剂从显影辊向感光鼓飞翔，将潜像显影。此方法应用于数字式彩色复印机“Panasonic FP-C1”型的激光印字机构。它以每分钟8张A4的复印速度获得不混色、没有底灰的七彩复印品。

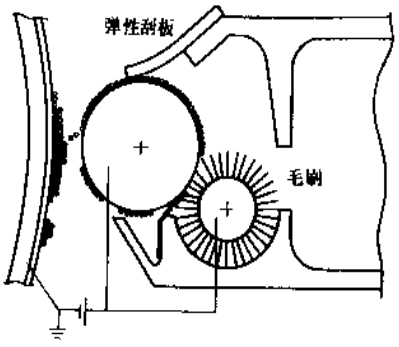


图31　松下电器公司单组分飞翔法显影装置的结构

表4 显影装置的条件和显影辊筒上的色调剂

显影装置	辊筒直径：16mm
	显影间隔：150μm
	显影速度：150mm/s
	（与感光体同向转动）
辊筒上的色调剂	色调剂层的厚度：30μm
	色调剂带电量：3μC/g
	介电常数：2

日本东芝公司1985年也发表了类似的非接触方式的非磁性单组分显影法[62]，并应用于双色印字机。

2.3.5. 液体显影法

1955年澳大利亚的K. A. Metcaffe[63]和美国的E. F. Mayer[64]等分别独立提出液体电泳显影法。1957年E. F. Mayer和V. E. Stranghan发表了液体显影的实验静电印字机的报告。1960年美国无线电公司为军队制造了一种用静电照相纸多次液体显影的自动五色地图印刷机[65]。1962年Smith Corona Marchant公司生产了第一台液体显影的直接静电复印机SCM33型。1972年Canon公司首先推出采用液体显影后转印于普通纸的间接法复印机，称为液干式（liquid dry toning process）复印机[66]。

液体显影剂主要由绝缘液体（称为载体）和分散悬浮于载体中的带电色调剂粒子组成、色调剂的带电机理通常采用双电层理论说明之。显影时，显影剂与感光体接触，带电的色调剂粒子受潜像电场的作用，电泳迁移并附着于感光体上获得可见像。

对于相同电荷密度的静电潜像来说，液体显影的色调剂附着量比干式显影约小一个数量级，其原因是每克液体显影的色调剂带电量为数百微库仑，比干式色调剂带电量约大一个数量级。采用液体显影法同样需要显影电极，以克服边缘效应和缩短显影时间。

湿式直接法复印机和间接法复印机的电泳显影方法，实用上有图20列举的各种形式。其中皿形显影电极方式较为常见。

对于间接法复印机来说，显影之后只能适当除去多余显影液，而必须保留约100μm的液膜，才能在转印电场作用下使色调剂电泳转印到普通纸上。除去多余显影液的方法有：空气刮刀法、电晕法、反旋转辊法等挤压方法和海绵辊吸液法。

湿式显影的复印机盛行于60及70年代，到80年代初开始被淘汰。其主要原因是环境污染，其有机溶剂的排放浓度大大超过国际环境保护标准允许的排放量。

由于液体电泳显影剂中色调剂的粒径比干式色调剂粒子小两个数量级左右，故具有解象力高、连续色调良好的特点。90年代仍用于制作静电平版印刷的母版，并力求提高液体显影剂的稳定性和印刷母版的使用寿命[67]。

2.3.6. 反转显影法

静电复印方法本质上是一种正像方法，即原稿为正像，获得的复印品亦为正像，属于带电区显影（charge area development，简称CAD）。而某些场合，例如原稿为负片时，如要得到正像复印品，则必须用反转显影法，属于放电区显影（discharge area development，简称DAD）。

如果复印线条像，可利用静电潜像的边缘效应，使用与感光体充电极性相同的带电色调剂实现反转显影。但此方法不适用于连续色调像的复印。

另一种方法是通过改变显影电极的偏压来完成。如图32所示，图中标出了色调剂粒子上力的作用方向。通过在磁刷辊上加偏压和改变色调剂电荷电性，就能使这两种体系获得相同的静电学效果。假设感光体充负电，表面电位为 600V，光照区的残余电位为−100V。CAD正显影时，用带正电的色调剂并对显影电极施加−200V偏压，以减少底灰，改善图象质量。为了进行反转显影，使用带负电的色调剂，同时施加−500V偏压，负电性色调剂受显影电极负电场的作用，沿着电力线附着于放电区而实现DAD反转显影。利用显影电极进行反转显影，无论是线条像还是连续色调图象都适用。Giaimo和Wielicki还讨论了液体显影的显影电极反转显影法[68]。

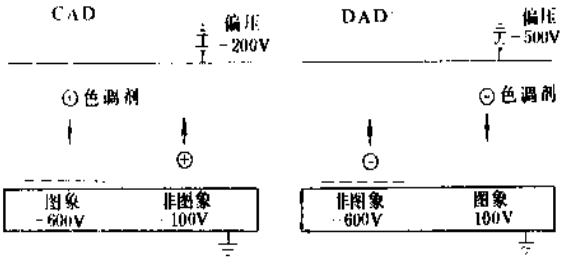


图32 充电区显影（CAD）和放电区显影（DAD）

2.4. 转 印

转印是指将感光体上显影形成的色调剂图象转移到记录纸上。转印色调剂图象主要有图33所示的几种方法。

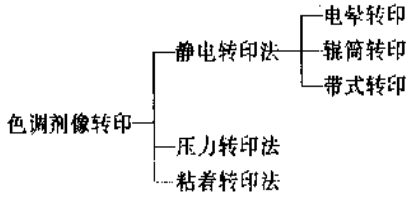


图33 色调剂像的转印方法

2.4.1. 静电转印法

静电转印法是将记录纸与显影后的感光体紧密叠合，在记录纸背面施加与色调剂带电极性相反的静电场，将色调剂像转移到记录纸上，然后把记录纸与感光体分离，得到转印有色调剂图像的记录纸。

(1) 电晕转印法　1946 年 R. M. Schaffert[69]发明电晕转印法，它利用电晕放电器在记录纸的背面施加转印电场，其原理如图 34 所示。因电晕器与记录纸不接触，所以便于输送记录纸。转印时，要求纸与感光体紧密叠合，纸的体积电阻率为 $10^9 \sim 10^{12}\Omega \cdot cm$。当环境湿度太高，使纸的体积电阻率低于 $10^8\Omega \cdot cm$ 时，会由于记录纸漏电而致转印不良。但如果纸的电阻率高于 $10^{13}\Omega \cdot cm$，在纸与感光体分离时会引起放电而使色调剂图像散乱。电晕转印是广泛使用的方法，转印速度的理论极限为 6.7m/s。缺点是电晕放电会产生对人体有害的臭氧。

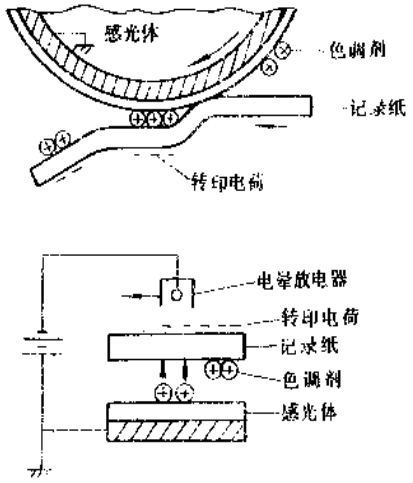


图 34　电晕器转印法示意图

(2) 辊筒转印法　它是通过导电橡胶辊或包有介电薄膜的导电橡胶辊直接将电压施加于记录纸上进行转印的方法，也称为偏压辊筒转印法。其原理如图 35 所示。

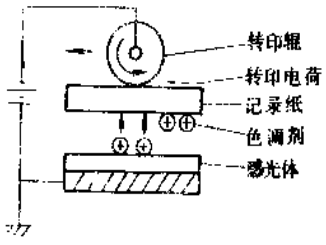


图 35　辊筒转印法示意图

转印辊直接将记录纸压在感光体上，故密合性好，容易获得高质量转印像。它的最大特点是适用于高速转印，其理论极限为 125m/s，而且不产生臭氧，是无公害转印法。它属于接触转印法，故要防止导电转印辊与感光体发生短路。如果采用半导体转印辊，就能有效地防止短路。Xerox 公司将它应用于 Colour-6500 型复印机。Sharp 公司成功地应用于全彩色复印机 CX7500/7700 型[70]。

2.4.2. 压力转印法

压力转印法如图 36 所示。该法将记录纸叠放于感光体表面的色调剂像上，用压力辊从纸的背面挤压，将色调剂挤入记录纸的纤维内，在转印的同时也完成定影。对于定影性能差的色调剂，还要再加热定影。当线压力每厘米大于数十牛顿（数公斤）时，转印率能高达 99%[71]。因为要施加相当大的压力，因此须用硬的感光鼓。Delfax 公司和 Olympus 公司都曾生产采用此转印法的机器，例如，Olympus3030 型印字机。

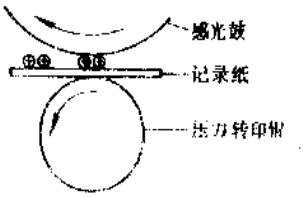
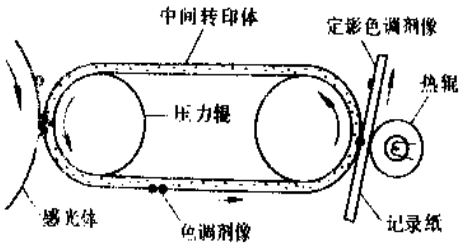


图 36　压力转印法示意图

2.4.3. 粘着转印法

粘着转印法是用既具有粘着性又有脱模性的硅橡胶中间转印体，如图 37 所示。它由两次转印组成。第一次转印的转印率取决于中间转印体橡胶的硬度和转印压力。压力增大，转印率就提高。中间转印体的弹性形变增大，转印率也增大。考虑到橡胶的机械强度，实用的橡胶硬度约为 30°（肖氏硬度）。第二次转印取决于中间转印体的脱模性、温度和记录纸的温度，其中，温度因素尤为重要。中间转印体的温度高于 150℃时，几乎



a. 第 1 次转印　　b. 第 2 次转印

图 37　粘着转印法示意图

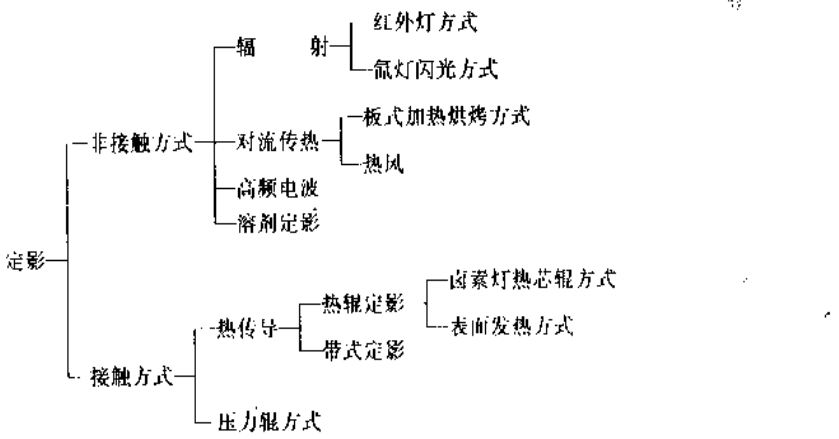


图 38 定影方法的分类

100%转印。记录纸的表面温度高于110℃，而且与中间转印体的密合性好时，转印率可达到80%以上[72]。这种方法的优点是转印图像不失真，能获得高解像力转印像，也可转印于新闻纸之类表面粗糙的纸上。缺点是结构较复杂，体积也大。实用中，中间转印体在再循环到第一次转印区之前需要冷却和清洁。Océ1800型就是采用这种转印方法的复印机。

2.5. 定 影

转印在记录纸上的色调剂图像需定影才能获得固着在记录纸上的永久性复印品。干式复印多数采用加热方式，也有用压力或溶剂方式，使色调剂软化至熔化而渗入纸的纤维间。湿式色调剂像主要是使载体液蒸发乃至完全干燥，利用溶解于载体中的树脂将色调剂固着于记录纸上而定影。定影方式如图38所示。

2.5.1. 非接触式定影

(1) 辐射定影 早期曾有许多复印机采用红外灯或氙灯等辐射定影方式。红外线灯定影装置如图39所示，热源是装在反射罩内的石英灯，反射罩的反射面镀金，金能良好地反射红外线。其优点是结构简单、体积小、造价低、使用寿命长、定影时间短。最大缺点是安全性差。

氙灯闪光定影方法解决了红外辐射不安全的缺点[73~76]。氙灯的位置和反射罩的形状对照射面能量的均匀分布非常重要。闪光定影不需待机预热、结构简单、使用寿命长、定影时间短、白纸区吸热少。但热效率低，不适用于高速复印机。

(2) 对流传热定影 曾有许多复印机采用热板烘烤方式定影，其结构如图40所示。它使用低热容发热体，如镍铬丝，同时用云母片为绝缘夹层组成板状加热器。优点：使用寿命长、运转成本低、定影图像质量好。缺点：热效率低、体积大、安全性差。这种定影方式也曾广为使用。现在主要用于大幅面专用复印机。

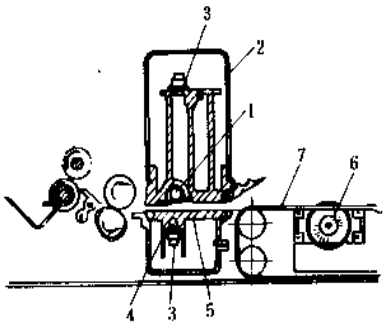


图 39 红外灯定影器 (Xerox 3100型)
1—卤素灯；2—反射组件；3—热敏电阻；4—吸热器；5—吸气孔；6—运转传感器；7—传送带

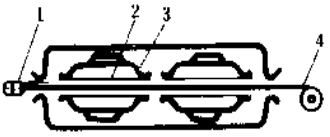


图 40 板状加热烘烤方式
1—纸夹；2—镍铬丝；3—镍铬丝架；4—记录纸

2.5.2. 接触式定影

(1) 热传导定影 热传导定影有热辊定影和带式定影两种方式。采用带式定影方式的复印机较少，如Océ公司1800型复印机。而热辊定影方法是静电复印机最普遍采用的方式。确切地说，它是热压定影方式。其优缺点列于表5。

热辊还可分为：热芯辊和表面发热辊。

a. 热芯辊方式 热芯辊定影装置如图41所示。热源为一根或两根卤素灯管。采用热敏电阻自动控制辊温，

表 5　热辊定影的优缺点

优　　点	缺　　点
(1) 热效率高，使用温度范围 160～200℃	(1) 需要较长预热时间
(2) 能高速定影，高、低速复印机都适用	(2) 会使细线条像变宽，影响图像质量
(3) 定影良好，稳定	(3) 辊有一定寿命，多数热辊要涂油以防粘辊
(4) 使用安全	
(5) 兼用于输纸，利于复印机小型化	(4) 输纸中可能引起纸起皱、卷缩弯曲

使温度变化范围约±3℃。加热辊通常采用聚四氟乙烯包裹的铝辊[77,78]。加压辊一般用硅橡胶之类的柔性辊。为了提高硅橡胶的使用寿命，还有采用涂布一层厚度为 20～30μm的氟橡胶与氟树脂之类的混合涂料者。

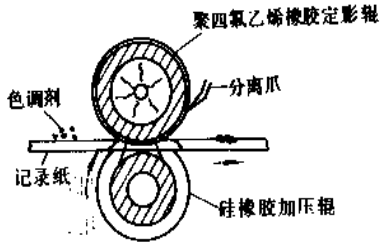


图 41　热芯辊定影方式结构示意图

许多复印机采用浸有硅油的毛毡蹭擦热辊，以防止熔化的色调剂粘在辊上，并兼起清洁作用。也有不施加硅油的热辊定影复印机，这就使它对色调剂的性能要求更加严格。

b. 表面发热辊方式　这种方式是日本日立金属公司发明的。其结构如图 42 所示。加热器装在金属辊的表面，因此，定影辊体积小，热效率高，可缩短预热时间，如其造价适当，则大有用武之地。但尚未见有工业化报道。

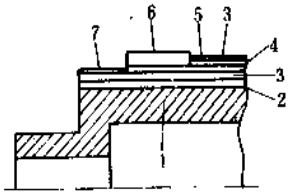


图 42　表面发热辊结构

1—金属辊芯；2—粘结材料；3—绝缘材料；4—发热电阻材料；5—氟树脂；6—电极；7—防潮材料

(2) 压力定影　压力定影是使用一对辊筒在室温下对色调剂图像施加压力，在高压下，色调剂的粘度降低，被挤入记录纸纤维中而定影[79]。定影压力通常约为 1.57～2.94N/m。为了防止色调剂粘着于定影辊，可在定影辊上涂布微量硅油。其结构如图 43 所示。此方法最大特点是节省能源，不需要预热待机时间，开机即可复印。缺点是定影性能较差，大面积实心黑区定影不牢尤为明显，并且定影装置重量大。C. Claus 曾提出可采用微胶囊色调剂以提高定影牢固性[80]。

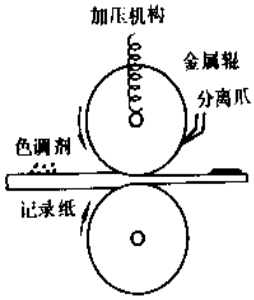


图 43　压力定影装置示意图

2.6.　消电与清洁

2.6.1.　消　电

色调剂像从感光体转印到记录纸之后，感光体尚保留一定的残余电位。此外，转印时纸的分离放电、显影过程中的摩擦带电等多种原因都会使感光体上带有静电荷。为此，感光体在再使用之前必须均匀消电。消电也是清洁的辅助手段，有助于残留色调剂的清除。

消电的方法多数采用光照或电晕放电法，也可两种方法同时使用，此外还有导电刷消电方法等。采用光照法消电，装置简单，但要考虑感光体的分光感度和光疲劳特性。电晕放电消电法一般使用交流、直流叠加的电晕放电法。

2.6.2.　清　洁

色调剂像经过转印之后，感光体上尚残留约 20%色调剂，必须对之进行彻底清洁才可重复使用。

感光体的清洁主要有：擦拭、毛刷、刮板、磁刷等方法。

(1) 擦拭清洁法[81]　该法采用纤维纸卷擦拭感光体表面。具体做法是清洁纸紧压感光体，将残留的色调剂擦去，卷纸定时向前移动以更新。其特点是色调剂不回收，飞扬也少。缺点是增加了消耗品，此法已基本不用。

(2) 毛刷清洁法[82]　该法如图 44 所示，用高速旋转的细纤维毛刷辊清扫感光体残留的色调剂。毛刷辊上

的色调剂再用机械方式清除之，也有采用偏压辊清除毛刷辊上的色调剂者。这种方法使用寿命长、清洁效果稳定可靠。缺点是需要消耗的功率大(几百瓦)、体积也大，但它适用于低速、高速和大型等复印机。

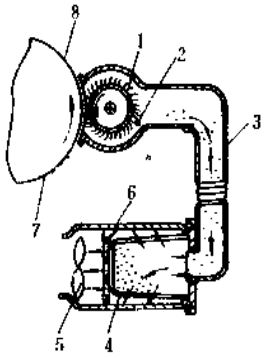


图 44 毛刷清洁器的结构

1—毛刷；2—拨动杆；3—导管；4—过滤袋；5—风扇；6—条板；7—色调剂；8—感光体

(3) 刮板清洁法[83~85] 该法是用橡胶刮板刮擦感光体表面以清除色调剂。普及型复印机大多采用这种方式。橡胶刮板通常采用抗臭氧氧化、耐摩损性好的聚氨酯橡胶。感光体越平滑，色调剂的静电附着力越弱，越容易清洁。

(4) 磁刷清洁法[86,87] 磁刷清洁装置与磁刷显影装置基本相同，都是利用施加于磁刷辊筒的偏压及载体的摩擦带电性，用清洁载体形成的磁刷旋转蹭擦感光体清除残留色调剂。图 45 为 Xerox 1075 型磁刷装置的结构图。日本 Sharp 公司的 SP 740 型复印机利用显影磁刷装置兼作磁刷清洁器，感光鼓上形成潜像后，第一次通过磁刷装置时进行显影，转印及消电。第二次通过同一磁刷装置时，则进行清洁。回收的色调剂在磁刷装置中再使用，称为自清洁复印机。

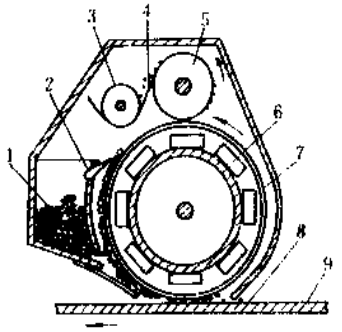


图 45 磁刷清洁装置的结构

1—载体；2—刮刀；3—回收螺杆；4—刮板；5—回收辊；6—磁极；7—套筒；8—色调剂；9—感光体

3. 感光体

在静电复印技术中，把按照静电复印机的要求用具有光电特性材料做成的元件称为感光体。它是静电复印机中的关键器件。

应用于静电复印的光导材料有许多种，如无定形硒、硒-碲合金、硒-砷合金、非晶态硅、氧化锌、硫化镉以及有机化合物如聚乙烯咔唑、吡唑啉、腙及腙的衍生物等。

感光体通常由金属底基或聚酯复合导电底基与感光层组合而成。感光层可采用单层结构或多层结构。在静电复印机中常用的感光体有硒及硒合金感光体、硫化镉感光体、氧化锌-树脂分散型感光体、有机光导感光体及非晶硅感光体。

如前所述，静电复印成像原理包括充电、曝光、显影、转印、定影和清洁 6 个过程。除定影过程外，其它 5 个过程都是围绕着感光体进行的，它对成像质量起着举足轻重的作用。感光体的特性参数是设计复印机的重要依据，同时，它在复印机中处于核心位置，因此被誉为复印机的“心脏”。

静电复印感光材料的发展史可追溯到 1938 年美国 C. F. Carlson[88]发明的“干印术”，当时是在金属板上涂上硫膜作为照相板，用布摩擦硫涂层表面使之带电，再对透明片接触曝光，形成静电图像，而后显影、转印得到永久性图像。从此，揭开了静电复印发展史的序幕。1950 年美国 Xerox 公司首次推出以硒版为感光材料的手动复印机。1954 年美国 RCA 公司 C. J. Young 和 H. G. Greig 发明了在增感氧化锌树脂涂层纸上直接成像的复印方法[89]，也称直接法，命名为 Electrofax，简称 EF 法。在 60 年代后期进入全盛发展时期。

由于直接法是以感光体作为复印品直接使用的，存在纸重、有底色等缺点，因而 70 年代初期开发出间接成像复印方法，称间接法，命名为普通纸复印 (plain paper copy) 简称 PPC[90]。它不仅克服了直接法的缺点，而且感光体可反复使用，使成本大大降低。70 年代以硒和氧化锌为感光体材料的 PPC 复印机成为市场上的主要机型。但氧化锌感光体由于感度差寿命低，只局限于低速复印机中应用，而硒感光体则在 PPC 中占有着重要的地位。随着硒合金材料的开发与研究，相继出现了 Se-Te，Se As 等感光体；与纯硒相比，不仅提高了硬度，而且提高了感度和耐久性，可适应于从低速至高速的各类复印机中。30 多年来，硒合金感光材料一直在静电复印中占有主导地位而经久不衰。

1967 年日本佳能公司发明了 NP 方法[91]，佳川电机公司发明了 KIP 法[92]。它们采用硫化镉感光体为成像材料，其结构为多层，以敏化增感的硫化镉与树脂混合作为感光层，上面再覆盖绝缘膜。从光敏性和寿命来说，可与硒感光体相媲美，曾风靡一时，但终因硫化镉毒性大，

易造成环境污染而逐步淘汰。

随着有机高分子化学工业的飞速发展，有机光导材料也应用于复印领域。最早是联邦德国 Kalle 公司研究和开发了多种化合物[93]，美国 IBM 公司研究用 2,4,7-三硝基芴酮（TNF）对聚乙烯咔唑（PVK）增感，开发了 PVK/TNF 感光体[94]。随后不断的开发了色素增感型、电荷移动错体型、机能分离型有机光导感光体，使有机光导体（OPC）成为静电复印感光材料的一大体系。世界许多大公司正以高寿命高感度为主要目标，致力于 OPC 的研究，并已研究出许多种新型的 OPC 光导材料。

80 年代后半期，静电复印用的感光材料出现了较大的变革与飞跃，除研究成功高寿命高感度的非晶硅感光体外，又攻克了 a-Si：H 薄膜的快速生长的难题，制得了均匀的多层结构的优质感光鼓，从此，一种崭新的硅感光体进入了市场。与此同时，高寿命、高感度的 OPC 新材料也不断涌现，并以其价格低廉而格外引人注目。1984 年来随着数字化激光复印机和激光打印机的问世，与其匹配的各种激光用的感光鼓，如对长波长区（780nm 以上）敏感的硒合金感光鼓，OPC 感光鼓，硅鼓也应运而生，并不断向更新的阶段发展。

3.1. 基本要求

感光体在暗处应具有较高的暗电阻率，这样才能接受和保存电荷；而光照时，则应具有快速响应的光电导性。图 14 表示感光体的充电和放电特性。其主要光电性能参数有：接受电位、暗衰率、感光度、光谱响应、残余电位及抗疲劳性能等。

3.1.1. 接受电位

当感光体充电时，感光层表面电位迅速增加，单位时间内表面电位上升的速度称充电速度。随着电位的上升，穿过膜层的暗电流增加，当充电速度和漏电速度相等时，表面电位不再增加，这时的电位叫饱和接受电位。感光体的充电速度及表面接受电位不仅与电晕充电装置的结构参数和充电电压的大小有关，还与感光体的暗电阻率即材料的介电常数及膜厚等参数密切相关，图 46 表示表面电位与暗电阻率的关系，图 47 表示感光层膜厚与表面电位的关系（机体温度为 70℃，图中 U 为充电电压）[95]。

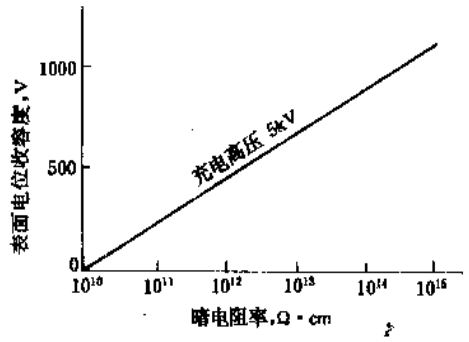


图 46　感光层表面电位与暗电阻率的关系

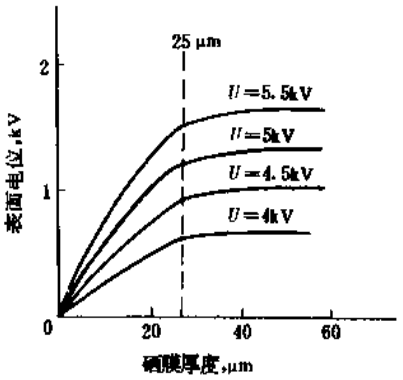


图 47　感光层膜厚与表面电位的关系

充电速度的快慢是决定复印速度的先决条件，而感光体表面接受电位的大小是决定静电潜像电位反差及复印品图象反差的重要因素。

3.1.2. 暗衰特性

暗衰特性是指充电的感光体在暗处保持电荷的能力。如图 14 中的 V_0-V_0 段，暗衰速率为 $(V_0-V_0)/t$ (V/s)。

当感光层充电时，在底基界面处感应极性相反的电荷。由于膜层内热激发产生的自由载流子，以及从感光体表面和底基界面注入的电荷，这些自由载流子在电场作用下在层内流动引起暗电流，从而产生暗衰减现象。暗衰减与光导材料的暗电阻率、层内自由载流子密度及界面情况有关。暗衰过快，表面保存的电荷量不足，就难以保证图像的质量。

3.1.3. 感光度与光谱响应

当感光体曝光时，接受光子能量，在层内激发产生电子-空穴对。在电场作用下，光生载流子将向相反方向运动。如图 48 所示[96]，电子很快与表面电荷中和，空穴

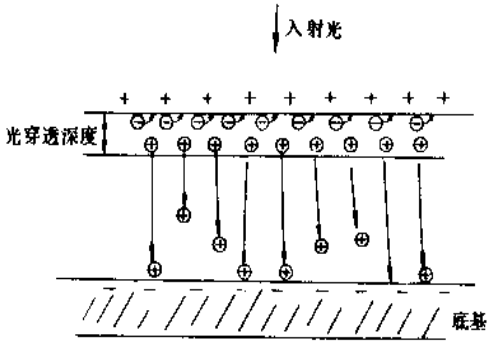


图 48　光导层内载流子产生和迁移的示意图

则穿越膜层到达底基界面与感应的负电荷中和，使表面电位迅速下降，形成放电，该过程称为光衰减。光衰速度即感光度，一般以表面电位衰减至初始值一半所需要的曝光量的倒数来表示。

光衰减是个十分复杂的过程，涉及载流子的激发、传输过程，还有载流子的复合过程，因此光衰减既与感光材料的光吸收系数和载流子生成效率有关，又与载流子的迁移率和寿命、电场强度和膜层厚度等参数有关。关于光致放电理论可参看专题文献报道[97]。

感光体对不同波长的单色光照射时的感度称为分光感度。复印机中使用的光源要与感光体的分光感度相匹配，才能有效地发挥感光体的优势。为了提高和扩展感光体的分光感度，针对不同的材料可采用不同的增感方式，如：在纯硒感光体中掺入碲和砷，氧化锌感光体用色素增感，硫化镉感光体中掺入铜，OPC 中用颜料和色素增感等。图 49 表示 PPC 复印机用感光体的分光感度，激光复印机用长波长感光体的感度可见文献 [98]。

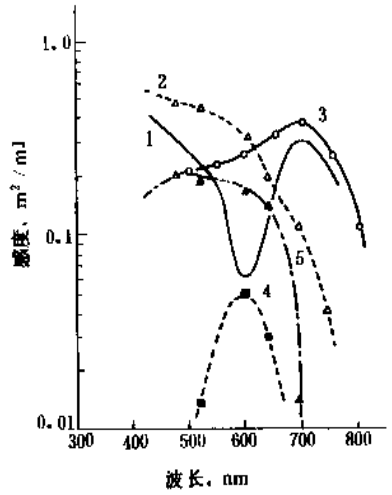


图 49 PPC 复印机实用感光体的分光感度

1—Se-Te 感光体；2—As_2Se_3 感光体；3—a-Si 感光体；4—$CdS:xCdCO_3$ 感光体；5—双偶氮颜料 OPC 感光体

3.1.4. 残余电位

从图 14 感光体的光电特性曲线上可以看到，感光体曝光后，电位迅速下降，当降到一定程度时光衰速度明显减慢，曲线出现拐点，此点相应的电位称残余电位。产生残余电位是由于感光材料中存在着载流子陷阱以及感光层与底基界面处电荷的积累所引起的。感光材料中混入杂质或感光层的结构缺陷是造成载流子陷阱的重要原因。而界面电荷的积累应从材料的选择上考虑，从各层间的接触势垒的问题来加以改进。残余电位高，则复印品出现底灰而影响使用，而且它在循环使用中，由于空间电荷逐步积累，残余电位居高不下，会使感光体迅速疲劳而不能使用。

3.1.5. 疲 劳

感光体在反复使用中会出现复印品黑度下降，底灰增大，图象反差变小的现象，称为“疲劳”。从光电特性测试上表现为残余电位升高，暗衰减增加，感度变差。

产生疲劳的原因很多，主要与感光材料本身的结构有关，感光体在成千上万次的反复充电曝光过程中，由于光和电的作用，产生物理及化学的变化，而引起感光体的光疲劳和电疲劳。

克服疲劳现象，延长使用寿命是感光体研究的重要课题，应从分析各种疲劳原因入手，寻求解决的措施和方法。

3.1.6. 其 它

感光体在反复使用中要与显影剂、复印纸及清洁刮板等长期不断地接触和摩擦，因此要求感光体有一定的机械强度，且耐磨性能要好。此外，感光体对环境温度、湿度、臭氧等条件的变化要相对稳定。

感光体制造工艺应适合大批量生产，以求降低成本，形成一定规模的生产能力。另外感光体在制造和使用中，应对环境和操作者无公害。

3.2. 硒感光体

非晶态硒（α-Se）是静电复印中最早使用的光导材料。硒感光体制作工艺简便，感度高，寿命长具有优良的光电性能，在静电复印感光体中居于领先地位，至今仍经久不衰。

3.2.1. 纯硒感光体

硒的结构有六角硒、单斜硒和非晶态硒。非晶态硒又包括玻璃态硒和无定形硒。玻璃态硒由熔融的硒快速冷却制得。而静电复印中应用的是真空蒸镀法制备的无定形硒膜，其结构为原子间距和原子间角度不定的不规则结构，以链状结构为主，并含有部分环状结构。

非晶态硒在常温的禁带宽度为 2.1～2.4eV，电阻率为 10^{15}～$10^{17}\Omega\cdot cm$。在常温下，主要是满带扩展态上的空穴导电，故 α-Se 可以看作是 p 型材料。满带空穴的导电率大约为 $2\Omega^{-1}\cdot cm^{-1}$ 的数量级，掺入杂质、氧、氯、碲、砷等会使导电率发生较大的变化。

在硒感光体中载流子的输送特性，主要由空穴迁移率 μ_{Dp} 和电子漂移迁移率 μ_{Dn} 来决定，μ_{Dn} 影响感光体的初始电位；μ_{Dp} 则影响反复操作使用中残余电位[99]。实验证明，载流子的迁移率与温度有很大的关系，掺入杂质后发生很大变化[100]。纯硒感光体光谱响应范围不宽，全色性不好，主要对蓝、绿光敏感，对黄光、红光不敏感，掺

入杂质（如 Te）后则明显改善[101]。

由于无定形纯硒的玻璃转化温度较低（T_g≈45℃），受热容易结晶化，使性能下降，并且硬度较差（H_V≈30），不耐磨，易于划伤，影响使用寿命，因此，为提高耐热性，增加硬度以及改善光谱响应特性，可在纯硒中掺入碲、砷、卤素等，制成硒合金感光体。

3.2.2. 小比例硒-砷感光体

在纯硒中添加少量砷［0.5～1.0%（重量）］，能增加无定形硒的电子自由程，并可阻止因温度略有增高时产生的结晶化倾向，从而提高硒膜的热稳定性。但是单独添加砷会在硒链结构中形成空穴陷阱，使残余电位有所上升。为了弥补此弊端，可再加入适量的卤素，其中以掺氯更为简便，加入量一般为 30～200ppm。当氯量增至 500ppm 时，暗衰将明显增加，并出现光疲劳现象。

此种鼓作为纯硒鼓的改进型，一般适用于低速复印机，或者在双层结构的感光鼓中用作载流子传输层。

3.2.3. 硒-碲合金感光体

在纯硒中掺入适量的碲元素，能有效地提高感光灵敏度和扩展光谱响应范围。随着含碲量的增加，光谱响应向长波方向移动，可扩展到整个可见光区，甚至近红外区[100]，因而硒-碲合金鼓能适用于大多数中、低速复印机，并适用于以氦氖激光器为光源的高速激光印字机如 IBM3200，IBM3800 及日立公司的 H-8172 等机型。

但是，随着碲含量的增加，暗衰也有所增加。当碲量在 20%以上时，充电困难，疲劳严重，因此，作为单层结构的硒鼓来说，掺碲量以 7～15%为宜。在真空镀膜过程中，由于硒与碲的蒸气压不同，容易产生合金组分的分离现象，致使感光层内碲量分布不均，靠近底基的内层碲含量少，而表面层碲量多，造成工艺控制上的困难及产品性能的不稳定。为克服以上的缺点，可采用双层结构感光鼓：在导电铝基上先蒸镀一层掺少量砷及氯的合金层或低碲含量的 Se-Te 层作为载流子传输层，膜厚为 50～60μm，然后再镀一层很薄的 Se-Te 合金层，碲含量为 15～25%，膜厚为 5μm 左右。这样既容易控制表面层的碲量，有利于性能稳定，同时可节约昂贵的碲料，有利于降低成本。

3.2.4. 硒-砷感光体[102]

硒-砷感光体的砷含量一般为 18～40%，典型的 As_2Se_3 含砷 38.5%，这类感光体性能优异，具有感度高、光谱响应范围宽等特性。当含砷量在 35%以上时，白色感度比纯硒或硒-碲合金鼓高几倍，并且全色性好，所以适合于高速复印机及激光复印机使用。不仅如此，它的玻璃转化温度比纯硒或硒-碲合金有大幅度提高，因而增加了热稳定性。此外，掺砷后，膜层硬度有所增加，当含砷量达 40%时，硬度最高，如此膜层耐磨性好，使用寿命高达 20～30 万次。

3.2.5. 硒感光鼓制造工艺[103]

将精加工的铝鼓（表面光洁度▽11～▽12），经清洗氧化处理后，装入多轴真空镀膜机中蒸镀。蒸镀时，鼓基边加热边旋转，真空度一般为 6.58×10^{-6}Pa 以上。根据需要可采用单舟或双舟坩埚蒸镀单层或双层结构硒合金感光层。工艺流程见图 50。

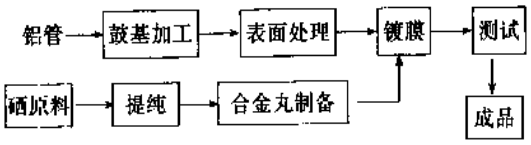


图 50　硒及硒合金感光体制造工艺流程图

合金丸的组分，制备方法以及真空镀膜工艺（如坩埚温度、蒸发速度、蒸镀时间、鼓基温度等）对感光鼓的光电性能、膜厚及均匀性有重要影响，另外生产环境的清净度、温湿度也有一定的要求。

3.3. 氧化锌感光体

氧化锌感光体是以氧化锌六面结晶体为光导材料，分散在绝缘树脂溶液中做成的。感光体可以是板状，带状或鼓状，既可应用于直接法静电复印系统，又可用于间接法静电复印系统以及轻印刷系统。由于原材料无毒，价格低廉，并可采用大规模连续涂布生产方式，复印品清晰，层次丰富，所以在 60 年代曾广为应用。但随着其它新型感光材料的不断开发，相比之下，其感度偏低，使用寿命较短，因此在间接法静电复印中逐步被其它感光体取代。但在轻印刷领域中，将其作为胶印母版，在平板印刷中仍占有着一席之地。

3.3.1. 结构与材料性能

图 51 和图 52 表示直接法氧化锌涂层纸和间接法氧

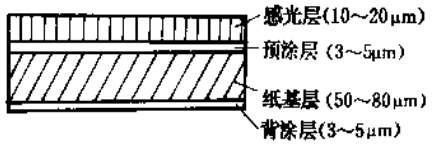


图 51　直接法涂层纸结构

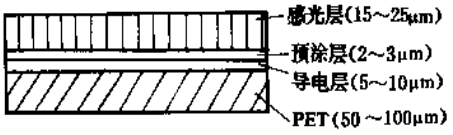


图 52　间接法转印版结构

化锌转印版结构图，图中 PET 为聚对苯二甲酸乙二醇酯。感光层主要由光敏氧化锌、粘合剂树脂、增感染料等组成。

(1) 光敏氧化锌 光敏氧化锌是用高纯锌经高温氧化而制成，要求其纯度高，平均粒径约 0.5μm，含水量小于 0.05%。氧化锌禁带宽度为 3.2eV。晶体电导率 $10^{-2}\sim1\Omega^{-1}\cdot cm^{-1}$。实际上，氧化锌晶体中是过剩填隙锌起施主作用，因此游离锌的含量控制在一定范围内。

(2) 粘结剂树脂 粘结剂树脂不仅起粘结氧化锌粒子的作用，并要具有一定的电阻率，以增加光导层贮存电荷的能力，避免光导层表面电荷的泄漏。为此，树脂的结构和性能很重要[104]，一般含有给予电子的极性基团，

如：$-CH_3$，$-C_2H_5$，$-CH_2OH$，$-C(=O)-OH$，$-NH_2$，$-CN$，

$-C(=O)-OCH_3$，$-SiOH$，$-SiOCH_3$ 等。丙烯酸类树脂及有机硅类树脂是性能较好者。

(3) 增感染料 增感染料多采用活化能较低的有机染料[105]。氧化锌本身仅对紫外光区敏感，当氧化锌吸附了染料分子后，经增感的氧化锌光导层光谱敏感区从紫外光移到可见光。量子效率随染料浓度的增加而增加，但浓度过大，会产生遮光作用，使量子效率反而降低。常采用的增感染料有孟加拉玫瑰红、伊红、溴酚蓝等。若采用混合增感，则可使氧化锌吸收范围扩展到整个可见光区[106]。

3.3.2. 氧化锌-树脂分散系模型及感光体特性

增感的氧化锌粒子分散在树脂溶液中，形成不均匀体系。Hanffe 叙述了氧化锌树脂分散系的模型和电荷分布情况，如图 53 所示[107]。

由于粒子间隙中存在着自由电子，因此极易产生隧道效应，而引起泄漏电流。感光层表面电位由充电电流和泄漏电流的动态平衡来决定，此动态平衡可用 Poisson 方程来描述[108]：

$$V=\frac{dQ}{2\varepsilon\varepsilon_0 S}$$

式中 V——表面电位，V；

d——膜厚，cm；

S——试料面积，cm^2；

Q——表面电荷量，C；

ε_0——真空介电常数；

ε——感光层介电常数。

当感光层接受光照后，产生电子空穴对，载流子增加，表面电荷很快衰减，光衰减呈 S 型曲线，因而可得优质的成像效果。暗衰减和光衰减曲线近似地遵循下列

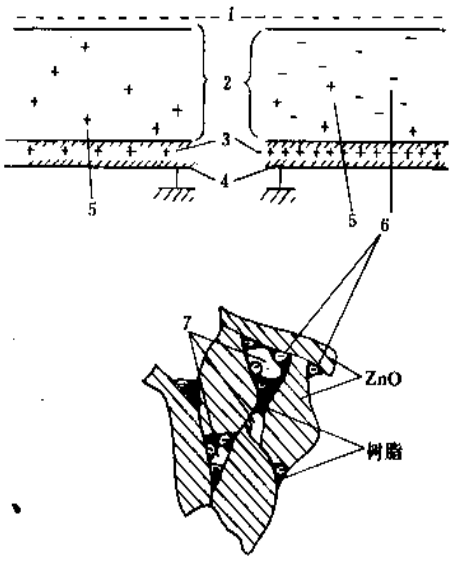


图 53 分散层模型及电荷分布图

1—负的表面电荷；2—ZnO 树脂层；3—正电荷；4—金属版基；5—正空间电荷；6—负空间电荷；7—空间间隙

经验式[109]：

$$V=V_0\exp(-a\sqrt{t})$$

式中 V——表面电位，V；

V_0——初始电位，V；

t——时间，s；

a——常数。

常数 a 与树脂种类，树脂、氧化锌及染料配比，分散效率，制备工艺，光照强度等有关，这些都直接影响感光体的性能。当树脂添加量在 30～60%（体积）时，恰好足以填充氧化锌粒子间的空隙，制成的氧化锌感光体性能最佳。

3.3.3. 制造工艺[110]

直接法涂层纸和轻印刷胶印版选择纸做底基，间接法转印版选择聚酯薄膜复合铝箔做底基，分别涂布一定粘度的树脂溶液做为背涂层和预涂层，并干燥。

将增感染料、氧化锌、树脂及溶剂按一定比例混合后，放入球磨机中进行球磨分散。再将此料液在上述纸基上涂布为感光层并干燥。涂布方式可用浸涂式或逆辊式。涂布中，膜层厚度和均匀性是影响感光体性能的主要因素，必须严格控制。

3.3.4. 特殊应用

(1) 彩色复印[111] 利用氧化锌光谱响应范围可用不同增感染料加以调控的特点，可制成具有全色性的感

光体，适用于彩色复印，如日本日立公司 GX201 型全彩色复印机。另外，3M 公司采用静电-热敏转印法，将染料色素层涂敷于氧化锌光导带背面，经充电、分色曝光、显影后，在转印时染料受热升华转印到纸上。通过青、品、黄三次图象套印，获得完整的彩色印品。

(2) 胶印版[112]　将氧化锌静电版纸用静电复印方式制版后装在胶印机上，用湿版液处理，使氧化锌生成亲水性锌盐，这样在非图象区亲水拒墨，而图象区亲墨拒水，即可作为胶印底版。一般耐印率达近万张。

(3) 静电印刷标记[113]　造船、航空等工业部门常需要对大型金属板材按设计图纸放样划线，然后切割下料。人工放样效率低，劳动强度大易出差错。为此，可将光敏氧化锌、树脂、染料等配成浆料，直接涂布或制成干粉撒在金属板上，用静电照相方式放样划线，以提高工作效率和放样准确性。

(4) 多份印刷[114]　利用氧化锌感光版的可挠性，可制成多幅面折叠型光导带，用静电复印方式制版。当复印份数不多时，可作为转印版，每版转印寿命为数千次；当复印量大时，可作为印刷版（用干粉印刷法），印刷速度每分钟高达 100 张，即所谓复印-印刷两用机，如施乐 XP-100 型。

3.4. 硫化镉感光体

硫化镉属半导体光敏材料，广泛应用于制作光敏电阻、光电池、太阳能电池、发光装置和光放大器。但作为静电复印感光体，由于其暗电阻低，难以满足要求，因此与硒和氧化锌感光材料相比，达到实用化阶段的时间较迟，直到 1968 年佳能公司发明了“NP”成像法[91]，佳川公司推出了“KIP”法[92]，才使硫化镉的高光敏的优点得到充分发挥，在静电复印领域有了用武之地。

3.4.1. 光电导特性

一般高纯度的硫化镉（CdS）感光度不高，通过掺杂后其光电导性能增加。通常掺入杂质为 Cl、Br、I 等ⅦA 族的元素和 Al、Ga、In 等ⅢA 族元素以及 Cu、Ag 等ⅠB 族元素。掺入 Cl 元素使硫化镉的导电率大大增加。掺入 Cu 元素，使光激活能降低，从而提高感度，并使分光感度向长波方向扩展[115]。掺入 In 更有利于分光感度向红外光区移动。可适合于半导体激光器（780～830nm）为光源的印字机或复印机应用。

3.4.2. 静电复印性能

硫化镉感光体采用 NP 法成像，其静电潜像形成过程以及感光体暗区和明区表面电位的变化特性可参看本条目 2.2.3. (2)。

对于低电阻、高光敏的材料，用卡尔逊（Carlson）成像法不能获得满意的复印效果。原因是电阻率低，难以充电。为此必须加设绝缘层[116]。硫化镉感光鼓即采用 3 层结构形式：绝缘层/硫化镉-树脂层/铝基，如图 54 所示。只有采用 NP 成像法才使低电阻高光敏材料得以应用。

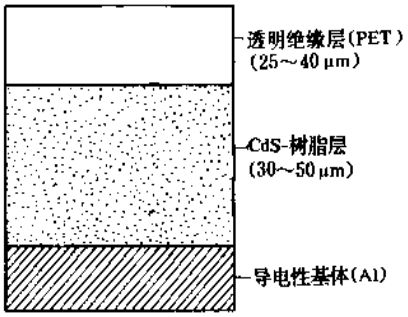


图 54　硫化镉感光体的层构成

其次，为获得显影所需要的电位反差，NP 法所需要的表面电荷量最少，换言之，在同样的量子效率下，NP 法只需较低的曝光量便可获得图象。这是较其它成像方法优越之处。

另外，可选择性能优良的绝缘树脂作为表面保护层，以增加耐磨性和对环境温湿度变化的稳定性。

硫化镉感光体正是充分体现了这些优越性，具有感度高、全色性好，使用寿命长等优点[117]，因此，自 1967 年问世以来便成为佳能公司的重点产品，并相继开发了从低速至高速，从普通复印机至激光印字机等产品，销往世界各地。但 1986 年以来，由于硫化镉的毒性及公害问题，产量明显下降。

3.4.3. 制造工艺

(1) 光敏硫化镉的制造工艺　硫化镉可采用元素气相合成法把金属镉与硫磺在高温中气相反应制得；或者采用化学沉淀法，在镉盐水溶液中通入硫化氢气体，生成硫化镉沉淀。

化学反应式为：

$$CdSO_4 + H_2S \longrightarrow CdS\downarrow + H_2SO_4$$

反应中硫酸镉浓度、溶液酸度、反应温度及硫化氢气流量对硫化镉性能（如晶形、颗粒度、Cd：S 等）有很大影响。

然后将经精制的硫化镉粉末进行掺杂敏化。一般加入适量的 $CdCl_2$ 和 $CuCl_2$，而后烧结使杂质扩散并进行晶形转化，（由 β 型向 α 型转化）。此过程中掺杂物种类和掺入量以及烧结温度与时间是关键因素。再水洗、干燥得到光敏硫化镉。

(2) 感光鼓的制造工艺[118]　将掺杂敏化的硫化镉粉末分散于粘合树脂中（一般采用丙烯酸类树脂、乙烯

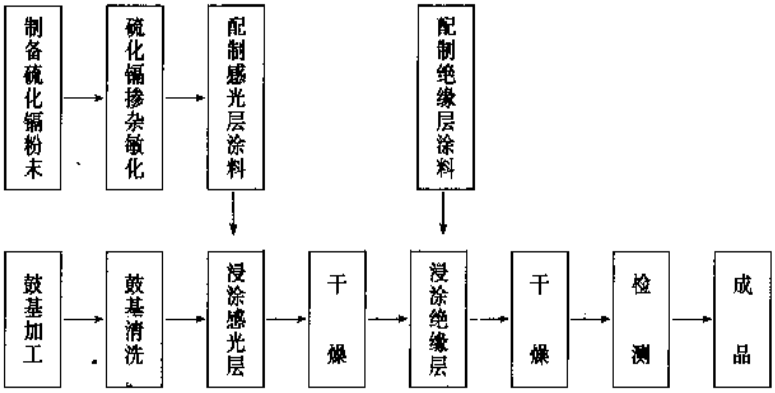


图 55 硫化镉感光鼓制备工艺流程图

基类树脂或硅树脂），经分散混合后涂敷于铝鼓基上，形成感光层，干燥后再涂敷 1～2 层的绝缘层。工艺流程见图 55。

3.5. 有机光导感光体

有机光导感光体（organic photo-coductor）简称 OPC。是用有机高分子化学材料做成的感光体。美国 IBM 公司首先研究成 PVK/TNF 感光体并应用于静电复印[94]，从此后，对 OPC 的研究十分活跃。由于可按照要求，自行设计高分子材料的结构，因此开发 OPC 原材料的研究发展很快，品种繁多，是无机感光材料无法比拟的。OPC 具有双重带电性能，可采用无毒材料，制成带状、片状、鼓状，感光度较高，光谱响应可扩展到 700～900nm 的长波长区，能应用于激光复印机和彩色复印机，寿命可达 1×10^5 张。根据 1985 年报道，OPC 鼓生产量约占静电复印感光体的 50%以上[119]。1987 年占 70%。

3.5.1. 结 构

OPC 的结构如图 56 所示。其中单层均一系是一种物质的均匀系统，单层不均一系是分散着树脂颜料的类型。多层型是载流子发生和载流子传输分别在发生层（CGL）和传输层（CTL）层进行的多层结构，目前都是采用多层结构的 OPC。

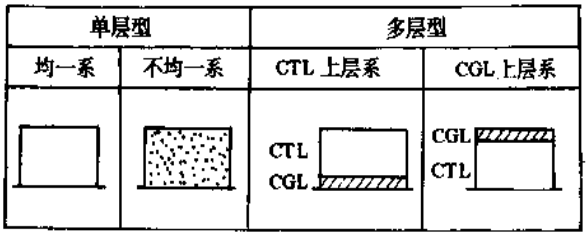
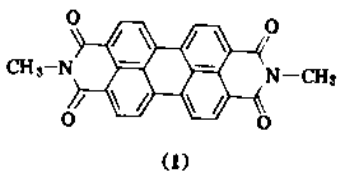


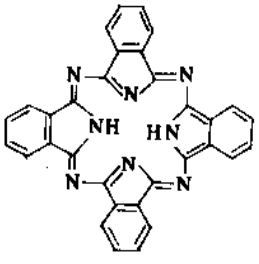
图 56 感光体的构造

3.5.2. 材料性能

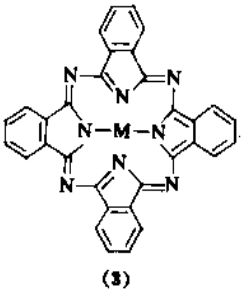
（1）载流子发生材料（CGM） CGM 与粘合剂形成 CGL 层，其主要作用是接受光子能量，产生光生载流子，结构特征为大 π 共轭电子体系。CGM 的分子结构和晶形结构对载流子生成及 OPC 感光度有很重要的影响。初期使用蒸发层 Se[120]现多采用偶氮颜料[121]和酞菁颜料[122]，典型的分子结构如（1）～（7），其中（1）为苝类颜料，（2）为无金属酞菁，（3）为金属酞菁，（4）～（7）为偶氮类颜料。



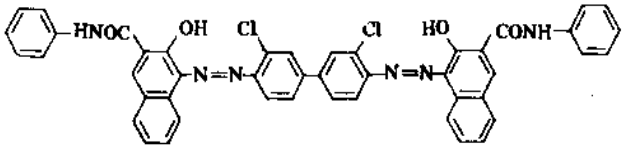
(1)



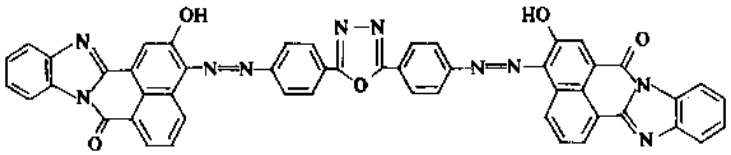
(2)



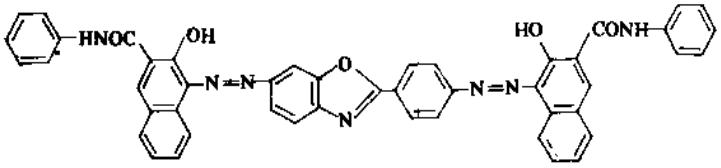
(3)



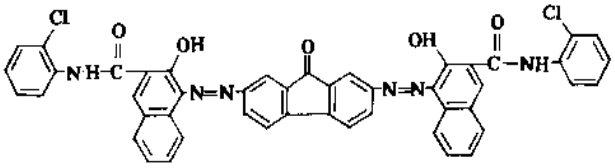
(4)



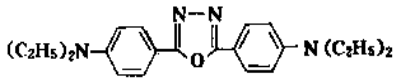
(5)



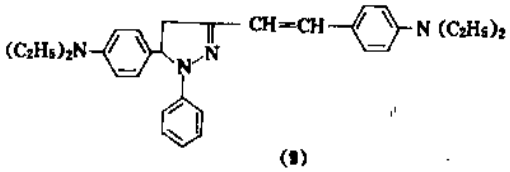
(6)



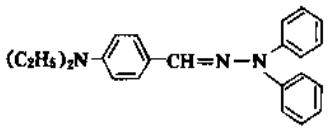
(7)



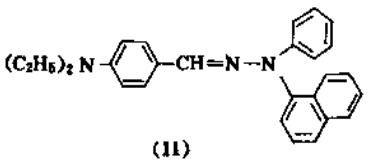
(8)



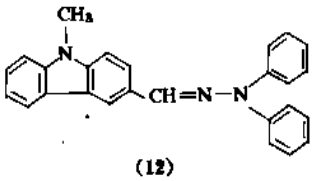
(9)



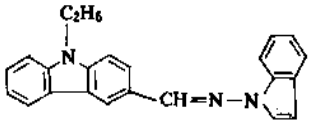
(10)



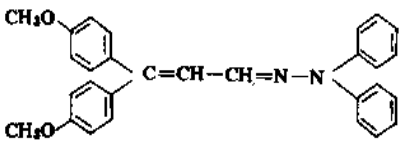
(11)



(12)



(13)



(14)

(2) 载流子传输材料 (CTM)　CTM 与粘合剂形成 CTL 层，其主要作用是接受并传输载流子。CTM 可以是电子型或空穴型，其分子结构和分子间的空间取向与感光体性能有很大的关系，分子间 π 轨道的重叠愈大，电子跃迁的几率愈大，移动度也大。选择离子化电位小的化合物对传输更为有利。80 年代以来对腙类化合物研究和应用较多[123]。典型的分子结构如 (8) ～ (14)，其中 (8) 为噁二唑，(9) 为吡唑啉，(10) ～ (14) 为腙类化合物。

(3) 其它成分　另一种组分是树脂粘合剂，不仅要求其粘合性能好，有良好的溶解性和化学稳定性，而且 CGL 层和 CTL 层的粘合剂要有良好的匹配性能。粘合剂不仅影响到感光体的带电特性和感光度，还影响到感光层的强度及 OPC 的使用寿命。选择不同粘合剂，感光体性能变化很大。因此，树脂粘合剂是不容忽视的重要成分。常用的几种树脂有：聚乙烯醇缩丁醛、聚甲基丙烯酸甲酯、聚碳酸酯、苯乙烯-甲基丙烯酸树脂、醋酸酪酸纤维素等。

3.5.3. 感光体性能

(1) 感光度 OPC的感光度取决于到达CGL的光强度或吸收光子数、CGL载流子生成效率、载流子从CGL向CTL的注入效率以及CTL中载流子的移动度，即漂移迁移率。载流子的生成和传输是个很复杂的过程，与电场强度及膜层厚度等参数有关，用下式表示[124]：

载流子生成效率 $\eta=\varepsilon\varepsilon_0\triangle V/deP$

载流子漂移迁移率 $\mu=d_{CTL}/t_T E_{CTL}$

式中 P——吸收光子数；

$\triangle V$——电位衰减，V；

ε——介电常数；

ε_0——真空介电常数；

d——膜厚，cm；

d_{CTL}——CTL层厚度，cm；

E_{CTL}——CTL层电场强度，V/cm；

t_T——渡越时间，s；

e——电子荷电量，C。

为得到较高感度的OPC，对CGL层的要求是：载流子生成效率高，复合效率低，能有效地将载流子注入到CTL层中。对CTL层的要求是应由电荷接受能力高、暗电导低、载流子漂移迁移率大、陷阱密度小的材料来组成。有关材料的分子结构的设计，可见专题研究报道[125]。

(2) 光谱响应 随着新材料的开发和研究，OPC光谱响应不断地向长波长方向扩展，用酞菁类颜料和偶氮颜料作为CGM，可使光谱响应扩展到750～900nm的范围，而且分光感度也很高[126]，可应用于半导体激光复印机中。

(3) 疲劳 OPC感光体在反复使用中疲劳现象较明显，采用暗放置或加热措施，疲劳可有所恢复，但在长期使用中，由于空间电荷的积累，造成的深层次的陷阱难以使之恢复。此外，在电晕放电中产生的臭氧和氮的氧化物等活性物质，会使材料的电气性能恶化，在高湿度下还会引起图象质量差，致使OPC感光体疲劳，寿命降低。这些现象的机理还不十分清楚，但通常认为疲劳与CTM及CGM的分子结构和空间定向有很大关系，因此，选择和设计难以疲劳的材料是重要的措施，也可添加抗氧化剂等。

3.5.4. 制造工艺[127]

在制造中首先制作铝鼓基，配制CTL和CGL层涂液，然后采用涂布方式制作OPC感光鼓。涂布一般采用浸涂法，把鼓基浸入涂料液中，涂布后拉出，形成均匀薄膜，干燥后再涂一层。涂布是一个非常复杂的过程，影响因素很多，涂布中气流变化，涂液粘度、表面张力、溶剂蒸发速度、层与层之间的性能匹配等都必须充分加以考虑。必须严格控制生产工艺，才能做出膜厚均匀符合要求的OPC感光鼓。

3.6. 非晶硅感光体

1969年Chittich等人最先用辉光放电法制成a-Si：H膜[128]。1975年Spear实现了气相掺杂[129]，从而可制得不同导电类型和导电率的a-Si：H膜。但暗体积电阻率低(10^8～$10^{10}\Omega\cdot$cm)，不能满足静电复印的基本要求，而且成膜速度太慢(1～2μm/h)，生产上难以实用。1979年清水[130]、福田[131]分别提出了解决表面电荷保存问题的不同方案，即增设阻挡层和表面绝缘层，制成多层结构的感光体。同年，中山发表了掺有微量硼和氧的a-Si：H膜，其体积电阻率可达$10^{13}\Omega\cdot$cm的研究报道[132]，引起了人们浓厚的兴趣。自1980年以来，有关非晶硅应用于静电复印领域的研究十分活跃，并取得了明显的进展，提出以a-SiO：H，a-SiC：H或a-SiN：H等绝缘膜作为多层结构感光体的阻挡层和表面层的各种方法，并研究成功a-Si：H膜快速成膜技术[133]，可实现大面积均匀成膜，解决了工艺技术上的难题。从此，一种新颖的性能优异的感光材料——硅鼓进入了商品市场。

3.6.1. 结构与性能

(1) 单层感光体 制备单层感光体的关键是如何提高a-Si：H膜的暗电阻率以及感光度。其方法是控制a-Si：H膜中H的结合状态以及掺杂量。首先，a-Si：H膜中H含量及其结合状态不同，则膜的性能不同[134]，因此，适当控制SiH_4中H_2的稀释率和高频功率，就能有效控制H的结合状态，从而获得光电性能良好的a-Si：H膜。其次，掺杂对感光层性能也有重大影响。Nakayma等人发现[135]制备a-Si：H时，控制B_2H_6/SiH_4气体比为10^{-3}～10^{-4}，以及掺O_2量为0.01～0.02%(重量)条件下制得的本征a-Si：H膜，体积电阻率可达$10^{13}\Omega\cdot$cm以上，而且充正电或负电时都具有较高感度，可作为双极性静电复印感光鼓使用。

(2) 多层感光体 多层感光体的结构如图57所示，通常由感光层(载流子发生层和输送层)、表面保护层以及阻挡层组成。

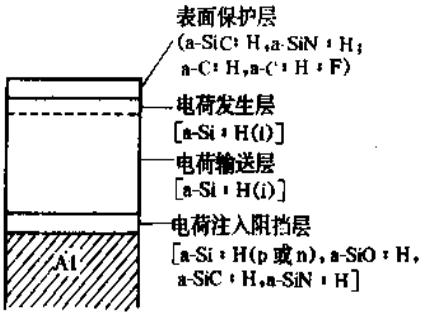


图57 非晶硅感光鼓结构

a. 表面保护层　它的作用既是保护表面物化性能稳定，同时防止表面电荷注入。要求使用在整个可见光区透光率高，并有高阻抗的材料。一般采用宽禁带的 a-SiC：H膜[136,137]、a-SiN：H[138]，层厚 0.2～0.5μm。从硬度来说，a-SiC：H 膜更佳。由于表面层中的硅容易与空气中氧反应，生成亲水性的氧化硅，而引起图象模糊，因此，研究了不含硅的 a-C：H 膜[139]以及 a-C：H：F 膜[140]作为表面层。

b. 感光层　可采用掺硼的 a-Si：H (i) 膜作为感光层，层厚 20～40μm。a-SiC：H/a-Si：H (i) /掺 O_2 的 a-Si：H (p) /Al感光体的分光感度可见文献 [141]。感度的峰值在 650nm 附近。这种感光体不仅可作为普通复印机用，还可适用于 He-Cd 激光器、Ar 激光器和 He-Ne 激光器为光源的激光印字机使用，然而，对以半导体激光器（780～830nm）为光源的印字机来说，由于a-Si：H 膜的红外吸收参数小，在感光体内造成多次反射，使输出图象（复印品）上出现光干涉条纹。另外，对高速印字机来说，a-Si：H 膜的感度偏低，为此可在电荷阻挡层与基板之间增设激光吸收层，或者使基板表面粗化，防止多次反射现象，或者两者兼用。吸收 层的材料可采用狭禁带的 a-SiAl：H 膜[142]或 a-SiGe：H 膜[141]，厚度为 0.5～2.0μm。

c. 阻挡层　阻挡层对阻止载流子从基板界面注入，保留感光层表面电位，减少暗衰，起着十分重要的作用。其掺杂类型和浓度明显影响其阻挡特性。感光体充正电时，应采用 p 型掺杂的 a-Si：H 膜，以阻止电子的注入；反之，感光体充负电时，应采用 n 型掺杂的 a-Si：H 膜，以阻止空穴的注入。另一种方法是采用宽禁带的半导体材料作为阻挡层，如 a-SiC：H、a-SiO：H、a-SiN：H 膜，层厚为 0.2～3.0μm，能有效阻止电子和空穴的注入，对双极性充电的感光体较为适用[143,144]。

3.6.2.　制造工艺

非晶硅感光体的制备方法有辉光放电法，阴极溅射法及化学气相沉积法（CVD 法）。图 58 为制造非晶硅感光鼓的 CVD 装置[145]，由反应气体供给系统，等离子反应室和排气系统 3 大部分组成。制造工艺是将硅烷 (SiH_4) 气体用氢气或氧气稀释后通入真空反应室，用直流或交流高频电压使硅烷放电分解，在反应室中形成等离子气体。圆筒状铝鼓基放入反应室中央，底基加热至 200～300℃，室内压力为 0.202Pa，在旋转的鼓上即均匀成膜。

感光膜性能与等离子气体状态，原料稀释混合比、气体流量控制、反应压力、电压、底基温度等参数有很大关系。

3.6.3.　应用特性

综上所述，非晶硅感光体的优点是：

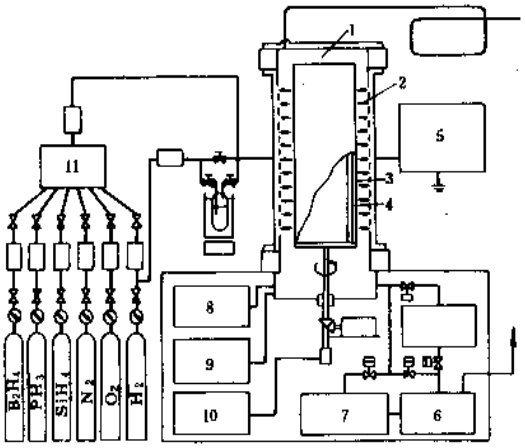


图 58　制造非晶硅感光鼓的 CVD 装置图

1—反应室；2—辉光放电线圈；3—底基（铝板、铝鼓）；4—加热器；5—质谱仪；6—膜片压强计；7—温度控制器；8—扩散泵；9—机械增压泵；10—旋转泵；11—气体混合箱

(1) 感光度高，光谱响应范围宽（400～800nm），因而，不仅可适用于普通复印机，而且还能用于激光印字机和彩色复印机。

(2) 表面硬度高 [维氏（Vickers）硬度 1500～2000H_V]，耐磨性好，使用寿命可达百万次。

(3) 耐热性好（允许工作温度为 80～100℃），因而，对环境温度变化相对稳定，可靠性较好。

(4) 用掺杂方法可控制 a-Si：H 的导电类型，因此，具有双重带电极性，只要简单改变充电极性（显影剂不更换），即可供负-正、正-正复印两用。

(5) 无公害。

非晶硅感光鼓的开发应用，虽然为时不久，但由于其性能优异，而成为静电复印感光体中的佼佼者。

3.7.　几种感光体特性的比较

实用的几种静电复印感光体的特性比较见表 6。

4.　显影剂

显影剂是将感光体上的静电潜像显影转化为可见像的功能性材料，其品质直接影响复印的图像质量。显影剂在复印过程中与感光体及显影、转印、定影等方法密切相关，必须与它们相匹配才能获得良好的复印品。随着静电复印技术的发展，已开发出多种显影剂，其发展史可用表 7 概略表示。

由于人们不断谋求提高复印品的图像质量和彩色化，以及伴随着各种复印新技术、新方法的出现和应用，

表 6 静电复印用感光体特性比较表

性 能	α-Se（Te）或 As_2Se_3	表面绝缘层/CdS	色素增感 ZnO	a-Si	CGL/CTL 型 OPC
厚度，μm	～50	～30/～30	15～30	20～30	0.5～1/10～15
介电常数	7	3～6		11～12	3～4
带电极性	（+）	（+）	（−）	（+）（−）	（+）（−）
感光度（$E_{1/2}$）					
可见光区，lx·s	0.5～2	0.3～3	2～7	0.2～0.5	0.5～5
780nm，μJ/m²	20～无感度	约 1		0.5～1	～0.3
耐用性（10³）	30～100	30～100	0.5～2.5	500～1000	10～100
光疲劳	适用	适用	较差	适用	较差
耐臭氧性能	良好	良好	一般	良好	良好
毒性	有	有	无公害	无公害	无公害
其它性能	高温下结晶化		低感度	制造成本高	生产性优良

表 7 静电复印显影剂的发展史

年 份	显 影 剂	显 影 方 法
1938	单组分：染色石松子粉	Carlson 法
1947	双组分：着色树脂粉＋玻璃珠（载体）	开放型瀑布法
1948	单组分：绝缘非磁性粉雾状粒子	粉雾法
1952	单组分：绝缘非磁性色调剂	充电色调剂型接触显影
1953	双组分：验电粉＋磁性载体 φ50～300μm	双组分磁刷显影
1954	双组分：验电粉＋载体 φ500～700μm	显影电极型瀑布法
1955	液体显影剂	液体电泳显影法
1955	双组分：显影剂	反转显影法
1955	单组分：导电磁性色调剂	感应带电型接触显影法
1956	单组分：非磁性色调剂	毛刷显影法
1956	双组分：磁刷显影剂	偏压磁刷显影法
1958	单组分：微胶囊色调剂	
1960	单组分：磁性色调剂	单组分磁刷显影法
1960	单组分：非磁性色调剂	压印法
1961	液体显影剂	润湿显影法
1972	液干式显影剂	转印型液体电泳显影法
1973	单组分色调剂	单组分接地显影法
1973	单组分色调剂	单组分压印法
1974	单组分局部导电的磁性色调剂	磁动力显影法
1974	双组分：色调剂＋铁氧体载体	双组分磁刷显影法
1975	单组分：绝缘磁性色调剂（摩擦带电）	单组分磁刷显影法
1976	单组分：高电阻磁性色调剂	诱导极化显影法
1976	双组分：磁刷显影剂（微载体粘着剂型载体）	MT 显影法
1977	单组分：绝缘磁性色调剂	跳动显影法
1978	单组分：绝缘磁性色调剂	BMT 显影法
1980	单组分：绝缘磁性色调剂	FEED 法
1981	单组分：绝缘非磁性色调剂	拟似单组分跳动显影法
1982	双组分：磁性色调剂树脂分散型磁性载体	PFP 法
1983	双组分：磁刷显影剂	导电性磁刷显影法
1984	单组分：绝缘非磁性单组分	NSP 法（非磁性 FEED 法）
1987	单组分：绝缘非磁性单组分	单组分飞翔显影法
1988	单组分：绝缘非磁性单组分	FMT 法

因而加速了各类显影剂的开发研究。由于显影剂基本上为一机专用，即使同一系列不同型号的机器，也要求配用不同的显影剂，因此也增添了其技术上的复杂性和品种上的多样性。近半个世纪以来，显影剂在材料、配方和生产工艺方面取得了很大进展，正向小粒径化、彩色化等高层次方向发展。

显影剂的分类大体上如图59所示。

4.1. 干式显影剂的色调剂

4.1.1. 基本要求

干式单组分显影剂也称为色调剂，它与双组分显影剂中的色调剂的主要技术要求、组成材料的性能、配方等很相似，制造工艺也相同。因此，把它们统称为“色调剂”。其性能要求如图60所示。

4.1.2. 组　成

色调剂可大致分为非磁性色调剂和磁性色调剂两类。现将其各自的基本组成用表8和表9表示。

(1) 磁性材料　磁性色调剂必须含软磁性材料，通常采用四氧化三铁、γ-三氧化二铁、铁氧体之类磁性粉末。它应具有适当的磁性能，如饱和磁化强度、剩磁、矫顽力等，当兼作着色剂时，还要求有好的着色力、颜色、分散性等。为了均匀分散，其粒径通常为0.1～0.5μm。因为磁性材料颜色较深、不透明并在色调剂中含量较大，故全彩色复印色调剂一般不用磁性材料。

(2) 着色剂　色调剂可选用分散性、分光特性及耐晒光牢度等性能良好的无机颜料、有机颜料或染料作为着色剂。最常用的黑色色调剂大多用炭黑作为着色剂。炭黑的粒度越小，着色力越强。炭黑粒子的形状、表面官能团等对色调剂的摩擦带电性、电阻率、介电常数及其在树脂中的分散性等都有重要影响。其它颜色色调剂的使用，主要是为了引起人们的注意，最醒目的是红色，其次是蓝色。

早在1947年R. M. Schaffert就已在实验室使用黄、品红、青三颜色的色调剂套色进行彩色复印。通常要求这三种颜色的色调剂是透明的，以利于套色获得各种颜色。

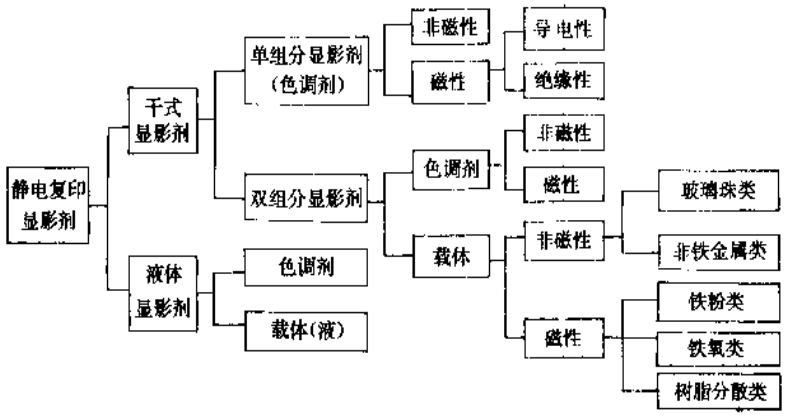


图59　静电复印显影剂的基本类型

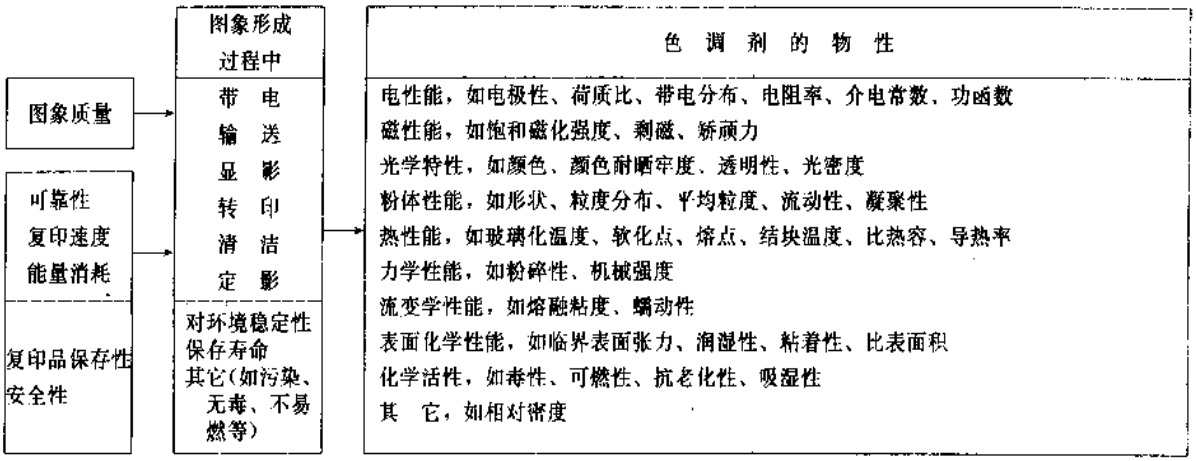


图60　色调剂的性能要求

表 8 非磁性色调剂的基本组成

色调剂材料	组成比例,%	主要功能
着色剂（染料或颜料）	5～15	着色力、带电、流变学性能、耐晒光牢度
粘着剂树脂	80～90	粘着性、定影性、带电性、保存性、分散性、机械强度
电荷控制剂	0～5	摩擦带电性
脱模剂	0～10	抗粘辊性、清洁
外添加剂	0～5	流动性、摩擦带电性、清洁

表 9 磁性色调剂的基本组成

色调剂材料	组成比例,%	主要功能
磁性粉末	20～80	磁性、着色
炭黑	0～10	着色、调节电阻
粘着剂树脂	20～80	粘着、定影、带电、保存性、分散性、机械强度
电荷控制剂	0～5	摩擦带电性
脱模剂	0～10	抗粘辊性、清洁
外添加剂	0～5	流动性、摩擦带电性、清洁

黄色色调剂的着色剂有：联苯胺类黄色颜料、单偶氮染料、二重氮化合物染料、二苯胺类染料、甲烷类染料、甲基亚胺类色淀颜料及某些偶氮颜料等。

品红色色调剂的着色剂有：罗丹明类颜料或染料、呫吨类品红染料的磷钨钼酸色淀颜料、2,9-二甲基喹吖酮、萘酚类不溶性偶氮颜料、蒽醌类染料、呫吨类染料和有机羧酸组成的色淀颜料等。

青色色调剂的着色剂有：酞菁铜类颜料、蒽醌类染料等。

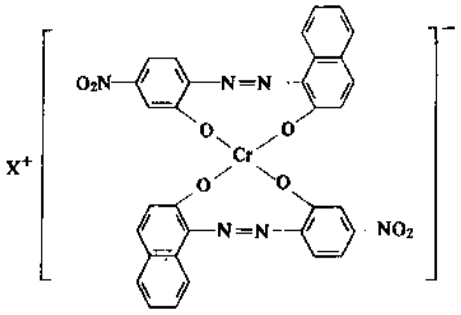
色调剂使用的染料往往兼作电荷控制剂。

(3) 粘着剂树脂　粘着剂树脂在色调剂组成中所占比例最大，对色调剂的各种性能都有重大影响。早先人们极重视它对摩擦带电性能的作用，曾把它们排成摩电序列[146]。后来由于电荷控制剂的进步，已可用少量的电荷控制剂调节色调剂的摩擦带电性，因此更注重它与定影方法的匹配。不同的定影方法要求不同性能的树脂。例如，非接触热定影方式要求树脂受热能迅速熔化且粘度小，容易渗入纸纤维中；热辊（热压）定影要求树脂受热熔化对纸的粘着力强，但粘弹性温度范围较宽，表面张力较大，在热压定影时不粘在热辊上；压力定影要求树脂在一定压力下，粘度下降，能渗入纸纤维中。对粘着树脂的基本要求是：a. 摩擦带电性稳定均一；b. 具有一定的电阻率，以保持带电电荷；c. 在40～50℃温度下不结块；d. 对色调剂的其它组分具有良好的分散性；e. 适度的分散性和机械强度；f. 其热性能与定影方法相匹配。

80年代以来，随着热辊定影方式的广泛应用，同时考虑价格/性能比，要求树脂具有多种功能，因此，采用改性树脂、多元共聚树脂、多种不同性能树脂掺合等方法，以满足各种色调剂对树脂的要求。可用为粘着剂树脂的种类很多。常用的树脂类型如：聚苯乙烯、丙烯酸类改性聚苯乙烯、聚酯、香豆酮茚共聚物、苯乙烯丙烯腈共聚物、硅树脂、环氧树脂、聚甲基丙烯酸丁酯、聚酰胺、聚氯乙烯、聚烯烃等等。

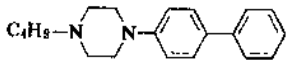
(4) 电荷控制剂　色调剂的带电性能对显影和转印起决定性作用，是色调剂的主要参数之一。电荷控制剂能有效调节色调剂的摩擦带电性能。典型的电荷控制剂举例如下：

a. 黑色色调剂的电荷控制剂。正电性电荷控制剂如苯胺黑、尼格洛辛 (nigrosin)，负电性电荷控制剂如偶氮化合物的1∶2金属络合物 (15)，式中 X^+ 为氢离子或碱性金属离子等。

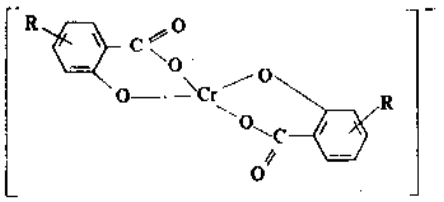


(15)

b. 彩色色调剂要求使用无色或浅色电荷控制剂。正电性电荷控制剂，如四氟硼酸吡啶鎓、哌嗪衍生物 (16)，负电性电荷控制剂如水杨酸铬络合物 (17)。



(16)



(17)

(5) 脱模剂　对于热辊定影色调剂来说，需要使用适量的低分子量聚丙烯、低分子量聚乙烯、氯化石蜡、酰胺蜡之类的脱模剂，以防止定影时热粘辊。

(6) 外添加剂　在粉碎分级制成合乎要求粒径的色调剂粒子后，为了提高色调剂的流动性，防止其结成粉团和不在感光体表面形成色调剂膜，可添加胶态二氧化硅、憎水处理二氧化硅、氧化铝、二氧化钛、二氧化铈、硬脂酸锌、油酸锌、氟树脂微粒子等。这些材料附着在色调剂粒子表面，称为外添加剂。

4.1.3.　制备方法

色调剂的制造方法有：机械粉碎法、喷雾干燥法、微胶囊法、直接聚合法等。

(1) 机械粉碎法　其工艺流程如图 61 所示。这是迄今广泛采用的方法。

(2) 喷雾干燥法　其工艺流程如图 62 所示。

(3) 微胶囊法　其工艺流程如图 63 所示。

(4) 直接聚合法　其工艺流程如图 64 所示。

色调剂上述各种制法的特点和难点见表 10。

4.2.　干式显影剂的载体

4.2.1.　主要功能与要求

双组分显影剂中的载体应有以下功能：

(1) 与色调剂摩擦使色调剂具有所需的单一电极性和适当的电荷量（荷质比）；

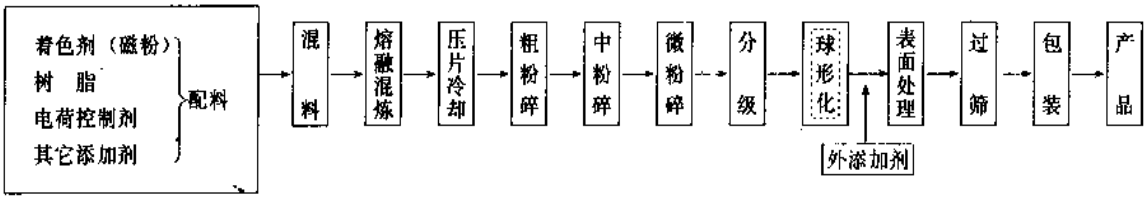


图 61　粉碎法制造色调剂的工艺流程图

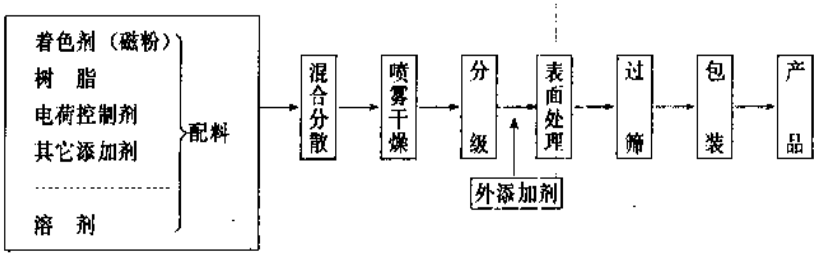


图 62　喷雾干燥法制造色调剂工艺流程图

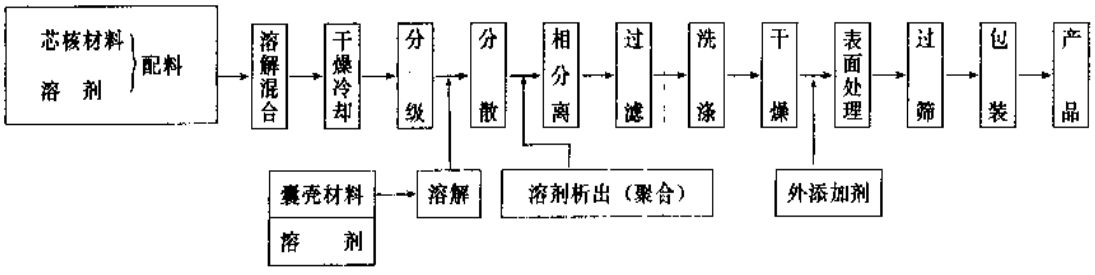


图 63　微胶囊法制造色调剂的工艺流程图

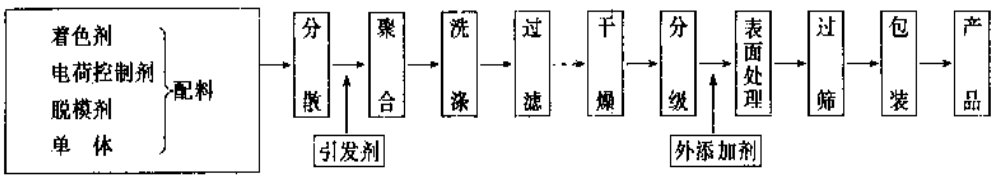


图 64　聚合法制造色调剂的工艺流程图

表 10 色调剂各种制法的特点和难点

制 法	特 点	难 点
粉碎法	(1) 安全 (2) 生产工艺成熟 (3) 质量稳定 (4) 能大规模生产 (5) 树脂及其它成分的选择范围广	(1) 树脂的粉碎方法不同，必须改变生产条件 (2) 制造粒径小的色调剂较困难，成本高 (3) 分级工序占成本的比例大
喷雾干燥法	(1) 能够简化工艺而降低成本 (2) 能生产近于球形色调剂	(1) 使用溶剂，故生产操作困难，导致成本增高 (2) 需回收溶剂
微胶囊法	(1) 属于功能分离型，可能获得高性能色调剂 (2) 能够采用各种材料设计芯核材料和囊壳材料（如低压力定影色调剂）	(1) 大规模生产工艺尚未解决 (2) 胶囊粒径难以控制
直接聚合法	(1) 能大幅度简化工艺流程 (2) 色调剂为球形，且粒度分布范围较确定 (3) 能制造小粒径色调剂	(1) 各组分在聚合体内难以均匀分散 (2) 可使用的单体受限制 (3) 必须处理废液 (4) 必须有干燥工序

(2) 能将色调剂输送到显影区，因之要求它有较好的流动性，以利于搅拌和输送；

(3) 色调剂与载体的混合比允许有较宽的范围；

(4) 有一定的机械强度和长的使用寿命；

(5) 在环境条件变化下，性能保持稳定；

(6) 能除去感光体上残留的色调剂；

(7) 能起显影电极作用，并获得高质量图像；

(8) 不擦伤感光体。

因此，载体的粉体特性、电性能、磁性能等非常重要。

载体有不定形、片状、球形各种形状。实用中，载体的平均粒径从 10μm 至 1mm 不等。

4.2.2. 磁刷显影用载体

(1) 铁粉类载体 根据铁粉制造方法可分为还原铁粉、雾化铁粉和氮化铁粉。还原铁粉和氮化铁粉是形状不规则的铁粉，用于载体时，往往进行球化处理成球形，或压片处理成鳞片状。为了防锈，可将其进行氧化处理。此外，应筛选要求粒径范围的铁粉进行包膜处理，以获得具有一定摩擦带电性能的载体。

(2) 铁氧体载体 根据要求，可采用含铜、镍、锌、钴、锰、镁之类的软磁性铁氧体粉末制造载体。铁氧体载体的特点是：a. 通过改变配方成分和制造条件等，容易调整载体的磁性能及体积电阻率等特性；b. 作成球形，流动性好；c. 化学稳定性好；d. 通常将载体进行包膜处理，调节其摩电性能，而获得高质量图像的复印品。铁氧体载体的制造工艺如图 65 所示。

(3) 树脂分散型载体 树脂分散型载体是将四氧化三铁之类的软磁性微粉分散于粘着性树脂中。通常还添加电阻控制剂和电荷控制剂等材料。其制造方法可采用色调剂的制造方法，如机械粉碎法、喷雾干燥法，还可采用不用溶剂的热熔喷雾造粒法[147]。采用这种方法制造的载体为球形，表面平滑，机械强度好。通常，树脂分散型载体不必再进行包膜处理。

(4) 载体的包膜 为了控制载体的摩擦带电性能，提高对环境的稳定性和使用寿命等，通常在载体芯核表面包裹一层树脂膜。还可用含导电性粉末的树脂进行包膜[148]。

常用于包膜的树脂有：聚酯类树脂、含氟类树脂、丙烯酸类树脂、硅酮类树脂、乙基纤维素、醋酸乙烯酯-氯乙烯共聚物、对二甲苯聚合物、聚苯乙烯等等。

包膜工艺通常采用浸渍法或流动床喷雾包膜法，将溶解于溶剂中的树脂均匀地涂布在载体芯核上，彻底干燥，做成载体。

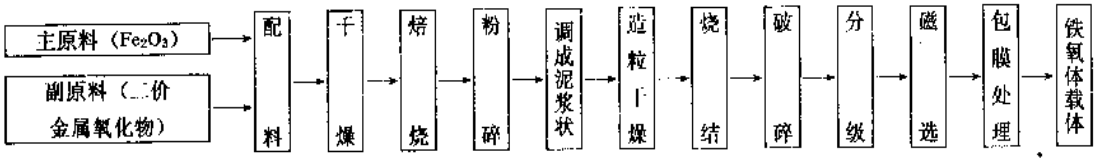


图 65 铁氧体载体的制造工艺流程图

4.3. 液体电泳显影剂

液体电泳显影剂由色调剂和载体组成。载体是绝缘性有机溶剂，也称为稀释剂。色调剂主要由着色剂、树脂、电荷控制剂等构成。其结构如图 66 所示。它以着色剂为核心，其表面选择吸附树脂的部分分子链段，树脂的另一部分分子链段溶解于载体中，其周围又选择吸附电荷控制剂的某一极性离子构成双电层和扩散层，形成带电的色调剂粒子。直接法色调剂的粒径约 0.1～0.5μm，间接法色调剂的粒径约 1～2μm。色调剂分散悬浮于载体中组成显影剂。通常，商品显影剂采用浓缩形式。浓缩显影剂的组成为：着色剂约 5～10%（重量）、树脂约 10～50%（重量），必要时添加适量的电荷控制剂或其它添加剂，其余为载体。使用时用载体将浓缩显影剂稀释成一定浓度。复印过程中还需不断添加浓缩显影剂以补充色调剂的消耗，并保持恒定的色调剂浓度。

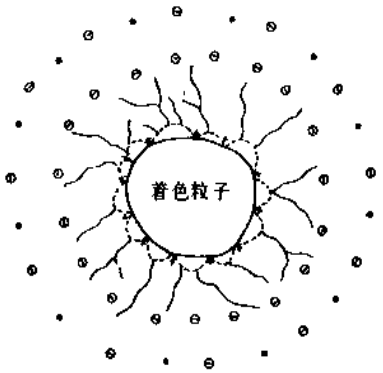


图 66　液体显影剂的图式结构

—— 表示溶于载体的聚合物链段；---- 表示不溶于载体的聚合物链段；$\left.\begin{matrix}\ominus\\ \oplus\end{matrix}\right\}$ 表示扩散双层离子；+表示电位控制离子

着色剂可用无机颜料或有机颜料。一般有机颜料相对密度较小，有利于分散悬浮的稳定性。黑色着色剂通常使用炭黑。表面带羧基、醛基、羟基之类极性基团的炭黑用于制作负电性色调剂；表面带中性或碱性基团的炭黑用于制作正电性色调剂。使用炭黑为着色剂时，要用补色剂，如：溶剂蓝 7、颜料蓝 8、溶剂黑 6 之类的染料或颜料，以提高黑度。彩色着色剂通常选用有机颜料或染料。

树脂的主要功能是定影，有些树脂还兼作电荷控制剂用。树脂分子除了分别有能溶于载体和不溶于载体的分子链段外，还应带有极性基团[149]。可溶于烷烃载体的分子链段如甲基丙烯酸月桂酯、甲基丙烯酸硬脂酰等；不溶解的分子链段如甲基丙烯酸甲酯、苯乙烯等。含产生负电性的基团如羧基、硝基、丙烯酸、富马酸等及其碱金属盐；含正电性的基团如氨基、乙烯基吡咯烷酮、乙烯基哌啶等。

电荷控制剂正电性者如：环烷酸、硬脂酸等的金属盐，乙二胺四醋酸金属络合物[150]，β-烷基丙氨酸、亚麻仁油改性醇酸树脂等；负电性者如：烷基苯烷酸钙、二辛基磺酸钠[151]，脂肪紫-5、松香改性马来酸树脂，硝基腐殖酸等。

其它添加剂有电荷稳定剂如：沥青烯、环氧基硅烷偶联剂、亚磷酸芳基酯，以及抗图像流失剂如：低分子氟树脂、低分子硅树脂、松香酯等等。

载体是色调剂的分散介质，要求电阻率高。此外，其相对密度越大越有利于色调剂的分散悬浮的稳定。实用上，考虑到价格、气味、挥发性、可燃性等，最常用的载体是异构烷烃，如：Isopar. G、Isopar. H 等。可用为载体的材料还有松节油、苯类溶剂、四氯化碳、环已烷、各种氟利昂等。

浓缩液体显影剂的制造方法，通常是将上述显影剂成分放入分散机械中进行研磨。分散研磨机械有：碾磨机、砂磨机、球磨机、金属珠磨、玻璃球磨、三联辊压研机、胶体磨等。

5. 应　用

当今世界复印机工业已进入成熟时期，其中静电复印机占主导地位。到 80 年代末，全世界普通纸复印机（PPC）的年安装台数已超过 330 万台，社会保有量达到 1700 多万台（其中美国、西欧、日本 3 地区占 85%左右）。全世界普通纸复印机工业增长速度（年增长率），从 1971 年到 1986 年的 15 年间，第一个 5 年平均为 23%，第二个 5 年平均增长 38%，第三个 5 年平均为 16%。预计从 1986 年到 1995 年的 10 年内平均年增长率为 7%左右，1995 年世界总需求量为 500 万台左右[152,153]。

5.1. 个人用复印机

1982 年佳能公司首次推出世界上最小的 PC-10 和 PC-20 个人复印机。该机器的技术关键是将感光鼓、充电器、显影器和清洁器组成一体化的盒式结构，使机器体积大大缩小，重量大大减轻。如 PC-10 型体积仅为 410（宽）×465（深）×177（高）mm³，重量为 19.8kg，是个人用复印机的先驱。其设计方案成功之处，还在于将易损坏的和易发生故障的部件集中组装于暗盒内，只要定期更换暗盒，就能保证机器正常运行，无需专人维修，这是朝无维修服务方向迈出的一大步，因而适宜于向家庭普及。

尤为引人注目的是 1985 年日本布拉斯（ブラス）公司开发了手持式超小型复印机（Copy-Jack 型），长 7cm，宽 5cm，高 17cm，复印宽度 4cm，使用热敏纸，复印浓度可以调节。其后，松下电器、夏普、理光、美能达

(Minota) 等公司也先后推出此类产品，投放市场，与其竞争。至1989年2月，日本已有10家厂商生产15种型号的手持式复印机[154]。这类复印机大多采用LED（发光二极管）发光器件和CCD（电荷耦合传感器）进行扫描，用热敏记录方式进行复印。其体积相当于一本词典或一台袖珍式收录机的大小，重量一般在1kg以下（360～750g左右），因此，便于随身携带，使用方便。

5.2. 办公用复印机

复印机是办公自动化的重要组成部分，它与计算机、电话通信设备并列为现代办公设备的三大支柱。为满足不同层次用户的需要，复印机品种繁多，包括从低速至高速，从落地式至台式（桌面）小型机以及从普及型至高级的各种类型。并且市场竞争激烈，更新换代速度很快。中低速复印机的平均换代周期为2～3年，有的甚至仅为18个月。总的发展趋势是追求多功能化以及更为合理的功能/价格比。在功能发展方面有自动曝光（图像浓度）控制、自动选择倍率、自动选择用纸尺寸、自动双面复印、自动双页速印、自动双色变换、以及缩放功能，一般可在50～200%范围内变倍。另外，还有附加功能如自动送稿、自动分页、装订等附属装置，以方便用户使用。

5.3. 工程图纸复印机

复制工程图纸多年来一直采用人们熟知的重氮复印方法，俗称“晒蓝图”。到60年代初，英国蓝克施乐(Rank Xerox)公司成功地开发了利用静电复印技术的大型工程图纸复印机，该机幅面为A1，长度不限，复印速度6m/min。由于复印速度快、操作简便、无臭味，并可根据设计要求进行底图组合，将图样复制在透明的描图纸或聚酯薄膜上作为二底图重复使用，因而，可有效地节省人力和时间，有利于加快设计速度。此外，还由于静电复印的印品为普通纸，不易变质，故便于长久保存。这些优点都比重氮复印更胜一筹，所以深受用户青睐。

历经30年来技术上的不断进步，在功能和机型上有了很大发展。幅面可由A2至A0，速度一般为4～6m/min。大多数机型具有缩放功能，缩放比例50～200%，可以定档或无级变倍。例如日本夏可(Shacoh)公司1985年生产的夏可36斯克林（Screen）型大型工程图文静电复印机[155]，原稿最大幅面为980mm，复印件最大宽度为920mm，复印速度为10张/min (A1)。除定档缩放外，还采用变焦镜头可在45.8～210%范围内无级缩放，每档为0.1%，并能多张连续复印。机内装有不同规格的普通纸与描图纸，可按原稿作同步裁切或按使用要求定长裁切。技术先进、功能齐全，具有一定的代表性。

普及型的廉价大型机，如1985年英国蓝克施乐公司生产的Xerox 2510型，幅面为A0，采用光导纤维组合镜头，复印比例1：1，无缩放功能，类似于小型台式重氮晒图机，售价仅为4000美元左右，也有一定的市场。此外，还有奥西公司的Oce-7500型，富士施乐（Fuji-Xerox）2090、7080型，理光公司的Ricoh FW-810，桂川电机DP-A_1，三田（Mita）公司DC-A_2RE等等。

5.4. 数字式复印机

数字式复印机是80年代发展起来的新一代复印机，与传统的模拟式复印机相比，有许多优点[156]，其原理是先将图象的光信号转变为电信号，再利用数字化技术对图象进行任意处理；并有不少特殊的功能，如多种编辑功能（可将原稿指定区图像移到复印品任意位置以及指定区图像的抽去或消除），图像的分离或合成功能，正-负像变换、镜像、马赛克拼图等等，这些都是模似式复印机无法实现的。而且它不仅可作为独立的复印机使用，还可作为输入/输出设备与计算机及其它办公自动化设备联机使用或成为网络终端，为复印机的发展开辟了一个崭新的应用领域。

5.5. 彩色复印机[157]

自静电复印技术问世以来，人们一直致力于全彩色静电复印方法的研究。一些公司曾先后推出过若干种彩色复印机。一般采用分色曝光、套色显影和重合转印的方法得到彩色复印品。但由于结构复杂、选材要求高、价格昂贵，同时图像质量又不够理想，因而未能得到较大发展。

80年代初，PPC复印机彩色化趋势有所上升，在普通黑白复印机上增加了单彩色或双彩色功能。如日本佳能公司于1982年率先推出单彩色复印机，采用更换不同彩色显影器的方法，获得多种彩色的印品，此后其它公司也都接踵而至开发出类似产品，如夏普Z-60、施乐1030、松下的EP1300、理光M-10等也都具有多种单彩色复印功能。

双色复印功能是在机内装有两个单色显影器，利用开关操作来实现双色变换，当它和编辑功能结合使用时，可方便地获得双色复印品。此种复印机最先是由日本理光公司于1980年开发的，型号为DC-520型双色复印机，随后有柯尼卡（Konika）的UBIX-BR80型、美能达的EP-490Z型、施乐公司的Xerox-6100型等双色复印机，技术上有不同的改进和提高。

随着数字化和微电脑技术成果在复印机中的应用，1987年日本佳能公司成功地开发了数字式彩色静电复印机(CLC-1型)。图67为典型的数字式静电复印机结构示意图。其工作原理是：在全彩色复印时，要进行3次图像扫描（感光鼓同步转3周），每次扫描时，光学图像通过分色棱镜射到相应对红、绿、蓝光敏感的CCD图像传感器上，转变成分色的图像信号（电信号），再经过图

象处理器输入到激光扫描系统，在感光鼓上形成分色的静电潜像（由点电荷组成）。每个分色潜像用含有补色材料的显影器进行显影，并通过转印鼓转印到普通纸上。3次转印后，载有3个分色粉末的显影像的纸与转印鼓分离，经定影器输出到接纸盘。也可以加入第四个显影器（黑色），以改善黑色再现效果或进行黑白复印。

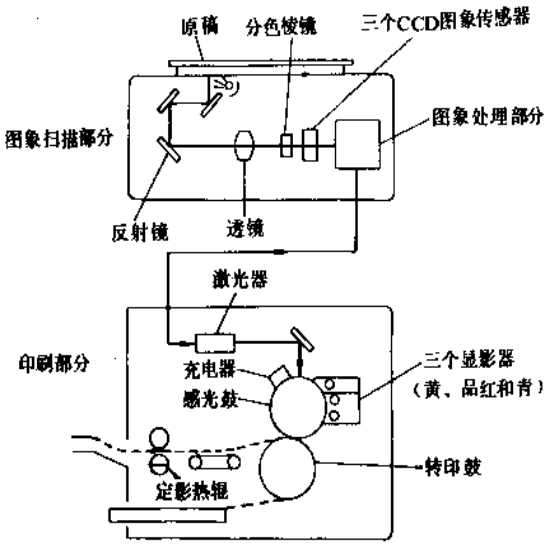


图 67　典型的数字式静电彩色复印机结构示意图

数字式彩色静电复印机采用优质的 CCD 图像传感器可达到每英寸（1in=2.54cm）400 网点的解象力，并具有 256 级密度等级，因而，对中间色调和连续色调图像的效果大大优于模拟式复印机，同时也提高了复印品的保真度。此外，由于应用数字图像处理技术，可以获得理想的彩色分离、彩色还原、彩色变换的效果[158]，所以不仅可以做到对彩色原稿的忠实再现，而且还可以根据需要将原稿图像的形状、位置、色彩、背景等随心所欲地进行编辑加工，这是模拟式彩色静电复印机望尘莫及的。佳能公司开发的 CLC-550 型数字式激光彩色复印机代表了 90 年代初的技术水平。

6. 展　望[159,160]

当今社会已进入信息时代，复印机作为传递图象信息的重要工具，已成为当代信息社会不可缺少的媒介。其展望如下：

（1）随着办公自动化（OA）、工厂自动化（FA）、家庭自动化（HA）的发展，更要求复印机从单机型（单纯作为复印工具）向联机型方向发展，与其它 OA 设备（如计算机、传真机、文字处理机、电子出版系统等）相连，形成组合系统或工作网络。同时，今后作为载送信息的材料，除以纸为中心的复印品（即硬拷贝）外，会更广泛地以电子方式来存储、传递以及进行信息处理，也就是使用光电图象类的软件复印品，因此，以数字式信号为中心的各类电子产品及办公自动化设备将有大幅度增长，属于复印行业的诸如数字式复印机、静电复印式激光打印机、传真-复印复合机等产品必然会有较大的发展。

（2）虽然目前彩色复印机品种有限，但是随着用户对彩色复印品需求量的迅速增长，特别是由于彩色打印机和彩色绘图机产生的彩色原件越来越多，因此彩色复印的应用领域将会进一步扩大，如彩色广告图案、产品说明书等。预计今后彩色复印机的产量将呈上升趋势。

（3）从复印机自身来说，将进一步围绕提高复印品保真度（改善分辨率和彩色重现效果）、增加复印机功能（如智能化编辑功能），以及降低产品成本和提高整机可靠性等方面作为主要目标进行研究开发。与此关联的静电复印基础材料及部件，如高感度、长寿命的感光体、显影剂、显影和定影技术和过程控制技术，仍是发展复印技术的重要研究课题。

参考文献

[1] US 2221776(1940),Carlson,C. F..

[2] US 2297691(1942),Carlson,C. F..

[3] US 2357809(1944),Carlson,C. F..

[4] Dessaver, J. H., Clark, H. E., "Xerography and Related Process", pp. 15～19, The Focal Press, London and New york,1965.

[5] Schaffert,R. M.,"Electrophotography", pp. 20～23, The Focal Press,London and New York,1975.

[6] Schein, L. B., "Electrophotography and Develepment Physics", pp. 3～14,Springer-Varlag,Berlin,Heidelberg, 1988.

[7] 电子写真学会編,"電子写真技術の基礎と応用", pp. 1～26,コロナ社,1988.

[8] 崔瑞祥,复印,(2),61,1984。

[9] US 2543051(1948),Oughton,C. D.,Bixby,W. E. (Xerox Corp.).

[10] 渡辺好夫,静電気学会誌,14(6),494～502(1990).

[11] US 2777957(1950),Walkup,L. E. (Xerox Corp.).

[12] 和納,木村,中島,"第 4 回 NIP 技術シンポジウム論文集"p. 97,1987.

[13] 柳川信之,機械設計,29(8),89～94(1985).

[14] 胡异,复印,(1),42(1980)。

[15] Mitsui, M. J., *IEEE Trans. Electron Devices*, ED-19, 396 (1972).

[16] Hutter, E. C., Inslee, J. A, Moore,T. H., *J. Soc. Motion Picture Television Engrs.*, 69,32(1960).

[17] 尹木,复印,(1),120(1980)。

[18] US 3220833 (1965), Mactarlane, S. (Sun Chemical Corp.).

[19] US 2833648(1958),Walkup,L. E. (Xerox Corp.).
[20] 同[5],pp. 167～176.
[21] 安西,電子写真学会誌,11(3),95(1972).
[22] Jepsen,R. L. ,Day,G. F. ,"2nd International Conference on Electrophotography,SPSE",p. 28,1974.
[23] US 2937943(1960),Walkup,L. E. (Xerox Corp.).
[24] US 2975052 (1961), Fotland, R. , Mayer, E. (General Dynamic Corp.).
[25] US 2982647(1961),Carlson,C. F. ,Bogdonoff,H. (Xerox Corp.).
[26] US 3055006(1962),Dreyfoos,A. ,Mazza,R. ,Raike,W. , Staley,A. (IBM Corp.).
[27] 情野等,電子写真学会誌,17(3),2～17(1979).
[28] 同[5]. p. 174.
[29] US 2825814(1958),Walkup,L. E. (Xerox Corp.).
[30] 木 協,古明地,中曽根,電子写真学会誌,6(3),72 (1966).
[31] US 3057720(1962),Hayford,R. E. ,Kaiser,C. B. (Xerox Corp.).
[32] US 2786439(1957),Young,C. (RCA).
[33] US 2786441(1957),Young,C. (RCA).
[34] US 2786440(1957),Giaimo,E. (RCA).
[35] 有村孝文,松本真,画像電子学会誌,8(2),69～70 (1979).
[36] 公開特許公報 昭 59－52263(1984),増田文雄(Minolta Camera Co. ,Ltd.).
[37] Matsumura,T. et al. ,*Nat. Tech. Rep.* ,28(4),676(1982).
[38] *Nat. Tech. Rep.* ,28(4),92～100(1982).
[39] Ohnisi,H. ,Sakai,Y. ,Kunishige,H. ,*Nat. Tech. Rep.* ,30 (3),333(1984).
[40] Yamamoto,H. ,Karoda,M. ,*Journal of Imaging Science*,35 (2),119～124(1991).
[41] 羽根田, 板谷, "Japan Hardcopy'89 論文集", NIP 7, pp. 163～166,1989.
[42] 田村,板谷,松縄,電子写真学会誌,28(4),428(1989).
[43] 田村, 板谷, 松縄, コニカテクニカルレポート, 2, 7～27(1989).
[44] 羽根田哲,板谷正彦,電子写真学会誌,31(3),367～379 (1992).
[45] 高橋通,細野長穂,神边純一郎,豊野勉,電子写真学会誌,20(1),8～17(1981).
[46] Takahashi,T. ,Hosono,N. ,Kanbe,J. ,Toyno,T. ,*Photo. Sci. Eng.* ,26(5),254(1982).
[47] "Ricoh Technical Report",No. 16,p. 18,1987.
[48] "Ricoh Technical Report",No. 12,p. 27,1984.
[49] 武田等,電子写真学会誌,25(2),8(1986).
[50] 寺尾和男,福原政昭,"第30回電子写真学会講習会,電子写真要素技術の基礎ガウ最近動向まで",pp. 27～29, 1990.
[51] 今井力,電子写真学会誌,30(2),187(1991).
[52] 同[7],p. 267.
[53] 同[6],p. 196.
[54] 公開特許公報 昭 63－226676(1988),江ノ口等(Minolta Camera Co. ,Ltd.).
[55] 同[51],30(2),188(1991).
[56] 細矢,斎藤,電子写真学会誌,31(4),531～541(1992).
[57] 山本肇,高島祐二,国重秀則,斎藤忠,電子写真学会誌, 28(3),284～290(1989).
[58] 山本肇,高島祐二,"第4回ノンインパクトプリンティンゲ技術シンポジウム論文集",p. 105,1987.
[59] 山本肇,国重秀則,小野泰蔵,寺田浩,電子写真学会誌, 29(1),9～13(1990).
[60] 山本肇,電子写真学会誌,29(1),14～25(1990).
[61] 山本肇,電子写真学会誌,30(1),22～29(1991).
[62] 細矢雅弘,戸村真也等,電子写真学会誌,26(2),107～ 114(1987).
[63] Metcalfe,K. A. ,*J. Sci. Instrum.* ,32,74(1955).
[64] US 2892093(1959),Mayer,E. F. .
[65] Darher,D. J. ,*RCA Engineer*,6,7～9(1960).
[66] 谷川耕一,田森政人,根岸広和,電子写真学会誌,14 (2),56～63(1975).
[67] 川角浩一,電子写真学会誌,31(1),77～81(1992).
[68] Giaimo,E. C. ,Wielicki,H. ,*RCA Rev.* ,32,199(1971).
[69] US 2576047(1951),Schaffert,R. M. (Battelle Memorial Institute).
[70] 上村太介,伊東郁男,電子写真学会誌,30(3),318～322 (1991).
[71] 村田,"第3回 NIP 技術シンポジウム論文集",p. 145, 1986.
[72] 小笠原,木村,"第4回 NIP 技術シンポジウム論文集", p. 101,1987.
[73] US 2807703(1957),Roshon,D. D. (IBM Corp.).
[74] US 3474223(1969),Leiga,A. G. ,Gallo,C. F. ,Walder, R. A. (Xerox Corp.).
[75] Baumann,*IBM J. Res. Dev.* ,23,292(1984).
[76] Narsawa, T. , Sawatari, N. , Okuyama, H. , *J. Imaging Technol.* ,2,284(1985).
[77] Jachimiak,P. D. ,*IEEE-IAS Annu. Conf. Proc.* ,295(1977).
[78] US 4363862(1982),Minor,J. C. .
[79] 郭明哲等,复印,(1),20～24(1989)。
[80] US 3080318(1963),Claus,C. (Xerox Corp.).
[81] US 3149356(1964),Murray,T. et al. (Xerox Corp.).
[82] De Palma,V. M. ,*Photogr. Sci. Eng.* ,24,293(1980).
[83] Harpavat,G. ,*IEEE-IAS Annu. Conf. Proc.* ,569(1977).
[84] Harpavat,G. ,*IEEE Trans.* ,1A 15,681(1979).
[85] Abowitz,G. ,*IEEE-IAS Annu. Conf. Proc.* ,153(1974).
[86] US 4279499(1981),Lindblad,N. R. ,Rezanka,I. .
[87] US 4272184(1981),Rezanka,I. .
[88] US 2221776(1940),Carlson,C. F. .
[89] Young, C. J. , Grieg, H. G. , *RCA. Rev.* , 15, 469～471

(1954).
[90] 何其全、何其行编著,《静电复印及现代普通纸复印机》,48页,天津大学出版社,天津,1989年。
[91] Mitui, M., *IEEE Trans. Electron Devices*, ED-19, 369(1972).
[92] Nakamura, K., *IEEE Trans. Electron Devices*, ED-19, 405(1972).
[93] US 3037861(1962).
[94] Schaffert, R. M., *IBM J. Res. Develop.*, 15, 75(1971).
[95] 同[90],20页。
[96] 温宪文、顾平,《静电复印原理·使用,保养与维修》,85页,人民邮电出版社,北京,1991年。
[97] 王水瑜,复印,(1),1(1981)。
[98] 電子写真学会編,"電子写真技術の基礎と応用",p. 389,コロナ社,1988.
[99] 内藤裕義,松川直樹等,電子写真学会誌,28(1),38(1989).
[100] 王若宝,复印,(4),42(1987)。
[101] Keck, P. H., *J. Opt. Soc. Am.*, 42(4), 224(1952).
[102] 王若宝,复印,(1),52～54(1988)。
[103] 公開特許公報 昭49—8348,49—8350(1974),花田博,北島信夫(加農株式会社).
[104] 清水勇,井上英一,電子写真学会誌,18(4),28(1980).
[105] 宍戸信子等,電子写真,10(3),31(1974).
[106] Young, G. J., Greig, H. G., *RCA Review*, 15, 476(1954).
[107] Hauffe, K., *J. Photographic Science*, 10, 321(1962).
[108] 近藤孚実,高橋恭介等,電子写真学会誌,10(4),20(1971).
[109] 井上英一,山口隆司,電子写真学会誌,5(3),7(1963).
[110] 公開特許公報 昭48—43147(1973),本庄知等(富士フイルム株式会社).
[111] 冷欣新、施丽娟,复印,(1),6(1992)。
[112] 惣宇利宏,印刷雑誌,66,5(1983).
[113] 江口金満,"感光樹脂の基礎と工学の応用",p. 37,名古屋市工業技術,1984。
[114] 古野雅己,電子写真学会誌,26(3),265(1987).
[115] 千野健一,諸川滋等,電子写真学会誌,7(1),15(1966).
[116] 大西勝,電子写真学会誌,14(2),48(1975).
[117] 石原俊一,電子写真学会誌,20(2),67(1982).
[118] 公開特許公報 昭49—1578(1974),小宮孝雄,伊原隆,大原克代(加農株式会社).
[119] 樋田勇,近藤栄一,電子写真,25(3),279(1986).
[120] Regensburger, P., *J. Photochem. Photobiol.*, 8, 429(1968).
[121] 橋本,電子写真学会誌,25(3),230(1986).
[122] 田村信一,色材協会誌,58(9),528(1985).
[123] 高橋,師村,横山,電子写真学会誌,25(3),245(1986).
[124] 北村孝司,复印,(3),4(1992)。
[125] 横山等,電子写真学会誌,29(2),138(1990).
[126] 森靖樹等,電子写真学会誌,25(3),297(1986).
[127] 相次政夫,日本写真学会誌,28(2),186(1989)。
[128] Chittich, R. C. et al., *J. Electrochem. Soc.*, 116, 77(1969).
[129] Spear, W. E., Lecomber, P. G., *Solid State Commun.*, 17, 1193(1975).
[130] Shimizu, I. et al., *J. Non-Cryst. Solids*, 35～36, 773(1980).
[131] 福田忠治,"第40回応用物理学会学術講演会",2a-R-2,1979年10月.
[132] 中山喜万,中野正夫等,"第40回応用物理学会学術講演会",3a-S-1,1979年9月.
[133] Nakayama, Y. et al., *J. Appl. phys.*, 21, L604(1982).
[134] Wakita, K. et al., *Photogr. Sci. Eng.*, 26, 183(1982).
[135] Nakayama, Y. et al., *Photogr. Sci. Eng.*, 26, 188(1982).
[136] 工藤,中山等,"電子写真学会第56回研究討論会論文集",p. 55,1985.
[137] 玉橋邦裕等,電子写真学会誌,26(2),130(1987).
[138] Mort, J. et al., *J. Appl. Phys.*, 55, 3197(1984).
[139] Kakinuma, H. et al., *J. Appl. Phys.*, 61, 4679(1987).
[140] 大野俊之等,"第34回応用物理学関係連合講演会",28p-A-16,1987.
[141] Itoh, H., Takemura, H. et al., "Mat. Res. Symp. Proc.", Reno, April 5～8, 1988.
[142] Kudo, M. et al., *Proc. Symp. Inform. Display*, 28, 75(1987).
[143] 胡坚,复印,(1),16(1989)。
[144] 脇田和樹,電子写真学会誌,32(1),13(1993).
[145] Kudo, H., Ngkano, M. et al., *Proc. Symp. Inform. Display*, 28, 15(1987).
[146] Henniker, J., *Nature*, 196, 474(1962).
[147] 公開特許公報昭62—296156(1987),青木孝義等(富士ゼロックス株式会社,日本鉄粉株式会社).
[148] 公開特許公報 平1—10524(1989),青木三夫等(Ricoh Co., Ltd.).
[149] 原崎勇次,電子写真学会誌,16(2),2(1979).
[150] 公開特許公報昭51—109842(1976),角田敦(日立製作所).
[151] 公開特許公報 昭49—12826(1974),永島伸一郎(Canon Inc.).
[152] 顾平,复印,(1),1～15(1989)。
[153] 深瀬康司,電子写真学会誌,29(1),55～61(1990).
[154] 赵绪新,复印,(1),1～5(1990)。
[155] 刘伯诚,复印,(3),4～12(1983)。
[156] 久下司,宮本候一,画像電子学会誌,15(2),93～99(1986).
[157] 滝沢九郎,写真工業,44(3),98～105(1986).
[158] 三宅洋一,電子写真学会誌,29(3),284～293(1990).
[159] 小門宏,白戸,電子写真学会誌,26(3),315(1989).
[160] 池田利光,"第30回電子写真学会講習会·電子写真要素技術の基礎から最近動向まで",pp. 1～10,大阪,1990.

jiujing
酒 精 Alcohol 见乙醇。

jiushisuan
酒石酸 Tartaric Acid 见羟基羧酸及其衍生物。

ju'anzhi

聚氨酯　Urethane Polymers

王得宁　华东理工大学

1.　**概述**…… 897
2.　**结构与性能**…… 898
3.　**合成原理与方法**…… 899
3.1.　原料…… 899
3.1.1.　有机多异氰酸酯…… 899
3.1.2.　有机多元醇化合物…… 902
3.1.3.　助剂和添加剂…… 904
3.2.　聚氨酯的合成…… 906
3.2.1.　无溶剂系统…… 907
3.2.2.　溶液系统…… 907
3.2.3.　水乳液系统…… 907
3.2.4.　其它合成方法…… 907
4.　**加工过程和产品用途**…… 908
4.1.　泡沫塑料…… 908
4.1.1.　软质块状泡沫塑料…… 909
4.1.2.　模塑法软质泡沫塑料…… 911
4.1.3.　硬质泡沫塑料…… 911
4.1.4.　半硬质泡沫塑料…… 912
4.1.5.　整皮模塑泡沫塑料…… 912
4.2.　聚氨酯弹性体…… 913
4.2.1.　浇铸型聚氨酯弹性体…… 914
4.2.2.　热塑性聚氨酯弹性体…… 914
4.2.3.　混炼型聚氨酯弹性体…… 914
4.2.4.　反应注射成型聚氨酯弹性体…… 914
4.3.　聚氨酯纤维…… 915
4.4.　聚氨酯涂料…… 915
5.　**原料分析和产品测试**…… 915
5.1.　原料的化学分析…… 915
5.2.　产品规格及物性测试…… 915
6.　**安全、毒性与劳动环境**…… 916
参考文献…… 916
基本参考文献…… 918

1.　概　述

聚氨酯全名聚氨基甲酸酯，是主链上含有重复氨基甲酸酯基团（$-NH-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-$）的大分子化合物的统称，由有机二异氰酸酯或多异氰酸酯与二羟基或多羟基化合物加聚而得。聚氨酯大分子中除了氨基甲酸酯外，还可以含有醚、酯、脲、缩二脲、脲基甲酸酯等其它基团。聚氨酯的结构变化多端，可以在很广的范围内调节聚氨酯材料的性能，因此聚氨酯制品的种类很多，如泡沫塑料制品、橡胶制品、弹性纤维制品、结构材料制品、涂料、粘合剂等等。聚氨酯的又一特点是，在许多场合下，生成聚氨酯大分子结构的化学反应过程与制品成型加工过程同时进行，即所谓"反应成型"。利用反应成型，可由液态单体或预聚物直接得到最终制品。

O. Bayer 等人于 1937 年首先发现二异氰酸酯与大分子二元醇加聚可以得到聚氨酯[1]。20 世纪 40 年代初，德国开始生产聚氨酯材料。早期的聚氨酯硬质泡沫塑料、软质泡沫塑料、混炼型橡胶均以甲苯二异氰酸酯(TDI)和聚酯多元醇为基本原料，只有聚氨酯纤维是以 1,6-六甲撑二异氰酸酯(HDI)和 1,4-丁二醇为原料。1956 年出现了聚醚多元醇。聚醚多元醇制得的聚氨酯较聚酯多元醇制得者耐水解性能好，但有些力学性能不如聚酯多元醇聚氨酯。1957 年，以环氧丙烷、环氧乙烷为基础的聚醚多元醇问世，使生产成本大大低于聚酯多元醇。目前的聚氨酯软质泡沫塑料大多采用此类聚醚多元醇为原料。1958 年，泡沫塑料开始使用三乙烯二胺和有机锡高效催化剂。在此以前，软质泡沫塑料生产均采用预聚体方法，即所谓二步法。三乙烯二胺和有机锡高效催化剂的出现，使一步法发泡得以迅速推广。同年还出现了液体浇铸型聚氨酯橡胶。1958 年的另一项成就是长链聚氨酯弹性纤维。20 世纪 50 年代末至 60 年代初，多嵌段热塑性弹性

体问世。同期，聚异氰酸酯，尤其是亚甲基多苯基异氰酸酯(PMDI)作为硬质泡沫塑料在隔热保温方面的应用得到肯定。目前所有保温隔热用的硬质泡沫塑料均以PMDI为原料。PMDI需用量的上升，使联产的4,4′-亚甲基二(苯基异氰酸酯)(MDI)的供应同时看好，至今绝大多数聚氨酯弹性体都以MDI为原料。1963年，市场上还出现了聚氨酯人造革。1965年，浇铸型聚氨酯开始使用液化MDI，1974年以后发展起来的反应注射成型工艺(RIM)则更是以液化MDI为基础。反应注射成型聚氨酯具有特别快的反应速度，特别短的脱模时间，所以生产效率很高，主要用于制造方向盘、仪表板、挡泥板、保险杠等汽车部件，是聚合物反应加工工艺中最重要的类型之一。1980年以来，聚氨酯反应注射成型的技术开发大量集中于玻璃短纤维增强反应注射成型(RRIM)和长纤维预铺垫在模具中的结构材料反应注射成型(SRMI)两个方面，以期得到高模量板材或结构部件等汽车内、外饰件，甚至代替金属。近期，另一广受关注的技术开发领域是长期使用温度达150℃以上乃至更高的氨基甲酸酯改性聚异氰脲酸酯，用于石油管线保温、太阳能电池板等方面。从1990年前后的情况看，氨基甲酸酯改性聚异氰脲酸酯的一部分制品技术可能与SRIM相互结合。

目前聚氨酯行业面临的巨大挑战是1990年6月伦敦国际会议修订的蒙特利尔协议书中商定发达国家到2000年，发展中国家到2010年应当停止生产和使用氟氯烃。为此泡沫塑料正在寻求完全用水发泡的生产技术或氟氯烃的代用品。

至1990年，世界聚氨酯的总生产能力[2]约为5900kt，其中西欧占44%，北美占36%，亚洲占15%，当年开工率约占85%。1990年聚氨酯的消费量约为5000kt，其中北美占32%，西欧占31%，东欧占7%，拉丁美洲占5%，非洲和中东地区占4%，日本占9%，日本以外的远东地区占12%。大体积块状软质泡沫塑料仍是聚氨酯中消费量最大的产品，占42%，模塑泡沫塑料占9%，包括自结皮模塑泡沫塑料在内的反应注射成型制品占6%，硬质泡沫塑料占24%，鞋底3%，热塑性弹性体4%，涂料等其它用途占12%。最大的消费市场仍为汽车制造业。近几年，发达国家对聚氨酯需求量的增加缓慢，甚至下降。例如美国1991年除胶粘剂、密封胶、涂料增长4%外，其它品种均下降，其中软质泡沫塑料下降最大，达13%。与之相反，发展中国家的消费量仍大幅度上升。估计到公元2000年聚氨酯的总消耗量约为8800kt，平均年增长率5.4%。亚、澳地区达2100kt，平均年增长率6.7%；欧洲、非洲、中近东地区达3700kt，平均年增长率5.3%；南、北美洲3000kt，平均年增长率4.7%。此外，聚氨酯的回收利用技术将更加受到重视。

2. 结构与性能

聚氨酯材料的性能取决于它的化学组成、分子结构。除了各链段的长度、柔性或刚性以及交联等因素外，链间作用力引起的超分子结构、结晶能力等均影响聚氨酯的力学性能。泡沫塑料的物理机械性能还在很大程度上受其密度的影响。

两组分聚氨酯不含有嵌段结构。由长链非结晶、无支链的聚醚二元醇或聚酯二元醇与等摩尔的二异氰酸酯反应得到的聚氨酯具有弹性体的性质，分子间基本上只有范德华力的作用，X光分析呈无定型，材料的硬度和强度都比较低。提高二元醇链的刚性(例如采用结晶聚酯)，降低其链长或提高其官能度均可以使所得聚氨酯的硬度变大，弹性下降。用小分子二元醇与二异氰酸酯反应得到的具有结晶能力的聚氨酯(如1,6-己烷二异氰酸酯与1,4-丁二醇的反应产物)，—NH—和 CO—之间形成氢键，分子间有较强的作用力，材料的硬度和强度都比较高。甲苯二异氰酸酯和一缩二乙二醇形成的无定型聚氨酯，虽然也比较硬，但高温下尺寸稳定性较差。两组分聚氨酯不发生微相分离。

某些聚氨酯材料使用二异氰酸酯、长链聚醚或聚酯二元醇、短链二元醇或二元胺扩链剂三个组分为基本原料，可具有多嵌段结构。长链聚酯或聚醚与异氰酸酯加成后形成线性聚氨酯大分子中的软链段，短链二元醇或二元胺扩链剂与异氰酸酯加成后形成聚氨酯线形大分子中的硬链段，硬链段可形成序列。硬链段序列与软链段连接处的异氰酸酯计作硬链段。多嵌段聚氨酯具有微相分离的形态特征，热力学不相容性导致软链段、硬链段分别聚集为软段微区和硬段微区。通常情况下，软段区呈连续相，硬段区呈分散相，软、硬微区之间有共价键相连。软段区分子链活动能力较强。硬链段与硬链段之间有较强的氢键作用，所以硬段区分子链段活动能力差，起物理交联点的作用。升高温度或溶剂的作用能可逆破坏这种物理交联。微相分离程度受到硬链段与硬链段以及硬链段与软链段之间作用力，尤其是氢键作用大小的影响。例如极性较大的聚酯软链段由于与硬链段之间的氢键作用较聚醚软链段强，所以聚酯型聚氨酯的微相分离程度低于聚醚型聚氨酯。又如以二元胺为扩链剂时形成的脲基团比以二元醇为扩链剂时形成的氨基甲酸酯基团有更高的极性，硬链段之间的作用更强，生成的聚氨酯具有更高的相分离程度。硬链段的化学结构(包括异氰酸酯和扩链剂)、硬链段的序列长度及其分布、微相分离程度、材料的热历史可以影响硬段微区的结晶和熔点。例如具有偶数甲撑基团的二元醇扩链剂与奇数者相比，前者得到的硬段微区熔点比后者高。提高硬链段序列长度也可提高熔点。硬段微区的熔点高，材料受热时尺寸稳定性好。超过硬段微区熔点以上温度时，材料呈热塑性。一般来说，多嵌段聚

氨酯的熔点主要取决于硬段微区的熔点。

多嵌段聚氨酯的软链段结构和长度影响材料的弹性、低温曲挠性能和极限强度。为了使材料有良好的弹性和抗冲击强度，软链段应呈无定型，玻璃化温度尽可能低。对弹性体而言，软链段的分子量一般在1500～4000，而玻璃化温度范围略高于纯聚醚或纯聚酯的玻璃化温度。微相分离程度越高，软链段区域的玻璃化温度就越接近纯聚醚或聚酯。对具有结晶能力的软链段来说，其熔点影响材料的抗张强度、300%模量和撕裂强度。弹性体较少有硬链段含量超过50%的。硬段含量在50%以上时，软链段运动受阻，低温曲挠性能受损。热处理可以减弱这种影响。硬链段超过50%在形态学上带来的后果是硬段区域呈连续相，而软段区域成为分散相。

线性多嵌段聚氨酯属热塑性材料。

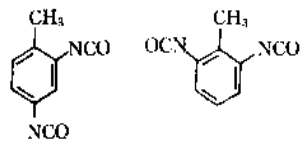
交联聚氨酯一般通过3种方法获得：① 使用多官能度单体（包括预聚物），如官能度大于2的异氰酸酯、聚醚、聚酯等；② 用过量异氰酸酯与聚氨酯生成反应中出现的氨基甲酸酯、脲等发生二次反应形成交联结构；③ 使用交联剂。当交联密度不大时，上述多嵌段聚氨酯的结构介绍同样有效，但材料不具热塑性，除非二次反应形成的交联键在加工温度下断裂后使聚合物分子链的线性程度大为加强。与热塑性聚氨酯相比，热固性交联聚氨酯的抗冲击强度下降，热稳定性提高。一步法合成聚氨酯时，随着化学交联密度的提高，原线性多嵌段聚氨酯的玻璃化温度上升，结晶趋势和熔点下降，微相分离的形态逐步消失，因氢键作用而形成的物理交联也越来越少。当化学交联密度很高时，热处理时材料的改性不再起作用。随着交联密度的提高，伸长率、永久变型、压缩变型值下降，拉伸强度起先提高，然后下降。

3. 合成原理与方法

3.1. 原　料

3.1.1. 有机多异氰酸酯

用作聚氨酯原料的异氰酸酯是带两个或两个以上异氰酸根的有机多异氰酸酯，包括芳香族多异氰酸酯、脂肪族多异氰酸酯、脂环族多异氰酸酯等。甲苯二异氰酸酯[1321-38-6]是最常见的之一。它有两个异构体：

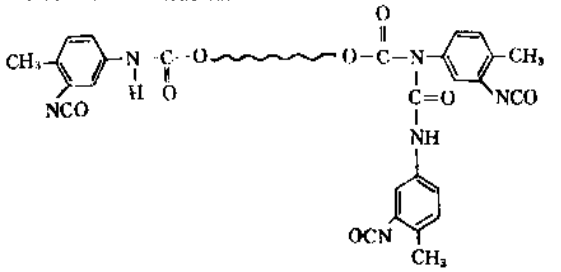


2,4-TDI　　3,6-TDI

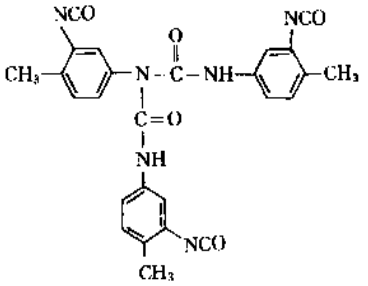
4位上的异氰酸根比2位和6位上的异氰酸根活泼。工业TDI有3种产品：纯2,4-TDI，俗称TDI-100；2,4异构体和2,6-异构体含量分别为65%、35%的TDI，俗称TDI 65/35；2,4-异构体和2,6-异构体含量分别为80%、20%者，俗称TDI 80/20。TDI 80/20用得较多，是软质泡沫塑料的主要原料。聚氨酯用的TDI必须除去妨碍聚合的2,3-异构体后[3]才能达到规定标准的要求[4]。

过量TDI与齐聚物多元醇反应得到异氰酸根封端的预聚物，用在异氰酸酯与水以及异氰酸酯与仲羟基化合物的竞争反应难以控制的场合，使链增长过程能达到满意的程度。这种预聚物叫氨基甲酸酯改性TDI。早期的二步法软质泡沫塑料生产就是用它与水、非锡催化剂、表面活性剂作用而完成的。目前，氨基甲酸酯改性TDI在涂料、弹性体、泡沫塑料中均有应用。

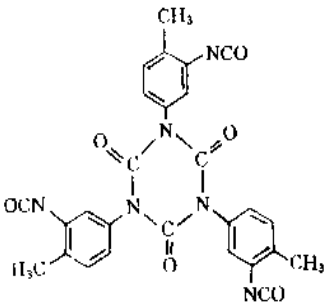
脲基甲酸酯改性TDI[5～6]可以提高TDI的官能度。在70℃下将二元醇滴加到TDI中获得二端为异氰酸根封闭的氨基甲酸酯改性TDI，然后在130～150℃高温下使过量异氰酸根与氨基甲酸酯基团进一步反应得到脲基甲酸酯改性多异氰酸酯：



过量TDI与氨基反应得到的缩二脲改性多异氰酸酯也是提高TDI官能度的一种方法[7～8]：

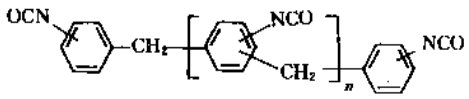


但工业上最引人注意的是异氰脲酸酯改性，即TDI的三聚改性[9]：



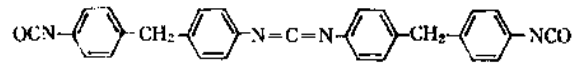
异氰脲酸酯的热稳定性好。

用量仅次于TDI的是二苯基亚甲基二异氰酸酯[101-68-8]和它的齐聚物多苯基多亚甲基多异氰酸酯[9016-87-9]：

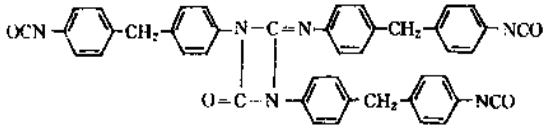


因异氰酸根位置的不同，MDI有4,4;2,4;2,6 3种异构体。聚氨酯弹性体主要用4,4′-MDI。PMDI是硬质泡沫塑料的主要原料。准确地讲，PMDI是混合物，组成可变，主要成分是40～60%的4,4′-MDI，其余为MDI的其它异构体、三聚体以及分子量更高的齐聚物。商品PMDI可按粘度、异氰酸根含量等分成不同的品级，而粘度和异氰酸根含量取决于PMDI的平均官能度。高官能度的PMDI粘度可以达到2.0Pa·s，二异氰酸酯含量30%，官能度3.0，用于高强度阻燃硬质泡沫塑料。一般硬质泡沫塑料中较常用的PMDI，平均官能度约2.7，粘度0.100～0.300Pa·s，二异氰酸酯含量约50%，大多为4,4′-异构体，其余为$n=2\sim6$以及极少量分子量更高的多苯基多亚甲基多异氰酸酯。非4,4′二异氰酸酯的存在影响结晶。

工业上通常由富含二异氰酸酯的PMDI蒸馏获得纯的4,4′-MDI，熔点38～39℃，常温下为固体，而不像TDI和PMDI那样为液体。MDI贮存时容易二聚，导致异氰酸根含量下降，所以在-10～15℃下贮存。固体MDI给某些操作(例如反应注射成型)带来不便，为此发展了各种液化MDI。氨基甲酸酯改性MDI是液化MDI的一种，它由过量4,4′-MDI与低分子量二元醇或齐聚物二元醇反应制得，分子两端为异氰酸根。4,4′-MDI受热或在催化剂作用下可以形成碳二亚胺改性异氰酸酯[10,11]。

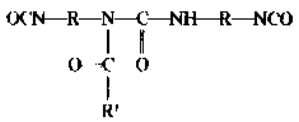


碳二亚胺改性异氰酸酯容易和异氰酸酯进一步加成为脲酮亚胺。



少量的脲酮亚胺的存在可以阻止4,4′-MDI结晶，使之成为稳定的低粘度液体物料，这种液化MDI的平均官能度约为2.15～2.2，也可以更低。

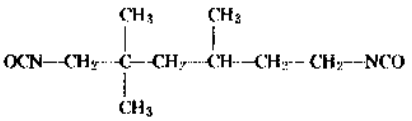
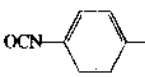
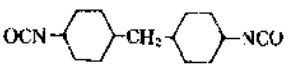
向碳二亚胺改性的异氰酸酯中添加足够量的羧酸，后者可以优先与碳二亚胺基团反应得到稳定的酰基脲二异氰酸酯[12]。



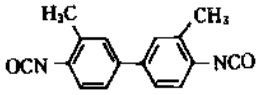
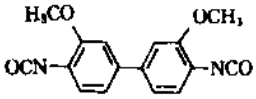
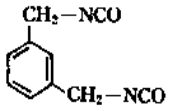
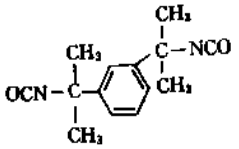
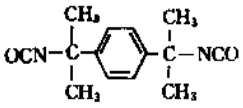
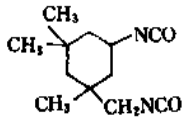
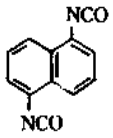
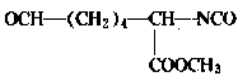
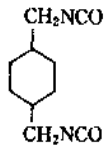
酰基脲改性异氰酸酯保持了用脲酮亚胺改性的异氰酸酯低粘度的特点，但官能度为2。

除了TDI、MDI系列的异氰酸酯外，聚氨酯用的其它异氰酸酯例举于表1。

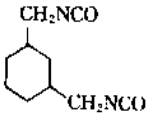
表1　聚氨酯用的各种异氰酸酯

缩写	名　称	结　构　式	熔点，℃	—NCO含量，%	CAS登录号
HDI	1,6-六亚甲基二异氰酸酯	OCN—$(CH_2)_6$—NCO	-67	50	[822-06-0]
TMDI	三甲基六亚甲基二异氰酸酯		-80	40	[83748-30-5] [15646-96-5]
PPDI	对苯二异氰酸酯		96	52.5	[109-49-4]
HMDI	4,4′-二环己基亚甲基二异氰酸酯		10～15	31.8	[5124-30-1]

续表

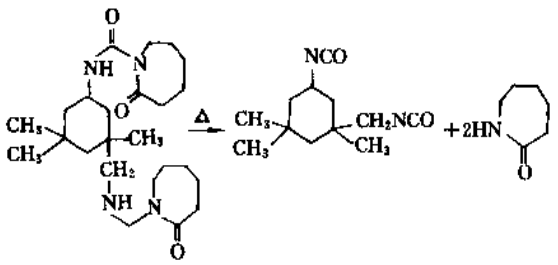
缩写	名　称	结 构 式	熔点,℃	—NCO含量,%	CAS登录号
TODI	3,3'-二甲基二苯基4,4'-二异氰酸酯		69.6	31	[91-97-4]
DADI	联茴香二异氰酸酯		116～122	28	
XDI	间二甲苯二异氰酸酯		−7	44.5	[3634-83-1]
TMXDI	四甲基二苯基二异氰酸酯(间位,对位)		−10	34.4	
			72	34.4	
IPDI	异佛尔酮二异氰酸酯		−60	37.8	[4098-71-9]
NDI	1,5-萘二异氰酸酯		127	40	[3137-72-6]
CHDI	反式1,4-环己基二异氰酸酯		58～62	50.5	[2556-36-7]
LDI	赖氨酸二异氰酸酯		−30	39.6	
BDI					[10347-54-3]

续表

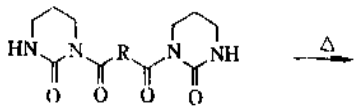
缩写	名 称	结 构 式	熔点,℃	—NCO含量,%	CAS登录号
H_6XDI					[38661-72-2]

芳香族异氰酸酯制得的聚氨酯在光和空气的作用下会缓慢氧化，造成制品发黄。而由脂肪族和脂环族异氰酸酯为原料的聚氨酯不会变色。其中最廉价的是HDI，但HDI的沸点仅为130℃，限制了它的作用。用HDI与水反应得到的三官能度HDI缩二脲在聚氨酯硬质涂料中用得很多。TMDI是聚氨酯硬质涂料中所用的脂肪族二异氰酸酯。HMDI和IPPI也用于硬质涂料。XDI作为芳香族异氰酸酯会引起制品氧化变色，但芳环加氢后成为HXDI可以消除这一缺点。

有些用途要求异氰酸酯在常温下不反应，为此开发了封闭型异氰酸酯[13~14]，即用活性氢化物作为封端剂封闭所有的异氰酸根，提高温度可以解除封闭，恢复异氰酸根活性。工业上常用的封闭剂有苯酚、己内酰胺等。例如，己内酰胺封闭型异佛尔酮二异氰酸酯：



这种封闭型二异氰酸酯解除封闭时会生成小分子化合物。而更为理想的封闭型二异氰酸酯在解封闭时不生成小分子副产物[15,16]，例如：





封闭型异氰酸酯最适用于聚氨酯涂料。

3.1.2. 有机多元醇化合物

主链含醚键，端基或侧基为羟基的聚合物称为聚醚多元醇，由环氧化合物以低分子多元醇或多元胺为起始剂开环聚合而得，分子量一般低于8000。聚醚多元醇分子的羟基数取决于它的活泼氢数目。常见的起始剂及其分子式如表2所示。

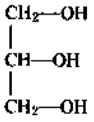
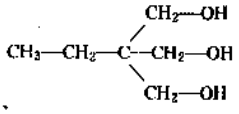
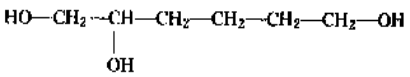
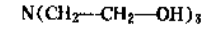
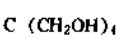
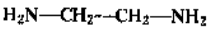
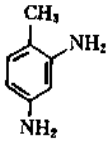
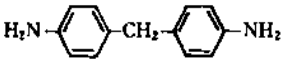
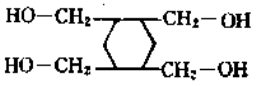
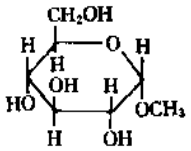
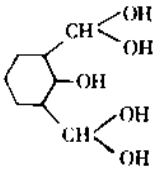
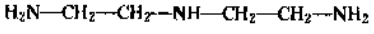
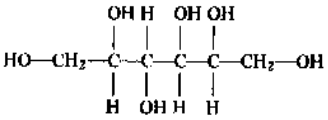
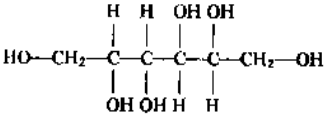
官能度在3以下的聚醚多元醇大多用于软质制品，官能度在3以上的用于硬质制品。

常用的单体环氧化合物有环氧乙烷、环氧丙烷，在碱金属氢氧化物催化剂，如KOH、NaOH的作用下按阴离子聚合机理开环聚合，可以是均聚，也可以是环氧丙烷、环氧乙烷共聚，共聚物可以有嵌段结构，亦可以呈无规

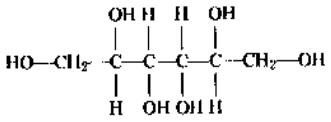
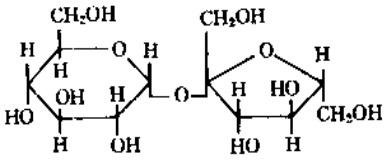
表2 聚醚多元醇的起始剂

官能团数目	名 称	结 构 式
2	乙二醇	$HO—CH_2—CH_2—OH$
	丙二醇	$HO—CH_2—\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{\vert}{CH}}—OH$
	一缩二乙二醇	$HO—CH_2—CH_2—O—CH_2—CH_2—OH$
	一缩二丙二醇	$HO—\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{\vert}{CH}}—CH_2—O—CH_2—\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{\vert}{CH}}—OH$
	水	H_2O

续表

官能团数目	名　　称	结　　构　　式
3	丙三醇	
	三羟甲基丙烷	
	1，2，6-三羟基己烷	
	三乙醇胺	
4	季戊四醇	
	乙二胺	
	甲苯二胺	
	二苯基亚甲基二胺	
	四羟甲基环己烷	
	α-甲基葡萄糖甙	
5	2，2，6，6-（四羟基甲基）环己醇	
	二亚乙基三胺	
6	山梨醇	
	甘露醇	

续表

官能团数目	名　　称	结　　构　　式
6	甘露醇	
8	蔗糖	

结构。环氧乙烷的引入使聚醚多元醇的亲水性提高。聚醚多元醇分子端部的羟基若与开环后的环氧丙烷（氧化丙烯）相连，则该羟基为仲羟基，若与开环后的环氧乙烷（氧化乙烯）相连，则为伯羟基。后者与异氰酸酯的反应活性比前者高。伯羟基占60%以上的聚醚多元醇被称为高活性聚醚多元醇。用于聚氨酯的聚醚多元醇应当除去痕量碱性催化剂残渣。四氢呋喃也是一种重要的单体，它的聚合是在路易斯酸催化剂作用下的阳离子聚合。四氢呋喃也可以与环氧乙烷、环氧丙烷共聚。环氧化合物聚醚多元醇在泡沫塑料中用得较多，而四氢呋喃聚醚多元醇在弹性体中用得较多。以低分子多元胺为起始剂的聚醚多元醇主要用于硬质泡沫塑料。

在高回弹软质泡沫塑料和反应注射成型制品中还用到聚合物多元醇[17,18]，又叫做接枝聚醚多元醇。它是苯乙烯和丙烯腈的混合物经自由基聚合并部分接枝于聚醚多元醇，部分悬浮于聚醚多元醇中的分散体，固体物含量可以为5%、8%、10%左右。被接枝的聚醚多元醇可以是普通聚醚多元醇，也可以是高活性聚醚多元醇。

异氰酸酯与多胺在聚醚多元醇中就地聚合得到聚脲在聚醚多元醇中的分散体，称为聚脲改性聚醚多元醇[19]，通常简称为PHD，可用于高载荷软质泡沫塑料。

将磷、卤素、芳杂环等引入聚醚多元醇中得到的阻燃聚醚多元醇可改善聚氨酯制品的耐燃性能。

在价格较低的聚醚多元醇出现之前，聚氨酯所用的齐聚物多元醇为聚酯多元醇。聚酯多元醇虽然在许多场合被聚醚多元醇取代，但在一些有特殊要求的制品，如微孔鞋底、油箱衬里、火焰法复合面料用的软质泡沫塑料、过滤用的全开孔海绵以及胶粘剂、弹性纤维等等聚氨酯材料制品中仍然被广泛地使用。聚酯多元醇大多以己二酸为基础，癸二酸、壬二酸较少用。弹性体要求用线形聚酯多元醇、泡沫塑料和涂料要求用支化形，这取决于所用的多元醇。常用的多元醇为乙二醇、丙二醇、一缩二乙二醇、一缩二丙二醇、1,4-丁二醇、1,6-己二醇、丙三醇、三羟甲基丙烷，1,1,1-三羟甲基乙烷。近期出现了较为廉价的芳香族聚酯多元醇，以对苯二甲酸生产残渣为原料制得，或对苯二甲酸二甲酯、聚对苯二甲酸乙烯酯与乙二醇反酯化反应后制得，用于冰箱隔热层硬质泡沫塑料。用聚酯多元醇制成的聚氨酯具有较好的机械强度和耐油、耐热性能，但耐水解能力差，耐低温、耐酸碱、抗氧化性能亦较差，且粘度比聚醚多元醇高得多，因为聚酯比聚醚容易结晶。

以二醇、二胺或醇胺为起始剂，己内酯打开内环形成线形聚ε-己内酯[20]，由其制得的聚氨酯耐水解，性能介于聚醚多元醇和聚酯多元醇聚氨酯之间，适合生产热塑性聚氨酯弹性体。

其它端羟基齐聚物，如液态端羟基聚丁二烯、端羟基丁二烯-苯乙烯共聚物、丁二烯-丙烯腈共聚物制造的聚氨酯弹性体具有较好的电绝缘性能、低温性能、耐水解性能。聚碳酸酯二醇[21]可以改善聚氨酯弹性体的耐水解稳定性。用蓖麻油合成的聚氨酯有较好的低温柔性和耐水解性。木焦油多元醇、烯丙基葡萄糖甙多元醇也在聚氨酯硬质泡沫塑料等制品中使用。

在高温、高压下使聚醚多元醇胺化可得到对应的聚醚多元胺[29]。聚醚多元胺与异氰酸酯的反应活性特别高，用于以二元胺（DETDA）为扩链剂反应注射成型合成全聚脲。

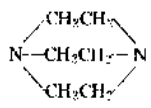
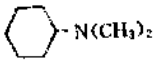
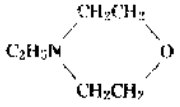
3.1.3. 助剂和添加剂

（1）扩链剂和交链剂　聚氨酯用的扩链剂和交链剂为低分子量的活性氢化物。扩链剂分为二元胺和二元醇两类。二元胺扩链剂大多是芳香族，如3,3'-二氯-4,4'-二苯基甲烷二胺（MOCA）、二乙基甲苯二胺（DETDA）或类似二胺基二苯基甲烷、间苯二胺结构的衍生物。改变胺基邻位上的取代基性质可以调节胺与异氰酸酯的反应活性。脂肪族二胺与异氰酸酯的反应速度过快，不易操作。脂肪族和芳香族二元醇都可以用作聚氨酯的扩链剂。脂肪族有乙二醇、丁二醇、己二醇等碳原子数为偶数的二元醇。芳香族有双（羟乙基）对苯二酚。聚氨酯用的

交联剂以多元醇为主，如丙三醇、三羟甲基丙烷、季戊四醇等，也使用醇胺，如二乙醇胺、三乙醇胺。醇胺既起交联剂也起催化剂的作用。另一类交联剂是烯丙基醚二醇，如 α-甘油烯丙基醚。

(2) 催化剂[23]　合成聚氨酯所用的催化剂除了起加速反应的作用外，还可以藉此控制反应混合物的流动性，控制平行反应的相对速度和成品的物理机械性能。常用的催化剂分为叔胺和金属有机化合物两类。叔胺中N原子的空间位阻越小，碱性越强，则催化活性越高。部分常用的叔胺催化剂例举于表3。

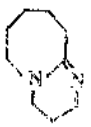
表3　聚氨酯常用的叔胺催化剂

名　称	结　构　式
三亚乙基二胺	
N,*N*'-二甲基环己胺	
双-(二甲基氨基乙基)醚	$(CH_3)_2NCH_2CH_2—O—CH_2CH_2N(CH_3)_2$
二甲基乙醇胺	$(CH_3)_2NCH_2CH_2OH$
N-烷基吗啉	

带羟基的叔胺催化剂可参与和异氰酸酯的反应。

有机金属催化剂的催化活性比叔胺催化剂高，若两者并用，产生的协同效应可使催化作用大大强化。最常用的有机金属催化剂是辛酸亚锡和二丁基二月桂酸锡。

为了改善反应混合物在充模过程中的流动性，使前期反应速度较慢，而总反应时间并不增加或增加很少，可以采用延迟催化剂。叔胺延迟催化剂分3类[24]。第一类为封闭型叔胺催化剂，它是用可以与异氰酸根反应的酸中和叔胺而成。它与异氰酸根接触后可重新生成叔胺，以及酰胺和二氧化碳。这种催化剂活性低，工业上不常用。第二类叫热活化型封闭胺，它是用不能与异氰酸根反应的酸（如盐酸）封闭叔胺，当没有水存在时，需加热才能解除封闭。第三类为热敏型延迟催化剂，热敏催化剂在室温下活性不高，当温度升高使位阻或氢键作用减弱后活性会大大提高。典型的热敏型催化剂有如DBU：



DBU常温下活性较低，随着反应时温度的升高，活性大大提高。若在一缩二丙二醇溶液中用苯酚、甲酸等封闭DBU，延迟效果更好。延迟催化剂应当只推迟初期反应速度而不影响总反应时间。有机锡类延迟催化剂有如硫醇二辛基锡。

(3) 发泡剂　聚氨酯发泡可使用物理发泡剂和化学发泡剂。物理发泡剂为低沸点液体，化学发泡剂为水。传统的物理发泡剂如表4所示。

表4　聚氨酯发泡用的物理发泡剂

分子式	沸点，℃	密度(20℃) g/cm³	蒸气压(30℃) Pa
CF_2Cl_2	−30.0	1.328	7.434×10^5
$CHCl_2F$	+8.9	1.366(25°)	2.156×10^5
CCl_3F	+23.7	1.490	1.261×10^5
CH_2Cl_2	+39.8	1.3266	6.89×10^4
$CCl_2F—CCl_2F$	+47.6	1.582	5.42×10^4

闭孔硬质泡沫塑料和自结皮泡沫塑料制品用物理发泡剂发泡，高密度软质泡沫塑料制品用水发泡。其它情况下一般都是物理发泡剂与水并用。最常用的物理发泡剂是一氟三氯甲烷(CCl_3F)。二氯甲烷汽化慢，用作辅助发泡剂，催化剂用延迟型。二氯二氟甲烷与一氟三氯甲烷并用，适合于浇状发泡。

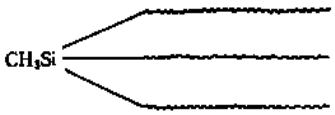
由于一氟三氯甲烷和二氟二氯甲烷对臭氧层的破坏作用，聚氨酯行业正在寻找取代措施。研究全部能取代一氟三氯甲烷的对臭氧层无破坏的发泡剂目前还未见成效。近期可行的措施[25-35]是在硬质泡沫塑料中用部分水发泡取代50%左右的一氟三氯甲烷，或者用CF_3CHCl_2、CCl_2FCH_3、代替一氟三氯甲烷，后两种发泡剂对臭氧层的破坏为一氟三氯甲烷的2～9%（沸点分别为28.7℃，32℃），但仍需和水并用。

(4) 表面活性剂　表面活性剂在聚氨酯发泡中具有重要意义，它起乳化剂的作用，帮助各个组分分散均匀；又起泡沫稳定剂的作用，使泡孔结构均匀。选择表面活性剂主要从泡沫稳定剂的作用来考虑，因为泡沫稳定剂兼具乳化作用。

聚酯型聚氨酯泡沫塑料用带磺酸根的泡沫稳定剂，典型的为蓖麻油磺酸钠，也可以用聚硅氧烷-聚氧化烯烃（氧化烯烃含量大于75%）表面活性剂。聚醚型聚氨酯泡沫塑料用水溶性聚醚硅氧烷嵌段共聚物为表面活性剂，即聚二甲基硅氧烷和氧化乙烯-氧化丙烯的共聚物。这种表面活性剂可以有两类结构形式：第一类是在线形聚硅氧烷链上带有聚醚支链



另一类是支化三官能度聚合物



聚硅氧烷链与聚醚链的连接方式有 Si—O—C 和 Si—C 两种键，前者系水解型，后者为非水解型。它们在稳定作用方面并没有本质的区别，只是当叔胺、水和表面活性剂同时存在时 Si—O—C 型表面活性剂会因水解而使稳定作用受损。不同种类的泡沫塑料以及不同的发泡机类型应选择不同结构的表面活性剂，选择不同的聚醚链段长以及不同的氧化乙烯含量。表面活性剂的结构还影响阻燃剂的效果和需用量。

(5) 阻燃剂 阻燃剂对聚氨酯的作用机理与一般塑料相同。所用的阻燃剂多为含卤素或含磷化合物，若二者兼有，则它们的协同作用能导致更好的阻燃效果。重要的添加型阻燃剂有三-(氯乙基)膦酸酯、三-(氯丙基)膦酸酯、三-(二氯丙基)膦酸酯、三-(2,3-二溴丙基)膦酸酯、多聚膦酸酯等。含磷、含溴、含氯的多元醇或聚醚多元醇则用作聚氨酯的反应型阻燃剂。

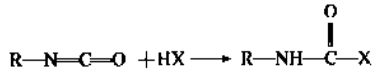
(6) 填充剂 聚氨酯用的填充剂很多，无机填充剂中最主要的是碳酸钙和玻璃纤维。有机填充剂为各种植物性废料，如木屑、稻草、麦秆、果壳。目前最受关注的填充剂是反应注射成型聚氨酯所用的短切玻璃纤维、研磨玻璃纤维和长玻纤垫或毡。

(7) 防老剂 防老剂中最大的种类是抗氧剂，常用位阻酚和芳香族仲胺，最好与膦酸酯或亚膦酸酯混用，以提高耐候性和耐紫外光能力。为防止酯基水解，可加碳化二亚胺类化合物。

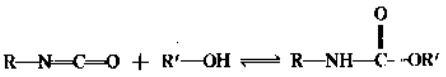
与其它高分子材料一样，聚氨酯合成或加工过程中还可以填加各种颜料、增塑剂、润滑剂等其它助剂或添加剂。

3.2. 聚氨酯的合成

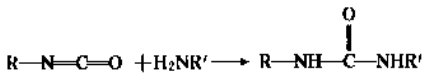
合成聚氨酯的基础是异氰酸根与活性氢化物的亲核加成反应。



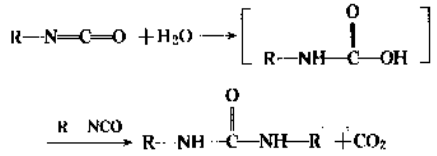
合成聚氨酯材料的基本反应有：含羟基的化合物和异氰酸酯反应生成氨基甲酸酯。



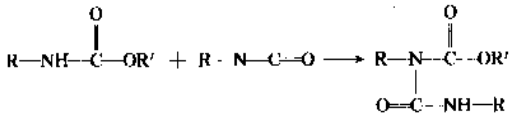
异氰酸酯与胺反应生成取代脲：

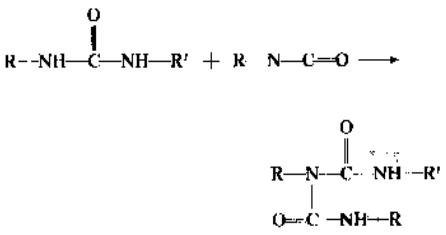


异氰酸酯与水反应生成脲和二氧化碳：



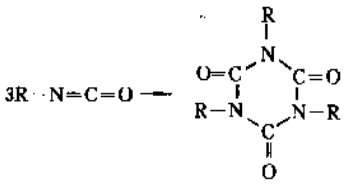
上述反应均为链增长过程。如果有过量的异氰酸酯存在，氨基甲酸酯、脲可以与之发生二次反应，分别生成脲基甲酸酯和缩二脲。



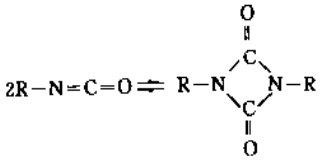


二者均为交联过程。

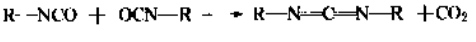
除了上述反应以外，异氰酸酯可以与含巯基的化合物反应得到硫代氨基甲酸酯；与羧酸反应生成酸酐，酸酐分解成酰胺和二氧化碳；与酰胺反应生成脲以及与苯酚反应。异氰酸酯三聚得异氰脲酸酯。



芳香族异氰酸酯的二聚体常用作交联剂。



另一种二聚体是前面曾经提到的碳化二亚胺。



以异氰酸酯的上述反应为基础制备聚氨酯材料及制品的方法可依反应介质（无溶剂法、溶液法、水介质

法)、加料方式（一步法、预聚体法)、固化方式（单组份方法、双组份方式）的不同而异。

3.2.1. 无溶剂系统

无溶剂系统适合于泡沫塑料、浇铸弹性体、热塑性弹性体。

无溶剂一步法为将基本原料和助剂同时相混，直接得到最终制品。无溶剂系统的反应速度较快，尤其是在有催化剂时，而且放热量较大。例如泡沫塑料可以在2～30min之内固化并达到后续操作所需的模量。大体积块状泡沫塑料的中心温度在正常情况下可以达到160℃左右，但最终性能在24～28h或在100℃下熟化数小时后才达到。

无溶剂预聚体法与一步法的区别是将异氰酸酯先与齐聚物多元醇反应得到异氰酸根封端的预聚体，然后再使预聚体与活性氢化物(齐聚物多元醇或小分子二元醇、二元胺扩链剂）反应。采用预聚体法的原因是容易控制产物的结构，使其分子量分布较窄。另一个原因是提高异氰酸酯的粘度，使输送泵的计量精度较高，并取得较好的混合效果，部分泡沫塑料制品和多数弹性体制品采用预聚体法，尤其是二元胺扩链的聚氨酯-脲[28]。

3.2.2. 溶液系统

(1) 单组分完全反应系统[29]　用预聚体法制得异氰酸根封端的高分子量聚氨酯并使之溶解于极性溶剂（如二甲基甲酰胺）或混合溶剂（如甲乙酮/二甲基甲酰胺）中，然后用二元胺扩链。得到的单组分溶液借溶剂挥发而成为固体预聚物。这种方法可防止支化或交联引起凝胶。为提高聚合物的溶解度，可以加辅助扩链剂。

(2) 单组分活性系统　先制得分子量较低的，可以溶解在少量低极性溶剂中的异氰酸根封端预聚物（如浓度为75%的乙酸乙酯溶液），然后在使用时借空气中的水分固化，生成物为聚氨酯-脲。用作涂料，由于涂层很薄，付产物CO_2不会造成气泡。这种单组分系统的贮存稳定性有限（例如6～12个月）。

另一类单组分系统的构成是羟基封端预聚体和含羟甲基醚的氨基塑料树脂；或者是异氰酸根封端的预聚体与单官能度扩链剂的反应物以及含羟甲基醚的氨基塑料树脂。混合物溶解在甲苯/异丙醇之类的溶剂中，固体物含量40～50%，在室温下稳定，但涂敷在基材上并加热到120～150℃左右使溶剂挥发后即反应固化。同样，封闭型预聚体异氰酸酯与多元醇或多元胺（后者亦可封闭）的混合物在室温下也可以是稳定的，受热解除后即可反应固化。

(3) 双组分系统　此系统在皮革涂层、织物涂层以及其它涂料中普遍使用，一个组分的多羟基化合物（也可以是与异氰酸酯的预聚体)，另一个组分为不易挥发的二异氰酸酯。为了提高浓度，以提高固体物含量，可以向前一组分中加活性稀释剂，如单官能度醇类[30]。

3.2.3. 水乳液系统

异氰酸根封端的预聚体与水混合可以得到水乳液，尤其是在预聚体的分子量不超过8000时。如果使预聚物含有离子中心（如铵、锍、磺酸盐、羧酸盐基团）或亲水性聚醚链段，那就会发生自动乳化作用。而疏水性的异氰酸根封端预聚体则要在乳化剂和高剪切作用下才能形成乳液。预聚体粘度过高时，可用有机溶剂稀释。形成的水乳液可以用活性高、微溶于水的二元胺或多元胺进一步扩链或交联，或不加胺，仍利用水进行扩链，但需要好几天。

含有离子中心的预聚物水分散体成膜性能很好。具体的制备方法第一种为丙酮法。首先在亲水性溶剂丙酮中制得高分子量的聚氨酯-脲，然后与水混合并蒸除溶剂，得到聚氨酯的水溶胶或者分散体。此方法预聚体的分子量可高可低，粒径也可控制，第二种方法与丙酮法的区别是不加溶剂，只适用于低粘度的预聚体。第三种方法为熔体分散法。此法先将异氰酸根封端的预聚体与氨或脲反应得到脲或缩二脲封端的预聚体，再用甲醛羟甲基化。在与甲醛反应之前、之中或之后，使热的预聚物熔体与水混合并自动形成分散体。然后通过缩合反应完成扩链或交联（降低pH值，提高温度)。第四种方法为酮亚胺/酮连氮法。二胺或联氨与酮反应分别生成酮亚胺或酮连氮。它们可以与异氰酸根封端的预聚体混合而不发生过早的扩链反应。混合物可用水乳化。水和酮亚胺、酮连氮反应。第五种方法是固体物自动分散。有些分子量8000以下的，在室温下呈玻璃态的离子型或非离子型亲水预聚物不需要乳化剂、借高剪切力的帮助就可以在水中分散。一旦形成水分散体就可以加交联剂并在基材上固化成为高分量的聚氨酯涂层。

离子型预聚体的离子中心若被亲水性醚侧链或端链（分子量600～1000）取代，那就可以用上述同样方法制成非离子型预聚体的水分散体，但是温度不得超越60℃，因为温度升高会使聚乙二醇醚链段失去亲水性，使分散体不稳定。

3.2.4. 其它合成方法

(1) 粉末　用两种方法可以合成粉末聚氨酯：① 在特殊乳化剂存在下于只能溶解一种组分(如异氰酸酯)而不能溶解反应生成物的溶剂中（如烃类）聚合[36]；② 在只有极少量乳化剂或在亲水性基团含量极低的条件下于水介质中合成得到高分子量聚氨酯的水分散体，然后干燥得粉末[37～39]。除此之外，可将固体聚氨酯在无氧条件下研磨。

(2) 微胶囊　多官能度异氰酸酯或异氰酸根封端的

预聚物与多官能度胺类在油/水界面反应，根据乳液类型的不同可以得到直径1～500μm的微胶囊[40～41]。

(3) 水凝胶 将异氰酸根封端的富含氧化乙烯的聚醚预聚物与水相混成乳液或溶液，预聚物与水或添加的多元胺发生交联反应可以得到发泡水凝胶。

(4) 水溶液[52] 以水溶性聚酯或聚醚二醇为基础的线型聚氨酯（疏水链段很短）可以像聚电解质那样溶解于水。例如甲苯二异氰酸酯与八乙二醇得到的聚氨酯可以溶解于水，而与四乙二醇得到的聚氨酯只有引入离子基团才能溶解于水。

4. 加工过程和产品用途

4.1. 泡沫塑料

聚氨酯泡沫塑料的形成涉及化学反应、发泡过程胶体化学以及系统粘弹性变化3个方面的历程。

聚氨酯泡沫的形成过程中发生的化学反应有异氰酸酯与齐聚物多元醇的反应、异氰酸酯与水的反应、异氰酸酯与氨基甲酸酯、脲的二次反应，有时还有异氰酸酯与交联剂的反应。链增长与交联统称为凝胶化过程，二氧化碳生成与物理发泡剂的汽化统称为发泡过程。工业上粗略地将叔胺类催化剂（如三亚乙基二胺）视为以催化发泡反应为主，将有机锡（如辛酸亚锡）视作以催化凝胶化反应为主。上述反应在几分钟内便告完成。控制反应速度的关键在于使发泡过程与凝胶化过程相互匹配。发泡过程相对过快会造成发泡体崩塌或成品开裂。胶化速度相对过快会造成闭孔或成品收缩。

发泡过程首先在液相中产生二氧化碳或汽化一氟三氯甲烷，气体在液相中的浓度达到饱和时便成为细微的气泡。此阶段称为气泡的成核阶段，表现为最初的液相“发白”，这段时间称为“乳白时间”。乳白时间大约在10s上下。气泡一旦形成，必须稳定。若形成的气泡不能稳定，则液相出现“沸腾”现象，不能发起形成泡沫体。表面活性剂的作用便是在气泡壁液膜的粘度还不足以使形成的气泡得以稳定之前起泡沫稳定剂的作用，防止壁膜破裂。随着新气体的生成以及气泡得以稳定，随着气泡内气体的受热（放热反应）膨胀，泡沫体发起。起发时间与乳白时间之间的间隔很短，几乎难以区别。发起过程的后期，由于凝胶化反应的进行，气孔壁膜的粘度成为气泡稳定的主要因素。由起发到发足，气泡的形状由圆球形变为最终的正十二面体或十四面体，多个正多面体的交接处成为气泡的骨架，由骨架构成的网络使整个泡沫体具有蜂窝状构造。

发泡过程初期，系统为液相，随着反应的进行，液体物料粘度不断上升。软质泡沫塑料最终成为高弹态，硬质泡沫塑料则因交联密度大而成为刚性聚合物。软质泡沫塑料由于需要开孔，所以粘弹性的变化特别重要。关键在于发泡后期气泡中气体压力很大时气孔壁膜应当具有足够高的粘度，液膜无法流动，但弹性较低，不能承受壁膜的拉伸，于是气体冲破壁膜逸出，即所谓“放气”，形成开孔结构。放气时，骨架应当具有足够的强度维持整个网络不遭破坏。若此时骨架强度不足，致使破裂局部蔓延，则成品开裂，若破裂蔓延至全部经络，则发生塌泡。气体压力达到最大时，若壁膜弹性过高，壁膜不能破裂，无法开孔，则气体冷却后整块泡沫塑料会发生收缩（硬质泡沫塑料不开孔，但经络的刚性应当足以支撑整体不致变形）。相反，若气体压力达到最大时壁膜粘度过低，流动性很好，能在气体压力下胀开，泡沫塑料也无法开孔，成品发粘、收缩。

泡沫塑料生产大致包括以下几个主要步骤。

(1) 原料配制 固体原料如MDI需在60℃，固体聚酯多元醇需在130℃下熔融后使用。聚酯多元醇、聚醚多元醇及某些扩链、交联剂必要时应当减压脱水。车间内的物料槽应当在控温过程中缓慢搅拌除去高粘度物料（如聚酯、聚醚多元醇）中夹带的空气泡。为了使物料温度波动尽可能小，有时可在循环物料返回车间原料槽之前经热交换器控制温度。各物料可以分别存放在各自的槽中直接送往反应混合器，也可以将异氰酸酯以外的其它几个组分预混合，然后送往反应混合器。

(2) 计量和输送 各物料应根据其粘度选择齿轮泵、螺旋泵、离心泵等计量泵或柱塞泵。柱塞泵只在高压发泡机中应用[53～56]。物理发泡剂、水、甲苯二异氰酸酯等粘度很低的物料单独输送时需配制流量计计量。

(3) 混合 用发泡剂发泡时，反应混合器为混合头。根据物料进入混合头的输送压力，发泡机分低压发泡机和高压发泡机两类[57,58]。低压发泡机压力为1×10^5～15×10^5Pa（对聚氨酯多元醇等高粘度物料可达3×10^6Pa），高压发泡机甚至可以达到3.00×10^7Pa。低压发泡机混合头内设搅拌器。搅拌器可分两种，一种是低剪切型，它由圆筒型混合头筒体和带有多层方钉或圆钉的搅拌棒组成，适用于低压发泡机发大体积块泡状泡沫塑料。另一种是高剪切型，混合头圆筒内装有螺旋型搅拌器，适用于高压发泡机生产模塑泡沫塑料制品（图1）。高压发泡机的另一种混合方式是撞击混合[59～65]。混合头内不设搅拌器，物料借高速对撞混合（图2），可以为A、B两组物料对撞，也可以是多股物料成角度互相撞击。撞击混合适用于反应速度极快以致于来不及搅拌的场合，并完成快速充模。每次注模后借混合头内的清理杆将残余物料推出，所以这种混合头又称“自净式”混合头[66,67]。以上所说的混合方式均属内混合型，即混合在混合头内完成。另一种为外混合型，物料按比例进入喷枪内，用压缩空气使物料从喷枪喷出，在喷枪外完成混合并发泡。这种方法用于喷涂发泡，在硬质泡沫塑料工艺中应用较多。

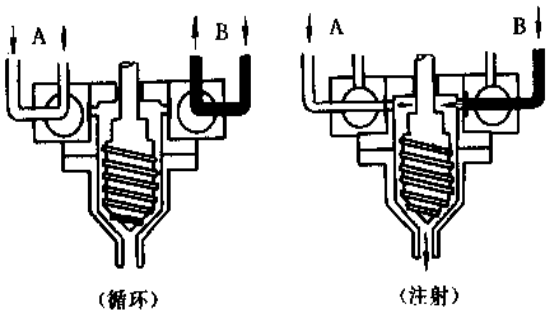


图 1　带搅拌器的混合头

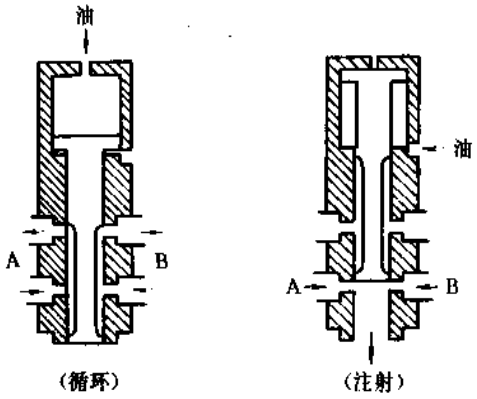


图 2　撞击式混合头

从混合头排出的物料可注射在发泡传输带上或注入模具，完成发泡和熟化后进行切块或修边等后续加工。

4.1.1.　软质块状泡沫塑料

软质块状泡沫塑料一般应当指高度 1m 左右，宽度 2m 左右、长度任意切割的大体积块状泡沫塑料，其密度通常在 15～40kg/m³ 之间，有时也低于 10kg/m³ 或略高于 50kg/m³。直径 1.2～1.5m 的圆柱状软质泡沫塑料也属于此范畴。软质块状泡沫塑料使用低压发泡机，混合头搅拌为低剪切型。除个别组分预混合外，一般采用各组分分别直接进入混合头的做法。原料温度稍低于物理发泡剂的沸点。向混合头或进入混合头的物料流中注入细分散的干燥空气作成核剂[68～71]，有助于在成核阶段形成较细的微细泡孔，这一点也适用于其它发泡工艺。

4.1.1.1.　软质块状泡沫塑料的生产方法

(1)普通卧式发泡(图 3)　混合后的物料经混合头浇在以 3～10m/min 的速度运行，并在前进方向上以 4℃左右的角度下倾的输送带上。输送带上以及输送带两侧铺有离型纸(一般为经过处理的牛皮纸)。泡沫体在输送带上发足后进入烘道熟化。输送带长度可达 40m。熟化后的块泡视需要长度切割。包括切割在内的整机可达 60m 长。混合头可固定安装，亦可左右往复移动。

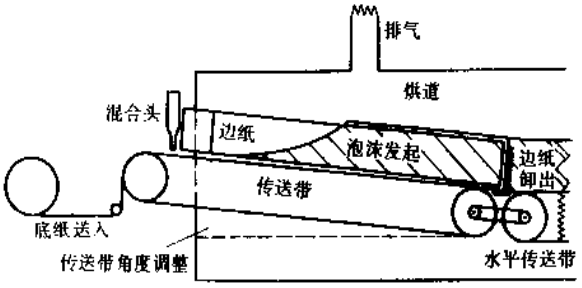


图 3　普通块状泡沫塑料发泡示意图

(2) 平顶发泡（图 4）　普通卧式发泡物料中间上升快，两侧受边纸磨擦力的作用而上升慢，导致成品泡有拱顶，使用前需将拱起部分切去，浪费较大。平顶发泡意在消除大型块状泡沫塑料的拱顶。一般平顶发泡采用增加顶部牛皮纸或塑料薄膜并配以辊筒“压顶”的办法强行使顶部变平[72,73]，唯图 4 所示的 Maxfoam 方法采用了改向上发泡为向下发泡的独特构思[74～80]。物料由混合头出口进入一发泡槽底部，由发泡槽溢出的物料落在下倾的跌落板上，泡沫体体积膨胀方向向下，从而避免了形成拱顶。

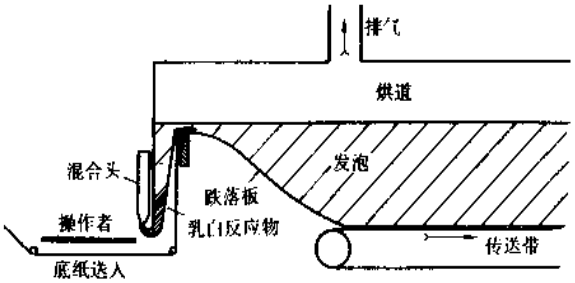


图 4　Maxfoam 发泡示意

(3) 垂直发泡（图 5）　卧式发泡为得到大体积块状泡沫塑料必须通过大的物料流量才能保证足够的发泡高度。高 1m 至 1.2m 的块状泡沫塑料对应的物料流量高达 200～300kg/min。泡沫塑料体积大、重量轻、易燃、不易长途运输，只能就近使用，造成卧式发泡机生产能力严重过剩，开工不足。垂直发泡机可以以 30 kg/min 左右的流量生产大体积块状泡沫塑料，图 5 为直径 1.2m 圆柱型泡沫塑料垂直发泡机。物料由混合头经软管送到与 Maxfoam 方法类似的发泡槽底。由发泡槽满出的物料在连续送入的塑料薄膜所围成的封闭空间内向上发起，进入保温圆筒后发足并熟化。出保温圆筒的泡沫塑料连同外层塑料薄膜一起被围成环状的一组带钉子的履带挂住，随着履带的运行被牵引向上。牵引履带上方为切割刀片。泡沫塑料被切断后由机械手抱起并平放在一侧的运输带上送往仓库。此发泡机略作改动可以生产方块状

泡沫塑料。

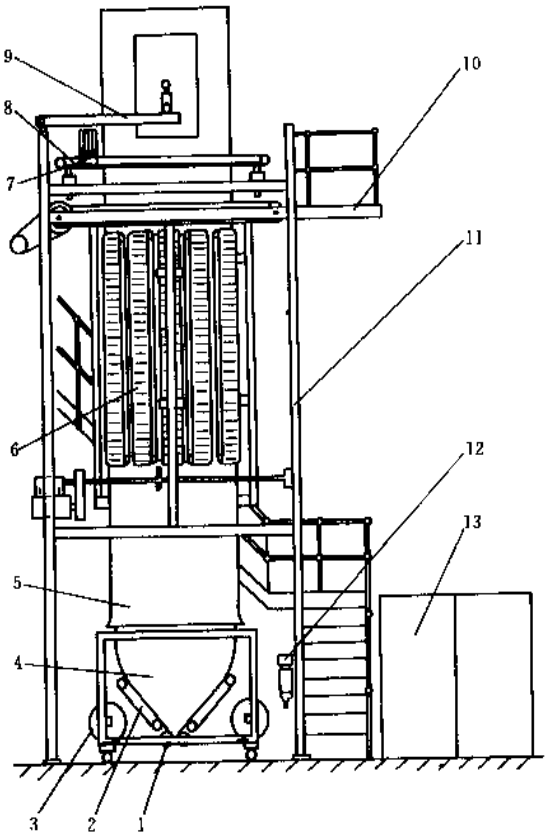


图5 垂直发泡机（圆泡）示意图

1—吸膜辊筒；2—支承履带；3—塑料薄膜卷；4—发泡室；5—保温筒；6—牵引履带；7—切割跑车；8—切割装置；9—翻倒装置；10—楼板；11—机架；12—混合头；13—电器控制箱

（4）箱式发泡 以上生产过程均为连续法，在年生产量仅为数百公斤时可以采用间歇法箱式发泡。用四周可拆卸的木箱作为发泡模具，尺寸可任意设计。物料在混合容器内搅拌均匀后平缓地倒入模具。箱式发泡的配方设计应当使前期反应较慢，乳白时间较长。

4.1.1.2. 软质块状泡沫塑料的品种和用途

（1）聚醚型软质块状普通泡沫塑料 这种泡沫塑料的密度大都为15～27kg/m³，尤其在东南亚地区。而欧美地区生产密度28～35 kg/m³甚至更高的产品。它们的配方如下：

	（重量份）
三官能度聚醚多元醇（分子量2900～4000）	100
TDI（80/20）指数	80～115
水	1.8～5.0
物理发泡剂（如一氟三氯甲烷）	0～30
聚硅氧烷-聚醚表面活性剂	0.3～2.5
叔胺催化剂（三亚乙基二胺）	0.1～2.5
有机锡化合物（辛酸亚锡）	0.01～0.8
颜料	0.01～10
阻燃剂、填充剂等	1.0～200

（异氰酸酯按化学式量与活性氧化物反应时的用量所对应的异氰酸酯指数为100）

控制密度的主要手段是发泡剂总用量。1份水的发泡效果与10份一氟三氯甲烷相当。物理发泡剂相对用得越多，物料反应温度越低，系统的初始粘度也越低，需要调整催化剂和表面活性剂用量甚至种类。物理发泡剂可使成品手感较软。

聚醚型软质块状泡沫塑料主要用为居室垫材和汽车内饰件，例如床垫、枕芯、座垫等。这些用途要求泡沫塑料最大程度地开孔，容易恢复形变。适当地强化发泡反应，以及适当增加表面活性剂用量，增加成核剂用量，强化搅拌，使得泡孔变细，有利于开孔率的提高。

（2）高回弹块状泡沫塑料[81,82] 高回弹块状泡沫塑料用途与聚醚型普通泡沫塑料相似，但在密度相同的条件下弹性好得多，使用更舒适。它以分子量4000～6000的高活性三官能度聚醚为原料（伯羟基含量70%以上），加少量交联剂或利用多异氰酸酯形成较普通泡沫塑料多的共价键交联。高回弹泡沫塑料的生产配方较杂。归纳起来，一是将普通泡沫塑料配方中的TDI改为粗TDI、三聚改性TDI或TDI和MDI的混合物、PMDI与MDI的混合物。二是加各种扩链、交联剂，如MOCA、粗4,4′-二胺基二苯基甲烷、乙醇胺、低分子三元醇等。多数情况下这两种措施并用。尽管可以不加有机锡类催化剂，但用这些配方得到的产品开孔率都比较低，而且操作范围很窄。目前比较多的做法是以TDI为原料，在高活性聚醚多元醇之外再添加聚合物多元醇或聚脲改性聚醚多元醇，同时添加少量醇胺。聚合物多元醇或聚脲改性聚醚多元醇使得配方的操作范围大大加宽。叔胺催化剂应当改为对发泡反应选择性高的品种，表面活性剂用稳定作用低的聚硅氧烷-聚醚共聚物。若配方中不加交联剂，得到的产品称为高负载泡沫塑料。

（3）聚酯型块状泡沫塑料 以高粘度的支化型己二酸系聚酯多元醇为原料制成截面是方形或圆形的块状软质泡沫塑料，然后加工为0.5～5mm厚的薄片，再用火焰熔融方法与纺织面料粘贴成复合面料，可用作床罩、沙发面、保暖服装等。典型配方如下：

	（重量份）	（重量份）
聚酯多元醇	100	100
TDI（80/20）指数	90～102	90～102
水	3.5～4.6	3.5～4.6
非离子型表面活性剂	0～0.5	0.5～1.0
叔胺催化剂（聚合）	0～0.4	0～0.4
叔胺催化剂（发泡）	1.0～2.0	1.0～2.0

辛酸亚锡	0～0.1	0～0.1
硅氧烷系表面活性剂	0.5～1.0	
蓖麻油磺酸钠[2]		0.1～0.5
一氟三氯甲烷	0～5.0	0～5.0
颜料分散体	0～12	0～12
阻燃剂	5～15	5～15
抗氧剂、稳定剂	0～2	0～2

复合面料用的聚酯型软质泡沫塑料密度为26～35kg/m³，当面料为PVC革时（装饰墙布）密度可以较低，一般不用一氟三氯甲烷作外发泡剂，偶尔使用少量是为了帮助起成核剂的作用。此类聚酯软质泡沫塑料要求高伸长率（350～400%），由TDI指数控制。片料不得有直径3mm以上穿孔。为防止此类穿孔，要求系统无丝毫漏气，物料中没有能与异氰酸酯反应的外来杂质或外来表面活性物质。调节混合头出口压力有助于控制泡孔结构。目前复合面料用的聚酯型泡沫塑料已部分地为聚醚型取代。

除了上述高伸长率聚酯型软质泡沫塑料外，另一类聚酯型软质泡沫塑料为挺性衬垫专用型（如垫肩用），特点是硬度和抗张强度比普通聚醚型和高伸长率聚酯软质泡沫塑料大，所用聚酯多元醇支化程度和羟值较高，配方中胶化催化剂用量很少并使用了对发泡反应选择性高的叔胺催化剂。继续提高聚酯的支化度，使羟值达140mg KOH/g，便得到半硬质泡沫塑料，用于汽车遮阳板和座椅头靠衬垫。将聚酯型软质泡沫塑料的泡孔数目控制为每厘米长度内有2～25个孔，并用碱液洗涤，高压水喷射、气体爆破等方法破坏成品泡孔的残留壁膜，使泡沫塑料只剩下骨架网络，可以得到与天然海绵构造相似的过滤材料[83～87]，对滤除空气中粉尘极为有效，还可作为吸收液体的材料。

4.1.2. 模塑法软质泡沫塑料

模塑发泡是将混合好的物料注入模具，直接成型为最终制件。除非物料粘度过高只得使用低压发泡机外，目前一般都用撞击混合型高压发泡剂生产模塑制品，充模方式为敞模浇铸。

（1）热熟化型[88]　热熟化工艺模具初温为35～50℃，熟化温度150℃以上，熟化时间5～15min。配方使用高活性聚醚多元醇和TDI，不用扩链、交联剂。催化剂为辛酸亚锡、叔胺。

（2）冷熟化[89～91]　冷熟化工艺模具温度30～65℃，熟化温度80℃以上，熟化时间1～8min。配方中采用分子量尽可能高的高活性聚醚多元醇、接枝聚醚和改性异氰酸酯，加有扩链、交联剂。催化剂用二丁基二月桂酸锡、叔胺。

模塑发泡生产线布置成环形流水线，熟化在加热烘道内完成。模具材质可为铝、铸铝、钢材，根据传热系数的大小，厚度可为1.5～10mm。注模时必须保证物料为层状流动，且浇在模腔的最低处，排气孔开在模腔最高处，这样方能防止成品出现气泡。

模塑软质泡沫塑料一般均为高负载或高回弹泡沫塑料，用途有轿车前排座椅、头靠、摩托车空气滤清器、全泡沫塑料沙发、办公室转椅以及双硬度座块等。

4.1.3. 硬质泡沫塑料

聚氨酯硬质泡沫塑料具有闭孔结构，大分子高度交联，没有恢复形变的能力，密度范围10～300kg/m³，大多为30kg/m³，长期使用温度80～100℃以下。硬质泡沫塑料隔热性好，多数用作冰箱、冷库隔热材料，热水槽、工业及民用管线保温材料，也用作家具芯材，浮子等。

作为隔热、保温材料，硬质泡沫塑料最重要的性能是导热性。用一氟三氯甲烷作发泡剂的硬质泡沫塑料导热系数比用二氧化碳发泡低一半。闭孔程度越高，导热系数越小。在闭孔率相同的条件下，泡沫塑料密度越低或者泡孔越细，导热系数也越小。聚氨酯硬质泡沫塑料作为保温材料的不足之处是耐热性较差，要得到耐热性大于150℃或在130℃以上长期使用的聚氨酯硬质泡沫塑料，需引入异氰脲酸酯环、碳化二亚胺等结构。一般说来，聚醚型聚氨酯的热稳定性比聚酯型聚氨酯差，因为聚醚结构在高温下更容易降解。

用于硬质泡沫塑料的异氰酸酯大多为PMDI。聚酯多元醇或聚醚多元醇羟值为350～550mg KOH/g，官能度4以上。以胺类为起始剂的聚醚多元醇在硬质泡沫塑料中用得比较多，有时还用小分子二元胺与环氧丙烷、环氧乙烷的加成物作结构型交联剂。乳白时间短，胶化时间长的催化剂易使成品发脆，采用胶化迅速的催化剂可提高成品强度。表面活性剂为聚硅氧烷系列。发泡剂以一氟三氯甲烷为主。根据最终制品的不同，硬质泡沫塑料采取不同的加工方式[92～105]。

（1）块状硬质泡沫塑料　可采用与块状软质泡沫塑料相似的方法发泡，然后切割成一定尺寸的绝缘材料。

（2）注入发泡　物料注入模具或注入制体空腔内发泡。

（3）喷涂发泡　将原料直接喷射到制品表面。此方法要求物料粘度小，反应活性高。喷涂方法有两种：一种是用压缩空气使反应物料从喷枪中喷出；另一种将原料液配成A、B两个组分，在高压下将两组分送到混合头，物料再从混合头分散喷出。

（4）沫状发泡　沫状发泡是注入发泡的一种特殊形式。此方法使用一氟三氯甲烷和沸点仅为－30℃的二氟二氯甲烷二种发泡剂。原料在压力下进入混合头后因压力的降低使二氟二氯甲烷立即汽化，物料变为雾沫状。籍二氟二氯甲烷可进行10～12倍的发泡。异氰酸酯和多元

醇的反应热使一氟三氯甲烷汽化，物料再次发泡，又完成了3～6倍的发泡。所以浇状发泡又称为二次发泡。浇状发泡得到的泡沫塑料密度小，密度分布均匀。浇状发泡采用螺旋式搅拌混合头。二氟二氯甲烷单独用氮气压入混合头。另一种浇状发泡叫热浇状发泡，是喷涂发泡的一种特殊形式，只用一氟三氯甲烷为发泡剂。将一氟三氯甲烷加热至60～70℃，在压力下送入混合头，物料出混合头时有部分发泡剂已汽化，液体呈浇状，反应热再使其余的发泡剂汽化完成发泡。此法适用于喷涂发泡冬季施工。

(5) 复合板材连续成型法[97]以牛皮纸、沥青纸、石棉纸、铝箔、有聚乙烯涂层的玻纤毡等作为软质面材，用图6所示的双层传送复合机制得两面为软面材的复合板材。如果先将反应液送到软质面材上反应到最适宜粘合时使软面材连同泡沫体一起反转与钢板、铝板、纤维板等相粘合，可得到一面为软面材、另一面为硬面材的复合板材。此法称为反转复合法（图7）。

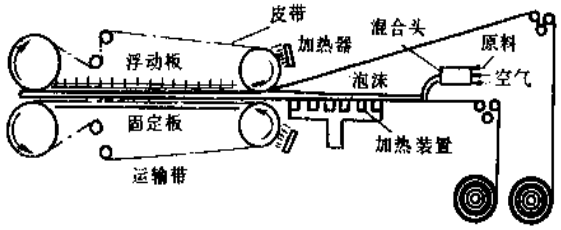


图6 水平式复合成型法原理

(6) 流延法管道绝缘层连续成型 在心轴上先包一层内层纸，接缝处贴密封带。原料喷在外层纸或薄膜上，并连续地包在内层纸外面。最外层有一外套筒使发泡物保持圆形和尺寸的准确。成品用切割机切成一定长度（图8）。

4.1.4. 半硬质泡沫塑料

压缩强度介于软质泡沫塑料与硬质泡沫塑料之间，开孔率为90%的泡沫塑料属于半硬质泡沫塑料。半硬质泡沫塑料的特点是吸收冲击能量，大量用于防震缓冲材料和包装材料。半硬质泡沫塑料生产既可以采用模塑发泡，也可以发成块状后切片，作为现场包装材料时还可喷涂发泡。传统方法是一种用TDI与分子量600～4000的聚醚三元醇先制成预聚体，然后用高支化度聚醚多元醇交联并在交联过程中用水发泡[106]。另一种是用PMDI、低羟值聚醚多元醇、高羟值聚醚多元醇、水进行一步法发泡[107]。半硬质泡沫塑料不用物理发泡剂，只用水发泡是为了使成品中含有较多的脲键。

4.1.5. 整皮模塑泡沫塑料

一般模塑泡沫塑料没有皮层或只有极薄的皮层。有些制品（如座垫）使用时需在外面再包上一层人造革，十分麻烦。整皮模塑发泡使中心泡沫结构和外层表皮一次形成，不需要再粘贴表皮。整皮模塑泡沫塑料又称自结皮泡沫塑料[108～110]。

4.1.5.1. 整皮模塑泡沫塑料的生产方法 整皮模塑泡沫塑料大多用撞击混合型高压发泡机生产，充模方式为闭模注射，该方法称为反应注射成型[111]。反应注射成型不仅适用于发泡制品，也适用于弹性体制品。由于反应注射成型物料的固化时间可以短达十几秒甚至几秒，要求极快地充模，防止制品中出现气泡便成为充模过程需要解决的首要问题。除了排气措施正确外，物料在充模过程中不得发生湍流。模具浇口的设计还应考虑物料有再一次的混合。图9、图10分别为模具浇口的两种形成。

一般情况下，模具浇口应当设陷井存留头、尾料，因为头、尾料的撞击混合效果可能稍差。

整皮泡沫塑料的突出问题是皮层强度、光洁度与厚薄的控制。模具温度越低，皮层越厚。除此之外、过量充模程度也是影响皮层厚度与质量的条件（定义自由发泡体积与模腔容积相等时的充模量为100%）。适当的过充模有助于形成致密的皮层，但需防止模具压力过高。模具设计所取的发泡最大压力为8.1×10^5～10.1×10^5Pa。为保证充模过程中物料有足够的流动性，成品表面无针眼等缺陷，配方设计必须考虑前期反应速度要慢，而后期又能迅速胶化达到足够的皮层强度。延迟型催化剂和结构合理的交联剂对大型制件显得尤为重要。

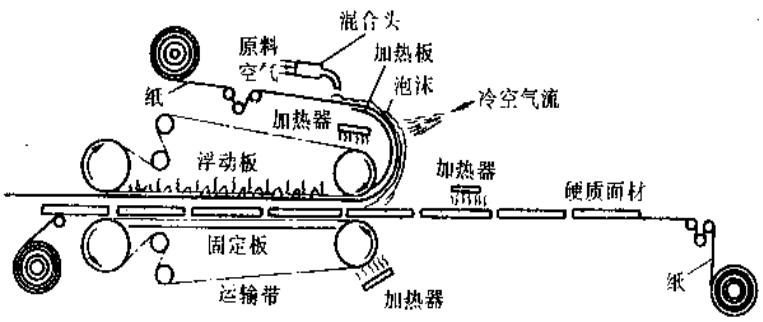


图7 反转复合成型法原理

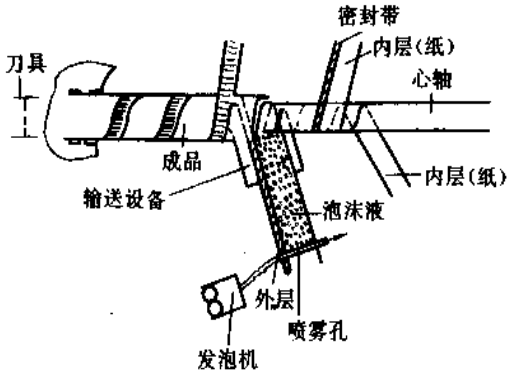


图8　流延法制管道保温层

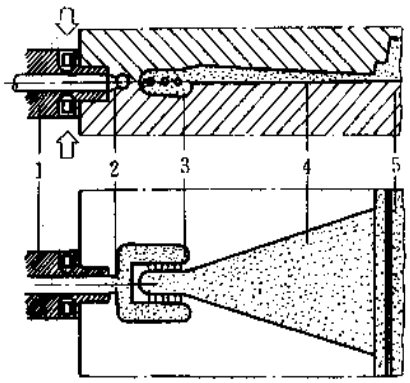


图9　带后混合功能的扇形浇口模具

1—混合头；2—节流；3—后混合；4—扇形浇口；5—模腔

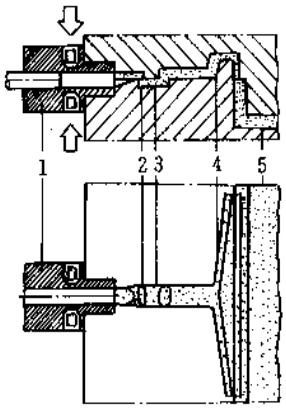


图10　带折流功能的堰形浇口模具

1—混合头；2—节流；3—折流；4—堰；5—模腔

对于有色制品，一种方法是将颜料加在原料液中，另一种方法是表面涂层。制品脱模后洗去表面的脱模剂，然后才能上漆。最近又出现两种新的方法：转移涂层法是将兼具底漆和脱模剂作用的液体涂在模具内部，脱模后再上面漆；直接涂层法是向涂好脱模剂的模具表面喷一层涂料，脱模后不需再上漆。

4.1.5.2.　整皮模塑泡沫塑料的品种和用途

(1) 半硬质整皮泡沫塑料　若不考虑过量充模造成其密度增大并形成致密皮层而具有较高的硬度，半硬质自结皮泡沫塑料的物料自由发泡的结果接近于模塑软质泡沫塑料，尤其是高回弹软质泡沫塑料。密度约200～300 kg/m³的半硬质的整皮模塑制品属低密度型，几乎完全用一氟三氯甲烷或一氟三氯甲烷与二氯甲烷的混合物发泡，以开孔结构为主。制品有摩托车座、刹车柄、方向盘、仪表板等汽车内饰件。中密度整皮泡沫塑料的密度范围约为300～800 kg/m³，开孔率很低，制品为鞋底。密度800 kg/m³以上的制品类似于微孔弹性体，用作汽车保险杠。也可以完全不发泡，如有些鞋跟。聚酯型整皮模塑泡沫塑料大多用作运动鞋鞋底，密度约为500～900kg/m³。

(2) 硬质整皮泡沫塑料[112]　硬质整皮泡沫塑料以液化MDI、高官能度齐聚物多元醇和结构型交联剂为基本原料，与半硬质制品一样只用物理发泡剂发泡，并具有同样宽的密度范围。为提高耐热性，也可以用三聚改性异氰脲酸酯为原料，三聚在反应注射成型过程中完成。高密度硬质整皮泡沫塑料称为结构型硬质泡沫塑料，类似于人造木材，可一次模塑成大型窗框、天窗框、载重车空气折流板、轿车门框、家具框架、电视机架等，还可以制作中等电压电器配件。

(3) 增强反应注射成型制品[113]　为了提高聚氨酯材料的耐热性、尺寸稳定性、刚性，可以用填充剂进行补强。尤其对高模量制件，玻璃纤维的增强效果很好，研制最多。上述结构型硬质泡沫塑料，大多用玻璃纤维补强。非发泡制品也可用玻璃纤维作为增强材料。增强反应注射成型（简称RRIM，reinforced reaction injection moulding）采用柱塞泵型高压机。短切玻璃纤维或研磨玻璃纤维分散在原料液中与物料一起进入混合头。短纤维补强的反应注射成型制品模量虽高，但抗冲击性能未能改善，为此开发了预铺垫法模塑成型（mat moulding，简称MM/RIM），又叫结构反应注射成型（简称SRIM）[114～116]。此方法系先将玻璃长纤维（大多为非编织的无规则纤维）毡或垫铺在模具中，然后注入反应物料。长玻璃纤维毡或垫能大大提高材料的韧性，使抗冲击强度改善。SRIM的物料有聚氨酯和氨基甲酸酯改性聚异氰脲酸酯[117]两类，前者可用于汽车保险杠，后者可用于汽车底板，可以不发泡或低发泡。发泡程度较高的低密度MM/RIM制品有头罩、车门衬垫、行李格板等（泡沫体密度50～340kg/m³，复合材料密度160～340 kg/m³）。

4.2.　聚氨酯弹性体

聚氨酯弹性体可用作汽车零部件、自行车实心轮胎、

工业胶辊、高压密封件、轴瓦、轴套、防震抗冲垫、矿用传送带、飞机油箱、电气灌封材料、绝缘子、鞋底等等，力学性能可调范围很宽，既可以是高弹性的橡胶，也可以是高强度塑料，甚至是增强结构材料，为叙述方便，均合并在弹性体中叙述。

4.2.1. 浇铸型聚氨酯弹性体[118]

浇铸型聚氨酯弹性体是聚氨酯弹性体工艺中出现最早，使用最多的方法，而且大多采用预聚体法合成[119~122]。预聚体法合成浇铸型聚氨酯弹性体分预聚体合成、预聚物扩链、浇铸料硫化或交联3个步骤完成。预聚物的合成大多用间歇法反应釜。预聚物扩链和浇铸料的制备分手工间歇法[123]和机械连续法[124~125]两种，以机械连续法为常用。浇铸过程[126~129]可以采用常压浇铸、真空浇铸、压缩模铸、传递模铸、旋转浇铸等不同的方法。除了直接浇铸成型外，又一种办法是将预聚物和扩链剂混合后先在涂有脱模剂的金属板上流延成薄片，并加速冷却使反应停止（薄片可切粒），胶料可在低温下保存一段时间，然后再用常规橡胶加工用的模具、硫化机模塑加工，或用压缩模铸、传递模铸、注射模铸、挤出模铸等方法加工。这种方法称为凝胶法成型[116,130]。硫化或交联过程分热固化和室温固化两类。

热固化在80~100℃热空气炉中进行，时间约1h。必要时还可以进行后熟化处理。室温固化聚氨酯弹性体需在扩链过程中加催化剂。

热固化浇铸型聚氨酯弹性体使用的原料为MDI、TDI、NDI等二异氰酸酯和线形或支化程度极低的长链聚酯或聚醚，固化靠低分子二元醇或芳香族二胺扩链以及氢键交联来实现。与聚氨酯泡沫塑料相比，分子量2000左右的聚酯二元醇、四氢呋喃聚醚、聚ε-己内酯、聚四氢呋喃二醇等在聚氨酯弹性体中应用较多，与MOCA类似结构的芳香族二元胺扩链剂应用较多。而室温熟化聚氨酯弹性体则较多使用环氧化物聚醚三元醇，以形成轻度交联的最终产物。

高密度微孔弹性体由于力学性能更接近于橡胶状材料，所以称作微孔弹性体，可以不归属软质泡沫塑料。微孔弹性体的传统生产方法为预聚体法，以水作交联剂并发泡，也可仍加其它交联剂，或者用物理发泡剂发泡，然后用热熟化方法成型。与全固体弹性体相比，微孔弹性体的弹性、抗震性、负载能力较高。

交联型聚氨酯浇铸树脂在电绝缘材料中占有一席之地[131,132]，与不饱和聚酯、环氧树脂、硅橡胶并驾齐驱，可以用于电缆接头、电视机显像管、开关柜、绝缘子及灌封材料等许多场合。原料异氰酸酯多为PMDI或其它改性多异氰酸酯。聚酯或聚醚多元醇、蓖麻油用作固化剂，配方中必须加5~10份干燥剂去除水分使成品中不含气泡。干燥剂以及阻燃剂等各种添加剂先在真空条件下与齐聚物多元醇混合，脱气，然后与异氰酸酯混合。连续生产可使用搅拌混合器或静态混合器。

为了克服预聚体不便长期贮存的缺点并简化工艺，浇铸型聚氨酯弹性体发展了一步法工艺[118]。但一步法工艺不太容易控制共聚物结构，早期只能生产低强度制品，高活性反应体系和反应注射成型技术的出现才使一步法浇铸聚氨酯得到了发展的机会。

4.2.2. 热塑性聚氨酯弹性体[133~136]

热塑性聚氨酯弹性体具有线形软链段和线型、结晶的硬链段，并要求硬链段能在加工条件下熔融。此类弹性体适用于大批量生产小型制件。原料异氰酸酯为MDI，有特殊要求时使用不变色HDI、IPDI；齐聚物多元醇为少数几种二官能度聚酯、聚醚、聚碳酸酯等；扩链剂最普遍使用1,4-丁二醇。MOCA等浇铸型聚氨酯用的扩链剂因硬链段熔点过高而不适用。手工法制热塑性聚氨酯弹性体是先使齐聚物与扩链剂均匀混合，然后加异氰酸酯；工业上主要采用一步法生产热塑性聚氨酯[137,138]。这样有利于结晶硬链段的形成。高速搅拌混合头将物料浇在熟化炉内热的传送带上，固化后的胶块经粉碎机粉碎，再用挤出机加工为均匀的粒料。热塑性聚氨酯可以与其它热塑性材料共混后使用，其加工成型采用挤出成型[139]、注射成型[139]、压延成型[140,141]、吹塑[139]、压缩模铸[141,142]等热塑性材料通用的方式。若将从混合头流出的物料直接送入双螺杆挤出机，可以直接造粒或制成模塑件。反应注射成型技术也可以一步合成热塑性弹性体。异氰酸酯稍稍过量可得到轻度交联的热塑性弹性体，但这种交联必须在加工条件下能够断裂，使共聚物线性程度增加。热塑性聚氨酯溶解于极性溶剂或混合溶剂后可用作涂料或胶粘剂[141~143]。

4.2.3. 混炼型聚氨酯弹性体[96,135]

混炼型聚氨酯弹性体在聚氨酯弹性体中占的比例最低，主要用于不易用浇铸法生产的薄型制品。其特征是羟基化合物与异氰酸酯的摩尔比大于1，共聚物分子以羟基封端，分子量比其它合成橡胶或天然橡胶低。生胶采用通用橡胶设备加工，硫化剂为二异氰酸酯或过氧化物。若生胶中引入有不饱和双键，则可以用硫黄硫化。

4.2.4. 反应注射成型聚氨酯弹性体

反应注射成型聚氨酯弹性体以高活性聚醚多元醇和液化MDI为基本原料，起先使用乙二醇、1,4-丁二醇扩链剂，后来发展为芳香族二胺，尤其是DETDA为扩链剂的聚氨酯-脲[145,146]，其中聚脲键含量60~80%，模量和抗冲击强度比二元醇扩链者高，每件制品的生产周期仅3min。为了满足汽车外壳高模量板材的要求，开发了全聚脲体系[147]，生产周期95s以下，也可以用玻璃纤维增强。

但全聚脲体系的反应速度太快，对大型薄壁制件来说，要求的反应注射成型机流量过大，同时又由于物料粘度上升速度太快，模腔压力提高。为此，目前仍以聚氨酯-脲为反应注射成型的主要材料，但它们的刚性和热稳定性比全聚脲差。为了调整全聚脲系统的反应速度，BASF和ICI公司推出了以亚胺改性聚醚为基础的聚脲-酰胺反应注射成型系统[148,149]。

4.3. 聚氨酯纤维

氨纶是至少含有85%嵌段聚氨酯的弹性纤维[150]。工业方法用二步法制嵌段聚氨酯，先用长链二元醇与过量异氰酸酯反应得到异氰酸根封端的预聚体，然后用二元醇或二元胺扩链[151~153]。预聚体的制备以MDI为原料，长链多元醇为分子量800～30000，熔点在50℃以下的聚酯，主要是混合二元醇的聚己二酸酯，或者是聚四氢呋喃聚醚二醇[154~156]。除了异氰酸根封端的预聚体外，还同时形成2mol长链二元醇和1mol MDI反应的生成物。预聚物混合液中还存在单体MDI[157]。反应在溶液中进行。反应得到异氰酸根含量2～4%的粘稠液体直接用二元胺或二元醇扩链。二元胺如乙二胺，1,2-丙二胺等等。二元醇较少使用。扩链后溶液的固体物含量为18～30%，20～25℃时粘度0.050～0.150 Pa·s。加一元胺可以控制分子量。氨纶的纺丝方法与一般合成纤维相似，有溶液干纺、溶液湿纺、熔融纺。若使用三官能度支化预聚体，则可在扩链的同时纺纱[158~160]，称为反应纺纱。氨纶已广泛用于针织和机织弹力织物。

4.4. 聚氨酯涂料[161]

聚氨酯涂料广泛用作木材、金属、水泥、纸张、皮革、纺织品的表面涂层，种类繁多，绝大多数为溶剂型，主要分3类：①双组分系统；②借空气中水汽固化的单组分系统，③由多元醇和封闭型多异氰酸酯组成的单组分系统，加热使异氰酸酯解除封闭后固化。除此以外，还包括聚氨酯改性干性油、聚氨酯改性醇酸树脂、无活性的聚氨酯树脂溶液。聚氨酯涂料用的溶剂为酯类、酮类和芳香族溶剂。

(1) 溶剂型室温固化活性涂料　分双组分和单组分两种类型。双组分溶剂型室温固化活性涂料的一个组分为异氰酸酯，另一组分为多元醇和其它所有助剂、添加剂的混合物。它是最主要的一种聚氨酯涂料。异氰酸酯组分有TDI或XDI等与三羟甲基丙烷的加成物、含异氰脲酸酯环的TDI自聚物、水与TDI或HDI等反应生成的缩二脲改性异氰酸酯以及其它异氰酸根封端的预聚体。多元醇有蓖麻油衍生物、聚酯多元醇、聚醚多元醇、羟基丙烯酸树脂、环氧树脂等。

单组分湿气固化型涂料是含异氰酸根的预聚物通过与空气中水分反应成为脲而固化成膜的。通常用异氰酸酯与过量聚醚多元醇反应先生成羟基封端物，再加异氰酸酯成为异氰酸根封端物。

(2) 溶剂型单组分烘漆　由封闭型多异氰酸酯和含羟基树脂组成，靠加热解封闭后固化成膜。凡单官能度的活性氢化物均可作封闭剂，常见的有如苯酚封闭的TDI一三羟甲基丙烷加成物、苯酚封端的三聚TDI、肟封闭的缩二脲改性HDI。

(3) 溶剂型单组分空气固化涂料　包括聚氨酯改性油和聚氨酯醇酸。聚氨酯改性油是多元醇与干性油的醇解产物再与异氰酸酯反应得到的已经不含活性异氰酸酯基的涂料，它靠干性油中的不饱和双键在催化剂作用下被空气氧化而成膜。聚氨酯醇酸组成与醇酸树脂相近，只是一部分对苯二甲酸为二异氰酸酯所取代，也靠空气氧化成膜。

溶剂型涂料中还包括由高分子量聚氨酯，尤其是热塑性聚氨酯配成的浓度为5～10%的溶液，借溶剂挥发成膜。除了溶剂型以外，无溶剂型、水乳液型、水溶液型以及粉末涂料也有所应用。水乳液型涂料可用作电泳漆。水溶液涂料可用作皮革涂饰剂、织物整理剂。粉末涂料用静电喷塑技术冷涂敷可以大为降低涂装成本。

除了上述泡沫塑料、弹性体、弹性纤维、涂料外，聚氨酯材料还用于各种类型的胶粘剂，药物控制释放用的微胶囊，酶载体、香味载体、吸湿用的水溶胶、纸张和纺织品上浆用的水溶液、防水布用的透气层、亲水性医用绷带、人造脏器、多孔材料母体以及鞣革、增稠、颜料分散等许多方面。

5. 原料分析和产品测试

5.1. 原料的化学分析

(1) 多异氰酸酯　聚氨酯生产用的异氰酸酯需分析和控制异氰酸根含量、总氯量、水解氯含量、酸度。一般分析方法见ASTM D1638，TDI专用分析方法见ASTM D1786。

(2) 齐聚物多元醇　发泡用多元醇的一般分析见ASTM D2849。聚醚多元醇羟值分析见ASTM D4274，DIN 53240，伯羟基含量见ASTM D4273，酸值分析见DIN 53420，含水量见DIN 51777。聚酯多元醇含水量见DIN 53979。

(3) 预聚物　预聚物异氰酸根含量分析见ASTM D2572。

5.2. 产品规格及物性测试

垫材用软质泡沫塑料规格：ASTM D3453，GB10802
负载及毯背用软质泡沫塑料规格：ISO 5999
高回弹软质泡沫塑料规格：ASTM D3770
粘接再生软质泡沫塑料规格：ASTM D3490

硬质泡沫塑料规范：ASTM D2341

硬质泡沫塑料隔热层规范：ASTM C291

室外槽罐设计和喷涂规范：ASTM C945

室外槽罐隔热层修补规范：ASTM C950

聚氨酯材料的物性测试大多可以参照其它合成材料如塑料、橡胶以及泡沫材料使用的方法，此处仅列出聚氨酯专用的标准方法。

软质泡沫塑料测试：ASTM D3574

软质泡沫塑料拉伸性能测试：ISO 1798，BS 4443

软质泡沫塑料压缩变定测试：ISO 1856，BS 4443，ASTM D1564

软质泡沫塑料压缩强度测试：ISO 2439，BS 4443，ASTM D1564，DIN 53576，DIN 53577

软质泡沫塑料动态疲劳：ISO 3385，BS 4443，ASTM D53574

软质泡沫塑料撕裂强度：ASTM D2406，ASTM D624，BS4443

软质泡沫塑料加速老化：ISO 2440，ASTM D1654，BS 4443

软质泡沫塑料泡孔数：BS 4443

微孔弹性体测试：ASTM D3849

微孔弹性体曲挠弹性：ASTM D3768

微孔弹性体热压陷：ASTM D3769

鞋底及自结皮汽车内饰件磨耗试验：DIN 53516

反应注射成型和增强反应注射成型材料硬度测试：ASTM D2240，ASTM D2583

反应注射成型和增强反应注射成型材料的弯曲模量：ASTM D790，ISO 1209

反应注射成型和增强反应注射成型材料悬臂梁冲击强度：ASTM D2237

6. 安全、毒性与劳动环境

聚氨酯生产中的主要有害物质是异氰酸酯。由于异氰酸酯能与活性氢化物反应，所以能刺激眼睛、鼻腔、支气管、肺和皮肤等组织，严重时能引起哮喘。部分人员对上述刺激敏感，如发现有严重咳嗽，应脱离聚氨酯生产一段时期。对车间人员，应当定期进行防护性健康检查。一般来说，发泡车间挥发物浓度最高，为此操作人员应当配戴防护目镜、鼻罩、塑料手套。关键部位应当设排风装置，例如软质泡沫塑料生产中的烘道，离型纸卷收处、其它半成品的热加工处都应当排风。异氰酸酯溢出时用由50%乙醇、45%水、5%浓氨水配成的液体除污剂清洗地面。若溢出较多，则用由10kg木屑、17.3kg白土、8.6kg乙醇、1.8kg三乙醇胺、1.8kg浓氨水、5.8kg水配成的固体除污剂覆盖、然后扫掉，用水洗地面。皮肤接触异氰酸酯时先用乙醇，再用肥皂和水洗。异氰酸酯溅入眼睛时先用水冲洗10min，然后请医生诊治。半成品切割所产生的粉尘也对人体有害。有些国家规定了生产车间异氰酸酯挥发物浓度应低于0.02ppm，物理发泡剂浓度1000ppm以下，胺类25ppm以下，中性粉尘不超过5～10mg/m³。聚氨酯车间排出气体可用活性炭吸附或碱液吸收。液体废物用燃烧、掩埋方法处理，废异氰酸酯可与废多元醇混合，然后将固体物掩埋或烧却。至目前为止，最为合适的处理方法是将固体废物作为发泡填充剂、或将液体废物配成粘接剂后与碎泡沫塑料混在一起制成再生泡沫塑料块。与软质泡沫塑料相比，硬质泡沫塑料和聚氨酯弹性体生产中排出的挥发性气体较少，但上述注意事项仍然适用。

聚氨酯的另一危险是易燃，尤其是大体积软质块状泡沫塑料容易自燃。为此，配方中水的用量应当控制在4份以下（对100份羟基化合物而言），超过4份时必须配合使用物理发泡剂吸收反应热量。异氰酸酯指数过高也会使反应热增加，应严格控制计量准确，防止异氰酸酯过量。成品大体积块状泡沫塑料严格禁止互相堆砌放置，每两个块状泡沫塑料之间的距离为25cm，每天生产的泡沫塑料必须与隔天前的产品分开放置，中间有防火墙隔离。发现泡沫塑料冒烟或起火后不得移动泡沫塑料或开窗，以免火势增大。

参考文献

[1] Bayer, O., *Angew. Chem.*, **A59**, 257(1947).

[2] 李明，聚氨酯工业，4，3(1992)。

[3] Schnabel, W. J., Kober, E., *J. Org. Chem.*, **34**, 1162(1969).

[4] ASTM D1786—73.

[5] GB 994890, (ICI).

[6] GB 1296652, (Bayer).

[7] US 3969262, (Bayer).

[8] GB 1365629, (Bayer).

[9] GB 1506373, (Bayer).

[10] DE 2742275(I. C. I).

[11] DE 2400556, (I. C. I).

[12] GB 1515523, (Bayer).

[13] Wicks, Z. W., *Progr. Org. Coat.*, **3**, 73(1975).

[14] Jacobs, R. L., Long, J. W, *J. Elast. Plast.*, 11, 15(1979).

[15] Ulrich, H., *ACS Symp. Ser.*, 172, 519(1981).

[16] Sherwood, P. W., *J. Coat. Technology*, **54**(689), 61(1982).

[17] GB 1412797, (Union Carbide).

[18] GB 1516385, (Union Carbide).

[19] Spitler, K. G., Lindsey, J. J., *J. Cell. Plast.*, 43(1981).

[20] Bonk, H. W., Sardanopoli, A. A., Ulrich, H., Sayigh, A. A., *J. Elastoplast*, **3**, 157(1971).

[21] Frich, K. C., *Rub. Chem. Technol.*, **45**(5), 1442(1972).

[22] US 3645370 (1972), Yeaky, E. L. et al. (Jefferson Chemical).

[23] Thiele, L., *Acta Polym.*, **30**, 323(1979).

[24] Casati, F. M. H. et al., *J. Cell. Plast.*, **19**(1), 11(1983).

[25] Cunningham, A., Rosbotham, I. D., Sparrow, D. J., "Proceedings of International PU Forum", p. 45, 1990.
[26] Leppkes, R., "Proceedings of International PU Forum," p. 54, 1990.
[27] Dieterich, D., *Angew. Makromol. Chem.*, **76177**, 79(1979).
[28] Blahak, J., Meckel, W., Mueller, E., *Angew. Makromol. Chem.*, **26**, 29(1972).
[29] Oertel, H., *Chemiefasern/Textilindustrie*, **27/79**, 1090(1977); **28/80**, 44(1978).
[30] Kittel, H., *Adhesion*, **21**, 162(1977).
[31] Dieterich, D., Reiff, H., *Angew. Makromol. Chem.*, **26**, 85 (1972).
[32] Dieterich, D., Rieck, J. N., *Adhesive Age*, **2**, 24(1978).
[33] Dieterich, D., *Adv. Org. Coat. Sci. Tech. Ser.*, **1**, 55(1979).
[34] Dieterich, D., *Angew. Makromol. Chem.*, **98**, 133(1981).
[35] Dieterich, D., *Progr. Org. Coat.*, **9**, 281(1981).
[36] DE 2556945(1974), (Du Pont).
[37] DE 1282962(1966), (Bayer).
[38] US 3714095(1966), (Bayer).
[39] US 3868350(1972), (Bayer).
[40] FR 1427085, (Wallace & Tiernan).
[41] DE 2311712 (1973), (Bayer).
[42] DE 2521277(1975), (Bayer).
[43] DE 2538716(1975), (Bayer).
[44] DE 2521265(1975), (Bayer).
[45] DE 2347299(1973), (Bayer).
[46] DE 2521277(1975), (Bayer).
[47] DE 2538716(1975), (Bayer).
[48] DE 2521265(1975), (Bayer).
[49] US 2726219(1951), (DuPont).
[50] Murch, R., Wood, L., *Adv. Urethane Science and Technol.*, **5**, 58 (1978).
[51] US 3928138(1972), (Grace).
[52] US 3189578, 3267079, 3427272, 3041898, 3242230, 3360494(1962), (Deering Milliken).
[53] DE 2805946(1978), (Bayer).
[54] DE 2940280(1979), (Bayer).
[55] US 3908862(1975), (Cincinnati Milacron).
[56] US 4008892(1977), (Cincinnati Milacron).
[57] DE 1066349(1952), (Bayer).
[58] DE 901471(1949), (Bayer).
[59] Tucker C. L., Suh, N. P., *Polymer Eng. Sci.*, **20**, 13(1980).
[60] Lee, L. J., Ottino, J. M., Ranz, W. E., Macosko, C. W., *Polymer Eng. Sci.*, **20**(13), (1980).
[61] DE 2007935(1970), (Krauss. Maffei).
[62] DE 2538437(1973), (Elastogran Maschinenbau).
[63] DE 2607647(1976), (Admiral).
[64] DE 2515579(1975), (Battenfield).
[65] DE 2855916(1978), (Henneck).
[66] DE 2602669(1975), (Secmer, France).
[67] DE 2364501(1973), (Bayer).
[68] GB 841272(1960), (Goodyear).
[69] GB 924228(1963), (Mobay).
[70] GB 1552476(1976), (Bayer).
[71] DE 2445082(1973), (Elastogran).
[72] GB 1260287(1979), (Coolag).
[73] GB 1155999(1969), (Hellenic Plastics).
[74] US 3786122(1971), (Unifoam).
[75] US 4097210(1924), (Romanillos).
[76] DE 2438285(1974), (Planiblock).
[77] US 4120626(1977), (Hennecke).
[78] GB 1520542(1976), (Metzeler).
[79] GB 1540334(1977), (Hennecke).
[80] DE 2813137(1978), (Metzeler).
[81] Hull, G. K., *J. Cell. Plast.*, **13**(3), 198(1977).
[82] Amann, R., *J. Cell. Plast.*, **13**(3), 194(1977).
[83] GB 789481(1958).
[84] GB 858127(1961), (Scott Paper).
[85] GB 1268733(1972), (Reeves).
[86] GB 1063426(1967).
[87] GB 1090640(1967), (Scott Paper).
[88] DE 2820802(1978), (Metzeler Schaum).
[89] Wolf, K. D., Ick, J. F., Volland, R., Hauptmann G., *Kunststoffe*, **68**, 165(1978).
[90] Voland, R., Schobert, W., *Kunststoffe*, **71**, 433(1981).
[91] Patten, W., Seifried, C. G., *J. Cell. Plast.*, **12**(1), 40 (1976).
[92] Lane, R. L., "Rigid Urethane Foam Processing Handbook", 1st ed., Technomic Publ., Westport, USA, 1974.
[93] Perrigno, T. H., "Rigid Plastic Foams", 1st ed., Reinhold Publ. Co., 1963.
[94] Buist, J. M., Gudgeon, H., "Advances in Polyurethane Technology", 1st ed., MacLaren and Sons Ltd., Londen, 1968.
[95] Healy, T. T., "Polyurethane Foams", 1st ed., Iliffe Books Ltd., London, 1964.
[96] Saunders, J. H., Frisch, K. C., "Polyurethanes, Chemistry and Technology. Part II · Technology", 1ed., Interscience Publ., New York, 1964.
[97] Kraft, K. J., *Kunst Bau*, 1(4), (1966).
[98] Brochhagen, F. K., Schmidt, W., *Kunststoffe*, **57**, 228 (1967).
[99] DE 1778407(1968), (Elastomer).
[100] DE 2165584(1971), (Armstrong Cork).
[101] DE 2420018(1974), (Irbit Holding).
[102] DE 2449044(1974), (Upjohn).
[103] DE 1202476(1958), (Sundes Fabrikker).
[104] DE 1924752(1969), (Shell International).
[105] DE 1266485(1968), (P. Neumann).
[106] Sandridge, R. L., Morecroft, A. S. et al., *J. Chem. Engin.*

Data,5,495(1960).
[107] Wirtz,H.,*J. Cell. Plast.*,2(11),324(1966).
[108] DE 1694138(1967),(Bayer).
[109] Wirtz,H.,*J. Cell. Plast.*,5,304(1969).
[110] GB 1124827,(Quillery).
[111] Jacobs,K. F.,*J. Cell. Plast.*,13(2),133(1977).
[112] DE 2348658(1973),(Bayer).
[113] Phillips, B. A., Taylor, R. P., *Rubber Chemistsy and Technology*,52(4),(1979).
[114] Vanderhider,J. A.,"Proceedings of International PU Forum",p. 79,1990.
[115] Carleton,P. S.,Waszeciak,D. P.,Alberino,L. M.,"29th SPI Proceedings",p. 154,Reno,Nevada,Oct.,1985.
[116] Nelson,D.,"SPI FSK Proceedings",p. 384,Aachen,W. Germany,Sept. 29～Oct. 2,1987.
[117] Charleton,P. S.,Proctor,G. C.,"31st SPI Proceedings",p. 68,Philladelphia,Oct. 18～21,1988.
[118] Wright, P. et al., "Solid Polyurethane Elastomers", Maclaren and Sons,London,1969.
[119] 藤岡一介等,日本ゴム協会誌,37(10),773(1964).
[120] Magnus,G.,*Rubber Age*,97(4),86(1965).
[121] Gianatasio,P. A.,*Rubber Age*,98(6),83(1966).
[122] 福田喜洋,"特殊ゴム小講",日本ゴム協会誌,1970.
[123] 坂田年,"ウレタンエテスナラニ",大成社,1972.
[124] Saunders,J. H. et al.,"Polyurethane II Technology",John Wiley and Sons,Int.,1969.
[125] Blaich,C. F.,"Polyurethane Technology",John Wiley and Sons,Inc.,1969.
[126] Blaich, C.F., "Advances in Urethane Science and Technology",vol. I,p. 111,Technomic Publishing,1971.
[127] 青木恂次郎,ラバ ダイジエスト,22(4),19(1970).
[128] 木内斉,ラバータイジエスト,17(8),23(1965).
[129] 長井富純,日本ゴム協会誌,44(12),990(1971).
[130] Athev,R. J.,*Rubber Age*,97(9),77(1968).
[131] Lottanti,G.,Schiegg,K.,*Kunst Plast.*,23(2),18(1976).
[132] Rossi,G.,*Bulletin SBV*,4,197(1973).
[133] Schoclanberger, C.S. et al., *Rubber World*, 137(4),549 (1958).
[134] Rausch,K. W. et al.,*Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Develop.*,4 (2),92(1965).
[135] Wright, P. et al., "Solid Polyurethans Elastomere", Maclaren & Sons,London,1969.
[136] Schoclenberger,C. S.,"Polyurethane Technology",John Wiley & Sons,Inc.,1969.
[137] Critschfield,F. E. et al.,*Rubber World*,164(5),61(1971).
[138] 岩田敬治等,工業材料,24(12),39(1976).
[139] *Modern Plastics*,40(4),117(1962).
[140] 田中大作,日本ゴム協会誌,39(12),1019(1966).
[141] Milchell,D. C.,*British Plastics*,40(5),105(1967).
[142] Waugaman,C. A.,*Rubber World*,144(4),72(1961).
[143] 石野紀元,ラバーダイジエスト,18(2),98(1966).
[144] Macosko,C. W.,"RIM,Fundamentals of Reaction Injection Molding,Hanser Publishers",New York,1989.
[145] Cassey,J. P,Milligan,B.,Fasolka,M,J.,"SPI Polyurethane Division Annual Conference"pp. 218～219, Nov. 5～7,1984.
[146] Cassey,J. P.,Burgoyne,W. F.,Lewis,J. E., "Polyurethane Division Annual Conference",pp. 24～26, Oct,15～17,1986.
[147] US 4396729(1982),(Te xaco Inc),4433067(1982)(Texaco Inc.),4444910(1982) (Texaco Inc.).
[148] US 4794129(1987),(ICI).
[149] Ghoussani, N. N., "Proceedings of International PU Forum",p. 87,Nagoya,Japan,1990.
[150] DIN 60001,(1970).
[151] Falkai,B. V.,"Synthesefasern——Grundlagen, Technology,Verarbeitung and Anwendung",chapter 6. 1. 3,Vertag Chemie,Weinheim,1981.
[152] Koch,P. A.,*Chemiefasern*,29/81,95(1975).
[153] Meredith, R., "Elastomeric Fibers", Merrow Pablishing Ltd.,Watford,1971.
[154] US 2726219(1951),(Dupont).
[155] US 2957852(1955),(Dupont).
[156] Hicks,E. M.,Jr.,*Amer. Dyest. Repter.*,52,33(1963).
[157] Saunders,J. H.,Frisch,K. C.,"High Polymers. vol. 16-1, Polyurethane,Chemistry and Technology",Interscience Publishers,New York,1962.
[158] Oertel,H.,*Chemiefasern Textilind.*,27/79,,1090(1977).
[159] Oertel,H.,*Chemiefasern Textiling.*,28/80,43(1978).
[160] US 3009762(1960),(US Rubber Co.).
[161] 王泳厚,"聚氨酯涂料讲座",聚氨酯工业,(1),(1989) ～(1),(1992)。

基本参考文献

1. Oertel, G., "Polyurethane Handbook, Chemistry-Raw MaterialsProcessing-Application- Properties", Hanser Publishers,Munich Vienna New,1985.
2. Woods, G., "Flexible Polyurethane Foams, Chemistry and Technology",Applied Science Publishers,London and New Jersey,1982.
3. 今井嘉夫,"ポリウレタンフオーム",高分子刊行会,日本,1987.
4. 方禹声、朱吕民等,《聚氨酯泡沫塑料》,化学工业出版社,北京,1984年。
5. 山西省化工研究所,《聚氨酯弹性体》,化学工业出版社,北京,1983年。
6. Hepburn, C., "Polyurethane Elastomers", Applied Science Publishers,London and New York,1982.

jubenliumi
聚苯硫醚 Polyphenylene Thioether 见含硫聚合物。

jubenmi
聚苯醚 Polyphenylether 见聚醚。

jubenyixi
聚苯乙烯 Polystyrene 见苯乙烯系塑料。

jubingxi
聚丙烯 Polypropylene 见聚烯烃。

jubingxijing
聚丙烯腈 Polyacrylonitrile 见苯乙烯系塑料;丙烯腈系纤维。

jubingxi xianwei
聚丙烯纤维 Polypropylene Fibers 见聚烯烃纤维。

jucusuanyixi

聚醋酸乙烯　Polyvinyl Acetate

鄢兴媛　北京有机化工厂
张正根　北京有机化工厂

1. **性能**…… 921
1.1. 聚醋酸乙烯…… 921
1.2. 醋酸乙烯共聚物…… 922
1.3. 醋酸乙烯均聚乳液…… 923
1.4. 醋酸乙烯共聚乳液…… 923
1.5. 特殊品种…… 923
2. **生产工艺**…… 923
2.1. 机理…… 923
2.2. 聚合工艺…… 923
2.2.1. 本体聚合…… 923
2.2.2. 溶液聚合…… 924
2.2.3. 悬浮聚合…… 924
2.2.4. 乳液聚合…… 924
2.2.5. VAE共聚乳液 …… 926
3. **分析方法和产品规格**…… 927
3.1. 分析方法…… 927
3.2. 产品规格…… 927
4. **贮存和运输**…… 927
5. **毒性和安全**…… 927
6. **经济概况**…… 927
7. **用途**…… 928
参考文献…… 929

聚醋酸乙烯［9003-20-7］(PVAc) 是醋酸乙烯均聚物和醋酸乙烯共聚物的总称。醋酸乙烯 (VAc) 能和多种单体共聚，是生产多种共聚树脂和多种共聚乳液的重要原料，也是世界上产量最大的前50种化工原料之一。

1910年加拿大的F. Klatte首次发现醋酸乙烯，并聚合成聚醋酸乙烯。然而真正实现工业化生产的是德国瓦克化学公司 (Wacker Chemie, GmbH) 在第二次世界大战期间用乙炔法气相合成醋酸乙烯。从40年代到50年代世界各国基本都采用乙炔法合成醋酸乙烯。60年代后期，德国拜耳公司 (Bayer AG) 和美国工业化学品公司 (U. S. I. Chemicals Co.) 相继研究成功气相法乙烯合成醋酸乙烯，并实现了工业化生产。目前，各国依情况不同，或以乙烯法为主，或以乙炔法为主。

醋酸乙烯的主要用途是生产聚乙烯醇，聚乙烯醇缩醛，聚醋酸乙烯树脂和聚醋酸乙烯系乳液。

工业生产醋酸乙烯均聚乳液是1937年前后开始的。法本公司 (I. G. Farben Industries AG) 的W. Starek、Frendenberger发现用聚乙烯醇作保护胶体进行醋酸乙烯的乳液聚合方法后，使得聚醋酸乙烯乳液的用途显著地扩大了。目前聚醋酸乙烯乳液的生产已遍及世界各地，是合成树脂乳液中产量最大的品种。

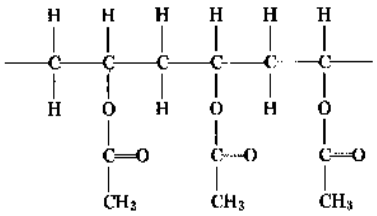
1965年美国空气物产公司 (Air Products) 首次报道了醋酸乙烯-乙烯共聚乳液 (VAE乳液) 的消息，60年代后期VAE乳液就相继在各国实现了工业化生产。VAE乳液的生产需要特定的高压生产装置，工业生产上的特点是大企业，集中生产。中国到80年代末才开始工业化生产VAE乳液，而且只有两三个厂家能生产。

1992年中国聚醋酸乙烯乳液的产量约100kt，VAE乳液产量约20kt，合计120kt[1]。

1. 性　能

1.1. 聚醋酸乙烯

聚醋酸乙烯树脂是热塑性树脂，一般以头-尾结合为主，分子中有醋酸根基团存在，是一种无定形高分子物，其结构式如下：



聚醋酸乙烯树脂的聚合度不同，聚合度分布不同，其性质也不相同。

聚醋酸乙烯树脂为中性、无色透明到淡黄色、无味、无臭、无毒的物质。随着分子量的增加，其状态从粘稠液体到低熔点固体直至变成坚韧的、角质状的物质。它没有明确的熔点，随着温度的升高逐渐变软。

聚醋酸乙烯树脂的玻璃化温度在30℃左右，低温下显示出脆性，常温下可发生较大的可塑性形变。其力学性能，如拉伸强度、伸长率、耐折强度等都随着聚合度和聚合度分布的变化而变化。随着聚合度的增加，拉伸强度也增加，软化点升高，当树脂的聚合度超过1500时，则聚合度对树脂性质的影响就很小了。

聚醋酸乙烯树脂的聚合度和力学性能的关系见图1。

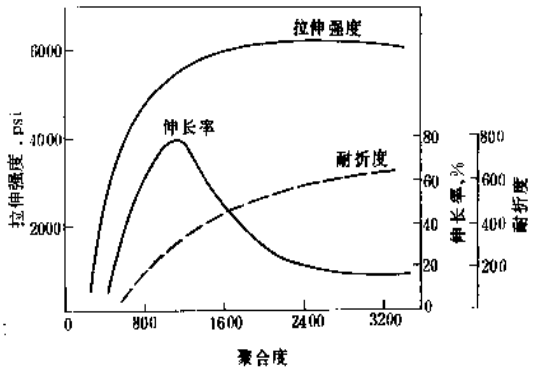


图1　聚醋酸乙烯树脂的聚合度和力学性能的关系[2]

1psi=0.06894MPa

聚醋酸乙烯树脂随着温度的升高变得柔软，在125℃下加热3h不变质，当加热到150℃时树脂逐渐变黑，高于225℃时形成褐色不溶性树脂，在更高的温度下就炭化了。聚醋酸乙烯树脂有强的抗氧化能力，因此其耐老化性能好。

聚醋酸乙烯树脂可以溶于多种有机溶剂，如酯类、酮类、芳香族、卤代烃、醇类等，在水和非极性液体中不溶解。

聚醋酸乙烯树脂具有酯类的化学性质，可以进行醇解、醚化、酯交换等化学反应。应用最广泛的是醇解反应制取聚乙烯醇。聚醋酸乙烯树脂还可以通过在聚合反应时加入带官能团的单体共聚，使醋酸乙烯共聚树脂具有引入官能团的化学性质。

聚醋酸乙烯树脂的性质如表1所示。

表1　聚醋酸乙烯树脂的性质[3]

性　　质	数　　值
相对密度	1.18～1.20
折射率	1.45～1.47
拉伸强度，MPa	36以下
热变形温度，℃	38
吸水性（24h），%	3
耐溶剂性	溶解于很多溶剂中
耐酸耐碱性	分解

1.2.　醋酸乙烯共聚物

醋酸乙烯可以和丙烯酸酯类、无水马来酸、富马酸酯、乙烯等单体共聚，组成不同的共聚物。不同单体、不同组成比、不同共聚合条件，分别可以生成无规共聚物、嵌段共聚物、接枝共聚物等。其中乙烯-醋酸乙烯（EVA）树脂是应用最广泛的。当醋酸乙烯含量在40%（重量）以下时，共聚物具有一定的结晶度，详见表2；树脂可广泛地用于薄膜、注塑、发泡体、热熔粘合剂等。醋酸乙烯含量大于70%（重量）时，采用乳液聚合法生产，主要用于粘合剂涂料等。乙烯的引入使得聚醋酸乙烯的醋酸根不连续，高分子主链变得柔软，共聚树脂的玻璃化温度下降，硬度下降，伸长率变大。乙烯的引入使聚醋酸乙烯树脂达到了内增塑的效果。由于醋酸乙烯-乙烯共聚物具有较大的柔软性，粘贴各种基材的范围比醋酸乙烯均聚物扩大了，可用于塑料和金属箔胶粘。

表2　乙烯-醋酸乙烯共聚物的组成和结晶性[5]

醋酸乙烯含量，%（重量）	结晶度，（30℃）%
0	57
3.67	51
9.04	39.5
13.57	34
18.77	29.5
26.68	20
42.83	8

当醋酸根基团交替存在于聚合物碳原子上时，一个醋酸根基团水解后，会影响另一个醋酸根基团，水解反应过程将迅速扩展到整个链。醋酸乙烯-乙烯共聚物中有乙烯链节，因此不会产生这样迅速的水解反应，所以共聚物的耐碱性是非常好的[4]。

醋酸乙烯和带功能性基团的单体共聚在乳液聚合方面应用较多。和官能团单体共聚的目的之一是使聚合物能粘接多种表面，包括难以粘接的材料；目的之二是使聚合物交联，以获得高耐水性、耐溶剂性或耐热性。

1.3. 醋酸乙烯均聚乳液

普通的聚醋酸乙烯乳液是由醋酸乙烯经乳液聚合生成的。其外观为乳白色、均匀的粘稠液体，含有30～50%（重量）左右的聚醋酸乙烯，少量保护胶体、增塑剂、助剂等，其余是水，一般不含或因特殊需要含少量溶剂。

1.4. 醋酸乙烯共聚乳液

醋酸乙烯-乙烯共聚乳液（VAE乳液）是醋酸乙烯共聚乳液中最具代表性的一种。其组成配方和醋酸乙烯均聚乳液有很多共同之处。它们之间最大的区别是共聚树脂中含有10～30%（重量）的共聚乙烯，使共聚物的T_g下降至0～10℃之间。和普通醋酸乙烯均聚乳液相比，醋酸乙烯-乙烯共聚乳液有以下几点改良：(1) 耐水性、耐碱性好，适合配制水泥砂浆；(2) 对难粘接的低表面能基材，粘接力有所提高，可用于普通均聚乳液不能粘接的塑料薄膜等材料上；(3) 初粘性好，能快速粘接，可用于高速生产线。

1.5. 特殊品种

醋酸乙烯可以通过共聚，或者在聚醋酸乙烯乳液中添加助剂等方法对聚醋酸乙烯树脂进行改性。其中醋酸乙烯和带官能团单体共聚，可以提高其耐热性、耐溶剂性和粘接性，是目前常采用的方法。

醋酸乙烯和*N*-羟甲基丙烯酰胺共聚，成为带有羟甲基的聚合物，经加热发生交联，是提高醋酸乙烯树脂耐热性和耐溶剂性的典型方法[6]。另外，可以用醚化的羟甲基丙烯酰胺和醋酸乙烯、丙烯酸共聚，这样的乳液比醋酸乙烯和*N*-羟甲基丙烯酰胺共聚乳液的贮存稳定性更好[7]。

在醋酸乙烯-乙烯共聚乳液中带有羧基官能团的比不带羧基的有以下优点：增加了对聚合物、对金属的粘接性；为交联反应提供活化点；可以增稠。羧基官能团增加了醋酸乙烯-乙烯乳液对几种金属的粘接力[8]，见表3。

羧基化VAE聚合物还能和氨基树脂、酚醛树脂、环氧树脂等反应。

根据用途，醋酸乙烯可以分别和丙烯酸酯、马来酸酯、富马酸酯等共聚，如醋酸乙烯、丙烯酸酯、甲基丙烯酸失水甘油酯共聚可以制造出热固性树脂乳液[9]。

聚醋酸乙烯乳液还可以采用加入添加剂改性的方法提高其性能。如在均聚乳液中添加金属盐、异氰酸酯、乙二醛等。添加异氰酸酯的醋酸乙烯乳液中还可以添加氨基树脂[10]。另外，还可以添加溶剂型氯丁橡胶粘合剂[11]，以及添加萜烯树脂[12]等，使之能粘接某些特殊的材料。

表3　布-金属①胶接的剥离强度②，N/m

金属	VAE乳液	羧基化VAE乳液
铝	70	315
黄铜	140	788
铜	105	683
马口铁	105	613
铅	123	245
钢	228	718

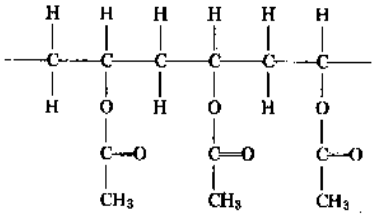
① 布-金属试片，其中布为棉绸布，试片湿层压，干燥24h。

② T型剥离是在Instron试验机上进行180°剥离，剥离速度为2in/min。

2. 生产工艺

2.1. 机　理

醋酸乙烯的聚合主要是自由基加成聚合。由于其反应活性小，一旦生成自由基非常容易和其它烯烃类发生反应。因此，可以利用这一点来制造醋酸乙烯的共聚物[13]。醋酸乙烯的自由基加成聚合遵循典型的连锁反应机制，链增长通常是头尾相接型。



聚醋酸乙烯的链终止可以是偶合，也可以是歧化，主要取决于反应过程的具体条件。关于醋酸乙烯各单元的反应速度有详细的研究[14,15]。醋酸乙烯的聚合反应为放热反应，其聚合热为89kJ/mol。

醋酸乙烯的自由基加成聚合可以用多种方法进行，如本体聚合，溶液聚合，乳液聚合，悬浮聚合等。在工业实践中溶液聚合和乳液聚合是十分重要的。

2.2. 聚合工艺

2.2.1. 本体聚合

醋酸乙烯的本体聚合主要用于研究醋酸乙烯单体聚合性的基础研究。如果在工业生产上使用本体聚合方法，调整聚合反应是非常困难的；同时，要想得到高聚合率

产品时，因体系粘度太高，搅拌困难，容易发生危险。所以除了制造添加聚合度调整剂的调聚物和低聚合度的聚醋酸乙烯酯外，一般不使用这种方法。

2.2.2. 溶液聚合

醋酸乙烯溶液聚合是常用的聚合方法。维尼纶的原料聚乙烯醇就是用醋酸乙烯的甲醇溶液聚合制造的。另外，聚醋酸乙烯的醋酸乙酯溶液、乙醇溶液、甲苯溶液也经常直接作为粘合剂使用。

溶液聚合一般是把单体、溶剂、聚合引发剂等加入带夹套的不锈钢或搪瓷釜中，加热并维持适当的温度，聚合即得以顺利进行直到反应完成。溶液聚合的工艺条件和流程图详见聚乙烯醇条目中的“3.1. 醋酸乙烯的聚合”。溶液聚合可以采取连续式，也可采用间歇式的生产方法[16,17]。溶液聚合过程装置如图2所示。

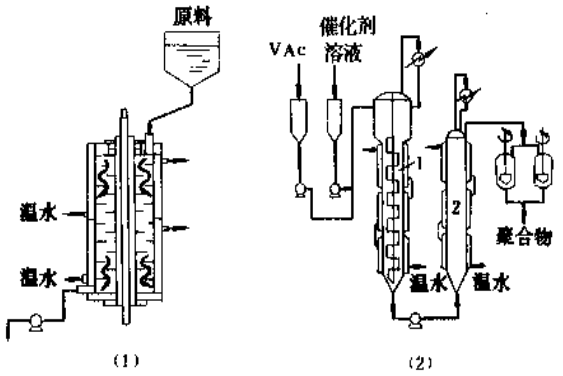


图2 醋酸乙烯溶液聚合过程装置
(1) 间歇式；(2) 连续式
1—第一聚合塔；2—第二聚合塔

溶液聚合适合于制造聚合度在200～2000之间的聚合物，聚合度在1700左右的聚醋酸乙烯甲醇溶液是制造聚乙烯醇的重要原料。

醋酸乙烯溶液聚合时，其链转移发生在参加反应的所有物质之间。链转移的发生使醋酸乙烯平均聚合度下降；伴随发生链转移的物质不同，还有产生聚合速度迟缓的情况。

溶液聚合中，影响聚合的主要因素来自以下几个方面。

(1) 溶剂 选择溶剂时，首先要考虑的是醋酸乙烯在溶剂中的溶解性，然后是溶剂的链转移活性、毒性、挥发性、价格等因素。溶剂的链转移性也是溶液聚合中控制聚合物分子量的重要因素。醋酸乙烯在各种溶剂中的链转移常数（C_s）见表4。

此外，不同的溶剂不仅影响聚合度，而且对聚乙烯醇的结晶性有影响[19]。

表4 聚醋酸乙烯在常用溶剂中的链转移常数[18]

溶 剂	$C_s\times10^4$	温度，℃
苯	1.2	60
甲苯	34	60
甲醇	6	60
乙醇	25	60
丙酮	1.5	60
三氯甲烷	150	60
醋酸乙酯	1.07	60

(2) 引发剂 醋酸乙烯溶液聚合中引发剂的影响是十分重要的。特别是引发剂的用量对聚合物的分子量和聚合率有直接关系。用量少，单位重量单体被引发的链少，聚合物分子量高。常用的引发剂有偶氮二异丁腈、过氧化苯甲酰等油溶性引发剂。另外，想要得到立体规整性好的聚乙烯醇，采用低温下的氧化还原反应体系的引发剂进行聚合反应是有效的。

(3) 杂质 醋酸乙烯中所含杂质对聚合反应影响很大，为使醋酸乙烯聚合反应有好的重复性，必须控制醋酸乙烯中杂质的含量。影响聚合反应的不纯物如表5所示。

表5 醋酸乙烯中杂质对聚合反应的影响[20]

杂质名称	作 用
氧	阻聚
丁烯醛	阻聚
二乙烯基乙炔	阻聚
乙烯基乙炔	阻聚
丁烯酸	阻聚

2.2.3. 悬浮聚合

悬浮聚合的方法对于低软化点的聚合物的制造是不利的。聚醋酸乙烯树脂的软化点比较低，因此工业生产上很少采用此法。若利用醋酸乙烯对其它聚合物进行改性则可利用悬浮共聚合的方法。这方面的例子有醋酸乙烯和丁烯酸共聚合，氯乙烯和醋酸乙烯的共聚合。这些共聚树脂可以用来制造密纹唱片。

2.2.4. 乳液聚合

聚醋酸乙烯乳液是合成树脂乳液中用量最大的乳液。聚醋酸乙烯树脂除了作为聚乙烯醇的原料外，最大的用途就是聚醋酸乙烯乳液，因此乳液聚合是醋酸乙烯聚合的重要方法。

乳液聚合的基本组分是单体或单体混合物、水、保护胶体、表面活性剂、引发剂、增塑剂以及pH值调节剂

等。乳液聚合的最终产物是乳白色的、粘稠的聚合物水分散系。固体分含量在50%左右，其粒子的粒度范围在0.1～3μm之间。

乳液聚合的特点是聚合速度快，产物分子量高，浓度高。聚合过程中在搅拌、传热、传质等方面遇到的困难比溶液聚合要小得多。乳液聚合相对于溶液聚合的另一优点是不使用有机溶剂，从而节省资源，无火害危险，有益于人身安全和环境保护。

2.2.4.1. 影响因素　聚醋酸乙烯系乳液聚合的影响因素主要来自以下几个方面。

(1) 单体　醋酸乙烯是醋酸乙烯乳液的基本单体，其主要物理性质[21]如醋酸乙烯条目中表1所示。

醋酸乙烯可以和多种其它单体共聚，制造共聚乳液，在工业上采用的典型单体的物性列于表6。

(2) 保护胶体　醋酸乙烯乳液聚合时，大多采用聚乙烯醇作为保护胶体。由于醋酸乙烯乳液聚合反应属于自由基反应，所以反应容易受到杂质的影响。聚乙烯醇中醋酸钠的变化，对聚合会产生微妙的影响。聚乙烯醇的品种、规格对乳液的质量有很大的影响。特别是部分醇解聚乙烯醇，因生产厂家和制造方法的不同，残存醋酸根在分子内的分布状态不同，生成乳液的粘度、稳定性往往是不一样的[23]。

聚乙烯醇的品种是根据其聚合度和醇解度来分类的。在乳液聚合过程中，通常所使用的聚乙烯醇有低粘度完全醇解物，中粘度完全醇解物，低粘度部分醇解物，中粘度部分醇解物、高粘度部分醇解物。低粘度聚乙烯醇的聚合度约为500，中粘度聚乙烯醇的聚合度约为1700，高粘度聚乙烯醇的聚合度约为2000。完全醇解物是指醇解度为98～99%（摩尔）的聚乙烯醇，部分醇解物的醇解度为87～89%（摩尔）的聚乙烯醇。

一般根据乳液的质量要求选用不同的聚乙烯醇，当乳液粘度要求大些时，应选用高粘度部分醇解物。另外，可以用几种不同规格的聚乙烯醇制造出所需质量的乳液来。

除聚乙烯醇外，也有用羟乙基纤维素、阿拉伯胶、淀粉等做为保护胶体使用的。

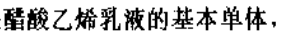
(3) 表面活性剂　醋酸乙烯系乳液聚合中有将表面活性剂和聚乙烯醇一起使用的，也有些特殊类型的只用表面活性剂来生产。但是醋酸乙烯均聚乳液只用表面活性剂进行乳液聚合时，不易得到稳定的乳液。当表面活性剂和聚乙烯醇一起使用时，既可改善乳液的流动性，又可提高乳液的稳定性。

常用的非离子表面活性剂有以下几种。

聚氧乙烯烷基醚：$HO\text{-}(CH_2\text{—}CH_2\text{—}O)_n\text{-}R$

聚氧乙烯烷基酯：$HO\text{-}(CH_2\text{—}CH_2\text{—}O)_n\text{-}CO\text{—}R$

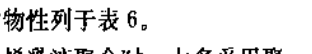
聚氧乙烯烷基酚醚：



常用的阴离子表面活性剂有以下几种。

烷基硫酸盐：$ROSO_3X$

烷基芳基磺酸盐：



烷基磺酸盐：$R\text{—}SO_3X$

聚氧乙烯烷基磺酸盐：$RO\text{-}(CH_2\text{—}CH_2\text{—}O)_n\text{-}SO_3X$

其中大多数乳化剂的 n 大于 12，R 为 C_{12}～C_{18}的烷基，R′为 C_8～C_{12}的烷基。

(4) 引发剂　醋酸乙烯系乳液聚合常用的引发剂有过氧化氢、过硫酸铵、过硫酸钾等水溶性的过氧化物。过硫酸铵在水中的溶解度可达20%以上，所以在工业上使用比较方便。

在大多数情况下，过氧化氢是和酒石酸、柠檬酸等还原性物质一起用于乳液聚合的，由于铁离子等金属离子能促进分解，在聚合中也往往和铁离子等一起使用。

引发剂多数易燃易爆，所以在贮存和使用上应充分注意。

(5) 增塑剂　醋酸乙烯树脂的玻璃化温度约30℃。为使醋酸乙烯树脂柔软，冬季和夏季都具有良好的柔软性、粘接性，应当增塑。醋酸乙烯树脂增塑有两种方法。a. 添加增塑剂的外增塑方法，常用的增塑剂有邻苯二甲酸二丁酯，也有用乙酰柠檬酸三丁酯、己二酸二异丁酯、癸二酸二丁酯、二甲基乙二醇癸二酸酯等；b. 和乙烯、丙烯酸酯类的单体进行共聚的内增塑方法。共聚单体的加入能使共聚树脂的玻璃化温度降低，硬度下降，伸长率变大。

表 6　某些和醋酸乙烯共聚的单体的性质[22]

项　目	丙烯酸甲酯	丙烯酸乙酯	丙烯酸丁酯	丙烯酸2-乙基己酯	丙烯酸羟乙酯	甲基丙烯酸失水甘油酯	丙烯酸	丙烯酰胺	N-羟甲基丙烯酰胺	支链高级脂肪酸乙酸酯	乙烯
分子量	86	100	128	184	116	142	72	71	101	198	28
沸点，℃	80	100	147	213	82	189	142			110	−103.8
相对密度	0.950	0.917	0.897	0.881	0.983	1.074	1.051	1.122		0.89	0.9852
熔点，℃							14	85	79		−169.4
着火点，℃	10	10	49	90	77	84	68			75	
水中的溶解度，%	5	1.5	0.2	0.01	5.5					<0.1	

(6) 其它助剂 醋酸乙烯乳液聚合时，常用缓冲剂。其目的有二：一是稳定引发剂的分解速率，引发剂的分解速率受pH值影响，而引发剂的分解又会导致聚合体系pH值的变化；二是醋酸乙烯的水解速率对pH值很敏感，在反应过程中应使单体水解速率降到最小。一般醋酸乙烯系乳液的pH值为4～6，也有特殊低于或高于这个范围的。

2.2.4.2. 生产方法

(1) 间歇法 乳液聚合法生产乳液的装置如图3所示。首先将加有乳化剂（或保护胶体）的水溶液加入带夹套的聚合反应器中，一边加热，一边搅拌，当达到反应温度时，连续滴加单体和引发剂进行聚合，当反应率几乎达百分之百时，将聚合反应器内物料冷却到规定温度，出料，包装为成品。

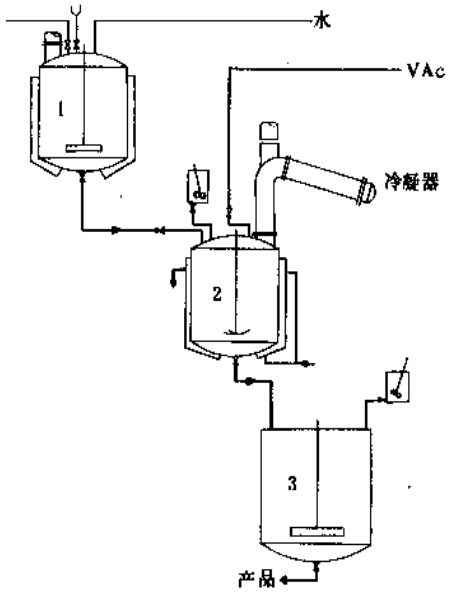


图3 乳液聚合过程装置

1—溶解釜；2—聚合釜；3—成品槽

生产聚醋酸乙烯乳液除了上述基本操作外，还要根据单体性质，除去聚合热的难易程度，以及乳液的平均粒径和粒度分布等情况来选择不同的聚合方法。工业上常用的聚合方法有以下几种：a. 单体滴加法；b. 预乳液滴加法；c. 种子乳液聚合法。这种间歇式生产方法比较简单，反应一般在内衬搪瓷或不锈钢釜里进行，而且是在常压下操作。

(2) 连续法 采用连续聚合的方法生产聚醋酸乙烯乳液的厂家不多。90年代初，中国才有个别厂家具备这种生产设备。英国用这种设备生产涂料用醋酸乙烯共聚乳液，效果很好。

乳液聚合的工艺流程如图4所示。由水相配制槽、单体槽、计量泵、环形反应器、循环泵、混合槽等组成连续聚合的工艺流程。环形反应器是由不锈钢环形长盘管构成，可以有几个进出口，环形反应器的两端分别和循环泵的进出口相连。由计量泵将原料连续加入反应器，由循环泵将环形反应器中物料循环，使反应器中总是充满物料，生成物以和投料量相等的速度出料。反应器出口管上有一压力控制阀，其作用是保持反应器中适当的压力。

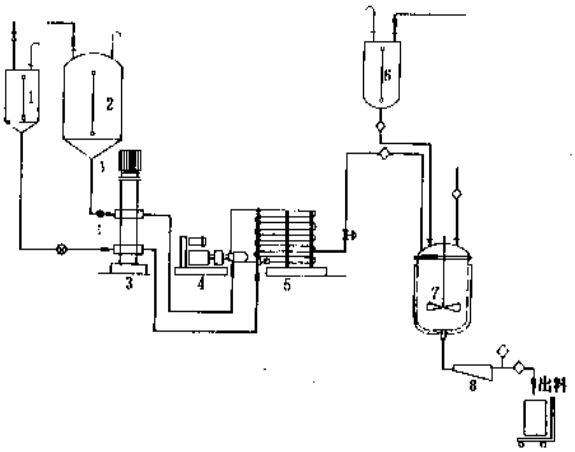


图4 连续式乳液聚合工艺流程图

1—单体槽；2—水相槽；3—计量泵；4—循环泵；5—环形反应器；6—后添加剂槽；7—混合槽；8—过滤网

2.2.5. VAE共聚乳液

醋酸乙烯-乙烯共聚乳液是在一定压力下聚合而成的。其工艺流程如图5所示，反应系统由聚合反应釜、循环泵、换热器、外撤热循环系统等组成。生产过程大致如下：部分醋酸乙烯和表面活性剂等先加入聚合反应器，当达到一定的温度和压力时，连续加入规定量的单体、引发剂进行聚合反应，由循环泵将反应物循环，当残存醋酸乙烯含量达到规定值时，终止反应，利用釜内余压将生成物压入脱泡槽，把残存乙烯解吸出来，经分离后，过滤，包装成成品。

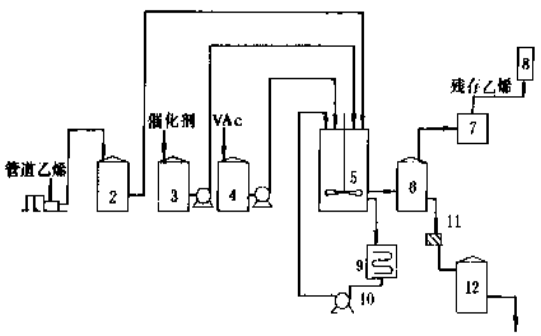


图5 VAE乳液聚合工艺流程图

1—乙烯压缩机；2—高压乙烯贮罐；3—催化剂贮罐；4—VAc贮罐；5—聚合釜；6—脱泡槽；7—分离器；8—火炬；9—换热器；10—循环泵；11—过滤器；12—成品槽

3. 分析方法和产品规格

3.1. 分析方法

聚醋酸乙烯系乳液产品的分析检测有常规和非常规之分。常规分析主要检测产品的规格。非常规分析涉及产品的基本性质。常规分析直接表现产品的质量水平，检测结果只能一般性地指导应用。对于聚醋酸乙烯系乳液的某些具体质量指标，应根据应用领域用户特定要求进行专门测试才能最后确定。聚醋酸乙烯系乳液检测项目和方法见表7。

表7　聚醋酸乙烯系乳液检测项目和方法

项　目	方　法	备　注
外观(常规)	目测	GB 11175—89
固体分(常规)	干燥法	GB 11175—89
pH值(常规)	pH计或试纸	GB 11175—89
粘度(常规)	旋转式粘度计	GB 11175—89
残存单体含量(常规)	化学法	GB 11175—89
粒度(非常规)	电镜或分光光度仪	GB 11175—89
冻融稳定性(非常规)	冻结—融化	GB 11175—89
机械稳定性(非常规)	强剪力搅拌不破乳	
贮存稳定性(非常规)	长周期观察粘度变化，结皮，破乳，析水等	
粗粒子含量(非常规)	过滤，烘干到恒重	
表面张力(非常规)	表面张力仪	
最低成膜温度(非常规)	MFT测定仪	GB 11175—89
粘接强度(非常规)		GB 11178—89

3.2. 产品规格

醋酸乙烯系乳液因组成变化大，应用领域广，品种繁多，大致可分为均聚乳液和共聚乳液两类，其规格范围比较宽，详见表8。

表8　醋酸乙烯系乳液的规格[29]

项　目	均聚乳液	VAE共聚乳液
固体分，%	35～55	50～55
pH值	4～6	4～5
粘度(30℃)，mPa·s	1000～50000	500～4000
残存单体含量，%	≤1.0	≤1.0
贮存期，月	6	6

4. 贮存和运输

聚醋酸乙烯系乳液是偏酸性的水分散体系，应存放在玻璃、陶瓷或塑料容器中，密封包装，以防水分蒸发，造成结皮。乳液不可直接接触铁、铜等容器。在贮存和运输过程中应注意防冻，环境温度应保持在0℃以上。

聚醋酸乙烯溶液因有溶剂存在，应根据不同溶剂选择不同保证质量的包装。包装后的产品应贮存在干燥、通风、温度30℃以下的防火、防爆仓库或其它场所，要防止日晒雨淋，在装卸和运输时均应防止猛烈撞击。

5. 毒性和安全

醋酸乙烯聚合物是无嗅，无味，无毒的。用溶液聚合或悬浮聚合法生产的聚醋酸乙烯树脂可以取代天然树脂作为口香糖的基料应用[24]。美国食品和药物管理局(FDA)的条文中规定，醋酸乙烯-乙烯共聚乳液允许用于食品包装中[25]。

在乳液和溶液聚合的生产过程中，涉及到保健和安全问题的主要是单体和溶剂，聚醋酸乙烯生产中有关安全和保健的规章制度应和单体、溶剂相同。

醋酸乙烯溶液聚合物因溶剂的存在，在生产和应用中，应按甲级防爆处理。

6. 经济概况

全世界醋酸乙烯的生产量在2000kt/a左右。由于各国情况不同，最终用途分配亦不相同[26]，详见表9、表10。

表9　1985～1995年世界VAc需求量，10kt/a

年　份	美　国	西　欧	日　本
1985	701	580	449
1987	780	621	476
1988	869	650	513
1990	875	680	522
1995	1043	765	586

表10　1990年世界VAC最终用途分配，10kt/a

最终用途	美　国	西　欧	日　本
聚醋酸乙烯酯	463	425	76
聚乙烯醇	168	100	369
聚乙烯醇缩醛	100	32	
EVA共聚物	79	50	64
其它	65	73	13
合　计	875	680	522

美国53%的醋酸乙烯用于制造聚醋酸乙烯系乳液，

西欧62.5%的醋酸乙烯用于制造聚醋酸乙烯系乳液，日本的醋酸乙烯主要用于制造聚乙烯醇，只有15%左右的醋酸乙烯用于制造聚醋酸乙烯系乳液。

中国1992年醋酸乙烯产量为420kt，聚醋酸乙烯乳液100kt，醋酸乙烯-乙烯共聚乳液20kt[1]（乳液以50%固体分计）。

聚醋酸乙烯系乳液在包装、木材、建筑、涂料、纺织等领域中的消费是十分坚挺的，美国、西欧每年以2%的需求速度增长，日本的增长速度为0.7%。从醋酸乙烯的生产情况来看，美国有4家公司，总生产能力1250kt/a，美国是醋酸乙烯传统的全球出口国。西欧有5家公司，总生产能力530kt/a，需要少量进口。日本有5家公司，总生产能力574kt/a，足够本国需要。

中国对聚醋酸乙烯乳液的需求在不断扩大，特别是醋酸乙烯-乙烯共聚乳液和树脂的需求正处于迅速发展阶段，因此对醋酸乙烯的需求不断增加。中国目前有14个厂家生产420kt/a的醋酸乙烯，但仍满足不了需求，因此需要增加生产能力[27]。

聚醋酸乙烯系乳液主要生产厂家见表11。

表11　聚醋酸乙烯系乳液主要生产厂家

国　家	公　　司
美　国	1. E. I. Du Pont de Nemours & Co.
	2. Monsanto Company
	3. National Starch & Chemical Corporation
	4. Reichhold Chemical Inc.
	5. Union Carbide Corporation
	6. U. S. I. Chemicals Company
日　本	1. 日本合成化学工業株式会社
	2. 積水化学工業株式会社
	3. 電気化学工業株式会社
	4. 住友化学工業株式会社
英　国	1. Imperial Chemical Industries Ltd.（即ICI）
	2. Revertex Ltd.
德　国	1. Farbwerke Hoechst
	2. Wacker Chemie GmbH
瑞　士	1. Ebnoether
	2. Lonza. Ltd.
法　国	Rhone-Poulene S. A.
意大利	Montedison S. p. A.
中　国	1. 北京有机化工厂
	2. 天津有机合成试验厂
	3. 安徽芜湖凤凰造漆厂
	4. 北京粘合剂二厂
	5. 上海振华造漆厂
	6. 福建化纤化工厂
	7. 湖南维尼纶厂
	8. 兰州维尼纶厂
	9. 安徽维尼纶厂
	10. 贵州有机化工厂
	11. 石家庄维尼纶厂

7. 用　途

除将溶液法聚醋酸乙烯醇解得到聚乙烯醇（另见聚乙烯醇），聚乙烯醇用来生产维纶纤维外（另见聚乙烯醇纤维），醋酸乙烯聚合物主要是以乳液聚合物的形式来使用的。其应用范围很广，主要用途有粘合剂、涂料、纤维加工、纸加工、土木建筑等领域。

（1）粘合剂　聚醋酸乙烯树脂乳液最大的用途是粘合剂，其用量占聚醋酸乙烯乳液总量的一半以上。醋酸乙烯聚合物对较多的材料能很好地粘接，尤其对木材、纸张等由纤维素组成的多孔性材料更为合适。醋酸乙烯-乙烯共聚物则适合于纸和塑料，纸和金属箔的粘接。

使用乳液进行粘接的方法有湿粘接和干粘接两种方法。所谓湿粘接，是将乳液涂在被粘材料上以后，在湿润的情况下贴合，然后再干燥的方法。这种方法常用于木材、纸张等的粘接上。干粘接是将乳液涂在被粘材料上以后，加热将水蒸发，在树脂热软化状态下贴合，冷却凝固。这种方法常用于塑料薄膜等的粘接上。在湿粘接和干粘接之间，还有加热到半干状态贴合的半干粘接。在胶合板表面贴装饰纸的装饰板，为使装饰纸不发皱，多数采用半干粘接的方法。

在包装，卷烟等行业上往往需要高速粘接，提高聚醋酸乙烯系乳液固体含量，降低乳液粘度，可以实现这一目的。

（2）涂料　聚醋酸乙烯乳液作为涂料的基料使用的历史已经比较长了。由于均聚物的耐候性较差，仅供室内装饰用。醋酸乙烯和乙烯、丙烯酸酯、支链脂肪酸乙烯酯等的共聚乳液则可用于内外墙的装饰上。这些共聚乳液可以和丙烯酸酯乳液，苯乙烯-乙烯酸酯共聚乳液媲美。醋酸乙烯-乙烯共聚物的耐水性、耐碱性、耐粉化性、耐候性比均聚物要提高很多。支链脂肪酸乙烯酯是美国壳牌（Shell）公司开发的单体，它和醋酸乙烯共聚的乳液作为涂料基料使用时，其耐水性，耐碱性，耐候性是相当出色的。该共聚乳液不同于丙烯酸酯共聚乳液的地方是：即使多量共聚，树脂薄膜也不会太软。目前，英国已用环型反应器连续生产这种共聚乳液，用于外墙涂料。中国目前还没有支链脂肪酸乙烯酯单体的生产，不过，随着醋酸乙烯共聚改性研究的深入，这方面的研究工作会活跃起来。

（3）纤维加工　使用在纤维加工方面占主导地位的是丙烯酸酯类乳液和氨基甲酸酯类乳液。由于醋酸乙烯树脂粘接性能良好，适用于纤维的硬挺整理和无纺布粘合剂等方面，所以聚醋酸乙烯乳液也大量地用于纤维加工方面。另外，由于对醋酸乙烯-乙烯共聚乳液进行积极的应用研究，已有一部分替代丙烯酸酯类乳液的应用。醋

酸乙烯-乙烯共聚乳液用于印染粘合剂的研究也有报道[28]。聚醋酸乙烯系乳液主要用于硬挺整理（改变织物手感的加工），无纺布制造，印染，地毯背衬胶，浆料等方面。

（4）纸加工　聚醋酸乙烯系乳液用于纸加工方面可分为内添加，浸渍加工，表面施胶。聚醋酸乙烯乳液和聚丙烯酰胺，或聚酰胺氯代环氧丙烷树脂一起使用于纸加工的内添加，可增加纸的硬度，提高瓦楞纸的抗压强度，是用得很多的一种。聚醋酸乙烯乳液也常用于制造硬度较高的浸渍纸。涂布纸能使纸的表面具有高白度、平滑而适于印刷。醋酸乙烯系乳液可以和干酪素、淀粉、聚乙烯醇等水溶性粘合剂一起用于涂布纸的制造。美国广泛应用聚醋酸乙烯乳液来制造硬涂布纸。它具有表面平滑、白度高、能用碱分解、废纸回收容易等优点。

（5）土木建筑　聚醋酸乙烯系乳液在土木建筑方面应用广泛。主要有建材制造，建筑物内装饰材料的粘接，涂料，混凝土和砂浆增强等方面。建材制造方面，木和木、木纹单板、布、塑料膜、纸等的粘接，或者和胶合板的粘接，几乎都用聚醋酸乙烯系乳液做粘合剂。聚醋酸乙烯系乳液和水泥、砂浆混合后，可以增加灰浆硬化物的强度，改进灰浆硬化物的脆性，并提高对各种基材的粘接力。同时，灰浆物只需在空气中养护就能得到高强度。作为灰浆添加剂用得越来越多的是醋酸乙烯-乙烯共聚乳液。因为，醋酸乙烯-乙烯共聚乳液的粘接性好，耐水性、耐碱性、耐候性都比醋酸乙烯均聚乳液好。在和水泥等混合时用水分散性树脂粉末最为方便。

（6）其它　聚醋酸乙烯系乳液用于玻璃纤维加工，能提高玻璃纤维的硬度，已成为玻璃钢的重要原料。聚醋酸乙烯系乳液加入表面活性剂后，喷洒在干燥土和干燥粉末上可以起到防尘的作用。另外可用于防止水土流失，帮助农作物生长，醋酸乙烯共聚乳液用于这些方面比均聚乳液更为合适。

参考文献

[1] 中国胶粘剂工业协会编，《聚合物乳液第三届年会论文集》，93页，1993年（内部资料）。

[2] 野吕，高分子，11，221(1962).

[3] 樱田一郎编，“酢酸ビニル樹脂”，p. 120，高分子化学刊行会出版，1962.

[4] 北京粘接协会编译，《胶粘剂技术与应用手册》，395页，宇航出版社，北京，1991年。

[5] Howard, W., *J. Appl. Polymer Sci.*, **5**, 303(1961).

[6] Bufkin, B. G., Grawe, J. R., *J. Coat. Tech.*, **50**(Jun.), 41(1978).

[7] Muller, E., Dinges, K., Graulich, W., *Makromol. Chem.*, **57**, 27(1962).

[8] 同[4]，400页。

[9] DE—OS 2158038(1972), (ICI).

[10] 公開特許公報　昭50—69142(1975).

[11] 公開特許公報　昭53—2542(1978).

[12] 公開特許公報　昭54—34339(1979).

[13] Clarke, J. T., Howard, R. O., Stockmayer, W. H., *Makromol. Chem.*, **44/45**, 427(1961).

[14] Kwart, H., Broadbent, H. S., Bartlett, P. D., *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 1060(1950).

[15] Matheson, W. S., Auer, E. E., Bevilagua, E. B., Hart, E., *J. Am. Chem. Soc.*, **71**, 2610(1949).

[16] 小南次夫，工化，**62**，151(1959).

[17] Debell, J. M., Goqqim, W. C., Gloor, W. E., “German Plastics Practice”, The Department of Commerce, 1946.

[18] 同[3]，p. 58.

[19] 今井清和，松本昌一，“高分子討論会講演要旨集”，p. 217，1960.

[20] 同[3]，p. 73.

[21] 同[3]，p. 40.

[22] 本山卓彦著，“酢酸ビニル樹脂エマルジョン”，p. 21，1980.

[23] 長野浩一，山根三郎，豊島賢太郎共著，“ポバール”，p. 228，1970.

[24] 岩切，“何きどうしてつくるか”，p. 160，化学同人発行，昭和34年.

[25] 北京有机化工厂资料，《VAE乳液用户指南》，1988年（内部资料）。

[26] 周邦荣，维纶通讯（快报），**70**(10)，4～88(1991)。

[27] 郑国汉，维纶通讯（快报），**65**(5)，7(1991)。

[28] 公開特許公報　昭50—118090(1975).

[29] 北京有机化工厂编，《聚醋酸乙烯系乳液产品目录》，1990年。

judianjiezhi

聚电解质　Polyelectrolytes

高凤钗　化学工业部北京化工研究院
严瑞瑄　化学工业部科学技术研究总院

1. **概述**…… 931
1.1. 定义…… 931
1.2. 发展沿革…… 932
2. **分类**…… 932
2.1. 按来源分类…… 932
2.2. 按离子型分类…… 932
2.3. 其它分类…… 932
3. **性质和功能**…… 933
3.1. 物理性质…… 933
3.1.1. 絮凝性…… 933
3.1.2. 电离性…… 933
3.1.3. 分散性…… 933
3.1.4. 增稠性…… 933
3.1.5. 减阻性…… 934
3.1.6. 晶格歪曲性…… 934
3.2. 化学性质…… 934
3.2.1. 羧基反应…… 934
3.2.2. 羟基反应…… 934
3.2.3. 酰胺基反应…… 935
3.2.4. 其它性质…… 936
4. **主要品种**…… 936
5. **应用**…… 936
5.1. 在水处理中的应用…… 936
5.1.1. 絮凝剂…… 936
5.1.2. 阻垢剂…… 937
5.2. 在造纸工业中的应用…… 937
5.2.1. 粘合剂…… 937
5.2.2. 湿强剂…… 937
5.2.3. 絮凝剂…… 938
5.3. 在采油工业中的应用…… 938
5.3.1. 水基钻井液…… 938
5.3.2. 水垢抑制…… 938
5.3.3. 油田堵水…… 938
5.3.4. 提高石油开采量…… 938
5.3.5. 原油破乳…… 938
5.4. 在纺织工业中的应用…… 939
5.4.1. 在织布中作浆料…… 939
5.4.2. 在印花中作粘稠剂和分散剂…… 939
5.5. 在涂料工业中的应用…… 939
5.5.1. 在水溶性涂料中用作成膜物质…… 939
5.5.2. 在水分散性涂料中用作分散剂和增稠剂…… 939
5.6. 在其它工业中的应用…… 939
5.6.1. 食品工业中的应用…… 939
5.6.2. 医药工业中的应用…… 939
5.6.3. 化妆品中的应用…… 939
参考文献…… 940
基本参考文献…… 941

1. 概　述

1.1. 定　义

聚电解质是指在高分子化合物分子上带有大量可在中离解的官能团的物质[1,2]。

从这个定义出发，首先聚电解质是一种高分子化合物，这种高分子化合物可以溶解于水或其它极性溶剂中。由于这种化合物沿链状分子上排列有大量可离解的基团，常常是每链节上有1～2个基团，当它溶于水后，基团的一部分或大部分就电离，放出若干低价离子，高分子本身留下若干离解位而带有与低价离子相反电荷的聚合离子。一般把低价离子称为反离子，留下的离解位称为电位离子。反离子以一定密度分布在高分子周围与离解位

之间处于动态平衡状态。聚电解质的许多性能都与这种平衡状态有关[3]。

从一定意义上说，聚电解质就是可以在水中离解的水溶性高分子化合物。它应该是水溶性高分子化合物的一个分支。水溶性高分子化合物除可以离解的以外，还有不能离解的，如非离子性水溶性高分子化合物。但是许多文章和出版物，常常把非离子性的水溶性高分子化合物也包括在聚电解质中，这样，聚电解质就是水溶性高分子化合物。从严格的定义出发，这种概念应该说是不确切的。为了与国内外的大多数出版物相一致，因此，在叙述有关聚电解质的分类中，仍把部分非离子性水溶性高分子化合物也包括在聚电解质之中。

1.2. 发展沿革

聚电解质中的天然化合物，如树胶、蛋白质，在古代就已被人类所应用，至今，我们还可以见到将它们应用于粘合木板的例子[4]。

生命科学是科学界最引人注目的领域。许多最有才华的科学家在这个领域取得了不少的突破。DND作为生命遗传载体的脱氧核糖核酸的发现无疑是其中的一个。DND是通过碱性蛋白质得以进行中和反应的酸性聚磷酸酯，是聚电解质的一种。因此，聚电解质参与了全部的生命过程。聚半乳糖醛酸也是一种聚电解质，它是植物细胞同结合物的胶粘剂，起到固定果汁的作用。所以聚电解质在动植物中有广泛的存在[5]。

合成类的聚电解质则是20世纪50～60年代才发展起来的。一方面是石油化工的发展为聚电解质提供了丰富、价廉的原料；一方面是研究人员发现了聚电解质的许多特种性能，其中最具吸引力的是它们既是高分子，就具有高分子化合物的特性，又能溶于水——唯一最价廉、最安全的溶剂。许多工业的兴起都是将其工艺过程建立在以水作介质的基础上，造纸、制革、纺织印染、选矿及陶瓷等工业无一不是"浸"在水中的。随着环保意识的提高，有些本来不以水为基础的工业，如涂料工业，也转向以水为溶剂。这就大大地促进了聚电解质的研究、生产和应用。

中国聚电解质的生产，主要是在60年代末开始的，主要品种有聚丙烯酰胺、羧基纤维等，70年代又开发了聚丙烯酸、聚马来酸酐等，80年代开始生产聚乙烯吡咯烷酮，聚氧化乙烯等。

2. 分 类

聚电解质可以用不同的方法进行分类[6]。

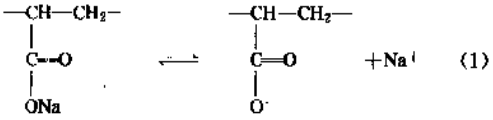
2.1. 按来源分类

聚电解质的来源可以有天然化合物，由天然化合物经化学改性而成的半合成化合物及完全用化学法制得的合成化合物，由此可以把聚电解质分为天然聚电解质、半合成聚电解质和合成聚电解质。

常见的天然聚电解质有核酸、蛋白质及聚糖；半合成聚电解质有改性淀粉(如阳离子淀粉、磷酸淀粉等)、纤维素衍生物(如羧甲基纤维素、木质素磺酸钠等)；合成聚电解质有水解聚丙烯酰胺、聚丙烯酸、聚马来酸酐等。

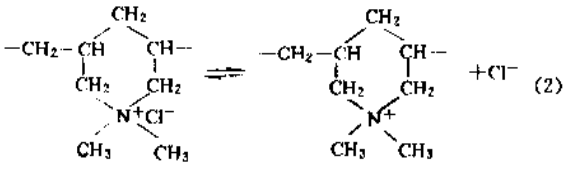
2.2. 按离子型分类

聚电解质在水溶液中可以离解成两部分，如果离解后的聚合物骨架带阴电荷，则称阴离子聚电解质，以聚丙烯酸钠为例，离解如式(1)所示：



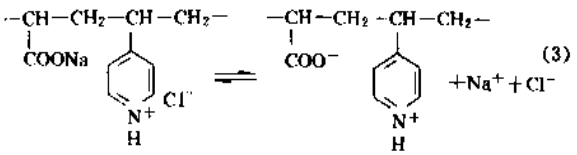
(1)

如果离解后的聚合物骨架带阳电荷，则称阳离子聚电解质，以聚二甲基二烯丙基氯化铵为例，离解如式(2)所示：



(2)

如果离解后的聚合物骨架既带阳电荷，同时又带阴电荷，则称为两性聚电解质，以丙烯酸-乙烯基吡啶共聚物为例，离解如式(3)所示：



(3)

2.3. 其它分类

根据聚合物分子量的大小，可以把聚电解质分为超高分子量、高分子量和低分子量。例如，把分子量超过1500万的聚丙烯酰胺常称为超高分子量聚丙烯酰胺；而把分子量为几千的聚丙烯酰胺称为低分子量聚丙烯酰胺；分子量为1万～1500万的聚丙烯酰胺则称为高分子量聚丙烯酰胺。每个品种的超、高、低的分子量范围并不是固定的，也不是一样的，而是根据当时的水平以及产品实际的应用要求来定的，因此，这种分类带有很大的随机性和习惯性。

也可按聚电解质主链的结构分类，如以C原子为主链的，一般称为聚合型聚电解质；如主链除C原子外还有O、N、P等其它原子的称为缩合型聚电解质。这实际上主要是考虑这种聚合物的合成方法所采用的反应是聚反应或是缩聚反应。

3. 性质和功能[7,8]

聚电解质是溶于水的高分子化合物，在分子链上含有多个在极性溶剂中能电离的基团，因此，聚电解质同时具有高分子水溶液和电解质的性质。这两类性质的结合使聚电解质具有许多宝贵的功能，从而得到广泛的应用。

3.1. 物理性质

3.1.1. 絮凝性

水中悬浮的胶体粒子，直径为0.01～10μm，在重力作用下不能有效地沉下来，要除去水中的胶体物质，必须采用混凝和絮凝的手段。

混凝是把分散的胶体转化成小絮体的过程，其方法是投加无机混凝剂，如铝盐、铁盐等。絮凝是附聚作用，是使在混凝过程中形成的小的、沉降慢的絮体，通过高分子絮凝剂作用，成为沉得快的大絮体。

聚电解质具有絮凝作用，是有效的高分子絮凝剂，能破坏胶体粒子在水中稳定性，促使其碰撞，聚集成大粒子，从而加速沉降。

聚电解质的絮凝作用大致可解释为两个作用：一个是带电的部位起的中和胶核电荷、吸附细小胶粒作用；另一个是通过高分子长链把许多细小颗粒吸附后，缠结在一起的架桥作用。

聚电解质是线性大分子化合物，就电荷中和或表面吸附等捕集胶体粒子的能力，一个高分子就可相当几十个、几百个低分子电解质分子的作用，能同时吸附几个、几十个胶体微粒以形成"架桥"，因而更促进了胶粒的絮集和沉降作用。与无机混凝剂相比，聚电解质具有用量少、效果好、形成的絮体大、沉降快、污泥生成量少且易于脱水等特点。

聚电解质根据可离解基团的特性分为阳离子型、阴离子型和阴阳离子型。阴离子型对水中负电胶体物质只能发挥絮凝作用，往往不能单独使用，而是与无机混凝剂配合使用；阳离子型可同时发挥凝集和絮凝作用而单独使用，因此近年来得到迅速发展。

聚丙烯酰胺、聚丙烯酸钠、聚乙烯亚胺絮电解质是常用的高分子絮凝剂，可应用于生产工艺及水处理中固液分离，在废水处理中应用尤其广泛，可用于污泥脱水处理及煤炭、印染、造纸、制糖、炼油、农药、染料、电镀等各工业废水中无机微粒、有机物、色度、油脂及重金属、农药、杀虫剂等有毒物质的去除。

3.1.2. 电离性

聚电解质在水溶液中能电离成高分子离子和多个低分子离子（叫作抗衡离子），这称为电离性。根据聚电解质所带的可离解基团，可以把它们分为阳离子型、阴离子型和阴阳离子型。阴离子型聚电解质在水中离解后，在单体上留下带负电的部位（如—COO⁻及—SO_3^-），整个分子变成一个带负电的大离子；阳离子型聚电解质在水中离解后，在单体上留下带正电的部位（如—NH_3^+及—NH_2^+），整个分子变成一个带正电的大离子；阴阳离子型聚电解质在水中离解后，在单体上同时带有正电和负电的部位。实际上，高分子电解质并不总是全部可离解基团都同时电离，而是具有一定的电离度，也有一定的电离平衡常数。根据所含基团的电离难易程度，阴离子型聚电解质可分为强酸性和酸性，阳离子型聚电解质则可分为强碱性和弱碱性。阴阳离子型聚电解质的基团则有各种不同的组合。

阴离子型聚电解质可看作是一种多价酸，它在碱性溶液中有较大的电离度，在酸性溶液中电离较少。阳离子型聚电解质恰正相反，可把它看成多价碱，在酸性溶液中电离较多而在碱性溶液中电离微弱。

聚电解质的柔性链状分子形状与分子的荷电状况有关。高分子在不带电荷时，总是趋向于一定程度的卷曲的某种最稳定形状。当分子发生电离，沿其长度排列有相同电荷时，由于各电荷的相斥作用，会使分子伸展开来，电离度越大，分子形状越伸展。溶液pH值影响分子的电离及荷电状况，从而也影响着分子的形状。溶液中低分子电解质的浓度也会影响聚电解质的形状。

聚电解质的一些重要性质如粘度、絮凝性、分散性等也都与它们的电离程度有密切的关系。

3.1.3. 分散性[9,10]

聚电解质的分子中都含有亲水和疏水基团，因此很多水溶性聚合物具有表面活性，可以降低表面张力，有助于水对固体的湿润。这对于颜料、填料、粘土之类物质在水中的分散特别有利[34]。另有一些水溶性聚合物虽然不能显著地降低水的表面张力，但可以起到保护胶体的作用，通过它的亲水性，使水-胶体复合体吸附在颗粒上而形成外壳，使颗粒屏蔽起来免受电解质所引起的絮凝作用，这样也给予分散体系以稳定性。这种保护胶体如果和表面活性剂联合使用，则分散效果更为明显。

3.1.4. 增稠性

所谓增稠性，是指聚电解质有使其它的水溶液或水分散体的粘度增大的作用。

增稠作用包括两方面的内容。一方面是聚电解质通过自身的粘度，增加了水相的粘度，这是理想状态的增稠。另一方面是聚电解质与水中的分散相及其它高分子化合物发生作用，这种作用使增稠效果大大高于聚电解质自身粘度所导致的增稠效果。

聚电解质的增稠性能广泛应用于涂料、粘合剂、采油及食品工业。

3.1.5. 减阻性

减阻又叫减摩或降阻。往流体中添加少量化学品，使流体流过固体表面的湍流摩擦阻力得以大幅度减小的现象叫作减阻作用。

许多聚电解质具有显著的减阻作用。减阻效果与聚合物分子结构及大分子在溶液中的形态有关。具有支链少的线型柔性长链大分子结构的聚合物，减阻效果最好，尤其是具有螺旋形结构的柔性高分子更好。支链增加，减阻效果降低。溶液中电解质及其浓度对减阻效果也有不同的影响。

聚电解质的减阻性广泛应用于工业(如采油、水力采煤等)、交通、国防和市政工程。

3.1.6. 晶格歪曲性[38]

聚羧酸型聚电解质不仅有凝聚和分散作用，还有使结晶在生长过程中发生晶格歪曲的作用，从而阻碍金属传热面上形成牢固的垢层。

晶格歪曲作用主要是由于聚电解质中的羧基官能团具有对金属离子的螯合能力，干扰或破坏了无机垢晶体按正常排列生长，从而使晶格发生畸变或者说被歪曲。这样所形成的垢为无定形结晶的软垢，垢层之间不但有大量的空隙而且无粘结力，在一定速度的水流冲刷下或温度的变化下很容易被水冲走，随排污水一起排出。因而在工业冷却水和锅炉水处理中，加入少量聚电解质就可避免或减轻结垢程度。

除上述性能外，聚电解质亦具有成膜性和粘结性，从而获得更广泛的用途，作为成膜剂和粘胶剂可应用于纺织、皮革、涂料和医药等工业。

3.2. 化学性质

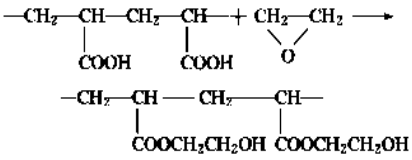
聚电解质分子中常含有官能基团，如羧基、羟基、酰胺基、氨基等。这些活性官能团可以进行中和、醚化、酯化、络合、水解和交联等反应，生成具有新官能团的化合物。

3.2.1. 羧基反应

聚电解质中的羧基可以与碱、醇、胺发生反应。丙烯酸聚合物还可以进行络合、脱水及降解反应。主要反应如下。

(1) 中和反应　各种碱都可以和聚电解质中的羧基发生中和反应，典型的中和用的胺为三乙醇胺、三乙胺、羧基四甲胺、胆碱等。

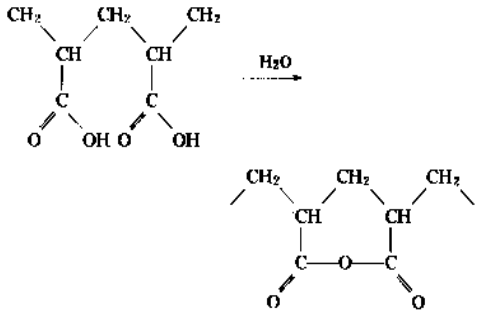
(2) 酯化反应　醇和聚电解质中的羧基可以发生酯化反应。环氧烃和丙烯酸（或盐）聚合物反应，生成酯类聚合物。其反应如式 (4) 所示：



(4)

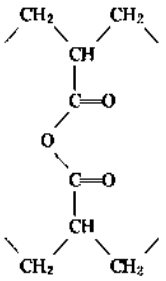
(3) 络合反应　聚丙烯酸和聚醚如聚氧化乙烯能生成一种络合聚合物。这种络合物在常温下即容易形成，并表现出很强的氢键。生成的产物强韧、坚硬、不溶于水。聚丙烯酸和粘土之间反应也能生成另一种络合物。

(4) 脱水反应　在150℃或更高的温度下，聚丙烯酸失去水及其它挥发物，第一步生成聚丙烯酸酐，这是由分子内作用生成的戊酐形成的六环，如式 (5) 所示：



(5)

分子间作用缩合形成网状异丁酐结构 (1)，但这个反应很慢。



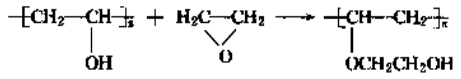
(1)

戊酐在300℃左右可以进一步反应，随着二氧化碳的逸出而形成环酮结构。在350℃或更高的温度，则形成降解的结构。

3.2.2. 羟基反应

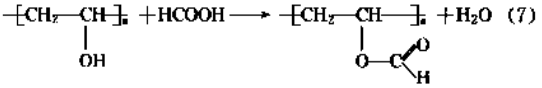
含有羟基的聚电解质如改性聚乙烯醇在化学结构上可看作是在交替相隔的碳原子上带有羟基的多元醇，具有典型的多元醇反应如醚化、酯化、缩醛化等。

(1) 醚化反应　聚电解质的羟基可用一般的方法和一系列有机化合物进行醚化反应。聚乙烯醇与环氧乙烷的反应如式 (6) 所示：



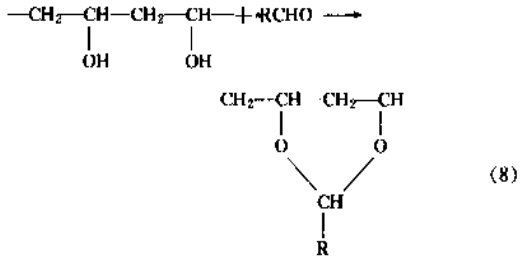
(6)

(2) 酯化反应　聚电解质的羟基可以与有机酸反应制得有机酸酯，也可与无机酸反应制得无机酸酯。聚乙烯醇与甲酸的反应如式 (7) 所示：



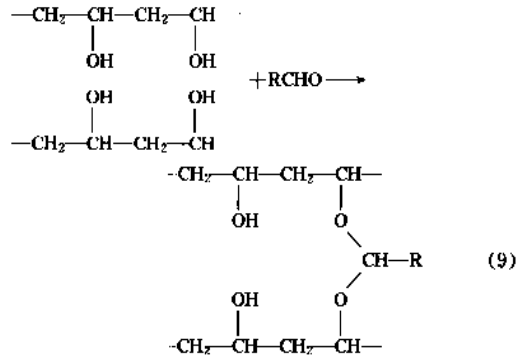
(7)

(3) 缩醛反应　聚电解质的羟基和羰基化合物反应生成缩醛化合物。聚乙烯醇的两个羟基和羰基反应，析出水而制得聚乙烯醇缩醛，反应如式 (8) 所示：



(8)

也可能发生分子间的缩醛反应，如式 (9) 所示：



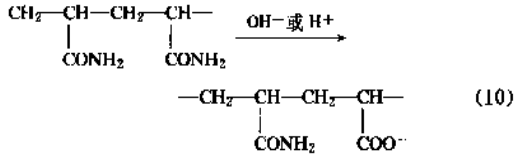
(9)

能与羟基反应的醛类有饱和醛（甲醛、乙醛、丁醛等）、不饱和醛（丙烯醛、2-丁烯醛）及芳香醛等。

3.2.3.　酰胺基反应

聚丙烯酰胺是分子侧链上有酰胺基的聚电解质，酰胺基的活性使聚合物具有水解、羟甲基化、磺甲基化、交联等诸多反应。

(1) 水解反应　聚丙烯酰胺可以通过它的酰胺基水解而转化为含有羧基的聚合物。这种聚合物和丙烯酰胺-丙烯酸共聚物的结构相似。所得产品叫部分水解的聚丙烯酰胺，简称为水解体，如式 (10) 所示。



(10)

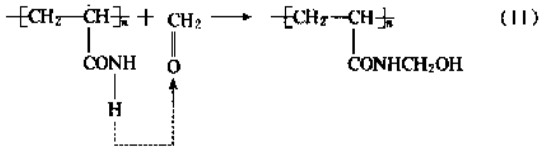
水解反应在中性介质中速率很低，一般在碱性条件下进行。

水解反应随水解度的提高而减慢，制取低水解度的水解体常采用聚丙烯酰胺水解的方法，因为这样可获得较高分子量的水解体。用水解法，水解度 35%是很容易达到的。因此，目前水解度为 50%以下的水解体，大多采用聚丙烯酰胺的水解法制取。但要制备水解度 70%以上的水解体，只能采用丙烯酰胺和丙烯酸共聚的方法。

在酸性条件下的水解反应比较复杂，产品易部分地转化为亚酰胺而导致不能溶于水。

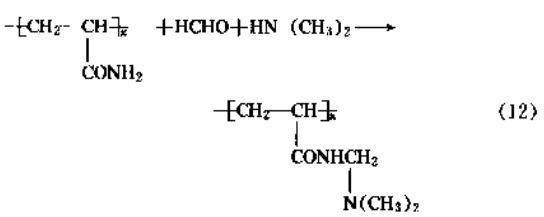
(2) 羟甲基化反应　聚丙烯酰胺和甲醛反应生成羟甲基化聚丙烯酰胺。该反应称羟甲基化反应。

聚丙烯酰胺与甲醛反应，是通过丙烯酰胺氮原子上的氢，迁移到甲醛的氧原子上，在碳-氮原子之间形成新键来完成羟甲基反应，其化学反应如式 (11) 所示：



(11)

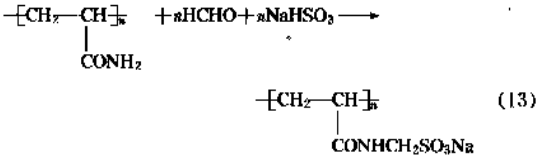
(3) 曼尼奇 (Mannich) 反应　将羟甲基聚丙烯酰胺和二甲胺反应，或将聚丙烯酰胺和二甲胺、甲醛反应可生成二甲胺基 *N*-甲基丙烯酰胺聚合物。其反应如式 (12) 所示：



(12)

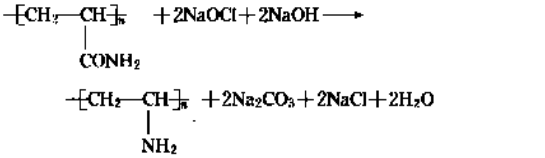
该反应称为曼尼奇反应，是制备阳离子型聚丙烯酰胺的一种方法。

(4) 磺甲基化反应　将羟甲基聚丙烯酰胺和 $NaHSO_3$ 或将丙烯酰胺和甲醛、$NaHSO_3$ 反应可获得磺甲基化聚丙烯酰胺。该反应称为磺甲基化反应，反应如式 (13) 所示：



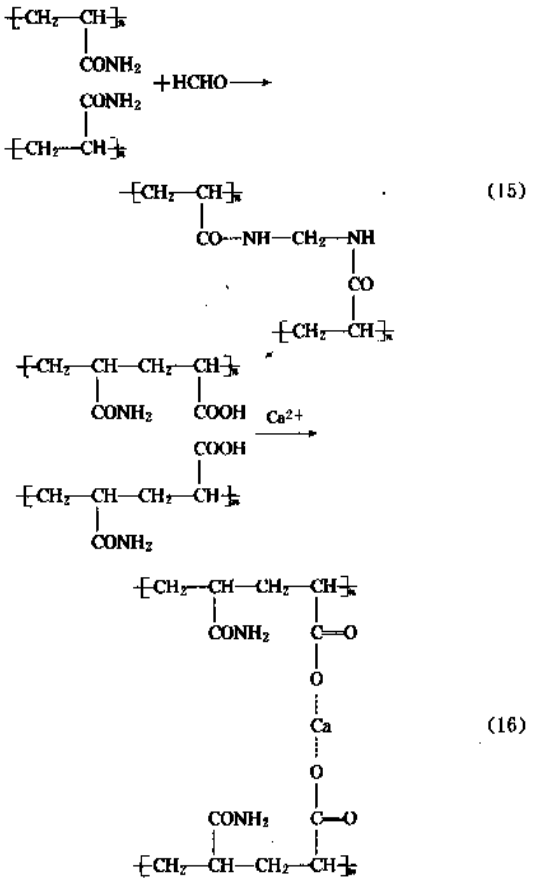
(13)

(5) 霍夫曼降解反应　聚丙烯酰胺可与次氯酸盐在碱性条件下反应而制得阳离子型的聚乙烯亚胺。这个反应称做霍夫曼降解反应，其反应式如式 (14) 所示：



(14)

(6) 交联反应　在一定条件下，聚丙烯酰胺可与甲醛、乙二醛和多价阳离子如 Ca^{2+}、Al^{3+}、Fe^{3+}、Cr^{3+} 等发生交联反应，生成不溶于水的凝胶。主要反应见式 (15) 和式 (16)。

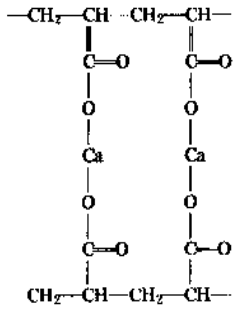


(15)

(16)

3.2.4. 其它性质

聚电解质具有螯合性。其分子中的一些基团如—COOH（羧基）、—OH（羟基）、$—NH_2$（氨基）、>C=O（酮基）、—O—R（醚基）等，都可提供配位电子，与多价金属如Ca^{2+}、Mg^{2+}、Al^{3+}、Fe^{3+}、Cr^{3+}等生成一个环状化合物，这种现象叫螯合作用。例如聚丙烯酸与Ca^{2+}生成的螯合物（2）。



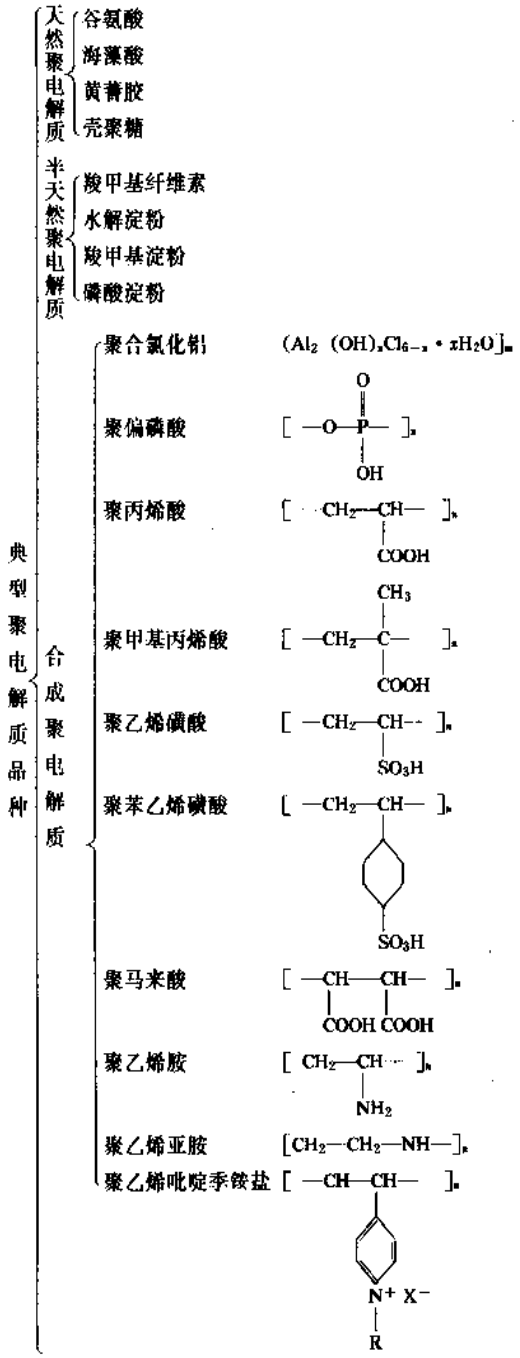
(2)

利用聚电解质的螯合性可作为阻垢剂、缓蚀剂、螯合剂、絮凝剂、增洁剂等广泛用于水处理和清洗技术中[28,27]。

此外，聚电解质也与其它高分子化合物一样，在一定的条件下，可发生降解、交联等反应，这在制备和应用中也有重要的影响。

4. 主要品种

典型聚电解质品种如下：



5. 应　用

5.1. 在水处理中的应用

5.1.1. 絮凝剂[29]

絮凝沉降（或浮上）进行固液分离的方法是目前水处理技术中重要的分离方法之一，不仅可用于给水、污水和废水处理，而且还可用作循环水的处理；不仅可作

为一级预处理、二级处理和污泥脱水处理，而且可作为三级深度处理。

聚电解质作为高分子絮凝剂在水处理技术中占有十分重要的地位，应用日益广泛。它除了具有除浊、脱色作用之外，还可去除废水中所含的病毒、细菌、微生物、焦油、石油及其它油脂、表面活性剂、农药、含氮、磷等富营养物以及铅、铬、镉等重金属，广泛应用于城市污水和石油化工、化工、造纸、纺织、医药、电镀等工业废水处理。

为了适应不同工艺和水质处理的要求，当今世界各厂家生产了各种不同结构的高分子絮凝剂，其商品牌号数以千计。目前各国水处理所采用的高分子絮凝剂主要是聚丙烯酰胺系列产品。

5.1.2. 阻垢剂

在循环冷却水和锅炉水处理中，主要的任务之一就是要减缓和防止水垢的产生，如果结垢问题控制不好，就会降低热交换器及锅炉效率、缩短使用寿命并增加能耗。

采用化学处理即加入阻垢剂的方法就可避免或减轻结垢程度，其综合处理效果令人满意，现已日益广泛应用[25]。

早期采用的阻垢剂多半是天然成分经适当加工的物质，如磺化木质素、丹宁等，近年来用的有多种化学品，属聚电解质的聚合物有聚丙烯酸及其盐类、聚甲基丙烯酸、聚马来酸酐、马来酸酐与丙烯酸共聚物等[19,35]。近几年，为了适应不同种类的水垢，各国发展的阻垢剂品种愈来愈多，其阻垢效果也愈来愈好[37]。如聚马来酸酐比普遍使用的聚丙烯酸钠有更优异的阻垢性能[22]，不但对碳酸钙垢，对磷酸钙垢也有独特的分散作用；马来酸酐与丙烯酸的共聚物对锌垢有很强的抑制作用[22,28]；磺化苯乙烯与马来酸酐的共聚物对碱性介质中冷却水系统水垢抑制更为有效[31,32]。目前，聚电解质阻垢剂可对碳酸钙[14]、磷酸钙[12,24]、硫酸钙、碳酸锌[33]、氧化锌[20]、氧化铁及硅、镁等各种水垢具有良好的阻垢分散效果，广泛应用于工业冷却水[13]、中小锅炉炉内水[16,17,36]、空调水水处理。在海水淡化中也早已使用[18]。

5.2. 在造纸工业中的应用

造纸工艺主要是制浆和抄制两大部分。为了保证工艺的正常运行和纸张的质量，在制浆和抄制过程中，均要求添加一定种类和数量的化学品。造纸工艺所用的化学品名目极其繁多，为了获得某一特殊的性能或工艺操作的正常运行，几乎每一道工序都离不开化学品，如内部粘合剂、加工粘合剂、表面施胶剂、湿强度剂、干强度剂、防水剂、填充剂、增白剂、着色剂、防腐剂、助滤剂及废水处理剂等等。为了方便起见，目前常把上述造纸工业用的化学品统称为“造纸助剂”。随着合成高分子工业的发展，聚电解质在造纸助剂中的作用和地位愈来愈突出。以前的造纸助剂往往只能解决其中某一个问题，甚至有的助剂施用后尽管可解决某一特定问题，但却又带来了另一个弊端。某些具有特殊功能的聚电解质的情况则大为不同，在某些情况下一经施用，不仅可同时解决几个技术问题而且简化了工艺，提高了纸张质量。目前聚电解质已广泛应用于制浆、抄制、深度加工及废水处理等造纸工业的整个工艺过程，并成为不可缺少的造纸助剂。

5.2.1. 粘合剂

聚电解质在造纸工业中作为粘合剂应用的有内部粘合剂、表面施胶剂、涂布粘合剂以及深度加工粘合剂等。常用的高聚物有淀粉及其衍生物、纤维素衍生物、聚丙烯酰胺等。

以淀粉为粘合剂是造纸工业最早采用的高聚物，其价格便宜、来源方便、粘合性较好，以后又相继出现了各种化学改性淀粉的衍生物，其粘度和流动性均可得到很好的控制，不仅广泛用于内部施胶，还大量用作表面施胶剂和涂布粘合剂等。

近年来，聚丙烯酰胺的应用日益增多。聚丙烯酰胺的主要作用不仅可提高纸张的强度而且改善了工艺操作，加快纸浆的滤水性，便于干燥。某些牌号的聚丙烯酰胺尚可提高填料的存留率，增进纸浆液的稳定性，具有优越的粘合性及其它许多天然造纸助剂所不具备的长处。

5.2.2. 湿强剂

很多工业用纸都要求有较高的湿强度。如照相感光用原纸，要求在反复涂布加工过程和长期浸泡在水中不变形、不松散；军用地图纸经雨淋水泡之后，仍应保持原有的平整、清晰和不变形等特点；钞票纸在被水浸泡后仍应具有良好的耐折度、耐摩擦性和紧密度等等。这些特殊要求是一般表面施胶处理难以达到的。一般施胶处理只能起到迟延水分渗入纸层内与纤维接触的时间而已，而未经湿增强处理的纸纤维一旦被水所饱和就会使纸的物理强度完全损失。解决这一问题，通常采用湿强剂（湿性纸力增强剂）处理以提高纸张湿强度。

早期的湿强度处理所采用的方法有：经人造丝粘液表面施胶后再用酸和酸式盐处理；以动物胶、酪蛋白、纤维素衍生物、聚乙烯醇表面施胶处理后再在高温、高 pH 值条件下与甲醛或乙二醛直接进行羟醛缩合，这样在纸层中形成了一个网状的交联结构而阻止水的浸入，并起到提高湿强度的作用。但这些方法由于其效果不佳或是操作繁复已逐步被淘汰。

目前常用的湿强剂，属聚电解质的主要是聚丙烯酰胺。聚乙烯亚胺、双醛淀粉、酸化后氨基乙基化淀粉和

阳离子改性淀粉等湿强剂，虽然价格高些，但其增强效果却优于以往各种湿强剂。

5.2.3. 絮凝剂

在造纸工业水处理中，聚电解质作为高分子絮凝剂应用极其广泛。其主要作用是絮凝沉降（或浮上）水中悬浮的微细纤维，以达到回收水中有用物质及澄清水的目的。抄纸机排出的白水经絮凝沉降（或浮上），可回收短纤维制纸浆，处理水回用；造纸厂排出的黄液、绿液和黑液经絮凝沉降可得到澄清、脱色。高分子絮凝剂亦可作为污泥过滤的助剂。

造纸工业应用的高分子絮凝剂主要是聚丙烯酰胺，其对澄清造纸厂的水悬浮液特别有效，具有絮凝效果好、污泥生成量少、过滤快等优点。

5.3. 在采油工业中的应用

聚电解质作为油田化学品的重要组分，在钻井、固井、压裂、酸化和三次采油中，都起着十分重要的作用。在采油工业中普遍存在的结蜡、结垢、油乳化等弊病的消除，都离不开聚电解质的使用。表1列出了某些聚电解质在采油中的功能。

表1 聚电解质在采油中的功能

聚电解质名称	钻井	固井	酸化	压裂	三次采油
聚酰亚胺		1,4			
聚丙烯酸钠	1,2,3				
聚丙烯酰胺	3		5	1,2,5	6
顺丁烯二酸酐-醋酸乙烯共聚物	2				
羧甲基纤维素	1,4				

注：1. 控制水流失即失水剂。
2. 调节粘度即增粘剂。
3. 调节絮凝效果即絮凝剂。
4. 胶悬剂即分散剂。
5. 减少湍流摩擦即减阻剂。
6. 调度控制剂。

5.3.1. 水基钻井液

钻井液是获得高钻速的基本保证。水基钻井液的作用有4个方面：清除岩屑、稳定井眼、冷却和润滑、控制地层压力。

水基钻井液主要成分是水、粘土和聚合物。有时，还加入稀释剂、润滑剂、去泡剂等。最常见的聚合物有：羧甲基淀粉、羧甲基纤维素、羧甲基羟乙基纤维素、聚丙烯酰胺、聚丙烯酸盐等。它们吸附于粘土气晶的表面，使粘土颗粒有效地分散，以获得较高的稳定性和较小的泥浆失水量，保护粘土片晶，抵抗电解质的有害作用，防止粘土和页岩地层膨胀，使页岩分散于钻井液中。对于不同类型和不同质量的粘土，可以使用不同的聚合物，以调整所要求的规定值（如失水量、表观粘度、塑性粘土、屈服值、耐盐性、耐温性等）。

5.3.2. 水垢抑制[15,21]

在水注入的井中、油井和附近管道中、地面输水及输油管道中或在锅炉中，都会产生水垢。水垢的沉积导致地下管道和含油地层中流速下降，直至堵塞。水垢还会引起垢下腐蚀。油田水垢主要有：碳酸钙垢、硫酸钙垢、硫酸钡垢、氧化铁垢及二氧化硅垢。

抑制水垢常用的方法是加入阻垢剂。一些低分子量的聚电解质是最好的阻垢剂，它们通过螯合、分散、晶格歪曲、吸附膜的机理达到阻垢的目的。聚丙烯酸钠、丙烯酸共聚物、聚马来酸酐及马来酸酐共聚物等都是有效的聚电解质阻垢剂。当用量为1～5 ppm时，其阻垢率都能达到95%以上[30]。

中国油田年注水量已达$4\times10^8m^3$以上，油中水含量也大幅度上升，最高可达80%。因此，阻止结生水垢对稳定、增加产量有很大意义。

5.3.3. 油田堵水

先进国家的堵水剂都以聚合物为主。美国以聚丙烯酰胺，前苏联以聚丙烯酸为主。

使用这类聚电解质，一般需要加入交联剂。如聚丙烯酰胺的交联剂有：甲醛、乙二醛、*N*，*N*-亚甲基丙烯酰胺、酚醛树脂、脲醛树脂、三聚氰胺甲醛树脂等。聚丙烯酸的交联剂为三价铝盐、钛盐、铬盐等。羧甲基纤维素的交联剂为：乙二醛、三聚氰胺甲醛等。部分水解的聚丙烯腈也可作堵水剂，其交联剂为：多价的金属离子、磷酸氢二钾、甲醛等。

5.3.4. 提高石油开采量

传统方法采油，只能采出储油量30～35%的石油。提高15%的开采率是石油界近期的目标。聚合物驱油就是提高开采率的方法之一。这些聚合物大多是聚电解质。水解的聚丙烯酰胺是其中最为突出的品种。加入1t聚丙烯酰胺可增产41t原油，有的现场试验比这个结果更为突出。生物聚合物黄原酸有很强的抗盐能力，它的缺点是耐温性差，对生物降解敏感。

5.3.5. 原油破乳

破乳剂的应用已有相当长的历史。作为聚电解质破乳剂主要有水溶性阳离子聚合物，如环氧氯丙烷和二胺反应产物，分子量约为5000以上。还有多种季铵盐聚合物等。

5.4. 在纺织工业中的应用

纺织工业中大量使用聚电解质，其用途大致分为两个方面：一是为了使纤维在加工过程中便于处理；二是赋予纤维的最终制品各种理想的性能。

5.4.1. 在织布中作浆料

在织布过程中，经纺上浆是一个必要的环节。它可以改善经纱工艺性能，提高纱线的可织性，改善织物手感，以便纺出优良的织物。最广泛应用的浆料是：淀粉衍生物、聚乙烯醇和聚丙烯酸类。

醋酸淀粉、磷酸淀粉、羧甲基淀粉、羧乙基淀粉、阳性淀粉、海藻酸钠类、羧甲基纤维素等都属于天然改性的浆料。

聚丙烯酸钠、皂化聚丙烯酸钠、聚甲基丙烯酸盐、聚丙烯酰胺、苯乙烯-马来酸酐共聚物等都为合成浆料。

聚电解质作为浆料，主要是利用其粘结性和水溶性。

5.4.2. 在印花中作粘稠剂和分散剂

印花和染色不同，它是通过印花浆将染料传递到纤维表面上，印花后又需将残存的印花浆洗去。印花浆应是稳定的，有一定稠度；其中的染料应均匀分散，各组分应有很好的相容性。水溶性的聚电解质的使用，可以增加粘稠度、使浆料稳定、染料均匀分散。所以，聚电解质的增稠性和分散性在此获得了应用。常用的聚电解质有：改性淀粉、海藻酸钠、羧甲基纤维素和聚丙烯酸钠等。

5.5. 在涂料工业中的应用

水性涂料是新兴的涂料。水性涂料有：水分散性涂料（又称乳胶涂料）和水溶性涂料（可作电泳涂料）。聚电解质的粘结、成膜、增稠及分散等性能在水溶性涂料中得到了应用。

5.5.1. 在水溶性涂料中用作成膜物质

涂料由成膜物质、颜料、填料和溶剂组成。成膜物质是涂料的基础。水溶性涂料所用的基料自然是水溶性的聚合物，其中很多属于聚电解质。

水溶性顺酐改性植物油是价格低廉的水溶性成膜物质。水溶性环氧树脂是中国电泳涂料最早的品种，具有附着力强、耐水和耐化学品性。有阴离子型和阳离子型两种。阴离子型适于作阴极电泳漆；阳离子型具有更强的防腐性能，可作阳极电泳漆，是新型电泳漆品种。水溶性顺酐化聚丁二烯树脂也有阴离子型和阳离子型，是优良的电泳涂料的新品种，具有耐水性能和颜料分散性能优良、易交联成膜、可在室温下固化、涂料流平性好等优点。此外，阳离子型的水溶性聚氨酯树脂也是性能优良的成膜物质。

5.5.2. 在水分散性涂料中用作分散剂和增稠剂

在乳胶涂料中有大量的颜料和填料，如果没有一定的稠度，不但涂刷时容易流挂，而且存储过程中，颜、填料容易沉底。为此，需加入增稠剂、分散剂。常用的增稠剂为高分子量的聚电解质，如羧甲基纤维素、高分子量聚丙烯酸钠和聚丙烯酰胺。常用的分散剂是低分子量的聚电解质，如分子量为3000～10000的聚丙烯酸钠、聚马来酸酐及其共聚物[1]。

5.6. 在其它工业中的应用

5.6.1. 食品工业中的应用

由于聚电解质有粘结性、增稠性、分散性、絮凝性、悬浮性及防结晶性，可以大量地应用于食品工业。尤其值得指出的，大部分聚电解质属无毒或低毒，在人体内易经新陈代谢被排出，这对食品和医药是极好的原料。

有关食品中应用可见表2。表中所列品种均属聚电解质。

5.6.2. 医药工业中的应用

聚电解质在医药中的应用主要有3个方面：分散型制剂、片剂和颗粒剂及药品包衣。

(1) 分散型制剂　为了制得分散型制剂，必须适度分散药物。选用聚电解质作分散剂，可以根据药物的不同要求，在用量和品种上的不同，调节分散度。作为注射剂的分散剂常用羧甲基纤维素等。作为内服剂的分散剂还有黄蓍胶、海藻酸钠、果胶等。外用药剂的分散剂有阿拉伯胶等。

(2) 片剂和颗粒剂　主要用作粘结剂和崩解剂。主要品种有淀粉衍生物、明胶、羧甲基纤维素钠盐等。

(3) 药品包衣　这种包衣必须是在肠胃的分泌液中能溶解而在水中不溶的聚合物材料。为此目的，常用阴阳离子型聚电解质，主要是丙烯酸和乙烯吡啶的共聚物；还有乙酸丁酸纤维素、甲基丙烯酸甲酯-甲基丙烯酸共聚物和丙烯酸甲酯-甲基丙烯酸共聚物。它们在酸性强的胃液中不溶解，而在中性或微碱性的肠子中溶解。

5.6.3. 化妆品中的应用

聚电解质在化妆品中能起到稳定分散体系、增加粘度和改变流变特性、形成皮膜、保湿和粘合作用。

用于化妆品的聚电解质有：阴离子型高分子聚电解质，如聚丙烯酸钠；阳离子型高分子聚电解质，如聚季胺盐；两性高分子聚电解质，如蛋白质、核酸。

比较著名的品种有：明胶——多种氨基酸的混合物；果胶——主体是线状缩合的高分子酸；海藻酸钠——糖

表2 在食品中应用实例

各种食品	琼脂胶	海藻酸盐	阿拉伯胶	黄蓍胶	淀粉类	微生物胶	明胶	CMC①
乳制品								
冰激凌稳定剂	○	○	○	○			○	○
果子露	○	○	○	○				○
牛奶巧克力		○	○	○		○		○
速溶布丁（点心）	○	○			○			○
乳蛋糕	○	○			○			○
酸乳酪	○							
饮料								
果汁		○					○	○
啤酒澄清剂		○						
啤酒泡沫稳定剂		○	○			○		
调味品								
糖果	○	○	○		○	○	○	
口香糖			○			○	○	
点心类								
果味饼					○			○
点心	○	○			○		○	○
炸面圈		○	○					○
添加食用品								
餐后用的点心或水果	○	○					○	○
果子冻，果子酱		○						○
糖浆		○	○					○
鱼肉制品								
腊肠上衣	○	○					○	
鱼肉保存剂		○						
罐头	○	○					○	○
涂膜保存剂	○	○			○	○		○
其它								
果子冻保存剂	○	○						
婴儿食品			○		○			○
香料保存剂			○		○		○	○
冷冻食品				○	○	○	○	○
土豆片		○			○			

① CMC为羧甲基纤维素；○为对应于食品所加的聚电解质。

醛酸钠的聚合物；羧甲基纤维素；聚乙烯基甲醚——顺丁烯二酸酐共聚物；丙烯酸共聚物；羧基乙烯基聚合物等。

参考文献

[1] "Kirk-Otnmer", 3th ed., vol. 18, 1982.

[2] Mark et al., "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering", 2nd ed., vol. 11, John Wiley & Sons, Inc., 1988.

[3] 北原文雄等著，孙绍曾等译，《表面活性剂》，化学工业出版社，北京，1984年。

[4] 赵国玺，《表面活性剂物理化学》，北京大学出版社，北京，1984年。

[5] 上田英俊著，徐伯鋆等译，《高分子科学》，人民教育出版社，北京，1983年。

[6] 蔡腾龙，《聚电解质与净水处理》，正文书局，1984年。

[7] 汤鸿霄，《用水废水化学基础》，中国建筑工业出版社，北京，1979年。

[8] 许保玖，《给水处理》，中国建筑工业出版社，北京，1979年。

[9] 龙荷云，《循环冷却水处理》，江苏科学技术出版社，南京，1991年。

[10] 徐寿昌等，《工业冷却水处理技术》，化学工业出版社，北京，1984年。

[11] US 4500693(1985).

[12] US 4534866(1985).

[13] EP 0241184(1987).

[14] US 4704208(1987).

[15] US 4710303(1987).

[16] US 4711726(1987).
[17] JP—Kokai 63—493000(1988).
[18] JP 63—19240(1988).
[19] JP—Kokai 63—156599(1988).
[20] JP—Kokai 63—175697(1988).
[21] JP—Kokai 63—236600(1988).
[22] US 4717499(1988).
[23] US 4734203(1988).
[24] US 4752448(1988).
[25] US 4756881(1988).
[26] US 4783267(1988).
[27] US 4802990(1989).
[28] US 4797224(1989).
[29] US 4800039(1989).
[30] US 4820423(1989).
[31] EP 0302651(1989).
[32] EP 0309049(1989).
[33] US 5035806(1991).
[34] EP 0430574(1991).
[35] JP—Kokai 0325180(1991).
[36] JP—Kokai 0373292(1991).
[37] JP—Kokai 03278898(1991).
[38] US 5080801(1992).

基本参考文献

1. 广瑞绥等,《水溶性聚合物》,化学工业出版社,北京,1988年。
2. 中村亦夫等,"别册化学工业增補·水溶性高分子",1981。
3. Finch, C. A. "Chemistry and Technology of Water-Soluble Polymers", Plenum Press, 1983.
4. 大森英三著,朱传荣译,《丙烯酸酯及其聚合物—1》,化学工业出版社,北京,1987年。
5. 王松云编译,《聚电解质在废物处理中的应用及其合成》,科学出版社,北京,1983年。

judingerxi xiangjiao

聚丁二烯橡胶 Polybutadiene Rubbers

见橡胶 2.合成橡胶。

juduibenerjiasuandingerzhi

聚对苯二甲酸丁二酯 Polybutylene Terephthalate

见聚酯。

juduibenerjiasuanyierzhi

聚对苯二甲酸乙二酯 Polyethylene Terephthalate

见聚酯。

jufeng shuzhi

聚砜树脂 Polysulfone Resins

见含硫聚合物。

juguiyangwan

聚硅氧烷　Polysiloxanes；Silicones

幸松民　化学工业部成都有机硅应用研究中心

1. **概述**…… 943
2. **结构与性能**…… 946
2.1. 硅与硅键…… 946
2.2. 结构类型及其一般物化特性…… 946
2.2.1. 基本结构类型…… 946
2.2.2. 物理性质…… 948
2.2.3. 化学性质…… 948
2.2.4. 生物相容性…… 952
2.3. 硅氧烷键的形成…… 952
2.3.1. 水解缩合法…… 952
2.3.2. 非水解缩合法…… 952
3. **硅氧烷中间体**…… 952
3.1. 性质…… 953
3.2. 制法…… 953
3.2.1. 原料硅烷及其要求…… 953
3.2.2. 环状硅氧烷…… 954
3.2.3. 线状硅氧烷…… 955
3.2.4. 含三官能链节硅氧烷…… 956
3.3. 用途…… 957
4. **硅油**…… 957
4.1. 性质…… 958
4.1.1. 物理性质…… 958
4.1.2. 化学性质…… 959
4.2. 制法与加工…… 960
4.2.1. 非官能性硅油…… 960
4.2.2. 硅官能性硅油…… 961
4.2.3. 改性硅油…… 962
4.2.4. 硅油二次加工产品…… 963
4.3. 应用…… 965
5. **硅橡胶**…… 966
5.1. 性质…… 966
5.2. 制造及加工…… 967
5.2.1. 高温硫化硅橡胶(HTV 胶)…… 967
5.2.2. 室温硫化硅橡胶(RTV 胶)…… 970
5.2.3. 加成硫化硅橡胶…… 973
5.3. 硅橡胶的再生…… 974
5.4. 应用…… 974
6. **硅树脂**…… 975
6.1. 性质…… 976
6.2. 制造及加工…… 977
6.2.1. 基础树脂…… 977
6.2.2. 产品加工…… 980
6.3. 应用…… 981
7. **产品规格及分析试验方法**…… 982
7.1. 规格…… 982
7.2. 分析试验方法…… 983
8. **毒性、安全及贮运**…… 984
8.1. 工业卫生及安全…… 984
8.2. 贮运…… 985
9. **经济概况**…… 985
参考文献…… 987
基本参考文献…… 989

1. 概　述

聚有机硅氧烷（简称聚硅氧烷）是指具有重复硅—氧主链，硅原子上通过 Si—C 键连接了有机基的一类聚合物，可用下式表示：

$$[R_nSiO_{(4-n)/2}]_m$$

式中　R——有机基（如甲基、苯基等）；

n——硅原子上连接的有机基数（1～3）；

m——聚合度（≥2）。

聚硅氧烷可按国际纯化学和应用联合会(IUPAC)颁布的命名法[1]以及中国化学会 1980 年提出的《有机化学命名原则》[2]命名。也常用字母符号标记结构单元，即以

M、D、T、Q分别代表甲基系列的单官能、双官能、三官能及四官能结构单元（链节），以M′、D′、T′代表非甲基系列的相应链节，并以Me、Et、Vi、Pr、Bu、Ph、Ac分别代表甲基、乙基、乙烯基、丙基、丁基、苯基、乙酰基。对于聚硅氧烷产品则更多地使用商品名称或简称。聚硅氧烷链节标记法示例列于表1，聚硅氧烷名称及标记法示于表2。

此外，中国习惯地将有机硅聚合物及单体统称为有机硅，并称聚硅氧烷液体为硅油，聚硅氧烷橡胶为硅橡胶，聚硅氧烷树脂为硅树脂。

1863年Friedel与Crafts首先由$SiCl_4$与$ZnEt_2$反应，制得了第一个有机硅化合物。随后，又发现了多种合成硅烷的方法。从1899年起，Kipping花费45年精力奠定了现代有机硅化学基础。不仅应用格利雅（Grignard）反应[3]合成了一系列实用的有机氯硅烷，而且发现了聚硅氧烷，但后者未引起其兴趣。20世纪30年代，有机硅研究转向制取耐热聚合物。美国Corning玻璃厂的Hyde，Mellon研究所的McGregor，General Electric（GE）公司的Patnode与Rochow，德国的Müller以及前苏联的Долков与Андрианов等，相继或同时研究了有机氯硅烷的水解缩合以及低聚硅氧烷的聚合和平衡反应，为聚硅氧烷的发展奠定了基础。

表1　聚硅氧烷链节标记

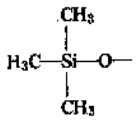
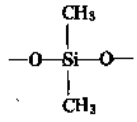
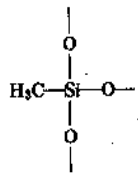
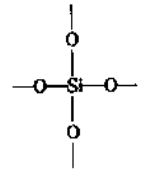
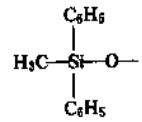
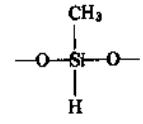
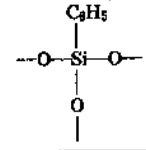
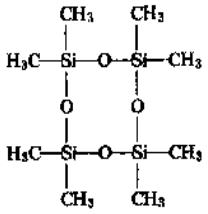
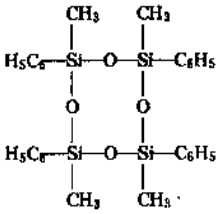
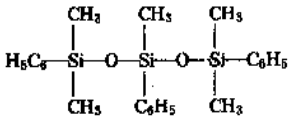
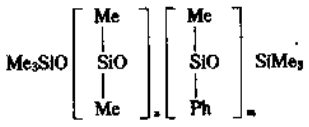
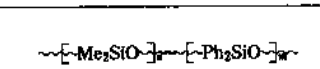
链节名称	结构式	简写式	符号	官能度
三甲基硅氧		$Me_3SiO_{0.5}$	M	1
二甲基硅氧		Me_2SiO	D	2
甲基硅氧		$MeSiO_{1.5}$	T	3
四硅氧		SiO_2	Q	4
甲基二苯基硅氧		$MePh_2SiO_{0.5}$	M′	1
甲基氢硅氧		MeHSiO	D′	2
苯基硅氧		$PhSiO_{1.5}$	T′	3

表2　聚硅氧烷名称与标记

化学名称	CAS登录号	结　构　式	简写式	俗　称
八甲基环四硅氧烷	[556-67-2]		D_4	二甲基环(四)体
2,4,6,8-四甲基-2,4,6,8-四苯基环四硅氧烷	[77-63-4]		D'	甲基苯基环(四)体
六甲基二硅氧烷	[107-46-0]	$(CH_3)_3SiOSi(CH_3)_3$	MM	甲基双封头
十甲基四硅氧烷	[141-62-8]	$(CH_3)_3SiO[(CH_3)_2SiO]_2Si(CH_3)_3$	MD_2M	甲基线状四聚体
1,1,3,5,5-五甲基-1,3,5-三苯基三硅氧烷	[80-14-8]		$M'D'M'$	甲基苯基硅油
α,ω-二羟基聚二甲基硅氧烷	[7013-67-8]	$HO[(CH_3)_2SiO]_nH$	HOD_nH	羟基封头二甲基硅油
α,ω-双三甲基硅氧基聚(二甲基硅氧烷-甲基苯基硅氧烷)	[63148-52-7]		$MD_xD'_nM$	三甲基封头甲基苯基硅油
聚(二甲基硅氧烷-二苯基硅氧烷)			～ $D_xD'_n$ ～	聚甲基苯基硅氧烷
聚苯基硅氧烷(聚苯基硅倍半氧烷	[70131-69-0]	$(PhSiO_{1.5})_n$	T'_n	苯梯硅氧烷

1942年美国Dow化学公司建成甲基硅油及甲基苯基硅树脂中间试验装置。次年即与Corning玻璃厂合作成立Dow Corning (DC)公司，从格利雅法合成的有机硅烷出发，生产聚硅氧烷产品。1947年GE公司直接法合成有机氯硅烷投产成功[4]，揭开了现代有机硅工业生产的序幕。第二次世界大战结束后，前苏联、联邦德国、英国、法国、日本等都相继建厂投产，聚硅氧烷工业进入了新的发展时期。

中国北京化工试验所杨大海及杨冬麟等从1952年开始合成有机硅单体及聚合物。50年代后期上海树脂厂以直接法硅烷为原料，相继生产硅树脂、硅油及硅橡胶。至90年代从事有机硅研究及生产的单位主要有：化工部晨光化工研究院(成都有机硅研究中心)、吉林化学工业公司研究院、星火化工厂(江西)、吉林化学工业公司电石厂、晨光化工研究院二厂(四川)、上海树脂厂、北京化工二厂等。

聚硅氧烷产品具有优异的耐高温、耐低温、耐老化、疏水、电绝缘、低表面张力等性能，而十分引人注目。早期的产品主要用于军事工业，第二次世界大战后，迅速转入民用。它们在提高新兴产业生产水平和保证产品质

量等方面起到了积极的作用，例如导电硅橡胶按键，使电子产品轻量化，质量提高，成本下降；有机硅建筑密封粘接胶，有效地提高了保温及采光效果，改善了耐久性与工艺性；有机硅材料还提高了现代汽车运行的可靠性、稳定性及使用寿命等。

80年代以来，聚硅氧烷技术又在以下几个方面取得显著的进展[5,6]。

(1) 聚合物改性　一方面通过化学方法使碳官能硅烷或硅氧烷与有机聚合物共聚，达到提高后者润滑性、流动性、疏水性、脱模性、粘接性、耐磨性、耐热性、耐寒性、耐候性、介电性、氧气透过性、应力缓冲性、生理相容性及产品加工性等目的。另一方面，通过物理方法将硅氧烷与有机聚合物掺混，以制取兼具两者优点的产品，如硅橡胶与三元乙丙橡胶共硫化，获得耐热性、耐候性及压缩永久变形性优于乙丙橡胶，而力学性能、耐热水及蒸汽性能优于硅橡胶的产品。

(2) 交联方式　过去，室温硫化硅橡胶及硅树脂主要通过 SiOH 键之间或 SiOH 与 SiOR 键之间的缩合反应进行交联。现已可通过 $SiCH{=}CH_2$ 与 SiH 之间的加成反应实现交联，这样可以更易于控制交联度及交联速度，并且还由于不生成副产物而提高了产品的介电性及耐热性。单组分室温硫化硅橡胶旧交联体系的不断改进和新交联体系的不断涌现，也进一步扩宽了其用途。双组分室温硫化硅橡胶引入硫化促进剂及增粘剂，有效地克服了固有缺点，从而提高了其应用价值。使用紫外光或电子束射线引发交联硅树脂及硅橡胶，可在几秒乃至1s内完成固化。

(3) 成型技术　应用注射成型技术，将液体硅橡胶制成零件，节能省材，高效省力，生产成本可与合成橡胶竞争。采用自动化就地成型垫片技术，改变了以往的石棉、橡胶、纸板预制垫生产成本高、使用寿命短的缺点。

(4) 混配技术　聚硅氧烷中混入填料及助剂，同时通过混配工艺的改进，可获得一系列高强度、耐高温、高阻燃、导电、导热及抗凝血制品。

(5) 新应用领域　聚硅氧烷在太阳能、原子能电站、煤的液化等领域中，广泛用作传热、密封、阻火等材料；用作液晶材料，可扩宽液晶显示元件的使用温度范围；在生命科学中作为缓释药基材料可用于抗心绞痛、避孕及生长促进剂等方面，此外，还为遗传工程及电子医疗设备所选用。可以肯定，聚硅氧烷将对社会及人类的进步作出更大的贡献。

2. 结构与性能

2.1. 硅与硅键[7,8]

硅的原子序数为14，电子结构如下：

$1s^2 2s^2 2p^2 3s^2 3p^2$ (3层)

与同族相邻的碳元素相比，体积及键长较大，而电负性较小，故硅易与电负性原子形成牢固的单键键合。

硅原子不仅可利用其第三电子层的空 d 轨道，形成高于4价的化合物，而且还可形成配位数小于4的不饱和化合物。

(1) Si—O—Si 键　构成聚硅氧烷主链的 Si—O—Si 键（硅氧烷键），具有高度离子性及双键特性，离解能高达 422.5kJ/mol，因而不易发生自由基型的均裂反应，但易受质子酸、无机酸酐及酯、羧酸酐及其酰卤、共价卤化物、碱金属及其氧化物、碱金属氢氧化物、醇钠、硅醇盐、金属氢化物及其有机化合物、水（高压下）、醇、硅醇等的进攻，发生异裂反应。

(2) Si—C 键　电离度为12%，键能略低于 C—C 键，但仍具有较高的热稳定性，对离子试剂的敏感性也小于 Si—Cl 及 Si—O 键。但在亲核及亲电子试剂进攻下，仍可发生取代、消除及重分配反应等。

(3) Si—OH 键　含 Si—OH 键的有机硅烷或硅氧烷，称为硅醇或硅氧烷醇，Si—OH 容易发生分子间及分子内脱水缩合反应。酸、碱及加热可促进缩合反应，生成线状、环状或支链状聚硅氧烷。

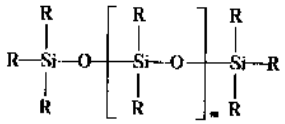
(4) Si—Cl 键　电离度24%，反应性比 C—Cl 键强，与酰氯键相当，故可发生水解、醇解、氨解、还原及重分配反应，还可与有机金属化合物、碱金属、有机酸酐及一些氧化物反应。Si—Cl 键的反应速度随硅原子上有机取代基数量的增加和取代基体积的增大而减慢。

(5) Si—H 键　硅的电负性比氢小，故 Si—H 键的反应性接近 C—Cl 键。既可发生水解、醇解、酸解、氨解、卤代、氧化等反应，高温下还可与烃类及卤代烃发生缩合反应，生成含 Si—C 键的化合物。在自由基型催化剂，特别是铂类催化剂引发下，Si—H 键很容易进行硅氢化反应，即与不饱和烃基等发生加成反应形成 Si—C 键。Si—H的反应活性随硅原子上有机取代基的增加而降低。

2.2. 结构类型及其一般物化特性

2.2.1. 基本结构类型

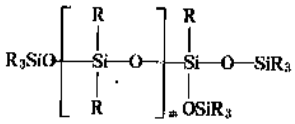
聚硅氧烷主链结构 (Si—O—Si) 本质上和石英一样，区别仅在侧链连接了有机基 (R，主要为甲基)，并随有机基的增加，交联度逐渐减小，最终成为较低分子量的聚合物。因此，聚硅氧烷分子构型取决于有机基与硅原子的比值。当 R/Si>2 时，根据不同链节组成，可得到低分子量的线状聚硅氧烷 (1)，或支链状聚硅氧烷 (2) (3)。


即 MD_mM

(1)


即 M_4Q

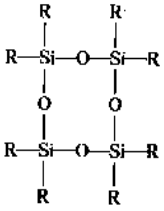
(2)


即 M_3D_mT

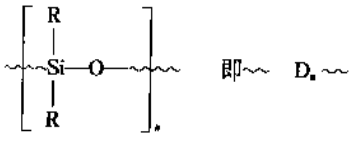
(3)

改变结构中的 M、D、T（或 Q）比例，可得到不同聚合度（m）的线状聚硅氧烷以及不同构型与聚合度的支链状聚硅氧烷。

当 R/Si＝2 时，可得到单环结构的低聚合度硅氧烷，(4) 或高分子量的线状聚硅氧烷 (5)：


即 D_4

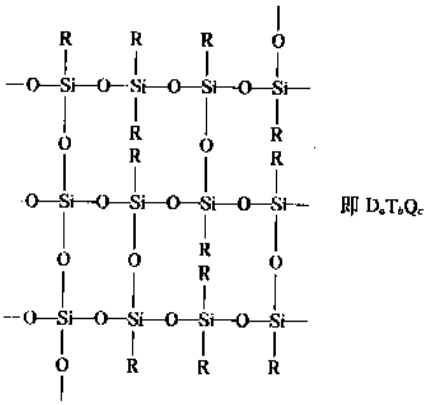
(4)


即～ D_n ～

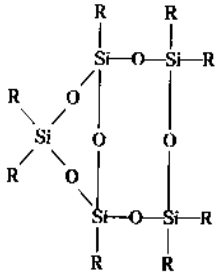
(5)

在单环硅氧烷（D_n）中，n＝3～200，但 95％以上为 $D_{3\sim7}$。在高分子量线状聚硅氧烷中，n 比 m 大得多，以致可得到粘滞塑性体。

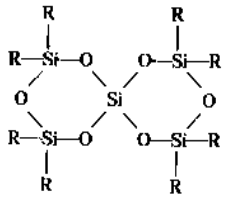
当 R/Si＜2 时，可得到高度交联的网状聚合物 (6) 或稠环 (7)、螺环 (8)、球环 (9) 状聚合物：


即 $D_aT_bQ_c$

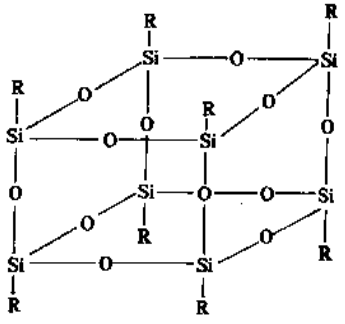
(6)


即 D_3T_2

(7)

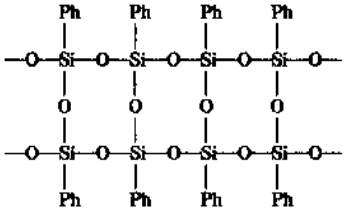

即 D_4Q

(8)


即 T_8

(9)

在无规交联聚硅氧烷 (6) 中，交联度随 R/Si 值减小而提高。例如甲基硅氧烷，当 1.7＜Me/Si＜2 时，为轻度交联的液态聚合物；1＜Me/Si＜1.7 时，可从粘稠液体变成柔软的固体，直至脆性玻璃态；Me/Si＝1 时，为高度交联的玻璃态。但由 $PhSiCl_3$ 出发，采用特定的水解缩合及平衡化工艺，也可生成如下梯形聚合物：



[70131-69-0]

稠环硅氧烷由 R_2SiO (D)$_n$及 $RSiO_{1.5}$ (T) 链节组成，螺环硅氧烷由 R_2SiO (D) 及 SiO_2 (Q) 链节组成；球环硅氧烷由单一的 $RSiO_{1.5}$ (T) 链节组成。

2.2.2. 物理性质[9~11]

聚硅氧烷因其独特的主链结构，同时甲基朝外排列并可自由地绕Si—O键旋转，致使分子卷曲，彼此作用力减弱，由此带来下列特性。

(1) 突出的耐高、低温性　一般的硅油、硅橡胶及硅树脂产品，可在−50～200℃范围内长时间使用。特殊结构及配方的产品还可在−100～300℃范围内使用。

(2) 低表面张力及低表能　线状及环状聚硅氧烷的表面张力明显小于相同密度或相同沸点的有机化合物，如 $Me_3SiOSiMe_3$ 为 15mN/m，　$(Me_2SiO)_{3\sim7}$ 为 17.3～18.3mN/m，100Pa·s粘度的二甲基硅油为 22mN/m。

(3) 玻璃化温度低　聚二甲基硅氧烷的旋转活化能为 8J/mol (NMR 结果)，在−136℃下链节仍在运动，甚至在−196℃下，甲基仍能绕 Si—O 键旋转，故其玻璃化温度低至−123℃。但实际上在−54℃下即已结晶，引入苯基可有效降低结晶化温度。

(4) 可压缩性　低分子量的聚二甲基硅氧烷具有高度可压缩性，当部分甲基被大体积有机基取代后，可压缩性下降；被氢取代则提高。

(5) 低沸点及低蒸发热　聚硅氧烷 $(Me_2SiO)_{3\sim8}$及 $Me_3SiO(Me_2SiO)_nSiMe_3$ 的沸点及蒸发热低于相同分子量的烷烃。粘度低于 1Pa·s 的二甲基硅油，其热容量及粘流活化能均小于有机化合物。

(6) 粘温系数小　液体聚硅氧烷的粘温系数显著小于有机化合物，甲基硅油为 0.31～0.61，苯基硅油为 0.62～0.84。

(7) 力学性能差　高分子量的线状聚硅氧烷呈高粘滞塑性态，外观似固体，但仍能冷流。未补强的聚二甲基硅氧烷硫化胶，拉伸强度只有 0.2～0.5MPa。此外，粘接性也较差。

(8) 其它　聚硅氧烷基于结构特点，还赋予其低溶度参数、低介电常数、可透过可见光及紫外光、耐臭氧及电晕放电、耐氧等离子体以及由结构特点而带来的易成膜性、高透气性、疏水性、脱模性、表面活性等。

2.2.3. 化学性质

(1) 催化平衡反应　Si—O—Si 键在催化剂作用下，能断裂重排成更稳定的硅氧烷体系。例如，$(Me_2SiO)_4$ 及 $(Me_3Si)_2O$ 在酸、碱催化下，平衡成聚合度较高的线状及环状聚硅氧烷[12]，如下式：

$$(Me_2SiO)_4 + (Me_3Si)_2O \overset{H^+ 或\ OH^-}{\rightleftharpoons} Me_3SiO(Me_2SiO)_nSiMe_3 + (Me_2SiO)_m$$

[63148-62-9]

平衡移向何方，与体系中硅氧烷链节浓度、有机取代基的种类、反应温度及所用溶剂有关。使用酸催化剂时，除张力较大的 D_3 外，优先进攻碱性较强的 M 链节，反应速度顺序如下：

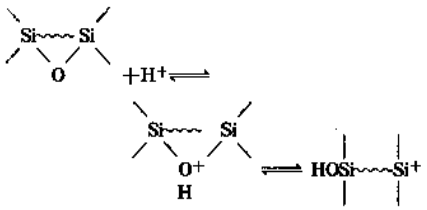
$$D_3 > MM > MDM > MD_2M > D_4$$

使用碱催化剂时，则优先进攻 D 链节：

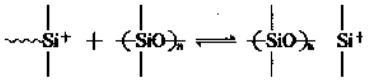
$$D_3 > D_4 > MD_2M > MDM > MM$$

环状聚硅氧烷开环进一步聚合是制取硅油、硅橡胶的基础。使用酸催化的阳离子开环聚合过程如下：

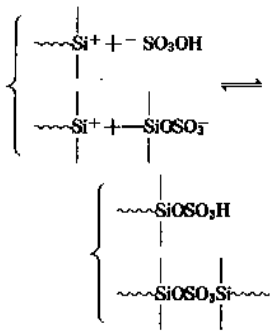
引发：

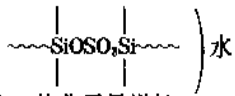


链增长：



链终止：



生成的硫酸盐桥  水解成硅氧烷醇，后者进一步缩合，使分子量增长。

除硫酸及其衍生物可用为催化剂外，一些无机酸、有

机酸、路易斯酸（$AlCl_3$，$FeCl_3$，$SnCl_4$，$TiCl_4$ 等）、聚二氯氮化磷（$PNCl_2$）。、酸性白土及阳离子交换树脂等均有效。结束反应后，需及时除去酸催化剂，以免影响产品性能。

使用碱催化剂的阴离子开环聚合过程如下：

$$(Me_2SiO)_4+KOH \rightleftharpoons HO(Me_2SiO)_4^- + K^+$$

$$HO(Me_2SiO)_4^- + (Me_2SiO)_4 \overset{K^+}{\rightleftharpoons} HO(Me_2SiO)_8^-$$

$$HO(Me_2SiO)_x^- + K^+ \rightleftharpoons HO(Me_2SiO)_xK$$

常用的碱催化剂有：碱金属的氢氧化物、烷氧化物及硅醇盐，季铵碱，季𬭸碱及它们的硅醇盐等。碱金属氢氧化物的催化活性顺序为：CsOH＞RbOH＞KOH＞NaOH＞LiOH。Bu_4POH 或 Me_4NOH 催化 D_4 聚合的速度比 KOH 约分别快 50 及 100 倍。而且结束聚合后，只需提高温度即可将它们分解成无害的化合物，故又称暂时性催化剂。其它碱催化剂则需加入二氧化碳、气相法白炭黑、乙酰氧基硅烷等中和之。

（2）乳液聚合　环状聚硅氧烷在含有乳化剂及催化剂的水体系中，可开环进一步聚合成羟基封端的聚硅氧烷乳液[13,14]，反应式如下：

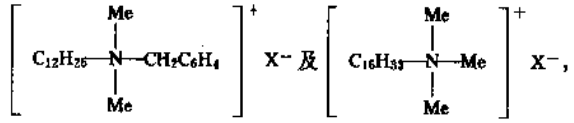
$$(Me_2SiO)_4+H_2O \xrightarrow{H^+ 或 OH^-} HO(Me_2SiO)_4H$$

[3081-07-0]

$$HO(Me_2SiO)_{n-4}H+(Me_2SiO)_4 \rightleftharpoons HO(Me_2SiO)_nH$$

$$HO(Me_2SiO)_nH+HO(Me_2SiO)_nH \rightleftharpoons HO(Me_2SiO)_{n+n}H+H_2O$$

常用的阳离子乳化剂有：长链烷基季铵盐，如



X^- 及

X^-，与其搭配使用的催化剂多为碱金属氢氧化物及季铵碱等；常用的阴离子乳化剂有十二烷基苯磺酸及其钠盐等，它们可兼作乳化剂与催化剂。

D_4 的转化率与反应时的温度无关，当平衡时，$HO(Me_2SiO)_nH$ 约含 87%，余为环硅氧烷。反应多在 50～100℃下进行，温度愈高，平衡时间愈短，但产物分子量愈低，且分布较窄。聚合速度与催化剂或乳化剂用量成正比，但过量的催化剂可导致 Si—Me 键断裂，使产物发生交联。此外，搅拌结构及速度、反应物的预乳化程度等均可影响乳液的稳定性。

（3）酸裂解　浓硫酸可溶解聚硅氧烷，同时可使 Si—O—Si键断裂，如下式：

$$Me_3SiOSiMe_3+3H_2SO_4 \longrightarrow 2Me_3Si(HSO_4)+H_3O^+ + HSO_4^-$$

$$Me_3SiOSiMe_3\ (过量)+H_2SO_4 \longrightarrow (Me_3Si)_2SO_4+H_2O$$

$$(Me_2SiO)_4+12H_2SO_4 \longrightarrow$$

$$4Me_2Si(HSO_4)_2+4H_3O^+ + 4HSO_4^-$$

在过量硫酸作用下，高分子量线状聚二甲基硅氧烷可断裂重排为较低分子量的线状及环状硅氧烷。有机磺酸、盐酸、硝酸、氢氟酸等也有类似作用。无水氯化氢可裂解 $R_3SiOSiR_3$ 及高分子量的聚硅氧烷，生成 R_3SiCl 及低聚硅氧烷，氯化锌等有催化作用，如下式：

$$Me_2PhSiOSiMe_2Ph+HCl \xrightarrow{ZnCl_2} 2PhMe_2SiCl+H_2O$$

[56-33-7]

（4）碱裂解　碱金属的氢氧化物、醇化物及硅氧烷醇化物等可裂解 Si—O—Si 键，如下式：

$$\equiv SiOSi\equiv + MOR \rightleftharpoons \equiv SiOM + ROSi\equiv$$

式中　M——碱金属或季铵离子；

R——氢、烷基等。

在加热及减压下，KOH 可将 Me_2SiCl_2 的水解物裂解成以 $D_{3\sim5}$ 为主的产物。高温下，强碱还可裂解 Si—C 键，从而产生交联的产物。$MeSiCl_3$ 或 $PhSiCl_3$ 的水解物在高温减压下碱裂解，得到通式为 $(RSiO_{1.5})_n$ 的球型硅氧烷。

（5）水、醇裂解　在常压无催化剂条件下，即使加热至 300℃，$Me_3SiO(Me_2SiO)_nSiMe_3$ [63148-62-9] 也不与水反应。但在高压下则易被水裂解成分子量较低的 $HO(Me_2SiO)_nH$。碱金属氢氧化物、胺类及解离常数大于 10^{-2} 的酸类可加速水裂解反应。

醇同样可裂解硅氧烷键，生成羟基及烷氧基封端的硅氧烷，如下式：

$$\equiv SiOSi\equiv + ROH \longrightarrow \equiv SiOH + ROSi\equiv$$

酸、碱、胺等有催化作用。例如，在 KOH 催化下，硅醇或硅氧烷醇可与 $(R_2SiO)_n$ 发生反应，生成分子量较高的 $HO(R_2SiO)_nH$。在高温下，硅氧烷醇还可以裂解自身的 Si—O—Si 键，生成分子量较低的聚硅氧烷。

（6）卤化物裂解　酰氯以及某些共价卤（X）化物，如 HX、SO_2Cl_2、$SOCl_2$、PX_3、BX_3、AlX_3、TiX_4、R_nSiX_{4-n}（$n=0\sim3$）等可裂解硅氧烷键，生成含 Si—X 键化合物，例如下式反应：

$$\equiv SiOSi\equiv + 2HX \longrightarrow 2\equiv SiX + H_2O$$

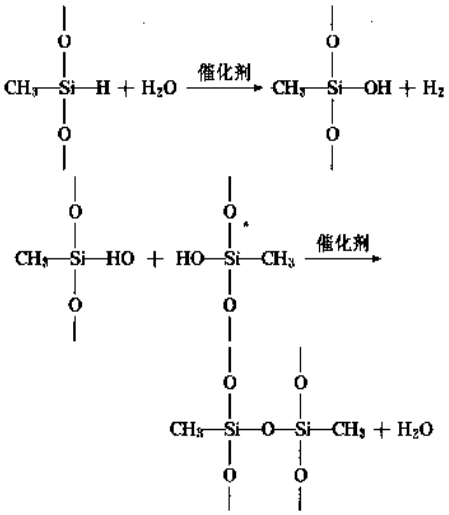
（7）交联（固化）反应　聚硅氧烷可通过硅原子上连结的基团进行交联，主要有以下几种反应：

a. 通过硅氧烷分子中 Si—OH 之间的催化脱水反应，这是一些硅树脂及硅油固化的基础，反应式如下：

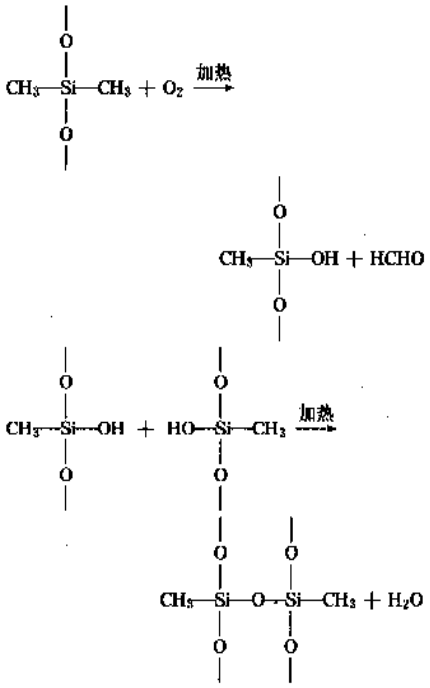
$$\equiv SiOH + HOSi\equiv \xrightarrow{催化剂} \equiv SiOSi\equiv + H_2O$$

b. 硅氧烷中的 Si—H 被催化水解成 Si—OH，而后

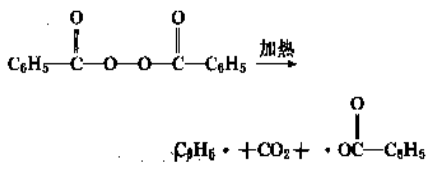
发生脱水反应，这是某些织物整理剂在织物表面固化成膜的基础，反应式如下：

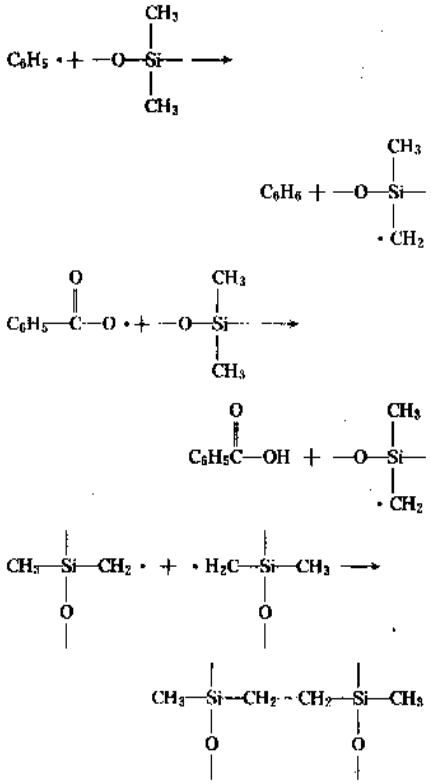


c. 在高温下，硅氧烷中的 Si—R（R=Me 等）被氧化成 SiOH，而后发生脱水反应，这是某些硅树脂得以高温固化的基础；反应式如下：

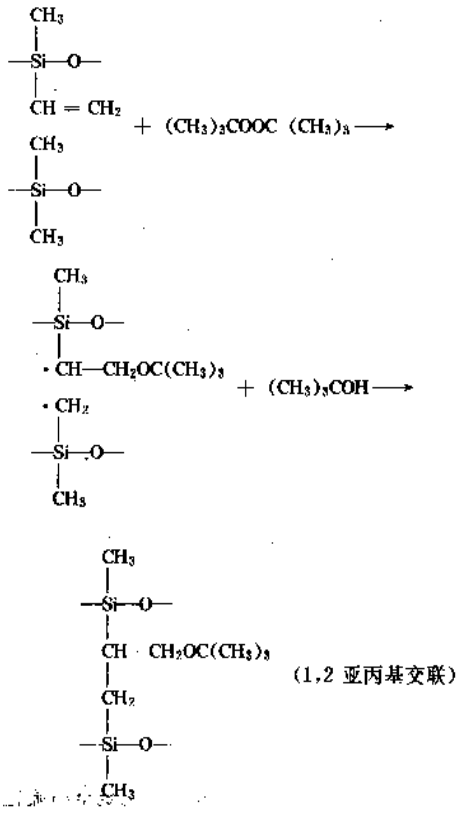


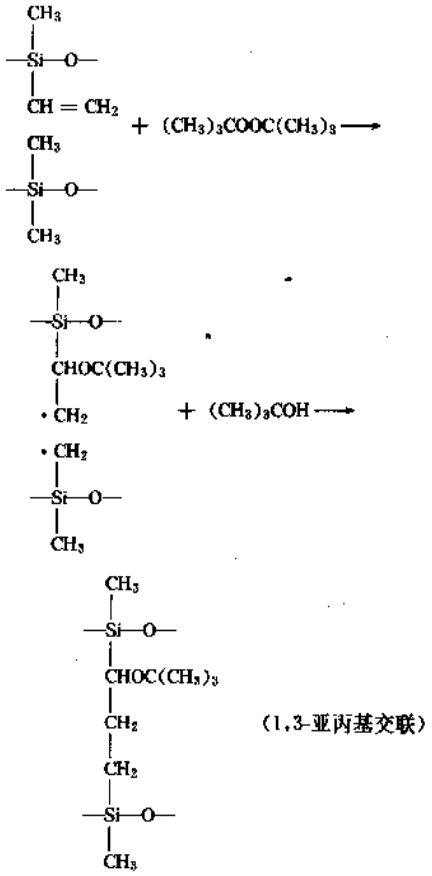
d. 在过氧化物作用下，硅氧烷中的 $SiCH_3$ 被引发成自由基，而后发生交联反应。这是甲基硅橡胶硫化的基础，反应式如下：



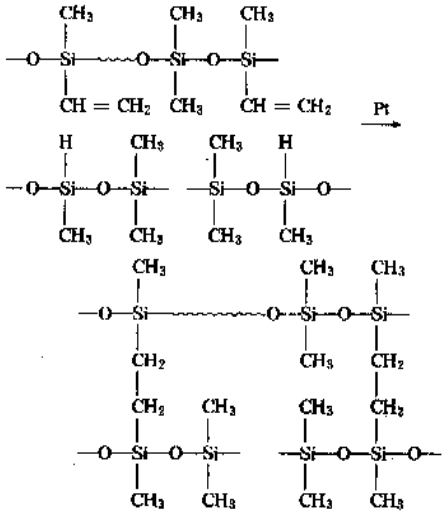


e. 在过氧化物作用下，硅氧烷中的 $SiCH=CH_2$ 及 $SiCH_3$ 被引发成自由基，而后发生交联反应，这是甲基乙烯基硅橡胶硫化的基础，反应式如下：

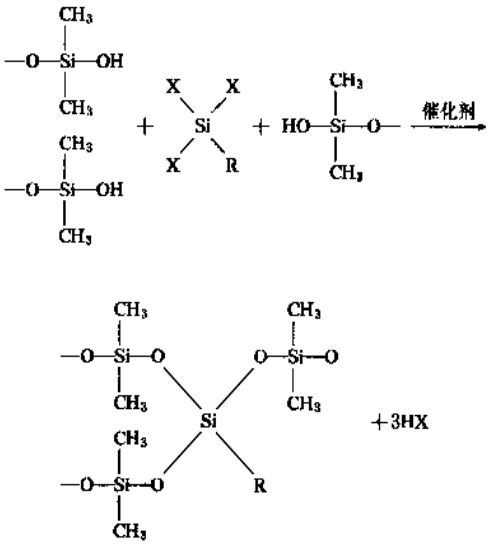




f. 在铂系化合物、光、γ 射线、路易士酸等作用下，含 SiH 的聚硅氧烷与含不饱和基的硅氧烷或有机化合物进行加成反应，这是某些硅橡胶及硅树脂进行交联固化的基础，反应式如下：



g. 在催化剂作用下，含 SiOH、SiOR、SiH 等的聚硅氧烷与多官能团交联剂 R_nSiX_{4-n}（R＝Me、Vi 等；X＝OAc、OMe、OEt、ON＝CR_2、ONR_2、NHR、NRCOR 等，n＝0，1）在室温下发生缩合反应，这是室温硫化硅橡胶得以硫化的基础，反应式如下：



还有一类室温硫化硅橡胶，是通过 SiOH 与 SiH 之间的脱氢反应交联的，反应式如下：

$$\equiv SiOH + HSi\equiv \xrightarrow{\text{催化剂}} \equiv SiOSi\equiv + H_2$$

h. 在 γ 或 X 射线作用下，硅氧烷中的 $SiCH_3$ 等被引发成自由基，而后发生交联。这是某些硅橡胶或硅树脂进行辐射固化（硫化）的基础，其交联过程推测如下：

$$\equiv SiCH_3 \xrightarrow{\gamma \text{或} X \text{射线}} \equiv SiCH_2\cdot + \equiv Si\cdot + \cdots\cdots$$

$$\equiv SiCH_2\cdot + \cdot H_2CSi\equiv \longrightarrow \equiv SiCH_2CH_2Si\equiv$$

$$\equiv Si\cdot + \cdot H_2CSi\equiv \longrightarrow \equiv SiCH_2Si\equiv$$

i. 在光敏剂及紫外光（UV）或电子束射线作用下，引发含 $SiCH{=}CH_2$、$Si(CH_2)_3SH$、$Si(CH)_2OOCCH{=}CH_2$、$Si(CH_2)_3OOCCMe{=}CH_2$、$Si(CH_2)_3OCH_2CH(O)CH_2$ 等的聚硅氧烷发生交联反应，这是某些硅树脂及硅橡胶实现高速交联固化的基础，反应式如下：

$$\equiv Si(CH_2)_3SH + CH_2{=}CHSi\equiv \xrightarrow{UV}$$

$$\equiv Si(CH_2)_3SCH_2CH_2Si\equiv$$

$$\equiv Si(CH_2)_3SH + CH_2{=}CHCOO(CH_2)_3Si\equiv \xrightarrow{UV}$$

$$\equiv Si(CH_2)_3SCH_2CH_2COO(CH_2)_3Si\equiv$$

$$\equiv Si(CH_2)_3OOCCMe{=}CH_2 + HSi\equiv \xrightarrow{UV}$$

$$\equiv Si(CH_2)_3OOCCHMeCH_2Si\equiv$$

$$\equiv SiCH{=}CH_2 + H_3CSi\equiv \xrightarrow[UV]{RO\cdot}$$

$$\equiv SiCHCH_2Si\equiv + ROH$$

2.2.4. 生物相容性[15~17]

高分子量的聚二甲基硅氧烷液体无色、无味、无毒，对人及哺乳动物均无明显的急性和慢性毒性反应以及致变、致癌作用。无论是口服、吸入或与皮肤及眼睛接触，均无明显的刺激或过敏反应，而且不为胃肠及皮肤所吸收。二甲基硅油的半数致死量(LD_{50})大于 35g/kg，甲基苯基硅油及聚醚改性硅油也有相似特性。因此，硅油广泛用于胃镜透视、肺水肿及胃肠臌胀的消泡剂，胸膜、腹膜防粘连剂，排尿镇痛剂，灌肠剂，人工眼球润滑剂，皮肤保护剂及赋形剂，还可用以医治烫伤及防湿疹等。

按特定工艺生产的医用级硅橡胶及硅树脂制品，不与体液反应，无变态及致癌作用，不引起血栓，不导致组织周围炎症及异物反应，长期植入生物体内不膨胀、不丧失强度及弹性等力学性能。加之可经受煮沸、高压蒸汽、药液及气体消毒而不变质，成本较低且容易成型加工，故硅橡胶已在机体内广泛用作人工心脏、瓣膜、食道、气管、胆管、尿道、腹膜、晶状体、角膜、喉、乳房、肌腱、硬脑膜、膀胱、上下颚、关节、代用血管、脑积水引流管，还可用作心脏起搏器及膀胱刺激器的包封材料等。在体外用作假眼、假耳、假鼻及其它矫形材料。此外，还可用作人工肺、人工皮、输液管、插管、粘接剂、牙科软模材料及避孕用具等。硅树脂则可用作人工晶状体及各种表面处理剂。

但是，与聚硅氧烷配套使用的助剂则可能有毒性及刺激性。不过，它们的用量很少。危害不大。例如，高温硫化硅橡胶硫化时分解的副产物，硅油乳液中的某些乳化剂，硅橡胶中的杀菌剂、硅树脂中的溶剂等都有害。此外，某些低分子量的聚硅氧烷也可显示不同的生物活性，如 $Me_3SiOSiMe_3$ 有类似有机溶剂的作用，2，6-顺式二苯基六甲基环四硅氧烷、甲基三氟丙基环硅氧烷以及某些碳官能硅氧烷等也有生物活性。

2.3. 硅氧烷键的形成

硅氧烷键可由硅官能硅烷出发，通过水解法和非水解法形成。

2.3.1. 水解缩合法

硅官能硅烷与水反应生成硅醇，后者不稳定，随之发生分子间或分子内缩合反应，形成 Si—O—Si 键，反应式如下：

$$R_nSiX_{4-n}+H_2O\longrightarrow R_nSi(OH)_{4-n}+(4-n)HX$$

$$\begin{cases}\equiv SiOH+HOSi\equiv\longrightarrow\equiv SiOSi\equiv+H_2O\\ \equiv SiOH+XSi\equiv\longrightarrow\equiv SiOSi\equiv+HX\end{cases}$$

式中 R——烷基、芳基；

X——卤素、烷氧基、酰氧基；

n——1，2，3。

R_nSiX_{4-n} 的水解速度随分子中的 X 而异，顺序为：卤素＞乙酰氧基＞烷氧基；I＞Br＞Cl＞F；MeO＞EtO＞PrO＞BuO；此外，$MeSiCl_3>Me_2SiCl_2>Me_3SiCl$；$MeSiCl_3>PhSiCl_3$。硅醇的缩合速度，与硅原子上的羟基数成正比，与有机取代基的碳原子数成反比。此外，水解缩合速度还与硅烷取代基的电负性、反应温度、pH 值、催化剂、溶剂及其用量等有关。例如，氯硅烷在过量水或稀盐酸中水解时，反应体系因副产物氯化氢溶于水中放热（溶解热）而升温，从而促进了硅醇的缩合反应速度；在不足量水中水解时，可得到末端或侧链含有未反应官能团的硅氧烷；在极性或非极性溶剂存在下水解，可缓和反应速度，减少凝胶化产物的生成。

Me_2SiCl_2 在常温下水解时，得不到 $Me_2Si(OH)_2$，而是缩合了的聚硅氧烷。Ph_2SiCl_2 因苯基空间位阻较大，则能得到 $Ph_2Si(OH)_2$，后者在加热或酸、碱催化下才能缩合成聚硅氧烷。

烷氧基硅烷需在酸、碱催化下才能顺利水解。酰氧基硅烷水解速度介于氯硅烷与烷氧基硅烷之间，副产的酸虽可催化 Si—OH 缩合反应，但比氯化氢弱得多。

2.3.2. 非水解缩合法

在干燥和不生成水的条件下，由异种硅官能硅烷进行缩合反应（又称杂缩合），也可形成硅氧烷键，主要的杂缩合反应如下：

$$\equiv SiCl+ROSi\equiv\xrightarrow{FeCl_3,\ ZnCl_2}\equiv SiOSi\equiv+RCl$$

$$\equiv SiCl+ROCOSi\equiv\xrightarrow{FeCl_3}\equiv SiOSi\equiv+RCOCl$$

$$\equiv SiCl+HOSi\equiv\xrightarrow{吡啶}\equiv SiOSi\equiv+HCl$$

$$\equiv SiCl+MOSi\equiv\longrightarrow\equiv SiOSi\equiv+MCl\ (M=Na,\ K)$$

$$\equiv SiH+HOSi\equiv\xrightarrow{OH^-}\equiv SiOSi\equiv+H_2$$

$$\equiv SiOR+R'OCOSi\equiv\xrightarrow{H^+,\ OH^-}\equiv SiOSi\equiv+R'COOR$$

$$\equiv SiOR+HOSi\equiv\xrightarrow{酸、锡盐}\equiv SiOSi\equiv+ROH$$

$$\equiv SiNH_2+HOSi\equiv\longrightarrow\equiv SiOSi\equiv+NH_3$$

$$\equiv SiOCOR+HOSi\equiv\xrightarrow{H_2O}\equiv SiOSi\equiv+RCOOH$$

3. 硅氧烷中间体

聚硅氧烷产品系由不同官能度的硅烷出发，先水解缩合制成硅氧烷中间体，再经催化重排或稠化得到硅油、硅橡胶或硅树脂、硅氧烷中间体按其结构特征分为以下3类：

(1) 环状中间体：$(RR'SiO)_n$；

(2) 线状中间体：$R'R_2SiO(R_2SiO)_nSiR_2R'$；

(3) 含 T 链节中间体：

$$R'R_2SiO(R_2SiO)_a(\underset{\underset{O}{|}}{RSiO})_bSiR_2R'。$$

上述 3 式中　R′=Me，H，OH，OR，OAc，碳官能基等；
R=Me，Ph 等；
$a=3\sim7$，$m=0\sim10$，$a=0\sim10$，$b=1\sim10$。

3.1. 性　质

硅氧烷中间体的一般物化性质参见 2.2.。表 3 列出常见环状及线状硅氧烷中间体的物理性质[16]。

3.2. 制　法

3.2.1. 原料硅烷及其要求

制备硅氧烷中间体的原料有硅官能硅烷及碳官能硅烷两类，其通式为：

硅官能硅烷：$R_aSiH_mX_{4-(a+m)}$；

碳官能硅烷：R'_aSiX_{4-a}。

式中　R——Me、Et、Ph、Vi 等；
R′——不饱和烃基、碳官能基；
X——Cl、OMe、OEt、OAc 等；

表 3　硅氧烷中间体的物理性质

中　间　体	CAS 登录号	熔　点 ℃	沸　点 ℃	密　度 (20℃) g/cm³	折射率 n_D^{20}	运动粘度 mm²/s
D_3	[541-05-9]	64.5	130			
2D2Q	[556-67-2]	17.5	175.8	0.9561		1.3968
D_5	[541-02-6]	−44	210	0.9593	1.3982	3.87
D_6	[540-97-6]	−3	245	0.9672	1.4015	6.62
D_7	[17909-36-3]	−32	154(2.7kPa)	0.9730	1.4040	9.57
$(MeHSiO)_4$	[2370-88-9]	−69	134	0.9912	1.3870	
$(MeViSiO)_4$	[2554-06-5]	−43.5	111(1.3kPa)	0.9975	1.4342	
$(MePhSiO)_4$	[77-63-4]	99	237	1.183	1.5461	
			(0.13～0.67kPa)			
$(Ph_2SiO)_4$	[546-56-5]	200	355(0.13kPa)			
$[Me(CF_3CH_2CH_2)SiO]_4$	[429-67-4]		134(0.40kPa)	1.255	1.3724	
MM	[107-46-0]	−67	99.5	0.7636	1.3774	0.65
MDM	[107-51-7]	−80	153	0.8200	1.3840	1.04
MD_2M	[141-65-8]	−76	194	0.8536	1.3895	1.53
MD_3M	[141-63-9]	−80	229	0.8755	1.3925	2.06
MD_4M	[107-52-8]	−59	245	0.8910	1.3948	2.63
MD_5M	[541-01-3]	−78	270	0.9012	1.3965	3.24
MD_6M	[556-69-4]	−63	290	0.9099	1.3970	3.88
$M(MeHSiO)_2M$	[16066-09-4]		177	0.8550	1.3854	
$HMe_2SiOSiMe_2H$	[3277-26-7]		70	0.757	1.3669	
$MePh_2SiOSiPh_2Me$	[807-28-3]	50	215(0.067kPa)	1.076①	1.5866①	94
$(MePh_2SiO)_2SiMe_2$	[3982-82-9]	−35	235(0.067kPa)	1.07	1.556①	38
$(MePh_2SiO)_2SiMePh$	[3390-61-2]	−15	245(0.067kPa)	1.09	1.578①	175
$M(MePhSiO)M$	[797-77-3]		172(2.4kPa)	0.984	1.4927	
$HO(Me_2SiO)_{5\sim10}H$	[7013-67-8]			0.95		10～35
$EtO(Me_2SiO)_{4\sim6}Et$	[70851-25-1]			0.98		2～3
$MeSi(OSiMe_3)_3$	[17928-28-8]		60(0.8kPa)	0.8497	1.3880	1.57①
$PhSi(OSiMe_3)_3$	[2116-84-9]	<−60	264～266	0.970①	1.459①	22.5

① 为 25℃的数值。

n——1～4；

m——0、1；

$n+m$——0～3。

连接于硅原子上的有机基及碳官能基具有水解稳定性，反应后留在聚硅氧烷中。有关活性有机硅烷的性质及生产方法，参见硅化合物。

制备各类硅氧烷中间体所使用的硅烷原料及其要求纯度列于表4。

3.2.2. 环状硅氧烷

环二甲基硅氧烷（DMC，D_n）是制取硅橡胶、硅油最主要的原料。其中，硅橡胶使用的D_4或D_n，要求$MeSiO_{1.5}$（T）及$Me_3SiO_{0.5}$（M）链节含量分别低于0.02%及0.01%（质量），还要求Si—H及Si—OH含量越低越好。因此，必须使用纯度大于99.95%的Me_2SiCl_2制备之。

由Me_2SiCl_2制备D_n，工业上主要采用液相水解法[17]，反应式如下：

$$Me_2SiCl_2+2H_2O\xrightarrow{H^+}Me_2Si(OH)_2+2HCl$$

$$nMe_2Si(OH)_2\xrightarrow{H^+}\begin{cases}(Me_2SiO)_n+nH_2O\\HO(Me_2SiO)_nH+(n-1)H_2O\end{cases}$$

产物中的线状硅氧烷$HO(Me_2SiO)_nH$通过热解或催化重排[16]又可转化为D_n，如下式：

$$HO(Me_2SiO)_nH\xrightarrow[2.\ 碱]{1.\ 加热}D_3+D_4+D_5+D_6+\cdots\cdots+H_2O$$

水解介质的组成对D_n生成率的影响甚大[10]。介质

表4 中间体使用的硅烷纯度

硅烷	纯度%	中间体	用途
Me_2SiCl_2	99.95	D_4	高温硫化硅橡胶
Me_2SiCl_2	99.0	D_n，$HO(Me_2SiO)_nH$	室温硫化硅橡胶、硅油等
Me_3SiCl	99	MM	硅油、硅橡胶、MQ树脂
$MeSiCl_3$	99	带T链节硅氧烷	硅树脂、硅油
$MeHSiCl_2$	99	$(MeHSiO)_4$，$Me_3SiO(MeHSiO)_nSiMe_3$	硅油、硅橡胶、硅树脂
Me_2HSiCl	99	$HMe_2SiOSiMe_2H$等	硅油、硅橡胶
$PhSiCl_3$	98		硅树脂
Ph_2SiCl_2	98	$(Ph_2SiO)_4$等	硅油、硅橡胶、硅树脂
$MePhSiCl_2$	98	$(MePhSiO)_4$等	硅油、硅橡胶、硅树脂
$ViSiCl_3$	99		硅树脂、偶联剂
$MeViSiCl_2$	99	$(MeViSiO)_4$等	硅橡胶、硅树脂
$Me_2ViSiCl$	99	$(ViMe_2Si)_2O$等	硅橡胶
$Me(CF_3CH_2CH_2)SiCl_2$	约98	$[Me(CF_3CH_2CH_2)SiO]_3$	硅油、硅橡胶
$Me[H_2N(CH_2)_3]SiCl_2$	约95	$[Me(H_2NCH_2CH_2CH_2)SiO]_4$ (8519) 11-3]	硅油
$Me[H_2NCH_2CH_2NH(CH_2)_3]SiCl_2$	约95	环状及线状硅氧烷	硅油
$Me\left[\begin{array}{c}O\\ \diagup\diagdown\\ CH_2\quad CHCH_2O(CH_2)_3\end{array}\right]SiCl_2$	约95	环状或线状硅氧烷	硅油
$Me[CH_2=CMeCOO(CH_2)_3]SiCl_2$	约95		硅油
$H_2N(CH_2)_3Si(OR)_3$	>90		硅树脂、硅橡胶
$H_2NCH_2CH_2HN(CH_2)_3Si(OR)_3$	>90		硅树脂、硅橡胶
$\begin{array}{c}O\\ \diagup\diagdown\\ CH_2—CHCH_2O\end{array}(CH_2)_3Si(OR)_3$	>90		硅树脂、硅橡胶
$CH_2=CMeCOO(CH_2)_3Si(OR)_3$	>90		硅树脂、硅橡胶
$HS(CH_2)_3Si(OR)_3$	>90		硅树脂、硅橡胶

中加入乙醇、乙醚作溶剂，有利提高 D_n 含量，但回收溶剂十分麻烦。若加入 0.3～1.0%的 n-$C_8H_{17}NH_2$[19]、Bu_4PBr[20]、$C_8H_{17}SO_3Na$[21]或 200ppm 的 $CF_3(CF_2)_7SO_3K$[22]等表面活性剂，则 D_n 含量可高达 90%，其中 D_4 约占 70%，可望在生产中应用。

广泛采用的环路法恒沸盐酸连续水解 Me_2SiCl_2 的工艺流程示于图 1。

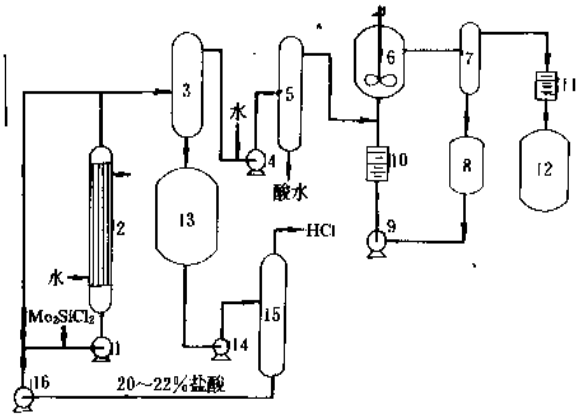


图 1　环路法恒沸盐酸连续水解 Me_2SiCl_2 工艺流程

1，4，9，14，16—离心泵；2—列管散热器；

3，7　分层器；5　水洗分层器；6—中和釜；

8—碳酸钠罐；10，11—过滤器；12　水解物罐；

13—除胶罐；15—解吸塔

将 Me_2SiCl_2 及 20～22%的恒沸盐酸按比例连续泵入由离心泵、管式散热器及耐酸管道组成的环路体系中，水解温度维持 30～40℃，生成的水解物经分层（上层）、水洗、中和、过滤后、进入贮罐，收率高于 98%。副产的浓度为 32%以上的浓盐酸（下层），经除去聚硅氧烷后，进加热的解吸塔脱出氯化氢（收率大于 90%），用作合成氯甲烷的原料。塔底得到 20～22%的恒沸酸，返回作水解原料。

水解产物中，D_n 及 $HO(Me_2SiO)_nH$ 约各占一半。可先蒸出 D_n，也可直接进行碱催化重排，使 $HO(Me_2SiO)_nH$ 转化为 D_n。工艺流程示于图 2。

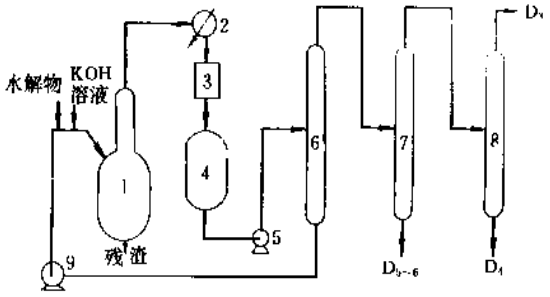


图 2　碱催化裂解重排制 D_n 的工艺流程

1　裂解釜；2　冷凝器；3—中和干燥器；

4—水解物罐；5，9—离心泵；6—脱高沸物塔；

7—中间塔；8—脱低沸物塔

将水解物以及氢氧化钾水溶液（浓度约 50%），按 100∶5～8（重量）连续加入裂解釜中，在减压及 130～160℃下进行裂解重排。其中，含 $MeSiO_{1.5}$ 及 Si—H 的硅氧烷成为硅醇钾盐留于釜底。生成的 D_n 经冷凝、中和、干燥收集于贮罐，收率大于 98%。质量组成为：D_3 10～15%，D_4 约 60%，D_5 约 20%，D_6 约 5%。需要时，可经分馏，以获得更高纯度的 D_4。

为了保证高温硫化硅橡胶的原料质量，可将 D_n 用 $(PNCl_2)_n$[23]处理，使硅氧烷醇含量低于 0.1%。若用 K_2CO_3 或 $KHCO_3$[24]处理，则 Si—OH 含量低于 1ppm，这对生产高质量的硅橡胶十分重要。

浓盐酸水解法[25]也已在工业上应用。此法使用 35%左右的浓盐酸水解 Me_2SiCl_2，D_n 收率与恒沸酸法相近，但可直接得到氯化氢气体，省去解吸装置，更为经济合理，但操作弹性较小。

$(MeHSiO)_n$、$(MeViSiO)_n$[26]、$[Me(CF_3CH_2CH_2)SiO]_n$ 也可相应由 $MeHSiCl_2$、$MeViSiCl_2$、$Me(CF_3CH_2CH_2)SiCl_2$ 出发制取。但 $(MePhSiO)_3$ 需由 $MePhSiCl_2$ 的水解物在甲苯中用 LiOH 催化重排而得。$(Ph_2SiO)_4$ 需由 Ph_2SiCl_2 在溶剂存在下先水解成 $Ph_2Si(OH)_2$，再重排而得，反应式如下：

$$Ph_2SiCl_2+2H_2O \xrightarrow{\text{甲苯、乙醇}} Ph_2Si(OH)_2+2HCl$$

$$Ph_2Si(OH)_2 \xrightarrow[EtOH]{KOH} (Ph_2SiO)_4$$

由 Me_2SiCl_2 与 $MeViSiCl_2$ 或 Me_2SiCl_2 与 $MePhSiCl_2$ 共水解缩合得到的产物，经催化重排后，可相应得到含 MeViSiO 或 MePhSiO 链节的环硅氧烷。但二甲基二苯基混合环体需由 $(Me_2SiO)_4$ 与 $(Ph_2SiO)_4$ 在氢氧化钾催化下共同重排而得。

3.2.3.　线状硅氧烷

聚合度（n）小于 10 的 $Me_3SiO(Me_2SiO)_nSiMe_3$ 及 $HO(Me_2SiO)_nH$ 是线状硅氧烷中间体的主要代表，并主要使用水解法及醇解法生产。

（1）$Me_3SiO(Me_2SiO)_nSiMe_3$　$Me_3SiOSiMe_3$（即 $n=0$）是结构最简单的非活性中间体，系由 Me_3SiCl 出发，采用如图 3 所示的釜式连续水解工艺流程制得，反应式如

下：

$$2Me_3SiCl+H_2O\longrightarrow 2Me_3SiOH\xrightarrow{H^+}Me_3SiOSiMe_3+H_2O$$

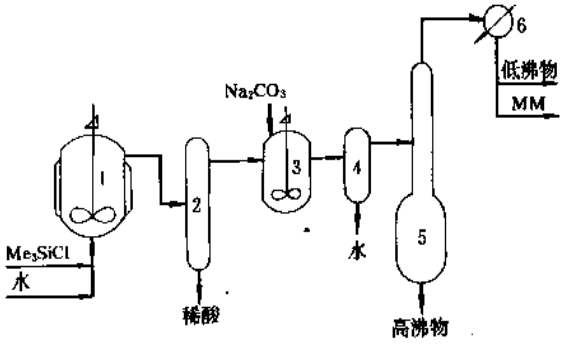


图3　釜式连续水解法生产 $Me_3SiOSiMe_3$ 的工艺流程
1—水解釜；2—分层器；3—中和釜；
4—脱水器；5—分馏塔；6—冷凝器

将 Me_3SiCl 及水按比例从底部进入搪瓷水解釜中，在低于30℃下反应，生成的水解物及稀盐酸进入分层器分层。上层为水解物，经中和、脱水、分馏后，得到纯度大于98%、收率高于95%的 $Me_3SiOSiMe_3$。

依同法，由 Me_2HSiCl、Et_3SiCl、$MePh_2SiCl$ 或相应的烷氧基硅烷出发，可以分别制得 $HMe_2SiOSiMe_2H$[27]、$Et_3SiOSiEt_3$ [2031-79-0] 及 $MePh_2SiOSiPh_2Me$。

$Me_3SiO(Me_2SiO)_nSiMe_3$ ($n=1\sim10$)，工业上主要采用共水解缩合法及催化重排法制备。前法生产成本较低，但产物分子量分布较宽，且存在氯化氢腐蚀等问题，故更多选用后法。化学反应式各如下：

$$Me_3SiCl+Me_2SiCl_2+H_2O\longrightarrow Me_3SiO(Me_2SiO)_nSiMe_3+(Me_2SiO)_m+HCl$$

$$Me_3SiOSiMe_3+(Me_2SiO)_4\xrightarrow{H^+\text{或}OH^-}Me_3SiO(Me_2SiO)_nSiMe_3+(Me_2SiO)_m$$

共水解缩合法的工艺流程参见图3，Me_2SiCl_2 的加入量取决于所要求的聚合度。催化重排法的工艺流程参见4.2.1.中图6及图7。两法收率均可达90%左右，回收的 $(Me_2SiO)_m$ 可返回用作原料。

广泛用作高真空扩散泵介质油的甲基苯基硅氧烷齐聚物 $MePh_2SiOMePhSiOSiPh_2Me$，可采用催化平衡法[28]、缩合法[29]及格利雅法[30]制取。

(2) $HO(Me_2SiO)_nH$ 低聚合度 ($n<10$) 化合物 $HO(Me_2SiO)_nH$ 的主要制法有二：

a. Me_2SiX_2 (X=Cl, OMe, OEt) 水解法　该法的化学反应式如下：

$$Me_2SiX_2+H_2O\longrightarrow HO(Me_2SiO)_nH+(Me_2SiO)_n+HX$$

例如，$Me_2Si(OEt)_2$ 在酸催化下采取两次水解的工艺[31]，可获得高收率的 $HO(Me_2SiO)_{2\sim10}H$。

b. Me_2SiCl_2 甲醇醇解法[32]　Me_2SiCl_2 与MeOH进行气相反应，可一步得到 $HO(Me_2SiO)_nH$ 及MeCl，反应式及工艺流程（图4）如下所示。

$$Me_2SiCl_2+MeOH\longrightarrow HO(Me_2SiO)_nH+(Me_2SiO)_n+MeCl+H_2O$$

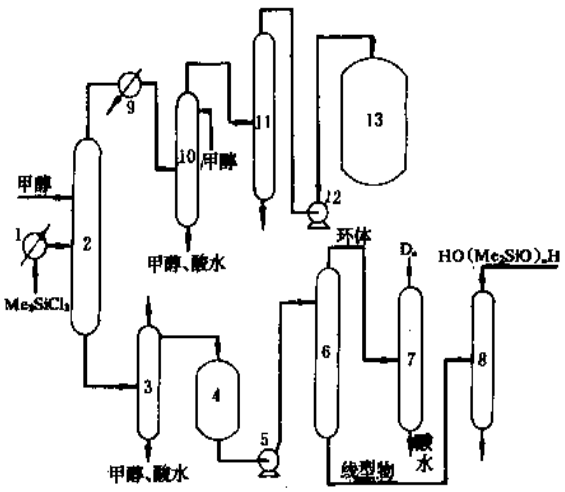


图4　Me_2SiCl_2 甲醇醇解制硅氧烷
1—预热器；2—反应塔；3—分层器；
4—硅氧烷罐；5—离心泵；6，11—分馏塔；
7，8—净化器；9—冷凝器；10—洗涤塔；
12—压缩机；13—液体氯甲烷罐

将气化后的 Me_2SiCl_2 及MeOH按摩尔比2∶1从不同部位进入反应塔，在60～100℃下进行反应，塔底得到的混合硅氧烷经过分层、分馏、净化以后，分别收集 $HO(Me_2SiO)_nH$ 及 D_n，两者质量比约为6∶4。塔顶得到的氯甲烷，经洗涤、分馏、净化后，压缩成液体送往甲基氯硅烷合成工序作原料。稀酸中的甲醇经分馏回收重作原料。

反应过程中如将 D_n 返回醇解反应系统，则可抑制环体生成，使反应产物中的 $HO(Me_2SiO)_nH$ 含量达到98%以上。D_n 在90℃下用56%的硫酸处理[33]，亦可转化成为 $HO(Me_2SiO)_nH$。

3.2.4.　含三官能链节硅氧烷

实用的含T链节的硅氧烷中间体，多数由 $RSiCl_3$ 或 $RSiCl_3$-R_2SiCl_2 或相应的烷氧基硅烷出发，经直接水解或醇解制成如表5所示的产品。

表5　含T链节硅氧烷中间体

硅　烷	制　法	产物类别	主要用途
$PhSiCl_3$	水　解	含SiOH中间体	硅树脂耐热漆
$PhSiCl_3+Me_2SiCl_2$	甲醇醇解	含SiOMe中间体	硅树脂绝缘漆
$PhSiCl_3+PrSiCl_3$	水　解	含SiOH中间体	制有机硅醇酸树脂
$PhSiCl_3+Ph_2SiCl_2$	甲醇醇解	含SiOMe中间体	硅树脂及改性硅树脂
$MeSiCl_3$	乙醇醇解	含SiOEt中间体	疏水涂料
$MeSi(OR)_3$	部分水解	含SiOR中间体	透明耐磨涂料
$MeSiCl_3+RSiCl_3$	甲醇醇解	含SiOMe中间体	建筑疏水涂料

由$RSiCl_3$出发制备中间体，70年代以前多采用间歇法生产，之后逐渐采用图5所示的双塔连续流程，可以高效率生产含烷氧基或羟基的硅氧烷中间体。

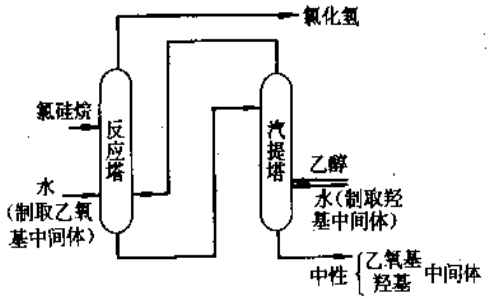


图5　连续生产中间体工艺流程

采用上述流程生产乙氧基中间体时，氯硅烷首先在反应塔内与水及由汽提塔上升的乙醇反应生成乙氧基硅氧烷中间体，而后进入汽提塔，在其中除去氯化氢得到中性产品。掌握进水量、进水位置以及操作条件是避免产物凝胶化的关键。制取含羟基硅氧烷中间体时，反应塔中生成的乙氧基中间体，在汽提塔内与进来的水反应，使乙氧基中间体转化为羟基硅氧烷，后者脱除乙醇后得到固体状羟基中间体。

3.3. 用　途

(1) 环状中间体中的$(Me_2SiO)_{3\sim7}$是制备甲基系列及共聚系列硅油、硅橡胶的主要原料。D_5、D_6还可用作卫生用品(止汗剂)的关键原料。$(MePhSiO)_4$、$(Ph_2SiO)_4$和$(Me_2SiO)_4$一起大量用于生产耐高温、耐低温、耐辐射、阻燃性的硅橡胶以及改性硅树脂。$(MeViSiO)_4$是制备甲基乙烯基硅生胶的重要原料，从而提高了硅橡胶的硫化活性、硫化胶的力学性能，它还是制取加成型硅橡胶及硅树脂不可缺少的原料。$(MeHSiO)_4$大量用于制取含MeHSiO链节的聚硅氧烷，后者广泛用作织物整理剂、加成型硅橡胶及硅树脂的交联剂以及硅氧烷改性有机聚合物的原料。$[Me(CF_3CH_2CH_2)SiO]_3$是制取耐油、耐溶剂的氟硅橡胶及耐污、疏水、防粘硅油的主要原料。

(2) 线状硅氧烷中间体，包括活性及非活性中间体，同样是制取硅油、硅橡胶的重要原料，有的产品还可直接用于各工业部门。其中，$Me_3SiO(Me_2SiO)_nSiMe_3$ ($n\leqslant3$)是控制硅油及硅生胶分子量的封端剂。$HIMe_2SiOSiMe_2H$在铂系催化剂作用下，可与含不饱和烃基的衍生物进行加成反应得到$XMe_2SiOSiMe_2X$[X=$(CH_2)_3NH_2$、$(CH_2)_2OCH_2CH\overset{O}{\frown}CH_2$、$(CH_2)_3OOMeC{=}CH_2$等]。例如，与$CH_2{=}CHCH_2NH_2$进行反应还可以生成$H_2N(CH_2)_3Me_2SiOSiMe_2(CH_2)_3NH_2$[27]。$XMe_2SiOSiMe_2X$是制取含$SiMe_2X$端基硅油的主要原料。

$Me_3SiO(MeHSiO)_nSiMe_3$也是制取含MeHSiO链节硅氧烷、改性聚硅氧烷及有机聚合物改性的主要原料。$MePh_2SiOSiPh_2Me$则是制备扩散泵用硅油及耐高温甲基苯基硅油的封端剂。

$MePh_2SiOMePhSiOSiPh_2Me$具有耐热、耐氧化及蒸汽压低、闪点高等优点，用作扩散泵介质油，极限真空可达10^{-8}Pa，广泛用于电子及冶金工业。

低聚合度的$HO(Me_2SiO)_nH$可直接用作高温硫化硅橡胶的结构控制剂。通过自身脱水缩合或与$(Me_2SiO)_4$进行催化平衡，可制成分子量更高的$HO(Me_2SiO)_nH$，后者是室温硫化硅橡胶的基础聚合物，也是织物及皮革等疏水、滑爽整理剂的主要成分。

$RO(Me_2SiO)_nR$用作聚硅氧烷链增长剂，以改进硅油，硅橡胶的性能；还可用于改性有机聚合物，使后者兼具硅氧烷的优点。

(3) 含三官能(T)链节的硅氧烷中间体，主要用于制取硅树脂及含T链节的硅油，还广泛用于改性有机树脂，使后者获得新性能与新用途。

4. 硅　油

硅油主要指室温下保持液态的线状聚硅氧烷，它可进一步分为非官能性硅油(如二甲基硅油、甲基苯基硅油、二乙基硅油)、硅官能性硅油(如羟基硅油、含氢硅

油、乙烯基硅油、烷氧基硅油）及改性硅油三类，有时也将液态支链聚硅氧烷及环状聚硅氧烷归入硅油范畴。硅油产品还包括由硅油加工成的消泡剂、脱模剂、表面活性剂、织物整理剂、纸张隔离剂及硅脂硅膏等。在三类硅油中，非官能性硅油产量最大，应用面也最广，但后两种发展较快。

4.1. 性　质

4.1.1. 物理性质

（1）硅油的一般物理性质示于表6。

（2）粘度特性　二甲基硅油的粘度随聚合度及压力的增大而提高。当分子量在 $2.75\times10^4\sim23.78\times10^4$ 时，粘度（η）与平均分子量（M）的关系符合下述经验式：

$$\lg\eta^{25℃}=3.29\lg M-11.78$$

两种不同粘度的二甲基硅油可以互溶，但不能与高苯基含量的硅油相溶。二甲基硅油粘温系数很小（低于0.62），其粘度（η）与温度（T）的关系符合下式（A、B、C均为常数）：

$$\lg(\eta+B)=A\lg T+C$$

（3）可压缩性及抗剪切性　二甲基硅油具有高压缩性，如粘度为1000mPa·s的产品，在1000MPa下体积可缩小7.36%。硅油的表观粘度随剪切速率提高而下降，但它的抗剪切能力超过矿物油20倍。

（4）耐高、低温性　二甲基硅油在150℃的空气中保持1000h，粘度仅增加2%。超过2000h时，甲基开始被氧化成甲醛、甲酸及二氧化碳等；在250℃下维持24h，将导致凝胶化；强酸、强碱、铅、硒、碲等也有促进硅油凝胶化的作用。

硅油的耐低温性能优异，粘度1000mm²/s以下的二甲基硅油，流动点低于−50℃。若引入5～7%（摩尔）的苯基，则流动点可降至−70℃。含支链的甲基硅油可在−90～−85℃下使用。

（5）界面特性　硅油的表面张力很小，六甲基二硅氧烷只有16mN/m，粘度大于20mm²/s的二甲基硅油为20～21mN/m，苯基硅油及聚醚改性硅油为22～28mN/m。硅油具有高度疏水性，但不影响被处理固体表面的透气性及原有力学性能。含氢硅油可形成牢固的疏水膜。

（6）吸湿性　二甲基硅油不溶于水，但容易吸湿。因此，用作电绝缘介质时，需注意水分对电性能的影响，

表6　硅油的物理性质

主链组成，%（摩尔）		CAS登录号	运动粘度（25℃）mm²/s	密度 g/cm³	折射率 n_D^{25}	流动点 ℃	闪点 ℃	表面张力（25℃）mN/m	热导率（65℃）W/(m·K)	介电强度 kV/μm	介电常数	体积电阻率 $\times10^{14}$ Ω·cm
Me_2SiO	其　它											
100		[63148-69-9]	10	0.940	1.3990	−73	210	20.0	1.3	1.4	2.60	1
100			100	0.968	1.4030	−55	302	20.9	1.5	1.4	2.75	1
100			1000	0.974	1.4035	−50	315	21.1	1.6	1.4	2.75	1
100			10^4	0.975	1.4035	−47	315	21.3	1.5	1.4	2.75	1
100			10^5	0.978	1.4035	−40	315	21.3	1.5	1.3	2.88	1
50	MePhSiO 50	[63148-52-7]	125	1.07	1.495	−45	302	24.7	1.4	1.3	2.88	1
91.2	MePhSiO 8.8		50	0.99	1.425	−73	282	25.0	1.4	1.3	2.79	1
91.2	MePhSiO 8.8		100	0.99	1.425	−73	293	24.1	1.5	1.3	2.80	1
95.6	Ph_2SiO 4.5	[68951-93-9]	100	1.00	1.421	−73	302	24.0		1.4	2.78	1
>90	$Me(C_6HCl_4)SiO$ <10	[68957-05-1]	70	1.045	1.428	−73	288	21.0	1.5		2.90	
0	MeHSiO 100	[63148-57-2]	25	0.98	1.397			20			2.88	
<10	$Me(CF_3CH_2CH_2)SiO$ >90	[63148-56-1]	300	1.25		−48		26				
92	$MeSiO_{1.5}$ 8	[68037-74-1]	50	0.972	1.403	−84	315	21		1.4	2.74	1

并应事先在减压下加热脱去水分后再使用。

(7) 与材料的相容性　甲基及苯基硅油易溶于非极性溶剂，且随苯基增加而加强，随粘度提高而降低。氰基硅油的溶解性与氰基含量有关，高氰基硅油不溶于大多数非极性溶剂。聚醚改性硅油可溶于水或醇中。长链烷基或脂肪酸改性硅油对动植物油及矿物油有相容性。二甲基硅油溶解空气、氮气、二氧化碳、水的能力比矿物油强，但通过加热及减压容易将它们逐出。硅油对大部分金属及非金属材料无腐蚀及不良影响，塑料及橡胶浸入加热的硅油中，增塑剂被逐出，使重量与体积减小、硬度提高。

(8) 比热容、导热系数及热膨胀性　硅油的比热容约为水的1/3，在0～200℃条件下，粘度低于1000mm²/s的二甲基硅油的比热容为1381.6～1716.5J/(kg·K)。甲基苯基硅油的导热系数约为水的1/4，并低于一般有机化合物，在65℃下为1.3～1.6W/(m·K)。二甲基硅油的体积热膨胀系数约为0.001/℃，并随粘度增加而减小。苯基硅油的热膨胀系数略小于甲基硅油。

(9) 透光性与传音性　硅油的折射率随粘度增加而提高，它可透过可见光，对紫外光的透过率随波长减小而降低。波长为250nm者透过率为50%。硅油能有效吸收波长为7900，9200，9800及12500nm的红外光。

硅油的传声速度随粘度提高而加快，随温度升高而变慢。大体接近有机油类，达到1km/s左右。

(10) 润滑性　二甲基硅油对塑料之间，橡胶之间，钢对青铜、镀铬、镀锌件之间的润滑性尚可，但对钢与钢间的润滑性很差。苯基硅油对钢钢界面的润滑效果较好。长链烷基硅油及氯代苯基硅油的润滑性更佳，但前者耐热性较差。

(11) 电性能　二甲基硅油的电气性能受温度和频率变化的影响较小。常温下的体积电阻率为$10^{15}\Omega\cdot cm$，200℃下约为$10^{11}\Omega\cdot cm$；介电损耗角正切与绝缘强度值在10^3～10^7Hz及−50～150℃范围内变化不大，分别为0.0006及40kV/2.5mm左右。甲基苯基硅油的介电损耗角正切值略大，氰基硅油及氟硅油的介电常数较高，具有抗静电作用。其中，氰乙基硅油的介电常数高达19.6。硅油吸湿后介电性下降。

4.1.2.　化学性质

(1) 非官能性硅油　常态下不与稀硫酸、稀盐酸、稀硝酸、碳酸、氨水、金属盐水溶液、3%浓度的过氧化氢、脂肪酸、硫黄等反应。但三氯化铁及无水氯化铝可使硅油凝胶化。无水氯化氢可断裂Si—O—Si键。大剂量辐射也可引起Si—C及C—H键断裂，导致硅油凝胶化。当侧基引入苯基或主链引入亚芳基后，可提高耐辐射性，达到10^6～10^7Gy。此外，硅油的有机基可氯化。

表7　硅官能团的反应

Si—X	反应类型	与Si—X反应的基团或化合物
Si—OH	缩　合	SiH，SiCl，SiOR，SiOOCR，SiONCMeEt，$SiONR_2$，$SiNR_2$，SiNROCR′，$SiOC(=CH_2)Me$ 以及相似的非硅化合物
Si—OR	缩　合	SiOAc，SiCl，SiOH，SiOR′等
Si—Cl	缩　合	SiOR，SiOH，SiONa，SiOAc，RMgCl，Na等
	水解、醇解	H_2O，ROH (R=Me，Et，Pr等)
	酸解、氨解	HOAc，NH_3，R_2NH，$H_2NCH_2CH_2NH_2$等
	还　原	LiH，$LiAlH_4$，NaH，$Al(BH)_3$
	加　成	>C=C<，C≡C，>C=O (硅及非硅化合物)
Si—H	缩　合	芳香族烃，脂肪族烃，卤代烃
	氧　化	空气，氧气
	水　解	H_2O
	醇　解	ROH，$HO(CH_2)_nOH$
	酸　解	RCOOH
	卤　代	元素卤，有机卤化物，无机卤化物
$SiCH=CH_2$	加　成	Cl_2，H_2，HCl，≡SiH，H，HS，>C=O，CH_2-CH-(环氧) 等
	聚　合	含$SiCH=CH_2$或其它不饱和化合物

表 8　改性硅油与有机物的反应

改性硅油官能团	有机物官能团								
	—OH	—Cl	—NH_2	—SH	—CH(O)CH$_2$	—COOH	—NCO	—CH=CH_2	—CH_2CH=CH_2
—OH	○	○			○	○	○		
—Cl	○		○	○					
—NH_2		○	○		○	○	○		
—SH		○		○	○		○	○	○
—$OOMeC$=CH_2				○				○	○
—CH(O)CH_2	○		○	○	○	○			

(2) 硅官能性硅油　其反应性取决于硅官能团(Si—X)的种类，并如表 7 所示。

(3) 改性硅油　反应性主要取决于硅原子上连接的碳官能团以及非 Si—C 键连接的有机链段。改性硅油的官能团与有机物中官能团的反应原则上遵循有机化学中的一般反应规律，并示于表 8 (○表示反应)[6]。

4.2.　制法与加工

4.2.1.　非官能性硅油

(1) 主要品种牌号　非官能硅油中二甲基硅油，$Me_3SiO(Me_2SiO)_nSiMe_3$，[63148-62-9]，是主要品种，产量约占 90%，其次为甲基苯基硅油及二乙基硅油。甲基长链烷基硅油按用途归入改性硅油范畴。表 9 列出非官能性硅油的主要牌号。

表 9　非官能性硅油主要牌号

产品名称	商品牌号			
	中国	日本[1]	美国[2]	俄国
二甲基硅油	201	KF96	DC200	ПМС
甲基苯基硅油	250	KF50	DC510	ПФМС
二乙基硅油	润滑油 5 号			ПЭС

① 信越化学工业(株)产品。
② Dow Corning 公司产品。

(2) 制法　非官能性硅油制法较多，主要采用催化平衡法。低粘度二甲基硅油，老工艺系以浓硫酸作催化剂，使 $(Me_2SiO)_4$ 及 $(Me_3Si)_2O$ 在 30～70℃下平衡后，再经水洗、干燥、减压下蒸除低沸点物而得。现多以酸性白土作催化剂[34]，在连续式或间歇式装置中，于 140～180℃下平衡后，滤去催化剂，即得中性硅油。如果使用阳离子交换树脂，特别是含氟的树脂作催化剂[35]，可在常温常压下连续生产中性二甲基硅油，十分方便。作为酸法的一个进展，可使用少量的 CF_3SO_3H 作催化剂[36]，平衡后用 NH_4HCO_3 或 $(NH_4)_2CO_3$ 中和，工艺也较简便。

中、高粘度的二甲基硅油，多采用碱法生产。即以 Me_4NOH 或 KOH 作催化剂，使 $(Me_2SiO)_4$ 及 $(Me_3Si)_2O$ 在间歇式或连续式反应器[37]中平衡后，再升温破坏 Me_4NOH 或加入 CO_2、H_3PO_4、Me_3SiOAc 等中和 KOH 而得。需要时，还可由低粘度二甲基硅油出发，在浓盐酸中与 Me_2SiCl_2 反应[38]，制得所需分子量的硅油。

由 $(MePhSiO)_4$、$(Me_2SiO)_4$、$Me_3SiO(Me_2SiO)_2SiMe_3$ 或 $MePh_2SiOSiPh_2Me$ 出发，在 Me_4NOH 催化下平衡可得甲基苯基硅油。通过调整 M/D 比值，即可得到不同分子量及品种的目的产物。

甲基长链烷基硅油，可由甲基含氢硅油出发，在铂催化下与长链 α-烯烃加成而得[39]。

二乙基硅油，可由 Et_2SiCl_2 及 Et_3SiCl 共水解缩合制得的预聚物，再经浓硫酸催化平衡而得。

下面重点介绍间歇式碱催化法生产二甲基硅油的工艺过程，它是主要的生产方法。同时介绍连续式阴离子交换树脂催化法生产二甲基硅油的新工艺。

a. 碱催化法　反应式如下：

$$\frac{n}{4}(Me_2SiO)_4 + Me_3SiO(Me_2SiO)_2SiMe_3 \xrightarrow{Me_4NOH} Me_3SiO(Me_2SiO)_{n+3}SiMe_3$$

$$Me_4NOH \xrightarrow{>130℃} Me_3N\uparrow + MeOH\uparrow$$

原料及要求：

D_4：无色透明，沸程 174～178℃；

MD_2M：无色透明，沸程 190～198℃；

Me_4NOH 硅醇盐(碱胶)：将 D_4 与 Me_4NOH 结晶按质量比 50∶1 加入反应釜内，在 70℃及减压通氮下脱水 2～3h，得到含 Me_4NOH 约 2%的透明油状碱胶催化剂。

工艺过程：采用如图 6 所示的工艺流程，将 D_4 及 MD_2M 按比例加入脱水釜中，加热通氮干燥，而后抽至带

搅拌的反应釜内，加入按硅氧烷质量约 0.01%的纯 Me_4NOH（折合成碱胶为 0.5%）作催化剂，在 85～90℃及 13.5kPa 下反应 3～4h，而后升温至 150℃以上使 Me_4NOH 分解，最后进入脱低塔，从塔顶脱去 D_4，塔底物经冷却、过滤得到透明的二甲基硅油，收率约 85%。回收的 D_4 可循环作原料。使用本法生产的中等粘度硅油，其闪点高于 290℃，倾点低于-45℃，热失重（150℃，3h）低于 0.2%。

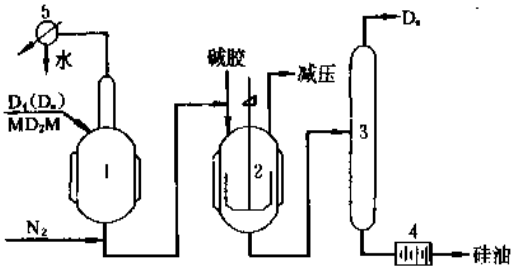


图 6　间歇式碱催化法硅油生产流程
1—脱水釜；2—反应釜；
3　脱低塔；4　过滤器；5—冷凝器

b. 阳离子交换树脂催化法　采用如图 7 所示的流程，将 D_4 及 MD_2M（或 MM）按一定比例由下部进入内填有阳离子交换树脂的反应塔中。在常温常压下反应，停留时间为 1h，单程转化率达 80～85%。顶部出来的产物进入脱低塔，在 220℃及低于 666Pa 下脱去 D_4（可返回用作原料）。塔底物经冷却、过滤后，得到粘度低于 50mm²/s、闪点高于 285℃、击穿电压为 40～50kV/2.5mm 的二甲基硅油。中国的晨光化工研究院及原民主德国的 Nuenchritz 化工厂均建有此法的生产装置；其优点是常温常压连续合成，无需搅拌，产品中性，电性能好。缺点是不宜生产粘度大的硅油。

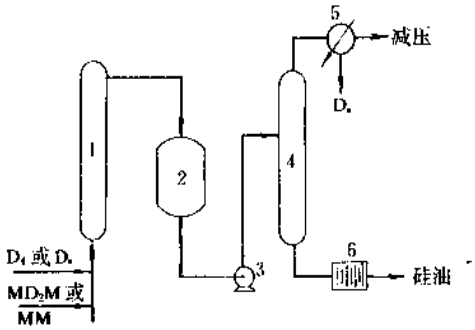


图 7　阳离子交换树脂催化法制硅油生产流程
1　反应塔；2　粗硅油罐；3—离心泵；
4　脱低塔；5　冷凝器；6　过滤器

4.2.2.　硅官能性硅油

硅官能性硅油中，以 $HO(Me_2SiO)_nH$（羟基硅油）用量最大，其制法可见本文 5.2.2.（2）。

其它常见品种尚有：

$Me_3SiO(Me_2SiO)_m(MeHSiO)_nSiMe_2$［68037-59-2］

$HMe_2SiO(Me_2SiO)_nH$［70900-21-9］（含氢硅油）

$ViMe_2SiO(Me_2SiO)_nSiMe_2Vi$（乙烯基硅油）；

$Me_3SiO(Me_2SiO)_m(MeViSiO)_nSiMe_3$［67762-94-1］（乙烯基硅油）

$(RO)_{3-m}Me_mSiO(Me_2SiO)_nSiMe_m(OR)_{3-m}$（烷氧基硅油，R=Me、Et；$m=1$，2）

$AcO(Me_2SiO)_nAc$（乙酰氧基硅油）

$Cl(Me_2SiO)_nCl$［67923-13-1］（氯封端硅油）

后两者应用面较小。下面分述其制法。

（1）含氢硅油　工业上主要采用氯硅烷共水解缩合法及硅氧烷催化平衡法制取[40,41]，共水解缩合法反应式如下：

$$Me_3SiCl+MeHSiCl_2+Me_2SiCl_2 \xrightarrow{H_2O} Me_3SiO(Me_2SiO)_m(MeHSiO)_nSiMe_3$$

水解法制备含氢硅油的工艺流程，见图 8。

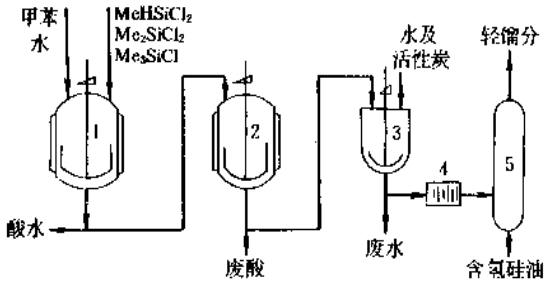


图 8　间歇法生产含氢硅油工艺流程
1—水解釜；2　平衡釜；3　水洗脱色釜；
4—过滤器；5—脱低塔

操作过程如下：将 Me_3SiCl、$MeHSiCl_2$ 及 Me_2SiCl_2（纯度 99%以上）按质量比 1∶16∶2 混匀，在搅拌下保持温度在 30℃以下，慢慢加入到内盛有 3 倍于单体质量的水及甲苯（水∶甲苯=19∶1）的搪瓷釜内，进行水解缩合反应（最好分两次水解）。静置分层后，将上层水解物用水反复洗至中性，而后移入平衡釜，加入水解物质量 4%的酸性白土作催化剂，在 30～40℃及搅拌下平衡 5h。滤去白土，送入脱低塔除去溶剂及低聚硅氧烷，塔底得到无色透明，粘度为 50mm²/s（25℃），含氢量大于 1.2%的含氢硅油。

采用间歇式制备含氢硅油的工艺流程，可参照图6。但不得使用碱性催化剂，防止Si－H键断裂。使用酸催化剂平衡后，可通入NH_3或加入Na_2CO_3将酸中和。

（2）乙烯基硅油　主要采用氯硅烷共水解缩合法、硅氧烷催化平衡法、$HO(Me_2SiO)_nH$与$ViSi(OMe)_3$催化缩合法制备[42]，反应式各如下。

共水解缩合法：

$$Me_2SiCl_2+Me_2ViSiCl\xrightarrow{H_2O}ViMe_2SiO(Me_2SiO)_nSiMe_2Vi$$

催化平衡法：

$$(Me_3Si)_2O+(Me_2SiO)_4+(ViMeSiO)_4\xrightarrow{OH^-}Me_3SiO(Me_2SiO)_x(ViMeSiO)_mSiMe_3$$

催化缩合法：

$$HO(Me_2SiO)_nH+ViSi(OMe)_3\xrightarrow{NaOH}Vi(MeO)_2SiO(Me_2SiO)_nSi(OMe)_2Vi$$

采用釜式连续水解法制取乙烯基硅油的工艺流程，可参照图3。所得产物经脱低塔除去低沸点化合物后，从塔底得到乙烯基硅油。若采用平衡法制备，则可参照图6所示工艺流程。若采用间歇式缩合法工艺，可将100质量份$HO(Me_2SiO)_nH$（数均分子量7.5×10^4）、以及1份$ViSi(OMe)_3$、0.016份NaOH加入反应釜内，在室温下搅拌1h，即可得到粘度（25℃）为178Pa·s的乙烯基硅油$Vi(MeO)_2SiO(Me_2SiO)_nSi(OMe)_2Vi$。

（3）烷氧基硅油　常用的合成方法有两种，即Me_2SiCl_2或$Me_2Si(OR)_2$的部分水解法与醇解法，或者由$HO(Me_2SiO)_nH$与$MeSi(OMe)_3$在NaOH催化下缩合而得[43]。反应式各如下。

部分水解与醇解法：

$$Me_2SiCl_2+H_2O/MeOH\longrightarrow MeO(Me_2SiO)_nMe$$

$$Me_2Si(OEt)_2+H_2O/EtOH\xrightarrow{H^+}EtO(Me_2SiO)_nEt$$

[27399-85-5]

缩合法：

$$HO(Me_2SiO)_nH+MeSi(OMe)_3\xrightarrow[MeOH]{NaOH}(MeO)_2MeSiO(Me_2SiO)_nSiMe(OMe)_2$$

采用部分水解、醇解法制备烷氧基硅油，可参照图5所示的工艺流程，产品的聚合度取决于加水量及工艺条件。如果采用缩合法工艺，可以将55质量份的$HO(Me_2SiO)_nH$（粘度50Pa·s）、1份$MeSi(OMe)_3$及0.09份NaOH/MeOH加入反应釜内，在室温下反应10min后，加入1%的Me_2SiCl_2溶液中和之，而后在减压下加热除去低沸物，得到粘度为42Pa·s的烷氧基硅油$(MeO)_2MeSiO(Me_2SiO)_nSiMe(OMe)_2$。

（4）其它硅官能硅油　乙酰氧基封端硅油可由$(Me_2SiO)_4$与$Ac_2O/AcOH$在$FeCl_3$、酸性白土等催化下开环聚合而得。还可由$(Me_2SiO)_4$及Me_2SiCl_2在含有$C_4H_9SO_3K$的水中先反应生成$ClMe_2SiO(Me_2SiO)_nCl$，后者再与AcOH反应生成$AcO(Me_2SiO)_nAc$[44]。氯封端硅油也可直接由Me_2SiCl_2与不足量的水进行部分水解反应而得，其聚合度决定于加水量。乙酰氧基封端与氯封端的反应式各举一例如下：

$$(Me_2SiO)_4+Ac_2O/AcOH\longrightarrow AcO(Me_2SiO)_nAc$$

$$Me_2SiCl_2+H_2O(\text{不足量})\xrightarrow{\text{溶剂}}Cl(Me_2SiO)_nSiMe_2Cl$$

4.2.3. 改性硅油

聚醚改性硅油是它们中用量最大和应用面最广的一个品种，其次为氨基硅油及环氧基硅油。90年代以来，甲基丙烯酰氧基硅油、氟烃基硅油及巯基改性硅油的用量也在增加。

（1）聚醚改性硅油　有Si－OC型和Si－C型两种。前者抗水解性较差，多由烷氧基硅油与羟基封端聚醚缩合而得[45]。后者水解稳定性好，是聚醚改性硅油中的主要品种，多由含氢硅油与不饱和聚醚通过铂催化加成而得[46,47]，反应式见式（1）及式（2）。

上述加成反应多在溶剂存在下进行，通过加入磷酸钠[48]及改进工艺，可实现无溶剂反应。若在反应后期加入稀盐酸处理反应产物，并经减压精制，则可得到近乎无味的目的产物[49]。

用作织物亲水整理剂的三元共聚型聚醚改性硅油，可采用以下工艺条件制取[50]。例如，在附有搅拌、温度

$$Me_3SiO(Me_2SiO)_x(MeHSiO)_mSiMe_3+CH_2=CHCH_2(OC_2H_4)_a(OC_3H_6)_bR\xrightarrow[\text{甲苯}]{H_2PtCl_6}Me_3SiO(Me_2SiO)_x(MeSiO)_mSiMe_3$$
$$|$$
$$(CH_2)_3(OC_2H_4)_a(OC_3H_6)_bR \qquad (1)$$

$$H(Me_2SiO)_nSiMe_2H+CH_2=CHCH_2(OC_2H_4)_a(OC_3H_6)_bR\xrightarrow[\text{溶剂}]{H_2PtCl_6}$$
$$R(OC_3H_6)_b(OC_2H_4)_a(CH_2)_3(Me_2SiO)_nSiMe_2(CH_2)_3(OC_2H_4)_a(OC_3H_6)_bR \qquad (2)$$

计及冷凝器的100L搪瓷釜中，加入所需的以下原料：$Me_3SiO(Me_2SiO)_a(MeHSiO)_bSiMe_3$（$m=50\sim200$，$n=5\sim50$）28kg，$CH_2=CHCH_2(OC_2H_4)_a(OC_3H_6)_bR$（R＝H、烷基；$a$、$b$均为10～50，且$a>b$）74kg，$CH_2=CMeCOOCH_2CH(O)CH_2$ 0.6kg，搅拌升温至80℃，加入配制好的H_2PtCl_6作催化剂（Pt用量为反应物总质量的15ppm），在85～90℃下反应4h，得到浅褐色透明、粘度为2000mPa·s（25℃），易溶于水的聚醚改性硅油（n_D^{25}1.442，d_{25}^{25}1.024），收率约99%。

（2）氨基改性硅油　根据氨烃基所在位置，分为端基型[51]及侧基型[52,53]两类，它们均可由两种或两种以上的硅氧烷催化平衡而得，也可由硅氧烷与烷氧基硅烷反应而得。反应式如下：

$$H_2NCH_2CH_2NH(CH_2)_3SiMe(OMe)_2+Me_3SiOSiMe_3+(Me_2SiO)_4\xrightarrow{KOH}Me_3SiO(Me_2SiO)_a[H_2NCH_2CH_2NH(CH_2)_3MeSiO]_mSiMe_3$$

[83481-00-9]

例如，侧基型氨基改性硅油，可在带搅拌的反应釜中加入94.16质量份的$(Me_2SiO)_4$，5.33份$H_2NCH_2CH_2NH(CH_2)_3SiMe(OMe)_2$，0.5份$(Me_3Si)_2O$及0.02份KOH，在130℃下反应10h，而后中和之，即可得到粘度（25℃）为1450mm²/s的目的物。

（3）环氧及甲基丙烯酰氧基改性硅油　多由含氢硅油与不饱和环氧化合物或甲基丙烯酸酯类经铂催化加成而得[54]，反应式如下：

$$Me_3SiO(Me_2SiO)_a(MeHSiO)_mSiMe_3+mCH_2=CHCH_2OCH_2CH(O)CH_2\xrightarrow{H_2PtCl_6}Me_3SiO(Me_2SiO)_a(MeSiO)_mSiMe_3$$
$$|$$
$$(CH_2)_3OCH_2CH(O)CH_2$$

$$Me_3SiO(Me_2SiO)_a(MeHSiO)_mSiMe_3+mCH_2=CMeCOOCH_2CH=CH_2\xrightarrow{H_2PtCl_6}Me_3SiO(Me_2SiO)_a(MeSiO)_mSiMe_3$$
$$|$$
$$(CH_2)_3OOCMeC=CH_2$$

所用工艺流程与聚醚改性硅油使用的相同，唯催化剂用量在50ppm左右。

（4）氟烃基改性硅油　主要由含氟烃基硅氧烷与其它硅氧烷在碱催化下按下式平衡而得[55]：

$$Me_3SiO(Me_2SiO)_mSiMe_3+(Me_2SiO)_4+[Me(CF_3CH_2CH_2)SiO]_3\xrightarrow{OH^-}Me_3SiO(Me_2SiO)_a[Me(CF_3CH_2CH_2)SiO]_mSiMe_3$$

具体过程是：所用原料先经真空脱水处理，将3体积份$(Me_2SiO)_4$、0.3份$Me_3SiO(Me_2SiO)_{1\sim10}SiMe_3$及0.1份$Me_4NOH$硅醇盐（含$Me_4NOH$1%）加入反应釜内，于通氮鼓泡之下升温至95～100℃，然后再加入3份$[Me(CF_3CH_2CH_2)SiO]_3$，平衡1h后，减压并迅速升温至150℃，以破坏催化剂，即得到粘度（25℃）大于500mPa·s的氟烃基改性硅油。

如欲制取羟基封端的氟烃基改性硅油[56]，可以由$[Me(CF_3CH_2CH_2)SiO]_3$及H_2O出发，在KOH催化下，以$MeO(C_2H_4O)_3Me$作助催化剂，进行开环聚合即可得到$HO[Me(CF_3CH_2CH_2)SiO]_nH$[68607-77-2]。

（5）巯基改性硅油　可由Me_3SiCl出发，经氯化、水解缩合成$(ClCH_2Me_2Si)_2O$[2362-10-9]，后者再与硫脲及氨反应生成$(HSCH_2Me_2Si)_2O$[18156-32-6]，并进而与$(Me_2SiO)_4$进行平衡，即可得到巯烃基封端的改性硅油$HSCH_2Me_2SiO(Me_2SiO)_aSiMe_2CH_2SH$[57]。

4.2.4.　硅油二次加工产品

硅油的二次加工产品，主要有消泡剂、脱模剂，织物整理剂、纸张隔离剂、硅脂硅膏及表面活性剂等，它们的总销售量远较纯硅油为大，两者之比约为7∶3。

（1）消泡剂　硅油表面张力低，溶度参数小，借助机械力或外加物质，容易分散（不是溶解）在起泡体系中，加之无毒无味，是一种十分理想的消泡剂。硅油消泡剂分为油型、脂膏型、固体型及乳液型4种，而以后者用量最大。

a. 油型　即直接使用硅油或硅油溶液。低粘度二甲基硅油消泡速度快，但持久性差；高粘度硅油与之相反，混合使用效果最好。硅油中混入煤油、混合石油溶剂、甲苯、乙酸乙酯、二氯甲烷、氟里昂等，可改善其操作性及对非水体系的分散性。例如，粘度为500mm²/s的二甲基硅油溶入氟里昂（F12），并装入带揿嘴的受压瓶中，可作为抢救肺水肿患者的气雾消泡剂。甲基苯基硅油适用于涂料及油墨的消泡，聚醚改性硅油具有自乳化作用，经水稀释即得乳液，但需在高于其浊点的温度下使用。

b. 脂膏型　纯硅油对水体系无消泡作用。混入一定比例的SiO_2、Al_2O_3、TiO_2等微粉，在捏合机或混炼机上捏炼成膏状物，可提高消泡效果。例如，将二甲基硅油与气相法白炭黑按9∶1（质量）先粗混，进而在三辊机中反复混炼均匀，再经热处理得到硅膏。后者在起泡的水体系或油体系中加入0.01%即能消泡。

c. 固体型　一般是在硅膏中混入乳化剂及固体增稠剂，即得到固体粉末型消泡剂。另一种方法是在支链状硅油中混入无机盐或有机盐制成粉末状消泡剂[58]，它们在水体系中的消泡效果持久。

d. 乳液型（O/W）　硅油乳液可通过乳液聚合法及

机械分散法制取。后法系将硅油或硅膏、表面活性剂，增稠剂及水等经过胶体磨或匀化器加工成乳液。为获得性能满意的乳液，除选用中等粘度的硅油外，还要选好乳化剂的离子特性及亲油亲水平衡值（HLB）。离子型乳化剂稳定性好，但容易起泡，故生产中多用司班、吐温、脂肪酸甘油酯以及月桂基封端的聚乙二醇等非离子型乳化剂。最好使用混合乳化剂；用作主乳化剂的HLB值宜小些，促进分散用乳化剂的HLB值宜大些，并使平均HLB值调整到8～12。此外，加入1%左右的增稠剂（如甲基纤维素钠、聚乙烯醇等），有利于提高乳液的稳定性。

制法示例一：将30质量份硅膏（由90份硅油及10份白炭黑配成）、70份二甲基硅油、3份吐温80、37份水，在容器内搅匀。补加100份水，再搅拌15min，得到粗乳液。将后者通过胶体磨研磨数遍，得到有效物含量为40%的硅油乳液消泡剂。

制法示例二：将30份（质量）硅膏（硅油：白炭黑为9：1），1份月桂基封端聚乙二醇，0.24份司班60，1.75份聚乙二醇，0.6份吐温65，1份增稠剂，30份水，在室温下搅匀。再加入30份水，搅拌0.5～1h，最后将胶体磨间隙调至0.25～0.28mm，研磨5遍得乳液。

(2) 脱模剂　脱模剂的制法与消泡剂大同小异。气雾剂型产品由硅油、石油气或氟里昂以及添加剂等在加压下液化混匀、装罐而得。脱模剂的种类、特性及用途示于表10[59]。

纸张隔离剂是脱模剂在纸张方面的一个应用，由于隔离强度可调，加工速度很高，已广泛用于生产压敏胶粘带、自粘板材及壁纸、标签、密封制品、合成革及塑料成型用纸、粘性物质及食品的防粘包装纸等。隔离剂按其交联固化方式分为脱氢缩合、硅氢加成及紫外光引发三种。按产品形态又可分为溶液型、乳液型及无溶剂型三种。使用的硅油主要为：羟基硅油、含氢硅油、乙烯基硅油及巯基硅油等。

(3) 织物整理剂　硅油大量用作纤维及织物后加工整理剂，从而显著提高产品的附加价值。

a. 疏水剂　在制取时，可以用$HO(Me_2SiO)_nH$及$Me_3SiO(Me_2SiO)_n(MeHSiO)_nSiMe_3$的乳液为疏水成分，再加入水溶性环氧树脂及交联剂等以提高疏水耐久性。于Sn、Zn、Pb、Zr、Al、Ti等的羧酸盐催化下，织物经浸渍、轧干、烘焙后，硅油交联成膜，赋予织物疏水性与柔软性。阳离子型$HO(Me_2SiO)_nH$乳液的制法为[11,60]：将18份（质量）阳离子乳化剂（$C_{12}H_{25}Me_2PhCH_2N^+Br^-$）及680份水在反应釜中搅拌溶解后，加入300份$D_4$及少量KOH，反应8h，用盐酸中和后，得到分子量大于10×10^4的羟基硅油乳液（硅油含量为20～30%）。

b. 柔软剂　在阴离子乳化剂$C_{12}H_{25}SO_3H$以及$C_{12}H_{25}SO_3Na$作用下，D_4在70℃水中反应得到的阴离子型$HO(Me_2SiO)_nH$乳液[12]，配入$MeSi(OMe)_3$等，可用于整理织物，赋予其柔软、平整、轻盈、挺括等特性。80年代后期及90年代初开发的微粒（硅油粒径小于0.15μm）硅油乳液技术[61,62]，能解决长期存在的漂油难题，并获得更佳的整理效果。如果使用氨基、环氧或羧基改性硅油微粒乳液整理织物，则可获得超级柔软的效果。表11列出各种改性硅油及其织物整理方面的效果。

此外，使用氨基或环氧改性硅油整理[63,64]，可赋予毛织品柔软、疏水、抗起球、高回弹及抗皱缩的性能。由$Cl(CH_2)_3Si(OMe)_3$或$ClCH_2Si(OMe)_3$与$RNMe_2$（R=$C_{8\sim16}$烷基）反应制得的$RMe_2N^+(CH_2)_{1\sim3}Si(OMe)_3Cl^-$杀菌剂[65]，通过Si—OMe的水解缩合反应可与织物表面相结合，这样，荷负电的细菌一旦与季铵阳离子接触，细胞壁即破坏而死亡，从而达到杀菌防臭目的。硅氧烷侧链带季铵盐基的产品[66]同样具有杀菌防臭作用。经硅油处理的纤维吸光能力增强，从而提高染色深度。例如使用氨基硅油与聚乙烯醇共同处理深黑色涤纶织物[67]，不仅可提高色深度，而且可改善耐久性。

表10　脱模剂种类、特性及用途

种　类	主要成分	特　性	用　途
油　型	二甲基硅油	通用	橡胶、塑料、铸件
	长链烷基硅油	可涂印	橡胶、塑料、铸件、压铸
溶液型	二甲基硅油	通用	橡胶、塑料、铸件
软膏型	二甲基硅油及填料	耐热	橡胶、塑料、铸件、弯管
乳液型	二甲基硅油	通用，可以水稀释	橡胶、塑料、铸件、玻璃
	甲基苯基硅油	耐热，可涂印	橡胶、塑料、压铸
	聚醚改性硅油	自乳化，贮存期长	橡胶、塑料、压铸
气雾型	二甲基硅油	使用方便	橡胶、塑料、压铸
	长链烷基硅油	使用方便，可涂印	橡胶、塑料、压铸、玻璃

表11　改性硅油整理织物效果

硅油	改性成分	用途及效果
活性	环氧基	改善白色及浅色布手感
	环氧基与聚醚	提高衬衫、内衣的吸水性及柔软性
	氨基	提高纯棉及混纺品柔软性，改善腈纶润滑性
	氨基与聚醚	提高内衣吸水、吸汗性
	醇基	仿麻加工，涤纶柔软剂
	醇基与聚醚	提高吸水吸汗性，防静电
非活性	长链烷基	改进原丝、原棉润滑性
	聚醚	提高亲水性、防静电、抗起球
	高级醇酯	与蜡并用改进缝纫线润滑性
	磷酸酯	原丝及原棉油剂
	氟烃基	增深、消泡、疏水、抗污

(4) 硅脂硅膏　硅脂硅膏系由硅油、增稠剂及添加剂配成的产品，使用皂类增稠的称硅脂，非皂类增稠的称硅膏。配制工艺主要使用分散法及气凝胶法。前法将硅油、增稠剂及添加剂在三辊机中混炼，真空热处理后，再用双辊机热炼而得。提高增稠剂比表面积及对硅油的亲和性，可有效改善分散性及均匀性。若遇到皂系增稠剂难分散时，可将金属皂预先在矿油中晶析成微粒，再于加压下用有机溶剂取代矿油，而后减压去除溶剂得到金属皂凝胶。后者易与硅油混匀。硅脂硅膏的组成及特性示于表12。

表12　硅脂硅膏组成及特性

组成			特性
基础油	二甲基硅油		轻润滑、密封
	甲基苯基硅油		高、低温润滑
	长链烷基硅油		润滑
	氯代苯基硅油		钢-钢界面润滑
	氟烃基硅油		耐化学试剂、润滑
增稠剂	皂系：Li、Na、Ca等的硬脂酸或辛酸盐		润滑
	非皂系	白炭黑	耐高温、透明
		炭黑	高温润滑
		金属氧化物（Al_2O_3、ZnO等）	导热
		聚四氟乙烯粉	提高滴点及界面润滑
		二硫化钼	润滑、耐热
添加剂	抗氧剂		提高耐热性及抗氧化性
	防锈剂		防金属腐蚀
	极压抗磨剂		提高界面润滑
	固体润滑剂		提高润滑性

4.3. 应　用

(1) 机械工业　纯硅油以及改性硅油除大量用作车辆风扇离合器工作油及刹车油外，还广泛用作塑料、橡胶零部件、飞机、冷藏库、真空泵、压缩机、速度表、转动表、雷达、光学精密仪器等的润滑剂；氟烃基硅油还可用作耐高温、长周期运转的无油轴承润滑剂、半导体工业用特殊压缩机的工作油。添加氯茵酸酯的二甲基硅油及四氯代苯基硅油，可分别用作耐极压、耐磨耗工作油及阻燃耐磨液压油。硅油作为防震介质广泛用于各种机械、设备及仪表的缓冲抗震，尤其适用于高冲击力的飞机或导弹起落架以及核能工程中的防震，甲基苯基硅油用作扩散泵介质油，可获得6.65×10^{-8}kPa的真空，能满意地用在电子、冶金、真空镀膜、原子能加速器、电子显微镜及质谱仪等方面。

(2) 电气绝缘　硅油以其优良的介电性、耐高低温性、冷却能力及化学惰性，被广泛用作变压器、电容器、电缆及晶体管的绝缘、散热、防潮及填充介质油，从而可缩小这些设备及器件的体积、增加其功率，提高可靠性和延长使用寿命的目的。

(3) 添加剂　油漆中加入少量低粘度二甲基硅油或聚醚改性硅油，即有匀色和防皱作用。若加入高粘度硅油则有消泡和改进延展作用。硅油用作层压板及装饰板涂料的防粘剂，可提高产品的光泽度及成品率。橡胶中加入硅油，可改善抗老化、脱模性及抗磨性。石蜡中加入少许硅油，可提高耐氧化及耐热性。聚醚改性硅油除大量用作聚氨酯泡沫材料的匀泡剂外，也可用作聚苯乙烯、橡胶及硅酸盐等泡沫材料的匀泡剂。硅油及其乳液涂于模具表面，使塑料、橡胶等制品易于脱模，从而提高产品合格率及生产效率。将硅油掺入热塑性树脂中可起内脱模作用，并提高树脂的流动性和制品的光洁度。

(4) 表面处理　玻璃表面用硅油处理可形成疏水性薄膜，可减少或避免因雨、雾或温度骤降而影响视线。光学玻璃、显微镜、放射镜片、照相机、望远镜、透镜及眼镜等均可进行处理（但硅油吸收光，故不宜用于处理吸收光谱的镜片）。陶瓷经处理后，其电绝缘性能即不会因潮湿而改变。皮革处理后，具有疏水性、防霉性及耐腾性，拉伸强度提高11～14%，而透气、透汽性不变。灰浆中掺入硅油乳液，可改善均匀性、易和性及制品的力学性能。金属表面处理后，可提高防潮、防腐及防冻性能。

(5) 医药及日用化学品　利用硅油的疏水、抗粘、表面活性及生理惰性，已用作肺水肿、肠胃臌胀、胃镜检查及人工心肺机等的消泡剂。硅油乳液与毛果碱配合可治疗青光眼。硅油在治疗关节炎和防湿疹方面也有效。作为药品赋形剂及添加剂，硅油可防止锭剂吸潮变质。此外，在发酵法生产抗生素中用作消泡剂，在绷带生产中

用作隔离剂。

甲基硅油、甲基苯基硅油、聚醚改性硅油及氨基改性硅油等在日用化学品，包括护肤液、洗液、气溶胶、化妆品、香料、止汗剂、除臭剂、护发品、防晒剂、洗涤剂及抛光剂等方面的应用发展较迅速。

5. 硅橡胶

1945年首先问世的高温硫化硅橡胶(HTV胶)，系以高分子量的线状聚二甲基硅氧烷为生胶，混入补强填料及过氧化物等，在加热加压下硫化成制品。之后又推出硫化活性高和压缩永久变形小的甲基乙烯基硅橡胶、耐高低温的甲基苯基硅橡胶和耐油、耐溶剂的氟烃基硅橡胶等。50年代中，开发成功的双组分及单组分室温硫化(RTV)硅橡胶，系以端羟基聚二甲基硅氧烷为基础聚合物，混入交联剂、催化剂及填料后，在室温下交联成的弹性体。进入60年代，又增添了加成型硫化液体硅橡胶。70年代以来硅橡胶的工业进展已有评述[68,69]。表13列出3类硅橡胶使用的基础聚合物的性质。

表13　硅橡胶用聚硅氧烷的性质

聚硅氧烷	高温硫化硅橡胶	室温硫化硅橡胶	加成硫化硅橡胶
粘度，mPa·s	约2×10^7(固体状)	$200\sim10^4$	$5\times10^3\sim1\times10^5$
分子量，10^4	40～80	1～10	1～10
聚合度，10^3	5～10	0.1～1.0	0.1～1.0
交联机理	加热过氧化物引发	室温缩合或加成反应	升温加成反应

在国际市场上，HTV硅橡胶多以基胶或混炼胶形式出售，中国则以生胶为主上市；RTV硅橡胶及加成型硅橡胶国内外均以胶料为主出售。

5.1. 性　质[68,69]

(1) HTV硅生胶物理常数示于表14。

表14　HTV硅生胶物理常数

类　型	密　度(25℃) g/cm³	玻璃化温　度 ℃	Williams可塑度(ASTM　D 926)
甲基硅生胶	0.98	−123	95～125
苯基硅生胶	0.98	−113	135～185
氟烃基硅生胶	1.25	−65	

(2) 弹性状态　硅橡胶弹性可用应力-应变图(弹性模量)评价，并很少受温度变化的影响。其弹性模量及压缩永久变形值主要取决于交联密度及填料含量。甲基硅橡胶在150℃下压缩22h，压缩永久变形值约为60%，乙烯基硅橡胶在同样条件下只有8～10%。提高二段硫化温度可进一步降低此值。

(3) 耐热性　硅橡胶在150℃的热空气中，可工作2～4年，200℃下为1年，250℃下为100d，300℃下约14d。添加耐热助剂者能耐315℃，短时间甚至可耐900℃。但在隔绝空气条件下受热，却容易发生分子断裂而变软。硅橡胶可长时间耐130℃的水蒸气，故医用制品允许蒸汽消毒。但在高压蒸汽下容易断裂。

(4) 耐寒性　硅橡胶为非结晶性弹性体，通用硅橡胶的脆性温度为−60℃，引入7.5%(摩尔)苯基的硅橡胶，在−112℃下仍有弹性。硅橡胶的力学性能在−50～200℃内变化不大。

(5) 耐候性　硅橡胶在40℃下暴露在含2%臭氧的气氛中70h，不龟裂，力学及电气性能也极少受影响。因此硅橡胶的耐候性能远优于其它橡胶，在户外曝晒5年，其撕裂强度仅降低50%。

(6) 耐辐射性　甲基硅橡胶在$4\times10^5\sim5\times10^5$Gy(1Gy=100rad)剂量照射下，伸长率仍能保持50%。含苯基的硅橡胶耐10^6Gy，主链含亚芳基的硅橡胶可耐10^7Gy的照射。

(7) 力学性能　常态下的力学性能不如一般橡胶。硬度为20～90(邵氏A)的硅橡胶，其拉伸强度为5.0～14MPa，相对伸长为200～1000%，撕裂强度为10～40kN/m。力学性能变化幅度较大，是因交联结构及填料性质各异所致，但在高温(200℃)或低温(−50℃)条件下的力学性能却远高于一般橡胶。

(8) 电气性能　硅橡胶当频率低于10^5Hz及温度低于230℃时电气性能变化很小，表15列出硅橡胶的主要电气性能。

表15　硅橡胶的主要电气性能

电气性能	电子电气用硅橡胶		
	HTV胶	RTV-1(脱酮型)	RTV-2胶
介电常数	2.5～3.1	2.5～3.1(50Hz)	2.6～3.8(10^5Hz)
介电强度(常态)，kV/mm	25～29	>22	21～30
介电损耗角正切值	0.001～0.003	0.001～0.002(50Hz)	0.002～0.006(10^5Hz)
体积电阻率(常态)，Ω·cm	$10^{15}\sim10^{16}$	$>10^{14}$	$10^{12}\sim10^{15}$

此外，硅橡胶即使燃烧，也很少产生导电性物质，故其耐电弧性可达250s，抗电弧径迹性达2.5～3.5kV/6h，抗电晕性约为40kV。然而，硅橡胶中混入炭黑及金属粉

等导电性物质时，可获得体积电阻率为 10^{-4}～$10^{3}\Omega\cdot cm$ 的导电性硅橡胶。

(9) 耐化学试剂性　室温下，硅橡胶可抗稀酸及稀碱，但随酸、碱浓度增加及温度升高，其化学稳定性下降。硅橡胶的耐溶剂、耐油性能与一般橡胶相当。表 16 为硅橡胶室温下浸入溶剂 7d 及浸入 150℃热油中 14d 的体积变化情况。

表 16　硅橡胶的耐溶剂及耐油性能

溶　剂 (室温下 7d)	体积增加 %	油　类 (150℃下 14d)	体积增加 %
丙酮	15～25	ASTM1 号油	5
四氯化碳	>150	ASTM2 号油	8
乙醇	0～10	ASTM3 号油	40
异辛烷	>150	SAE20W20 号油	25
二甲苯	>150	硅油 (运动粘度 100mPa·s)	30

但氟硅橡胶及腈硅橡胶的耐油、耐溶剂性能优异。

(10) 脱模性与粘接性　聚硅氧烷表面张力低，即使混入高比例的填料后也仍然较低。RTV-2 硅橡胶对大多数基材具有脱模性，但 RTV-1 硅橡胶却具有较好的粘接性，HTV 硅橡胶介于上述两者之间。为了提高硅橡胶对基材的粘接性，使用底涂料处理基材表面或将粘接性基团引入硅氧烷中都十分有效。

(11) 透气性　硅氧烷分子间的作用力很弱，即使交联后，分子间的活动性仍较大，故硅橡胶具有高透气性，而广泛用作气体分离膜。表 17 列出几种弹性体的透气性。

表 17　几种弹性体的透气性

弹性体	透气率 $10^{6}cm^{3}/(s\cdot cm)$	弹性体	透气率 $10^{5}cm^{3}/(s\cdot cm)$
硅橡胶	60	聚氯乙烯	0.014
天然橡胶	2.4	聚四氟乙烯	0.0004
丁基橡胶	0.24		

(12) 阻燃性　硅橡胶阻燃性优良，其燃点高达 450℃，燃烧时冒烟量少，且不释放有害气体，烧后形成的 SiO_2 灰烬仍为介电物质，故硅橡胶是最安全的电绝缘材料。阻燃级硅橡胶还具有自熄性，使用尤为安全。表 18 为几种弹性体的燃烧性能对比。

(13) 流动性　硫化前的硅橡胶有流动性，并可通过填料调节。加工过程中需防胶料过早硫化。结构化不严重的胶料，通过返炼即可破坏氢键使其软化。胶料中加入短链羟基封端硅油或使用硅烷处理过的白炭黑为填料，均可避免或延缓胶料变硬。

表 18　几种弹性体的燃烧性能

弹性体	极限氧指数 %	弹性体	极限氧指数 %
硅橡胶 (VMQ①)	26～42	苯乙烯/丁二烯	21.6
氯丁橡胶	36.5	乙烯/丙烯三元共聚物	23.5
氯磺化聚乙烯	30.7	交联聚乙烯	20
丁腈/聚氯乙烯	30.6	聚氯乙烯	24.3

① 乙烯基。

(14) 可压缩性　硅橡胶弹性模量低、吸震能力强，并很少受温度变化的影响。即使经长周期交变负荷后，体积变化也很小。硅橡胶遇到震动或冲击时，机械能转化为热能，而硅橡胶耐热性优良，故影响不大，这也是硅橡胶具有优异抗疲劳性的原因。

(15) 生理惰性　硅橡胶无毒、无味，与人体皮肤长时间接解无刺激感。植入人体内，对组织反应小，不发生炎症，耐生物老化，力学性能也很少受到影响，是公认的最安全的合成材料之一。

5.2.　制造及加工

5.2.1.　高温硫化硅橡胶 (HTV 胶)

(1) 品种牌号及特性　HTV 胶根据加工深度分为生胶、基胶及混炼胶 3 类。生胶是分子量为 40×10^{4}～80×10^{4} 的聚二有机基硅氧烷，是 HTV 胶的基础聚合物。生胶中混入补强填料即得基胶，后者再进一步混入其它填料、结构控制剂，必要时还可加入硫化剂，即得混炼胶。表 19 列出生胶的主要品种及牌号。

甲基硅生胶硫化活性低，硫化胶压缩永久变形大；乙烯基硅生胶容易硫化，硫化胶压缩永久变形小，现已取代甲基硅生胶成为 HTV 胶中的代表性产品；苯基硅生胶可加工成耐低温，耐辐射、耐烧蚀的制品，氟硅生胶可加工成耐油、耐溶剂的制品。

(2) 生胶制法　以乙烯基硅生胶为例，当前主要采用碱催化聚合法[37]及酸催化聚合法[70]生产，其反应式各举例如下：

$$(Me_2SiO)_4+(MeViSiO)_m+$$
$$Me_3SiO(Me_2SiO)_2SiMe_3 \xrightarrow{Me_4NOH\ 于\ 110℃或\ KOH\ 于\ 140℃}$$
$$Me_3SiO(Me_2SiO)_n(MeViSiO)_mSiMe_3+(Me_2SiO)_{3\sim7}$$
$$HO(Me_2SiO)_nH+HO(MeViSiO)_mH+$$
$$Me_3SiO(Me_2SiO)_2SiMe_3 \xrightarrow{(PNCl_2)_{3\sim6}}$$
$$Me_3SiO(Me_2SiO)_n(MeViSiO)_mSiMe_3+(Me_2SiO)_{3\sim7}+H_2O$$

表19 硅生胶主要品种及牌号

硅生胶	CAS登录号	符号	主要链节	产品牌号		
				中国	日本①	美国②
甲基	[9016-00-6]	MQ	Me_2SiO	101	SH400	SE76
乙烯基	[67762-94-1]	VMQ	Me_2SiO, MeViSiO	110	SH410	SE31
苯基	[9003-12-3]	PVMQ	Me_2SiO, MeViSiO, {MePhSiO / Ph_2SiO}	120	SH440	SE517
氟硅	[25791-89-3]	FVMQ	Me_2SiO, MeViSiO, $Me(CF_3CH_2CH_2)SiO$	SF2801		LS420

① トーレシリコーン(株)产品。

② LS420为DC公司产品，其余为GE公司产品。

常用的碱催化剂有：KOH、Me_4NOH、Bu_4POH以及它们的硅醇盐；酸催化剂主要为$(PNCl_2)_{3-6}$、CF_3SO_3H等。不论使用何种催化剂，平衡后，生胶分子量均可达40×10^4～80×10^4(平均聚合度，$n+m=6000$～12000)，转化率为85～90%。聚合工艺可依需要选用间歇法或连续法，其中，连续式碱法生产的具体过程如下。

a. 主要原料及要求　$(Me_2SiO)_4$：无色透明，沸程174～175℃，T链节<0.02%(质量)，M链节<0.01%(质量)，SiOH及SiH均低于10ppm。$(MeViSiO)_4$：无色透明，沸程109～113℃/1.3kPa。$Me_3SiO(Me_2SiO)_2SiMe_3$及Me_4NOH硅醇盐(碱胶)：参见4.2.1.(2)a.。

b. 工艺过程　采用图9所示的工艺流程。

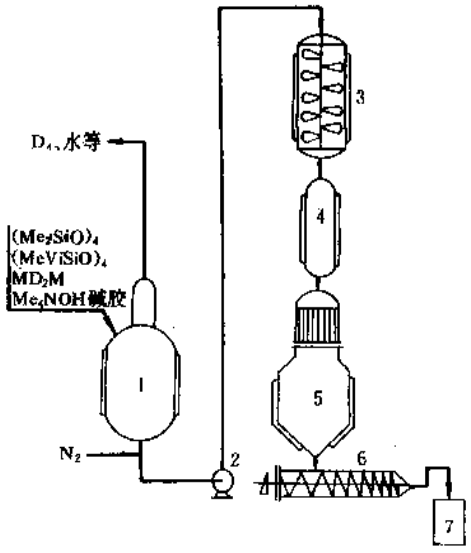


图9　乙烯基硅生胶生产流程

1—脱水釜；2—离心泵；3—聚合器；4—熟化器；5—脱低沸物器；6—出胶机；7—生胶容器

先将过滤后的$(Me_2SiO)_4$送入脱水釜，在50℃左右通氮并在减压下除去水分，而后按质量比$(Me_2SiO)_4$：$(MeViSiO)_4$：$Me_3SiO(Me_2SiO)_2SiMe_3$：Me_4NOH(纯)=100：0.17：0.01：0.03，将后3种原料加入脱水釜中再行脱水，将干燥好的混合原料连续泵入带扇叶式搅拌器的聚合器内，在100～110℃下反应，停留时间维持1h，而后进入至120℃下的熟化器，使分子量增长到40×10^4～80×10^4，再连续流入附有加热器及筛板的脱低沸物器，在180～200℃及1.3kPa下破坏催化剂并脱去低沸物，得到的生胶经螺杆出料机送入产品包装桶。收率按D_4计为85～90%。回收D_4约10%，生胶中的乙烯基含量约0.15%。

采用静态混合器组作聚合反应器[71]的技术也已在生产中获得应用。使用氢氧化钾碱胶作催化剂时，需在140℃下反应2～4h，方能达到所要求的分子量。然后加入气相法白炭黑或从反应器底部分散通入二氧化碳将氢氧化钾中和，经减压除去低沸物后，可得到无味的产品。

在上述工艺中，若不加$(MeViSiO)_4$，则可以得到甲基硅生胶。如果以$ViMe_2SiOSiMe_2Vi$全部或部分代替$Me_3SiO(Me_2SiO)_2SiMe_3$，则得到含端乙烯基的硅生胶。如在$(Me_2SiO)_4$、$(MeViSiO)_4$、$Me_3SiO(Me_2SiO)_2SiMe_3$中，再加入不同比例的$(MePhSiO)_4$或$(Ph_2SiO)_4$，则得到不同苯基含量的苯基硅生胶。制取氟硅生胶时，使用碱性过强的KOH、Me_4NOH等作催化剂，往往得不到高分子量的产物，故常用NaOH或LiOH作催化剂[55,72]。主链含亚苯基或亚苯醚基的硅生胶，可由$HOMe_2SiC_6H_4SiMe_2OH$或$HOMe_2SiC_6H_4OC_6H_4SiMe_2OH$、$(Me_2SiO)_4$、$(Ph_2SiO)_4$及$(MeViSiO)_4$出发，进行碱催化重排而得。

(3) 配合　由于硅生胶单独硫化时，拉伸强度仅达0.4MPa，而它们又有很高的补强潜力，故配合与补强是提高硅橡胶强度的关键技术。硅橡胶配合所用物料，除生胶、补强填料及硫化剂外，还需选用增量填料、结构化控制剂、增塑剂、增粘剂、硫化促进剂、着色剂、内脱模剂、发泡剂、溶剂等。例如使用端乙烯基硅生胶[73]，并配以处理过的白炭黑，可得到拉伸强度为12.8MPa、相对伸长为1080%的高强度硅橡胶；若辅以多乙烯基硅氧烷及多苯基苯基乙烯基硅氧烷[74]，则可使硫化胶的拉伸

强度及撕裂强度分别达到 13.5MPa 及 58.8kN/m；使用由 $Si(OMe)_4$ 与 $Me_3SiNHSiMe_3$ 水解缩合制得的湿法硫水白炭黑（WPH）[75]，可使硫化胶拉伸强度达到 13.8MPa，达到了气相法白炭黑的补强水平，但还存在压缩永久变形值偏大的缺点。

白炭黑是硅橡胶最有效的补强填料，一般情况下，比表面积愈大，补强效果愈好。但白炭黑的表面物化特性因制法不同而差异很大（见硅化合物），对硅橡胶的补强、加工及硫化胶性能均有很大影响。

除补强填料外，常用的半补强及增量填料有硅藻土、碳酸钙、石英粉、硅酸钙、硅酸锆、氧化锌、氧化铁、二氧化钛等。通过它们可达到调整硅橡胶的硬度、改进加工性及降低成本的目的。各类填料对硅橡胶力学性能的影响可见文献［76］。

炭黑对硅橡胶的补强效果不好，但可提高导电性，特别是乙炔炭黑及大比表面积中空球型炭黑可获得体积电阻率小于 1Ω·cm 的导电硅橡胶[77]。各类炭黑对硅橡胶体积电阻率的作用示于图 10。

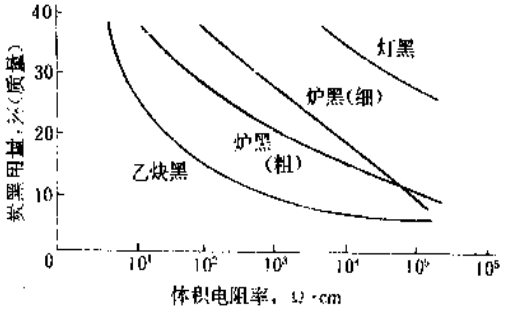


图 10　炭黑用量对体积电阻率的影响

表 20　混炼硅橡胶品种及其硫化胶性能

品　种	硬　度 (JIS C 2123)	拉伸强度 MPa	撕裂强度 kN/m	相对伸长率 %	压缩永久变形 (200℃，4h 再加以 180℃，22h) %
一般成型	30～50	6.5～9.0	8～14	340～620	10～12
耐油及低压缩永久变形	55～80	7.8～8.5	约 10	105～320	8～13
不需二段硫化	42～78	5.0～8.0	9～12	150～350	8～15
高强度	52～68	9.2～10.0	约 41	520～740	30～32
耐高温	50～80	8.5～10.0	18～24	280～590	25～42
电线电缆	50～60	7.5～11.0	11～20	380～460	32～45
阻燃	53～65	6.0～9.0	16～25	320～400	20～40
医疗制品	52～70	9.7～10.2	42～45	490～520	45～50
透明制品	55～70	9.5～11.0	22～26	340～420	
辊筒	61～80	8.4～9.4		120～250	9～10
耐蒸汽制品	60～70	9.0～9.8	15～17	310～350	5～10
导电制品	60～70	6.5～7.0	10～13	250～280	约 15

表 21　HTV 胶常用的过氧化物硫化剂

名　称	简　称	用　量 %(重量)	硫化温度 ℃	适用范围	应用形式
过氧化苯甲酰	BP	0.5～1.0	110～135	通用、模压、蒸汽连续硫化。粘接用	50%膏状物
2,4-二氯过氧化苯甲酰	DCBP	1～2	100～120	通用、模压、热空气或蒸气连续硫化	50%膏状物
2,5-二甲基-2,5-二叔丁基过氧化己烷	DBPMH	0.5～1.0	160～170	VMQ 专用、模压、厚制品、含炭黑胶	12～50%膏状物
二叔丁基过氧化物	DTBP	1～2	160～180	VMQ 专用、模压、厚制品、含炭黑胶	20%膏状物
过氧化二异丙苯	DCP	～1	150～160	VMQ 专用、模压、厚制品、含炭黑胶、蒸汽连续硫化。粘接用	20～40%膏状物
过氧化苯甲酸叔丁酯	TBPB	1～2	135～155	通用、海绵制品、溶液	20%膏状物

混炼胶中的聚硅氧烷分子，在室温下即可与白炭黑表面的Si—OH产生氢键结合，使胶料变硬（结构化），严重时不能使用。为解决此问题，可以在胶料中混入结构控制剂，如$Ph_2Si(OH)_2$、$Me_3SiNHSiMe_3$、$Me_2Si(OMe)_2$、$MePhSi(OMe)_2$、$MeO(Me_2SiO)_{1\sim3}Me$、$HO(Me_2SiO)_{1\sim10}H$等。它们优先向填料表面的Si—OH取向，从而可阻挡白炭黑与生胶分子形成氢键；也可事先将白炭黑用有机氯硅烷或六甲基二硅氮烷等处理，以减少Si—OH，同时改善生胶对填料的亲和性与浸润性，达到进一步提高硫化胶力学性能的目的。

(4) 加工

a. 混炼　胶料的混炼可使用双辊（或三辊）炼胶机、捏合机或密炼机，并按生胶、结构控制剂、白炭黑、添加剂、硫化剂的顺序加料。采用双辊机混炼时，加入硫化剂后，混炼温度不得超过50℃，混炼时间不宜超过1h，既要保证各组分分散均匀，又要防止过早硫化。不含硫化剂的混炼胶，可在150～180℃下捏炼1～6h，以促进填料对生胶的分散与浸润，从而有利提高硫化胶的强度。最后通过不锈钢网过滤，即得混炼胶。使用时，配入所需添加剂及硫化剂，并在双辊机中返炼均匀，即可用于加工制品。还有一类称为基胶的产品，先是由生胶混入20～30质量份白炭黑而得，使用前再加入添加剂及硫化剂。表20列出混炼胶的主要品种及其硫化胶性能[78]。

b. 加工及硫化　经过返炼的混炼胶即可采用模压、挤压或滚压等方法将坯胶制成所需的形状，进而硫化成弹性制品。热硫化硅橡胶主要使用如表21所示的有机过氧化物作硫化剂。

硫化过程首先是过氧化物热分解成自由基（R·），后者再引发聚硅氧烷侧基实现交联，其反应式可见文献[79]及本条目2.2.3.(7)。

硅橡胶的成型加工方法简介如下（另见橡胶加工）。

(a) 模压法　将坯胶放进模腔内，合模后置于平板压机上加热加压完成硫化。取出成型物，再进行二段硫化即得成品。严格控制温度、压力及合模速度是关键。传递模压是模压法的改进，坯胶通过上部注入室进入模腔，可缩短成型周期，并能生产形状复杂的制品。

(b) 注射法　坯胶先在常温或低温的机筒中塑化，藉助柱塞或螺杆，通过喷嘴、主流道、分流道进入模腔硫化。具有成型周期短、坯胶损失少等优点。

(c) 挤出法　坯胶在螺杆挤压下，通过口型连续成型。生产胶管时，机头上还需附上芯型及支架。成型品可采用热空气硫化或热浴硫化。

(d) 压延法　坯胶通过两个或多个相向转动的压延辊加工成薄膜或片材，调节最后一道辊隙以控制制品厚度，最后用引离辊将制品从压延机剥离下来。

(e) 涂布法　坯胶中加入溶剂配成胶液，通过刮刀、辊舐或转移辊等将胶液涂布在基材表面，再经加热硫化得制品。

除不需二段硫化的胶料外，其余胶料制成定型制品后，一般还需在200℃左右的通风烘箱中进行若干小时的二段硫化，以除去硫化剂分解产物以及稳定并提高制品的力学性能及电气性能。

(5) 改性硅橡胶　聚硅氧烷通过物理或化学方法引入有机链段或有机聚合物，可改变原有的分子结构、分布、结合及聚集状态，从而带来新的性能，克服原来的某些缺陷。例如，三元乙丙橡胶（EPDM）与硅橡胶复合[80]，可得到耐热、耐候及压缩永久变形性优于EPDM，力学性能及耐蒸汽性能优于硅橡胶的产品。丙烯酸橡胶（ACM）与硅橡胶复合[81]，可得到耐油及力学性能优于硅橡胶，耐热性及耐寒性优于ACM的产品。氟烃橡胶与硅橡胶共硫化[82]，可得到耐高低温、耐油性及耐辐射性能良好，价格低于氟烃橡胶的产品。上述3类改性硅橡胶已在日本等国生产，发展较快。乙烯-醋酸乙烯共聚物（EVA）也可与硅橡胶复合[83]，从而发展新用途。

采用化学改性的方法，主要是通过活性阴离子聚合、逐步缩聚、硅氢加成及自由基共聚等反应，制得聚二甲基硅氧烷与其它有机聚合物的嵌段或接枝共聚物[84]。这类产品有的已批量生产，多半尚在开发中，它们是一类热塑性弹性体，无需硫化及补强，即具有较高的力学性能，可在宽广的温度范围内保持橡胶的特性。

对聚硅氧烷主链及侧链进行化学改性，也可收到良好效果[68]。例如，主链中引入亚芳基、某些硼烷基及环二硅氮烷基等可明显提高产品的耐高温性能，使用甲基丙烯酸羟乙酯或*N*-乙烯基-2-吡咯烷酮接枝，可改善硅橡胶的表面亲水性；接以*N*-(2,4-二甲基苯基)马来酰亚胺，可提高抗水解性；接以肝素，可提高抗凝血性等。

采用互穿聚合物网络（IPN）技术，可使聚硅氧烷与聚甲基丙烯酸酯、聚氨酯、聚苯乙烯、聚烯烃、聚酯、聚酰胺、苯乙烯-乙烯-丁二烯-苯乙烯共聚物等形成IPN[85,86]，以制取具有抗疲劳、耐水解、抗磨损、耐冲击、润滑性及生理惰性的产品。

5.2.2. 室温硫化硅橡胶（RTV胶）

(1) 主要品种及特性　这类产品硫化前呈液体状态，无需混炼加工，即可在室温下进行缩合反应，硫化成弹性体，故又称液体硅橡胶。按其包装及使用特征，分为表22所示的单包装（单组分，即RTV-1）及双包装（双组分，即RTV-2）两类。

RTV 1胶的硫化过程，是基础聚合物中的可水解基团（≡Si—OY）遇水反应，生成≡Si—OH，后者在催化剂作用下，与其它分子中的Si—OH或Si—OY进一步缩合，形成Si—O—Si键交联，反应式如下：

$$\equiv SiOY + H_2O \longrightarrow \equiv SiOH + HOY$$

$$\equiv SiOH+\begin{cases}HOSi\equiv\\ YOSi\equiv\end{cases}\xrightarrow{\text{催化剂}}\equiv SiOSi\equiv+\begin{cases}HOH\\ HOY\end{cases}$$

RTV-2胶的硫化过程，是基础聚合物中的活性基团(SiOH)，在催化剂作用下，与多官能团交联剂缩合反应，形成Si—O—Si键交联，反应式如下：

$$\equiv SiOH+ROSi\equiv\xrightarrow{Sn,\ Ti}\equiv SiOSi\equiv+ROH$$

$$\equiv SiOH+HSi\equiv\xrightarrow{Pt,\ Sn}\equiv SiOSi\equiv+H_2$$

表22　RTV胶主要品种及特性

类别	交联方法	缩合副产物	优　点	缺　点
单组分	接触空气中水分后，缩合交联	醋酸	硫化快，粘性好，强度高，较透明	有刺激味，腐蚀金属
		酮肟	无突出异味，粘性较好	轻微腐蚀铜
		醇	无味、无腐蚀，用途广	贮存期短、硫化慢、粘性差
		胺	硫化快，对石料、混凝土等粘性好	有胺味、腐蚀金属
		羟胺	硫化快、粘性好、低模量	有胺味
		酰胺	无毒无味、低模量、高伸长	粘接性稍差
		酮	无腐蚀无异味、粘性好、外部硫化快	内部硫化较慢，成本较高
双组分	两个组分接触后，缩合交联	醇	可深层硫化，脱模性好	硫化较慢，粘性差
		氢	制泡沫硅橡胶，阻燃性好	铂催化剂易中毒，强度较差
		羟胺	粘性较好，低模量，高伸长	有胺味

(2) 基础聚合物　RTV胶最重要的基础聚合物是聚合度为600～1500的$HO(Me_2SiO)_nH$。对于少数需要耐油、耐辐照、耐低温的RTV胶产品，可以掺入含Me($CF_3CH_2CH_2$)SiO或MePhSiO链节的基础聚合物。

$HO(Me_2SiO)_nH$的传统生产方法，是由D_4或D_5出发，在碱催化下先聚合成高分子量的聚二甲基硅氧烷，再加水降解而得，反应式如下：

$$\frac{x}{4}(Me_2SiO)_4\xrightarrow{OH^-}\{Me_2SiO\}_x$$

$$\sim\sim Me_2SiOSiMe_2\sim\sim\xrightarrow{H_2O}\sim\sim Me_2SiOH+HOSiMe_2\sim\sim$$

以间歇法生产为例，在1m³搪瓷釜中，加入700kg $D_{3\sim7}$及0.7kg 10%(重量)的氢氧化钾水溶液。通氮赶除水分后，在140～150℃下反应1～2h。当分子量达到10^5时，慢慢加入计算量的水使之降解。反应平衡后（约4h），将反应物移入另一反应釜，搅拌下加入气相法白炭黑以中和氢氧化钾。而后加热及减压除去低沸物，可以得到大约710kg粘度（于20℃下）为2.5～3.5Pa·s的$HO(Me_2SiO)_nH$。按D_4计，收率为85～88%，回收低沸物70～80kg，可循环作原料。

如采用连续化生产工艺[87]，可将经过干燥及预热的$D_{3\sim5}$与氢氧化钾碱胶混匀，泵入由3个静态混合器串联成的聚合反应器中，在180～190℃及1.16MPa下开环聚合成高聚物，而后在不同部位通入计算量的水使之降解，生成的$HO(Me_2SiO)_nH$流入中和器，用磷酸聚硅氧烷溶液中和之，再经加热减压脱除低沸物，即得到所需粘度(在0.5～500Pa·s之间任选)的产物。其工艺示于图11。

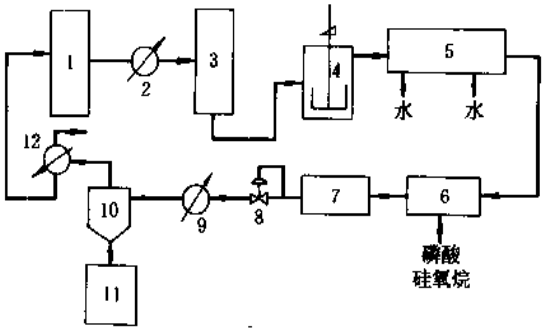


图11　连续法生产$HO(Me_2SiO)_nH$流程
1—D_4贮罐；2，9—加热器；3—干燥器；
4—混合器；5—反应器；6，7—中和器；
8　压力调节阀；10　脱低沸物器；11　产物贮罐；
12—冷却器

如果以Me_4NOH碱胶代替KOH作催化剂，则可在120℃以下反应。平衡后，升温至150℃以上将Me_4NOH分解为Me_3N及MeOH，去除低沸物后，即得目的产物。

基础聚合物还可由Me_2SiCl_2水解或甲醇醇解得到的低聚合度$HO(Me_2SiO)_nH$出发，在酸、碱催化下脱水缩合[88]或者与D_4进行催化平衡[89,90]，得到所需聚合度的$HO(Me_2SiO)_nH$；其化学反应式如下：

$$HO(Me_2SiO)_nH\xrightarrow{CF_3COOH}HO(Me_2SiO)_xH(x>n)+H_2O$$

$$HO(Me_2SiO)_nH+D_4\xrightarrow{OH^-\text{或}H^+}HO(Me_2SiO)_{n+4}H$$

使用酸性白土作催化剂时，通过控制反应时间，即可获得所需粘度的产物。作为辅助及综合利用的方法，此法可望在生产中应用。

(3) 单组分室温硫化硅橡胶　为获得综合性能良好的产品，单组分室温硫化硅橡胶一般包含下列5个组分：

a. 基础聚合物　主要为 $HO(Me_2SiO)_nH$。

b. 交联剂　常使用 R_nSiX_{4-n}，(R=Me，Et，Vi，Ph；X=OAc，OMe，OEt，ON=CMeR，OCMe=CH_2，NMeOCMe，ONR_2，NHR，n=0，1，2)。

c. 填料　补强填料主要使用亲水性及疏水性气相法或沉淀法白炭黑。半补强填料主要使用轻质碳酸钙、特别是经松香酸或脂肪酸等处理过的轻质碳酸钙，以满足触变、增量及降低成本的要求。重质碳酸钙、硅藻土、石英粉（硅微粉）硅酸钙、高岭土、二氧化钛等则主要用作增量填料。

d. 催化剂　催化剂主要为有机锡及有机钛化合物，如 $Bu_2Sn(OOCC_{11}H_{23})_2$、$Bu_2Sn(OAc)_2$、$Bu_2SnO$、$Sn(OOCC_7H_{15})_2$、$(RO)_4Ti$ 及其络合物等。

e. 添加剂　添加剂有硫化促进剂、稠度调节剂、触变剂、增粘剂、水分清除剂、防霉剂、耐热剂、阻燃剂、防锈剂等。

配制工艺如下：由于RTV-1胶主要用作密封剂及胶粘剂，故配制时应考虑硫化前的工艺性能（流动性、触变性等）以及硫化后的实用性能。配制时，要保证原料干燥，并在干燥条件下将各个组分混匀。混合设备根据生产规模可选用捏合机、行星式混合器、三辊研磨机、静态混合器、单螺杆式双螺杆混合挤出机等。一般先将基础聚合物、交联剂、填料及添加剂在行星式混合器中粗混，而后在螺杆混合挤出机中脱除低沸物，并在后半部分加入催化剂制成胶料。也可直接在双螺杆机中混合配制，其装置流程示意于图12。

配制好的胶料用自动或半自动式灌装机装入金属软管、塑料封筒或塑料软包装袋内，密封贮藏备用。贮存期不少于半年。

表23列出醋酸型、酮肟型、醇型及酮型产品配方。

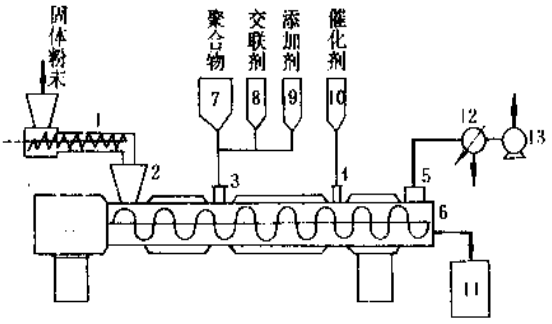


图12　连续法配制RTV-1胶装置流程

1—粉末进料器；2，3，4—进料口；5—低沸物出口；6—螺杆混合机；7，8，9，10—原料料斗；11—胶料容器；12—冷凝器；13　真空泵

(4) 双组分室温硫化硅橡胶（RTV-2胶）　RTV-2的基本组成与RTV-1相近，唯交联剂主要使用 $Si(OEt)_4$ 或其部分水解物。催化剂主要应用二烃基二羧酸锡。配制胶料时，各组分的组合方法示于表24。

RTV-2产品按用途大致分为电子电气级、制模浇注级、泡沫阻燃级及建筑嵌缝级4类，其配制工艺及所用设备与RTV-1相同。配制电子电气级产品时，对原料及生产条件要求较高，还要严格限制 $D_{3\sim20}$ 含量，以免使用时产生接点故障。配制模具胶时，要按不同用途制成通用级、高撕裂强度级及高硬度级产品。海绵阻燃胶多由 $HO(Me_2SiO)_nH$、含氢硅油、白炭黑、铂或锡类催化剂及醇类等组合成的A和B两个组分，使用时按等体积混合即迅速发泡，硫化成海绵状弹性体。建筑嵌缝胶多使用含 Me(Et-NO)SiO 链节的环硅氧烷作交联剂[95]，制成低

表23　RTV-1产品配方，质量份

成　分	醋酸型	酮肟型	醇　型	酮　型
基础聚合物	$HO(Me_2SiO)_nH$ 100	$HO(Me_2SiO)_nH$ 100	$HO(Me_2SiO)_nH$ 100	$HO(Me_2SiO)_nH$ 100
交联剂	$MeSi(OAc)_3$ 2.5	$MeSi(ONCMeEt)_3$ 9	$MeSi(OMe)_3$ 6	$ViSi(OCMe{=}CH_2)_3$ 1.2
催化剂		$Bu_2Sn(OOCC_8H_{17})_2$ 0.3	$(i\text{-}PrO)_2Ti(EtOC{-}CH_2C{-}Me)_2$（O、O） 1.5	$(Me_2N)_2C{=}N(CH_2)_3Si(OMe)_3$ 1.05 $Bu_2Sn(OOCC_{11}H_{23})_2$ 0.01
填　料	气相法白炭黑 14	白炭黑 13	白炭黑，TiO_2 25，1	$CaCO_3$ 90
添加剂	聚醚改性硅油 2		Et_2NH-AcOH 0.2	$H_2N(CH_2)_3Si(OEt)_3$ 2.1
参考文献	[91]	[92]	[93]	[94]

表 24　RTV-2 各组分的组合

组分	各组分的组合方法		
	1	2	3
A	基础聚合物、填料及交联剂	基础聚合物及填料	基础聚合物、填料及催化剂
B	催化剂	交联剂及催化剂	基础聚合物填料及交联剂

模量、高伸长品级的密封胶。

5.2.3.　加成硫化硅橡胶

(1) 品种及特性　加成型硫化液体硅橡胶，系以乙烯基聚硅氧烷为基础聚合物，含氢硅油为交联剂，铂系化合物作催化剂，在室温或加热下进行硅氢化反应（即加成反应），交联成弹性体的一类产品。

加成型硅橡胶可制成单组分，但主要为双组分产品，如灌注料、光导纤维涂料、半导体结点涂料、软模材料及液体注射成型胶料等。表 25 列出双组分加成型与缩合型液体硅橡胶的特性对比。

表 25　双组分加成型与缩合型液体硅橡胶特性对比

内　容	缩 合 型	加 成 型
生产方法	工艺简单、成本较低	工艺繁杂
胶料外观	低粘度的油至腻子状	中、低粘度的油
双组分配比	100：(0.5～10)	100：(3～100)
适用期	与催化剂有关，一般较短	较长
硫化速度	用催化剂调节，湿度影响大，温度影响小	湿度无影响，高温下能快速反应
深度硫化	部分产品不能进行	可以
硫化副产物	醇、水、氢	无
催化剂中毒	无	不许与含 S、P、N 等的化合物接触
硫化胶力学性能	中等	可制成高强度产品
介电性能	厚制品较差	好
耐热性	密闭系统中较差	较好
阻燃性	需加阻燃剂	较好
透明性	中等	透光率>90%
线收缩率，%	0.2～1.0	<0.2
压缩永久变形，%	<100	<50

(2) 基本组成

a. 基础聚合物　$ViMe_2SiO(Me_2SiO)_nSiMe_2Vi$ (n = 50～200) 是用量最大的品种，主要由 $(Me_2SiO)_4$ 与 $(ViMe_2Si)_2O$ 在强酸或强碱催化下平衡而得：

$$ViMe_2SiOSiMe_2Vi+\frac{n}{4}(Me_2SiO)_4 \xrightarrow{H^+ 或 OH^-} ViMe_2SiO(Me_2SiO)_nSiMe_2Vi$$

例如，将 100 质量份 $(Me_2SiO)_4$ 加入反应釜内，在约 90℃ 下通氮 1h 赶去水分，再加入 0.5 份 $(ViMe_2Si)_2O$ 及 1.75 份碱胶（含 Me_4NOH 1%），在 110℃ 及通氮下反应至粘度不增为止。升温至 150℃ 以上破坏催化剂，并减压除去低沸物，冷却后得到粘度为 4895mm²/s 的无色透明乙烯基硅油。

b. 交联剂　$RMe_2Si(Me_2SiO)_m(MeHSiO)_nSiMe_2R$ (R = Me、H；$m+n$ = 8～98) 是用量最大的一个品种，有多种制法。其中，氯硅烷共水解法被广泛应用[见 4.2.2.(1)]。

c. 催化剂　元素周期表第八族过渡金属及其络合物对硅氢化反应均有催化作用，但主要使用活性较高并能溶于聚硅氧烷中的 H_2PtCl_6 络合物，例如与乙烯基硅氧烷形成的络合物。其典型制法是：将 1 份 $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ 和 50 份 $(ViMe_2Si)_2O$ 在带有回流冷凝器的反应器中，于 120℃ 下回流 1h，冷却过滤得到黄色酸性溶液。水洗至中性，加入 5 份无水氯化钙干燥、过滤得油状乙烯基硅氧烷铂络合物。

d. 催化抑制剂　是室温下抑制铂催化剂活性，使混合后的胶料得以延长使用时间的关键组分。用作抑制剂的主要为含 S、P、N 或不饱和基的化合物[68]。此外，苯基硫醇[96]、偶氮二羧酸烷基酯[97]、乙炔二羧酸烷基酯[98]、丙炔醇及苯乙炔[99]等都十分有效，但主要使用与聚硅氧烷相容性好的炔醇类、腈类及多乙烯基硅氧烷等。

e. 填料　气相法及沉淀法白炭黑也是加成型硅橡胶常用的补强填料。但是对于高度透明及高强度的产品，则需使用能溶于基础聚合物中的 MQ 硅树脂作补强填料，其结构式为：$(Me_3SiO_{0.5})_a(ViMe_2SiO_{0.5})_b(SiO_2)_c$。

(3) 产品配制[100]　该种产品的设计可有多种方案，原则是将交联剂与催化剂分开。一般将催化剂、部分基胶及部分填料组成一个包装；另将交联剂含氢硅油、剩余基胶及填料配入另一包装。使用时按比例（最好是等体积）混匀，即可交联成弹性体。下面简介 5 类产品的配制方法：

a. 灌注料　电子元器件绝缘、保护与缓冲用的灌注料，要求低粘度、低交联度及高介电性。例如可将一部分粘度为 4Pa·s 的 $ViMe_2SiO(Me_2SiO)_nSiMe_2Vi$、$(Me_3SiO_{0.5})_{0.7}(Me_2ViSiO_{0.5})_{1.7}(SiO_2)_{1.0}$ 及铂硅氧烷络合物配成 A 组分；将另一部分 $ViMe_2SiO(Me_2SiO)_nSiMe_2Vi$ 及 $(HMe_2SiO_{0.5})_2SiO_2$ 配成 B 组分。使用时，按比例混合、排泡后，加热下即可硫化。

b. 光导纤维涂料　聚硅氧烷涂层可使石英光导纤维免受水分、二氧化碳及灰尘的冲击，防止和减少静态疲劳、微弯曲及套塑成缆过程中的损伤。除要求高纯度、高透明、固化快外，还要求一次被覆层的折射率（n_D^{25}）≥1.50，缓冲层的 n_D^{25} 为1.41左右。配制方法与灌注料相似，但一次被覆料必须使用含 $MePhSiO$ 或 Ph_2SiO 链节的基础聚合物，而且无需使用MQ硅树脂。产品粘度宜低于10Pa·s，允许操作时间不少于3h，150℃下的固化时间不超过10s。

c. 接点保护涂料　由于使用时直接涂在半导体芯片上，故要求涂料中的 Na^+、K^+ 等含量按硅氧烷质量份计应小于0.1ppm，放射性Na、Th含量应分别小于3ppb及0.3ppb，而且要制成软橡胶和凝胶状两个品级，以满足实际应用之需。

d. 制软模具用胶料　仿制工艺品、玩具及机械零件等使用的母型材料及牙科取型材料，要求有良好的力学性能及使用寿命。制作时，牙印材料可由一部分基础聚合物、铂催化剂及液体石蜡配成A组分，由另一部分基础聚合物、含氢硅油、液体石蜡及聚醚（触变调节剂）配成B组分。

e. 液体注射成型胶料　该种胶料一般需用较高比例的疏水白炭黑补强，并控制≡SiH/≡SiVi的摩尔比为0.8～1.3。配制时，先将基础聚合物、交联度调节剂及白炭黑混成基胶。取出一半，加入催化剂，另一半混入交联剂。使用时按1∶1用泵经静态混合器注入130～170℃模具中，10s内即可硫化。80年代后期已开发出撕裂强度大于40kN/m的专用硅橡胶[101]。

除上述产品之外，加成硫化硅橡胶中掺入光敏剂，置于紫外光或电子束射线作用下，可在数秒钟内快速硫化[5,102]，并已在光纤涂料及纸张隔离剂等方面获得应用。

5.3. 硅橡胶的再生

随着硅橡胶生产及应用的发展，必须解决废旧胶料的再生问题。硫化硅橡胶中，填料、交联剂及助剂等已无回收价值与可能。然而，基础聚合物虽已参与交联，但交联密度不大，故可通过裂解反应重新将其制成环硅氧烷中间体或有机氯硅烷单体。将部分交联的聚二甲基硅氧烷裂解成环硅氧烷的方法有以下几种。

(1) 热裂解　线状聚二甲基硅氧烷在真空或惰性气体中加热至350℃以上，即可得到收率大于90%的 D_n。

(2) 强酸裂解　在加热下，硫酸可将高分子量的线状及支链状聚硅氧烷裂解成不同分子量的线状及环状低聚物。例如，400g含 Me_2SiO 链节50%摩尔以上的硫化硅橡胶颗粒（含 SiO_2 填料28.5%）加入500ml浓度为65%的硫酸，在约140℃下加热3h，可得到 D_n 253g，其中 D_4 占70～75%，D_5 占15～20%[103]。硅橡胶也可被氯化氢裂解成低分子量的硅氧烷。

(3) 氯硅烷裂解　将聚二甲基硅氧烷及 Me_2SiCl_2 在高压釜中加热至380～400℃，可得到 D_3、D_4 及低聚合度的 $ClMe_2SiO(Me_2SiO)_nCl$。

(4) 强碱裂解　于极性溶剂存在下，Me_4NOH 硅醇盐在室温下即可将聚二甲基硅氧烷或聚甲基苯基硅氧烷裂解成相应的环硅氧烷，主要是 D_4 及 D_5。同理，在130～160℃下，氢氧化钾也可将聚二甲基硅氧烷裂解成 D_n。

(5) 高温水蒸气裂解　分子量为 1.05×10^6 的聚二甲基硅氧烷，在240℃的水蒸气中保持4h，即可转变为分子量 1.8×10^4 的 $HO(Me_2SiO)_nH$。再如，硅橡胶碎料，通入3.5MPa的水蒸气处理6h，即裂解成糊状物。将其混入含硅填料后，可制成触变型建筑用胶粘剂[104]。

此外，硅橡胶边角废旧料，经洗净粉碎后，加入过渡金属离子络合物作催化剂，加热裂解后，D_n 的收率可达硅橡胶中所含 Me_2SiO 链节的95%。例如，每吨废橡胶可回收400kg D_3、50kg D_4 及50kg D_n（$n\geqslant5$）。

5.4. 应　用[88]

(1) 电气电子工业　硅橡胶绝缘的编织和非编织型电缆，已用在电力、船舶、航空、点火、加热及原子能装置等方面。硅橡胶绝缘的导线已广泛用在电气设备连接、H级电动机及变压器引出线、电器及电枢导线等方面。导电硅橡胶广泛用作电子计算机、电视机、录像机、遥控器、电话机、复印机等的按键，微波炉、传真机及汽车的导电开关，电子钟表液晶显示触点。硅橡胶高压帽提高了彩色电视机的安全可靠性及使用寿命。硅橡胶绝缘子提高了输电装置的防电弧、防盐雾、防尘性能，减少了停电事故及维修费用，自粘性硅橡胶用作电机定子线圈包扎材料，提高了电机的耐热、防潮及抗震性能。

RTV硅橡胶及加成型硅橡胶作为粘接、固定、灌封、填隙、缓冲及散热材料已大量用于彩电装配线、二极管、晶体管、集成电路及大规模集成电路、可控硅整流器、印刷线路板、光导纤维、行输出变压器、探照灯等方面。此外，各类硅橡胶已广泛用于复印机、传真机、电子计算机终端辊筒和消静电及电晕放电用辊等方面。

(2) 汽车及机械工业　随着汽车高性能化、电子化及发动机小型化，发动机内部温度已超过150℃，周边温度也在迅速提高。现用一般橡胶已难于适应要求。硅橡胶已迅速取代它们用作垫片、密封、胶管、隔膜等。HTV硅橡胶主要制成电线电缆、软管、衬垫及膜板，而RTV-1胶主要用作就地成型垫圈（FIPG）以代替制品垫圈。一辆汽车使用的硅橡胶零件已超过40个，质量达数公斤。例如，在发动机系统中，用作变速箱及旋转轴油封、汽缸套及盖的密封垫、阀杆密封、阀盖及油盘垫片、增压器及冷却系统胶管；在电气系统中，用作点火电缆、电火塞保护套、前后灯罩密封；在燃料系统中，用作化油

器开关及隔膜、阀门密封、离心泵膜片及油箱隔热；在驾驶系统中，用作操纵杆连接、仪表盘电子器件封装、速度表齿轮油封及各种导管；在排气系统中，用作冷却液软管、散热器罩衬垫；在车身系统中，用作等速联接胶套、驾驶室前壁隔热及车身支柱隔音等。

在机械工业中，硅橡胶主要用作轴垫及皮碗密封，高速运转的机器部件、胶辊及胶带等。

(3) 航空及航天工业　飞机上广泛应用硅橡胶密封垫、防震圈、热空气导管、开关护套、氧气面罩、发动机软管、散热片减震、副翼机械传动接头护套、制动皮碗、管箍、防火隔板、仪器仪表软管、套管、插头、插座、开关按键等。在航天部门用作耐烧蚀隔热材料，电子电气零部件的防高能电磁辐射；宇航员呼吸用高压氧气装置中的密封件、活门、活门座、胶管；宇航员穿的登月靴及宇宙服。此外，在飞机、火箭及飞船中还使用了多种多样的硅橡胶密封剂、防蚀、绝缘及隔热保护涂料等。

(4) 建筑工业　RTV-1 硅橡胶大量用在嵌板、玻璃幕墙、内墙、门窗框架、窗玻璃、预制混凝土板、公路、跑道、超净厂房、陈列橱窗以及冷藏库等的接缝与密封。内装修方面用在厨房瓷砖、浴盆、水槽及马桶周围的密封；此外还可用作中空玻璃密封，屋顶保温、防漏和室内外的修补材料等。

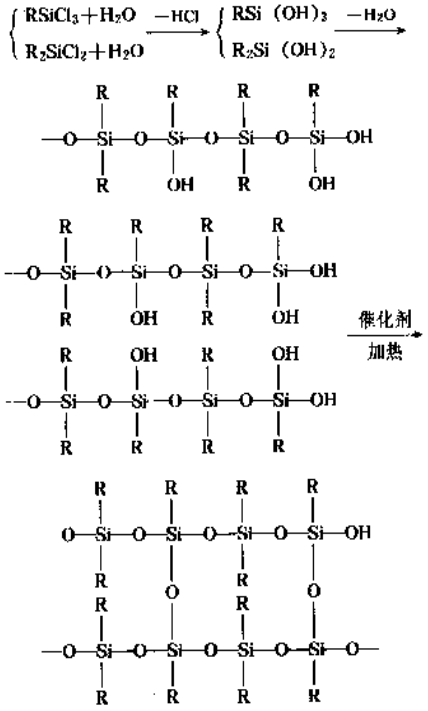
RTV-2 泡沫硅橡胶用作电线电缆通道防火密封材料。添加了硫化促进剂的 RTV-2 胶也已大量用作高伸长率、低模量的粘接密封胶。

(5) 医疗卫生　HTV 胶大量用于制造输血管、泄压管、脑积水引流管、胸腔引流管、胃镜套管、静脉插管、腹膜透析管、人工心肺机泵管、中耳炎通气管、鼻插管、导尿管等；在整形外科中，用于前额、鼻子、下颏、颚、颈、外耳、颅骨及胸部等；在人造器官方面，已制成人工心脏球型二尖瓣、食道、气管、静动脉瓣、人工关节、人工皮、人工脑膜、人工喉、人工肌腱及手掌骨等；在计划生育和妇幼保健方面，用作宫内节育器、子宫托，胎儿吸引器吸头、婴儿奶嘴、热水瓶塞等。RTV 硅橡胶还可用作牙科取模、颌面膺合体、软衬垫、接触眼镜、人工角膜、人工晶状体及义眼球。此外，硅橡胶胶囊缓释剂可用于避孕及治疗心绞痛等方面。

(6) 其它　硅橡胶薄膜的透气率比天然橡胶、丁基橡胶、聚乙烯、聚氯乙烯、聚四氟乙烯等大几十倍到几百倍。它对氧气与二氧化碳，氢气与氮气等具有选择性透过率，因而广泛用作气体分离膜。由其制成的气调窗，还可延长果品、蔬菜及粮食的有效存贮期。用之作富氧膜，可为工业及医疗用氧提供廉价的氧气源。RTV 胶配成的溶液或乳液可用作纸张隔离剂、织物整理剂，还可用于太阳能平板集能器中金属框架与平板玻璃的粘接，并在其它部位用作密封剂及垫圈。

6. 硅树脂

硅树脂系高度交联的聚硅氧烷体系。早期的产品大多是由混合有机氯硅烷（$MeSiCl_3$，Me_2SiCl_2，$MePhSiCl_2$，$PhSiCl_3$，Ph_2SiCl_2）出发，经水解缩合及稠化重排，制成室温下稳定的活性硅氧烷预聚物。应用时，将其加热，即可进一步缩合交联成坚固的或弹性较小的固体硅树脂。全过程可用反应式示意如下（R＝Me，Ph）：



硅树脂预聚物及其固化物的性能，取决于硅烷的种类与配比、水解缩合介质 pH 值、溶剂的性质及用量，稠化及固化所用的催化剂等。三官能（$RSiO_{1.5}$）或四官能（SiO_2）链节是硅树脂不可缺少的成分，引入二官能（$RSiO$）或单官能（$R_3SiO_{0.5}$）链节可提高硅树脂的柔性。故硅树脂预聚物可制成易流动的液体、粘稠的液体以至固体状产品。为了贮存中稳定和应用方便，通常将它们溶解在甲苯或二甲苯等惰性溶剂中，作为清漆提供用户。

硅树脂分子侧基主要为甲基。引入苯基可提高热弹性及粘接性，并改善对有机聚合物及颜料等的配伍性。引入乙烯基及氢基，可实现铂催化加成反应及过氧化物引发交联。引入碳官能基，可与更多的有机化合物反应，从而开发一系列改性产品。

硅树脂按主链构成，可分为纯硅树脂及有机改性硅树脂两种；按固化反应机理，可分为缩合反应、过氧化物引发及加成反应三种；按产品形态，可分为溶液型、无溶剂型及水基型三种；按用途又可分为绝缘漆、涂料、粘接剂及塑料等。

6.1. 性　质[105]

硅树脂固化前呈化学活性，固化后为化学惰性。下面主要是固化后的硅树脂性质。

(1) 硅树脂组成与性质的关系　图13及图14分别示出R/Si、及苯基含量(Ph/Me+Ph)与硅树脂性能的定性关系。

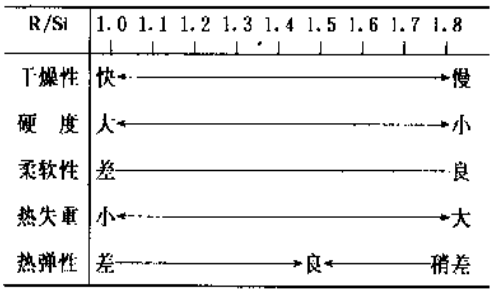


图13　缩合型硅树脂R/Si与性能的关系

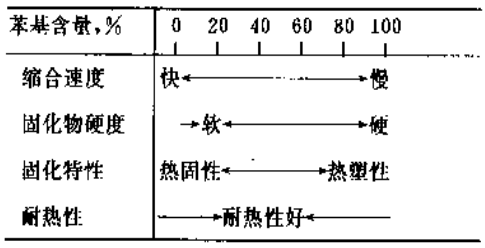


图14　缩合型硅树脂苯基含量与性能的关系

(2) 耐高、低温性　硅树脂的耐热性常用热失重法评价，电气工业中还用漆膜热弹性及开裂现像衡量。纯硅树脂可长期在200～250℃下工作，高于300℃开始分解，到达600℃失重30～40%。硅树脂中混入铝粉或玻璃粉，耐热温度可提高到500～600℃，若制成陶瓷涂料，则可耐700～900℃。硅树脂耐寒性也很突出，可长期在−50℃下使用，并能经受高低温反复冲击而不开裂。

(3) 介电性　硅树脂除具耐高低温性及憎水性外兼具介电性。常态下的介电性能接近最好的有机绝缘漆，而湿态下则硅树脂漆远优于有机绝缘漆。硅漆的介电常数及介电损耗角正切受温度及频率变化的影响很小，体积电阻率随温度升高而下降的速度也比醇酸漆小得多。此外，硅树脂无毒、无味，燃烧时炭化成分少，耐电弧及耐电晕性能极佳，为有机绝缘漆所难比拟。表26列出典型产品性能。

(4) 耐候性　硅树脂涂层在室外曝晒12年，不失光、不变色、不粉化，还有良好的抗霉菌能力。醇酸树脂在加速老化试验中，维持保光率60%的寿命只有250h，而含50%硅氧烷的醇酸树脂可达2000h。虽然纯硅树脂在相同条件下老化3000h后，保光率仍有80%，但根据耐候涂料对粘接性、固化速度及价格等的综合要求，使用改性硅树脂者居多。例如，室温固化的醇酸改性硅树脂，使用寿命达8～10年，聚酯及丙烯酸改性硅树脂的使用寿命超过7年。聚氨酯改性硅树脂兼具耐候性及防腐性，用之涂刷油罐车，5年不坏。

(5) 耐湿耐水性　硅树脂涂膜对水的接触角为103°，与石蜡相当。吸水率仅为一般合成树脂的1/5～1/3。不过硅树脂对湿气的透过率较大，(但通过加热易将其除去)。交联密度低和热塑性大的硅树脂，耐沸水及蒸汽能力较差，易导致起泡及裂解。

(6) 耐化学品性　硅树脂耐化学品的能力一般，提高交联密度可有所强化。表27列出硅树脂涂层的抗化学品能力。

表26　硅树脂产品电气性能

电气性能		电子封装模塑料	玻璃布层压板	云母(粉)纸层压板	耐电弧模塑料	线圈浸渍漆
介电常数		3.7～3.9		3.3～3.5	4.5～4.7	
介电强度,MV/m	≥	13.5	10	45	10	65
介电损耗角正切值(50Hz)		0.027(干)	0.05			10^{-3}(干)
	≤	0.0029(湿)				10^{-2}(湿)
体积电阻率,Ω·cm		10^{14}(干)	10^{12}	10^{15}	10^{13}(干)	10^{14}(干)
	≥	10^{13}(湿)			10^{11}(湿)	10^{12}(湿)
表面电阻率,Ω	≥		10^{12}		10^{14}(干)	
					10^{10}(湿)	
耐电弧(60mA/8mm),s	≥				180	

表 27　硅树脂抗化学品能力

化学品	抵抗能力	化学品	抵抗能力
盐酸(36%)	中	过氧化氢(3%)	良
硝酸(10%)	良	丙酮	差
(浓)	差	汽油	差
硫酸(30%)	良	氯甲烷	差
(浓)	差	四氯化碳	差
磷酸(浓)	良	甲苯	差
氨水	差	氟里昂	中
氢氧化钠(50%)	良	乙醇	良
氯化钠(26%)	良	矿物油	良
无水氯化氢	良	苯酚	良
二氧化硫	良		

(7) 粘接性能　硅树脂对铁、铝、银、锡、玻璃及陶瓷的粘接性尚可，但对铜较差。基材表面经喷砂并使用碳官能硅烷及硅氧烷处理后，可改善与硅树脂的粘接性。硅树脂用环氧或聚氨酯或带极性基团的有机化合物改性，可显著提高其粘接性。

6.2.　制造及加工

6.2.1.　基础树脂

基础树脂可分为缩合型纯硅树脂、过氧化物引发型硅树脂、加成型硅树脂及改性硅树脂4类，它们的制法进展已有评述[106]。

(1) 缩合固化硅树脂　这是一类端基或侧基中含有Si—OH、Si—OR及Si—H键的预聚物。它们在加热及催化下可进一步缩合交联成固体。固化的速度随活性基团的减少、空间位阻增大和流动性变差而变慢，故后期必须在150℃以上及高效催化剂作用下才能固化完全。常用的缩合固化催化剂有强酸、强碱、Pb、Sn、Zn、Co、Fe、Ce等的环烷酸盐或羧酸盐，全氟磺酸，三氯化铁，二氯氮化磷及其低聚物，胺类，季铵碱，季鏻碱，胍类化合物等。

缩合固化硅树脂是硅树脂中产量最大的一个品种，具有强度高、粘接性较好及生产成本低等优点，但也存在难干、起泡、回粘及交联度不易控制等缺点。

a. 甲基硅树脂　以$MeSiCl_3$直接水解得到的是不溶不熔的硅树脂。若在碱性水介质中反应，并及时用酸中和，则可得到可溶可熔的硅树脂微粉[107]；若在芳烃、醇、酯、醚、酮等溶剂存在下进行水解，可缓和水解缩合速度，减少或避免生成凝胶化产物，得到含有SiOH或SiOR的甲基硅树脂预聚物。有机烷氧基硅烷的水解速度很慢，以致需要催化剂才能顺利水解。因此很容易得到预定性能和含有SiOH或SiOR的预聚物。例如，$MeSi(OEt)_3$在过量水中，于微量盐酸催化下反应时，起始反应物分为两相，随副产EtOH的增加，很快转变为均相物，最终得到含SiOEt，溶于乙醇的无色透明甲基硅树脂[108]。具体工艺过程为：将工业$MeSi(OEt)_3$及饱和Na_2CO_3水溶液，按体积比为100∶1～2加入塔釜内蒸馏精制，塔顶除去低沸物后，收集沸程为140～145℃的馏分［经精制的$MeSi(OEt)_3$，其HCl含量低于2ppm］。取180份精制$MeSi(OEt)_3$及60份稀盐酸（含HCl15.3ppm）在带搅拌的搪瓷釜内，于80℃以下回流3h左右。而后加入0.025份$Me_3SiNHSiMe_3$中和之。升温至90℃蒸出大部分乙醇及水，并于0.5h内升温至110℃完成预熟化。降温加入110份无水乙醇，过滤后得到浓度约40%（质量）的硅树脂乙醇溶液200份。其工艺流程示于图15。

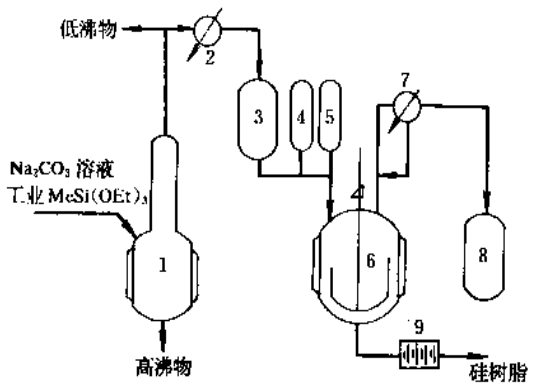
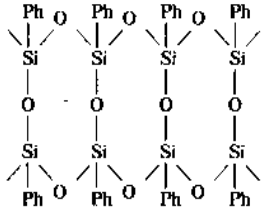


图15　透明甲基硅树脂间歇法生产流程
1—原料精制塔；2，7—冷凝器；3—$MeSi(OEt)_3$罐；4—$Me_3SiNHSiMe_3$罐；5—稀盐酸罐；6—反应釜；8—低沸物罐；9—过滤器

$MeSi(OEt)_3$若在十二烷基苯磺酸钠存在下进行水解缩合，则可得到硅树脂乳液，后者经喷雾干燥得到粒径约为5μm的硅树脂微粉[109]。若由$MeSi(OEt)_3$、$Me_2Si(OEt)_2$、$Si(OEt)_4$共水解缩合制得的硅树脂，配入无机填料后，可得到耐700℃的涂料[110]。

b. 苯基以及甲基苯基硅树脂　由$PhSiCl_3$或$PhSiCl_2$与Ph_2SiCl_2按通常方法水解缩合制得的纯苯基硅树脂，性脆易熔，用处不大。但$PhSiCl_3$按特定工艺条件水解缩合，再经碱催化重排，可生成梯状结构的聚苯基硅倍半氧烷[111]：



该化合物可溶于苯、四氢呋喃及二氯甲烷等溶剂中，并能流延制成坚韧的薄膜，耐热性突出，在520℃下的热空

气中才开始失重。

甲基苯基硅树脂兼具甲基硅树脂及苯基硅树脂的优点，是缩合型硅树脂中的典型品种。它可由甲基及苯基氯硅烷出发采用间歇式或连续式工艺生产，由离心泵、散热器及耐酸管道组成的环路连续水解缩合工艺（见3.2.2.），适于合成R/Si接近2的液体硅树脂预聚物。

在甲基及苯基氯硅烷共水解缩合过程中，由于Ph_2SiCl_2的反应速度较慢，而$PhSiCl_3$又可能生成不含或含有很少Si—OH的硅氧烷，以致不利于得到均匀的产物，也不利于硅树脂的固化。因此，可先将Me_2SiCl_2水解缩合成$HO(Me_2SiO)_nH$，而后再与$PhSiCl_3$反应，则可获得易固化及耐热耐冲击的硅树脂[105]。广泛用作电绝缘漆的甲基苯基硅树脂，可由$MeSiCl_3$、Me_2SiCl_2、$PhSiCl_3$及Ph_2SiCl_2出发，采用间歇式工艺（图16）制取。例如，将700份（质量）水及70份二甲苯先加入带有搅拌、温度计及冷凝器的搪瓷水解釜中，再将$PhSiCl_3$、Me_2SiCl_2、Ph_2SiCl_2、$MeSiCl_3$及二甲苯按质量比95∶55∶16∶7∶290混匀，并在低于30℃及4h内在水解釜内反应，最后再搅拌0.5h。去酸水层，水解物用水洗至中性后，移入缩聚釜，在80℃及减压下浓缩至含固量为50～60%。降温加入环烷酸锌催化剂（锌用量为纯水解物的0.03%），并在135℃左右减压缩聚至凝胶化时间（200℃）为20～60s降温，加入树脂量2%的亚麻油及少量催化剂并用二甲苯稀释至含固量为50%，过滤得到甲基苯基硅树脂浸渍漆。

若改由相应的烷氧基硅烷为原料，则可避免副生氯化氢及由其引起的腐蚀等问题，生产效率更高，产品质量也可以更加稳定。例如，将$MeSi(OMe)_3$、$Me_2Si(OMe)_2$、$PhSi(OMe)_3$及$Ph_2Si(OMe)_2$配成甲苯溶液，加入60℃的水中反应1h，接着补加C_4H_9COOH及$NaHCO_3$，再反应1h，即可以得到性能良好的硅树脂[112]。再例如，由$MeSi(OEt)_3$、$Me_2Si(OEt)_2$及$PhSi(OEt)_3$水解缩聚得到的预聚物[113]，可满意地用作醇溶性耐烧蚀涂料的基础树脂。

（2）过氧化物引发固化硅树脂　过氧化物引发固化过程首先是过氧化物受热生成自由基（R·），后者进而引发硅树脂预聚物中的$SiCH{=}CH_2$及$SiCH_3$，形成新的自由基，最后结合成亚烃基交联，使液体硅树脂固化，反应式如下：

$$\equiv SiCH{=}CH_2 \xrightarrow{R\cdot} \equiv SiCHRCH_2\cdot$$

$$\xrightarrow{\equiv SiCH_3} \equiv SiCH_2CH_2CH_2Si{\equiv}+R\cdot$$

$$\equiv SiCH_3 \xrightarrow[②\ RH]{①\ R\cdot} \equiv SiCH_2\cdot$$

$$\xrightarrow{\equiv SiCH_3} {=}SiCH_2CH_2Si{\equiv}+H\cdot$$

显然，预聚物中需含一定量的乙烯基，并应尽量减少三官能链节及Si－OH的含量。因此，多从中间体出发，通过催化重排制取预聚物[105]，反应式如下：

$$m(ViPhSiO)_4+n(MePhSiO)_4+(ViMe_2Si)_2O \xrightarrow{H^+或\ OH^-}$$

$$ViMe_2SiO(ViPhSiO)_m(MePhSiO)_nSiMe_2Vi$$

由高纯度的$ViPhSiCl_2$、$MePhSiCl_2$及$ViMe_2SiCl$或Me_3SiCl通过共水解缩合，也可制成过氧化物引发固化的硅树脂预聚物。

此类硅树脂不含溶剂，贮存期长。使用前加入约为树脂量1.5%的过氧化二异丙苯等作引发剂，在150℃以上以及隔氧条件下，数小时内即可固化。由于使用价格较贵的单体或中间体为原料，故生产成本较高，加之使用不方便，故这类硅树脂应用面较小。

（3）加成固化硅树脂　加成固化硅树脂，一般由4个成分组成[114]，即含有一定交联度的聚甲基苯基乙烯基硅氧烷作为基础聚合物，含二苯基硅氧链节或甲基（α-甲基苯乙基）硅氧烷链节的甲基含氢硅油作为交联剂，低聚合度的甲基苯基乙烯基硅氧烷作为活性稀释剂，铂硅氧烷络合物为催化剂。配制时，将一部分基础聚合物、活性稀释剂及铂催化剂混成A组分，将另部分基础聚合物及交联剂混成B组分，并分别包装。使用时，两组分按比例混匀，加热至150℃左右，即可发生加成反应而固化，此种树脂与过氧化物引发固化硅树脂相比，虽然应用比较方便，且性能较好，但生产工序繁杂，成本较高，故应用范围受限，发展也不快。

（4）改性硅树脂　纯硅树脂耐高温及抗变色性好，

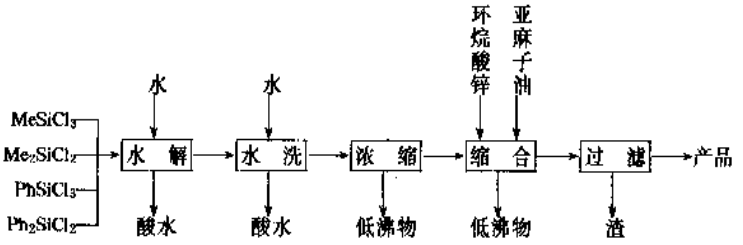


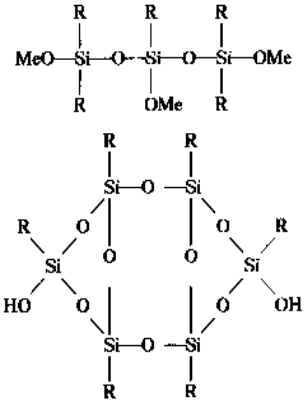
图16　甲基苯基硅树脂浸渍漆生产工艺流程

粘接性、干燥性及耐溶剂性能较差。使用其它树脂改性的硅树脂，则兼具两者优点。改性方法是在催化剂作用下，使硅树脂预聚物及有机聚合物中的官能团进行缩合或加成反应，形成 Si—C 或 Si—OC 键连结。反应式举例如下：

$$\equiv SiOH + HOC\equiv \xrightarrow{\text{催化剂}} \equiv SiOC= + H_2O$$

$$\equiv SiOR + HOC\equiv \xrightarrow{Pt} \equiv SiOC\equiv + ROH$$

a. 醇酸改性硅树脂　将醇酸树脂简单混入硅树脂中，改性效果较差。故可采用化学改性方法，例如，使用含 Si—OH 或 Si—OMe 的硅氧烷中间体，结构式如下所示（R＝Me、Ph）：



使之与醇酸树脂中间体（$HOCH_2$—CHCOOR—CH_2COOR）反应；或使硅树脂中间体先与多元醇作用，而后再和多元酸或脂肪酸反应得到改性硅树脂[105]。将产物配成 50%的二甲苯溶液，涂于基材上置于 150℃下，2h 内可固化成膜。若加入 Pb、Co、Mn 等的羧酸盐作催化剂，则可在室温下固化，适用作耐候涂料。此外，采用多步法还可制成水溶性醇酸改性硅树脂[115]。

b. 聚酯改性硅树脂　由含烃羧基的硅氧烷与聚酯中的 C—OH 脱水缩合，可得到 Si—C 键连结的改性硅树脂；若由含 SiOH 或 SiOR 的硅氧烷与聚酯中的 C—OH 反应，则得到 Si—OC 连结的改性硅树脂。例如，由原料为 $MeOOCC_6H_4COOMe$、$C_2H_5C(CH_2OH)_3$ 及 $HOCH_2CH_2OH$ 制成的聚酯出发，与含 SiOMe 的甲基苯基硅氧烷中间体反应制成的改性硅树脂，可在 150℃下 1h 内干燥固化。聚酯改性硅树脂还可制成耐 180℃高温的 H 级电绝缘漆。

c. 环氧改性硅树脂　经典制法是使环氧树脂中的羟基或不饱和基与硅氧烷中的 SiOMe 或 SiH 进行缩合或加成反应而得。例如，先由 $MePhSiCl_2$、$PhSiCl_3$ 在 MeOH 存在下共水解缩合制得含 SiOMe 的聚甲基苯基硅氧烷，进而与环氧树脂缩合得到环氧改性硅树脂[105]，反应式见式(3)。

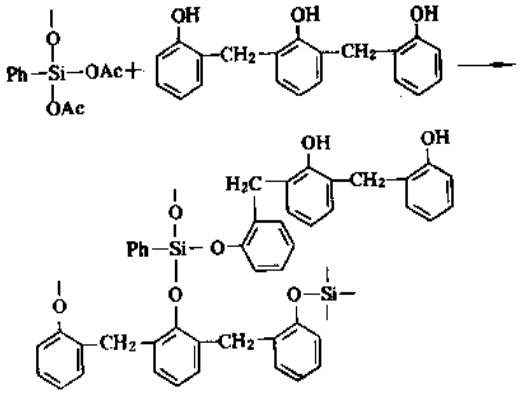
上述改性硅树脂在 150℃下 0.5h 内即可固化。如果加入环氧树脂固化剂，则可在室温下固化。涂层的耐热、防潮、耐化学试剂性能良好。

d. 酚醛改性硅树脂　可由硅烷出发，通过下述反应制得：

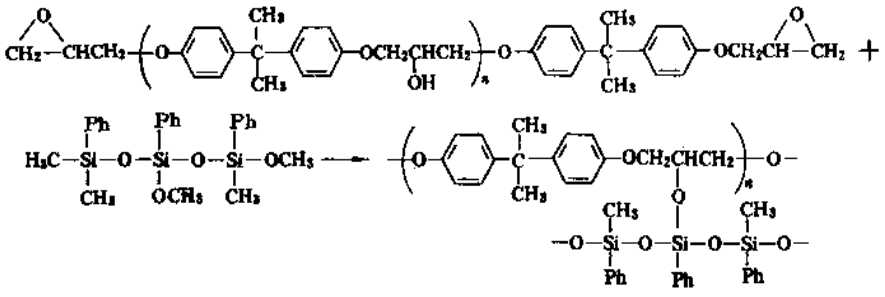
$$MeSiCl_3 + 3PhOH \xrightarrow{HCl}$$

$$MeSi(OPh)_3 \xrightarrow{HCHO} \text{改性硅树脂}$$

或



还可由醇溶性硅树脂与酚醛树脂低聚物共缩聚，或者在加热下使乙阶酚醛树脂与硅氧烷醇缩合，得到透明的脆性产物。



(3)

e. 丙烯酸改性硅树脂　将丙烯酸树脂与硅氧烷醇直接反应制得的产物，性能欠佳。若在合成丙烯酸树脂过程中加入硅树脂预聚物使之共缩聚，则可得到固化快、光泽好、强度高、抗腐蚀性强的改性产品。遇湿气即固化的丙烯酸改性硅树脂[116]，可由以下化合物在自由基引发下得到含 $Si(OMe)_3$ 侧基的改性硅树脂，这些化合物为：

CH_2═$CMeCOOMe$；

CH_2═$CMeCOO(CH_2)_3Si(OMe)_3$；

CH_2═$CMeCOO(CH_2)_3SiMe(OMe)_2$。

后者在 $Bu_2Sn(OOCC_8H_{17})_2$ 催化下，于室温遇湿气即可发生水解缩合反应而交联固化。在 γ-射线照射之下，由 $(CH_2=CMeCOOMe_2Si)_2O$ 及 $CH_2=CMeCOOMe$ 共聚得到改性硅树脂，具有很高的氧气透过率，可望用作硬接触眼镜材料[117]。此外，丙烯酸改性硅树脂还可制成水溶性粘合剂及涂料[118]，从而大大扩宽了硅树脂的应用领域。

6.2.2. 产品加工

(1) 电绝缘漆　由混合有机氯硅烷共水解缩合制得的甲基苯基硅树脂和聚酯改性硅树脂，具有优良的耐高温及电绝缘性能，故广泛用作电气电子产品的耐热绝缘漆。为了应用方便，一般均配成树脂含量 20～60% 的甲苯或二甲苯溶液。而由乙氧基硅烷水解缩合制得的硅树脂，则一般均配成 20～40% 的乙醇溶液使用。无溶剂型的加成固化及过氧化物引发固化硅树脂，自身粘度较低，可直接应用。各类电绝缘漆出厂前，多数已配入固化催化剂，少数需在使用前加入催化剂。

耐高温的云母粘接剂，一般使用低 Me/Si 值的甲基硅树脂。其它用途的绝缘漆则多为甲基苯基硅树脂，而且粘度相差较大，见表 28。

表 28　几种硅树脂产品的粘度范围

硅树脂品种	缩合型产品		无溶剂产品	
	含固量 %	粘　度 mPa·s	含固量 %	粘度 mPa·s
线圈浸渍漆	50～60	180～200	100	约 1000
玻璃布套管及漆布	30～40	7000～9000	100	2.5×10^4～4×10^4
玻璃布层压板	50～60	20～100		
云母粘接剂	约 50	10～15	98	约 300 (150℃下)
表面防潮涂料	约 50	100～1400		

(2) 涂料

a. 耐热涂料　可由硅树脂预聚物、填料、颜料、固化剂、添加剂及溶剂等配成。甲基苯基硅树脂多用作耐热涂料的基础树脂。加入 6% 的铝粉，可长期在 540℃ 下使用；掺入环氧改性树脂，可以室温固化；混入陶瓷填料则可耐 700～900℃。改性硅树脂用作基础树脂时，耐热性下降，但粘接性、固化性、防腐性提高。使用硅硼、硅氮聚合物或主链含亚芳基的聚硅氧烷作成膜剂，再配入耐热填料，也可制得耐 500℃ 以上的涂料。

b. 耐候涂料　纯硅树脂较少用作耐候涂料，使用醇酸、聚酯、丙烯酸、环氧及聚氨酯改性硅树脂作为耐候涂料的基础树脂，兼具便宜、耐候、耐热、疏水、介电、固化快、粘接性好等优点。配入溶剂后可直接应用，也可混入无机颜料制成室温干燥的涂料。有的还可制成水基型涂料。

c. 耐磨涂料　由 $RSi(OR')_3$ 及 $Si(OR')_4$ 水解缩合制得的透明硅树脂，固化后硬度与无机玻璃相近，广泛用作聚碳酸酯、有机玻璃板材以及眼镜片的耐磨涂层，还可用作金属、镀金属塑料表面的耐磨、防蚀涂层。

d. 脱模涂料　缩合型及加成型硅树脂可单独或与无机填料一起配成脱模涂料，用于食品、橡胶、塑料等的脱模与防粘。硅树脂引入极性基团或使用底漆，能够牢固附在基材表面上，从而解决了硅油脱模剂污染制品及影响后加工工艺的问题。

e. 防潮涂料　由 $MeSiCl_3$ 水解物或聚硅氧烷废弃物与 NaOH 水溶液反应，可制成价廉高效的水溶性防潮涂料，广泛用作砖石、混凝土等建筑材料的防水剂。由硅树脂与有机溶剂配成的溶液也可用作防潮涂料，效果更好，但有污染。

f. 耐烧蚀涂料　以甲基苯基硅树脂为基础聚合物，混入无机填料，如 Cr_2O_3、滑石粉、氧化铁等在三辊机中混炼成粘稠的悬浮液涂料，其 0.5mm 厚的涂层，可抗 1600℃ 的氧乙炔火焰烧蚀 30s，且背面温度仍低于 200℃。

g. 半导体结涂料　由甲基苯基硅树脂配成 50～60% 的甲苯或二甲苯溶液，并确保其有害金属杂质含量小于 0.1ppm，即可用作钝化和保护半导体接点的硬涂料。

(3) 粘合剂　硅树脂，特别是环氧改性或引入增粘基团（如硼酸、磷酸基等）的硅树脂，可直接用作粘合剂。若配入填料及底涂料等，还可改善对金属及非金属的粘接性。以含羟基的 MQ 硅树脂作粘接成分，以羟基封端硅油作成膜剂，再配入填料及助剂，可粘接聚烯烃及氟塑料等。

(4) 塑料　由纯硅树脂或环氧改性硅树脂出发，以石棉、云母、石英粉及玻璃纤维等作填料，再加入颜料及固化剂混炼成复合料，可通过模压、传递或注射成型加工成制品。例如由甲基硅树脂、石棉、石英粉等混炼得到的模塑料，可压制成耐电弧性能超过 180s（电流 60mA，距离 8mm）的接插件及开关。再如，由甲基苯基硅树脂、石英粉、玻璃纤维、炭黑、硬脂酸钙、碱式碳酸铅等混炼成的模塑料，是优良的电子元器件外壳包封料。

6.3. 应　用[105]

(1) 耐高温电绝缘材料　纯硅树脂及改性硅树脂可单独用作电绝缘漆，也可配合玻璃纤维（布）、石棉、云母、聚四氟乙烯、聚芳酰胺及聚酰亚胺等制成H级电绝缘材料。H级电机电器中经常应用的绝缘材料，包括线圈浸渍漆、硅钢片漆、覆盖漆、玻璃丝包线漆、玻璃云母布、玻璃丝漆布、玻璃布套管、玻璃布层压板、云母板、玻璃云母板等，均可由硅树脂制取。

使用缩合固化硅树脂浸渍电机电器后，需在200～250℃下烘烤一定时间才能固化完全。加入固化促进剂，可在100～150℃下固化。加成型硅树脂浸渍漆，可在150℃左右固化，不放出有害物质，产品外观也较好。以聚酯、环氧等改性硅树脂用作浸渍漆，可提高粘接性及漆膜韧性，但多数只能用作F级(155℃左右使用)绝缘材料。

(2) 涂料　硅树脂可单独用作涂料，但更多是混入耐热填料、颜料、溶剂及固化剂等配成耐热涂料，加热固化后，根据不同品种可在200～900℃下应用。因此在化工厂、发电厂、炼油厂、钢铁厂、飞机与汽车发动机外壳等方面广泛用作防腐、防氧化保护涂料，还可用作耐高温电子元件（如电阻等）的绝缘防潮涂料。使用环氧、酚醛、聚酯、丙烯酸、聚氨酯等改性的硅树脂用作耐热涂料基体树脂时，具有粘接性好、表面坚韧，且易与耐热填料、颜料配伍等优点，已广泛用于飞机及汽车的排气管，烟窗及锅炉，石油裂解反应器、蒸汽阀门、炊事用锅、马达、变压器等的涂装与保护。在导弹、火箭及飞船上则用作耐烧蚀涂层及密封剂。

硅树脂对紫外光不敏感，是理想的耐候涂料，特别是改性硅树脂，固化快、粘性好、强度高，用得更为广泛。例如，使用金属皂作固化剂的醇酸改性硅树脂，用作室外建筑保护涂料，寿命可长达7年；聚氨酯改性硅树脂广泛用于腐蚀性化工原料、油料罐车的涂饰与保护；丙烯酸改性硅树脂用作土木建筑、屋顶及壁面防水涂料；聚酯改性硅树脂用于金属建筑材料的涂装。

用作耐磨涂料的硅树脂，固化后的硬度可达7～9H（铅笔硬度），透明度高，广泛用作各种透明塑料及眼镜片的耐磨、防划伤、防溶剂的涂层。用作金属制品或镀金属塑料表面的保护涂料，可防止氧化腐蚀，并保持光泽。用作扑克牌、商标、图片、画页等高级纸品的光亮剂与防水剂，可提高印刷品的亮度、强度、抗变色及憎水耐脏性能。

使用喷涂、涂刷、浸涂等方法可将硅树脂涂覆在基材表面上，并将其固化成永久性防粘膜。例如，在食品工业中代替植物油作烤盘防粘剂，使用寿命有的可长达数千次，大大减少了油烟污染，还可改进食品外观。用在橡胶、塑料及复合材料成型加工中，既可多次使用，又可解决以往使用硅油脱模剂污染制品的问题。

经硅树脂防潮处理的印刷线路板及集成电路，可保证电阻值不因潮湿而降低。建筑物经硅树脂防潮处理，可防雨水渗漏，从而延长使用寿命，减少发霉变色。

(3) 粘合剂　以MQ硅树脂和羟基硅油制得的压敏粘接剂，可用于粘接多种难粘的材料，包括氟塑料、聚烯烃、聚氯乙烯及聚酰亚胺等，使用温度范围在−75～290℃，广泛用于飞机、船舶的马达绝缘、粘接、密封等。

使用硅树脂粘接云母（粉）纸，并将其层压，可得到不受尺寸限制的软质及硬质云母制品，包括柔性云母布、柔性云母玻璃布，整流子造型用云母板、加热棒、绝缘隔热套管、异型电热支撑架以及耐电弧开关等，在高

表29　硅油技术条件

产品名称			二甲基硅油			275超高真空扩散泵硅油
标准代号			HG2—1490—83	HG/T2366—92	VV—D—1078B (1983)	HG2—1492—83
技术要求	外观		无色透明油状液体	无色透明液体，无可见机械杂质		
	运动粘度(25℃),mm^2/s		100±8	100±8	100±5%	165～185
	折射率(25℃)		1.400～1.410	1.4000～1.4100	1.4025±0.002	1.5765～1.5785
	闪点(开口杯),℃	≥	288	290	302	243
	相对密度(d_{25}^{25})		0.960～0.970	0.961～0.969	0.966±0.004	1.090～1.100
	倾点,℃	≤	−55	−52	−47.2	−14
	温度粘度系数			～0.62	0.60±0.02	
	相对介电常数(25℃)			2.70～2.76	2.73±0.03	
	挥发分(150℃,3h),%	≤		1.5	2	
	酸值,mg KOH/g				0.05	
	色度,度①	≤				40

① 按GB 605规定方法测定。

温下长时间使用不冒烟、不发黑。

(4) 塑料制品　硅树脂模塑料经模压、传递及注射成型，可制成各种绝缘体、外罩、开关、接线柱、线圈架、绕线管、接插件、电弧抑制器等。它们已广泛用于航天、航空、电子及电气等部门。

硅树脂及环氧改性硅树脂模塑料用于电阻、电容、二极管、三极管、大功率晶体管、集成电路、大规模集成电路、可控硅元件等的外壳塑封料。

玻璃布与硅树脂制成的层压材料大量用在H级电机槽绝缘、高温电器外壳、雷达电线罩、接线板、印刷电路板、线圈架、开关及变压器套管等方面。

由含Si—OH的硅树脂、无机填料、发泡剂（如*N*,*N*-二亚硝基五亚甲基四胺）及催化剂等配成的树脂料，加热至160℃左右即可自行发泡形成泡沫塑料。它能耐360℃的高温，并有阻燃作用，可用作飞机及火箭的耐高、低温轻质抗湿材料。

7. 产品规格及分析试验方法

7.1. 规　格

聚硅氧烷产品规格品种繁多，各生产厂家均制订了自己的产品技术条件。在各国标准中涉及聚硅氧烷产品的情况也不一，例如美国材料与试验协会标准(ASTM标准)、英国标准（BS)、日本工业标准（JIS)、德国工业标准（DIN)、法国标准（NF）等主要为方法标准，而前苏联国家标准（ГОСТ）则专列有聚硅氧烷物质标准一类(Л93)，并对硅油、硅橡胶、硅树脂等20多个产品的标准作了具体规定，还附有8项有关的测试方法标准(ГОСТ 20841. 1～8)。但是，美国国防部门等对于应用面较大的聚硅氧烷产品，也制订有统一的产品标准，例如1983年制订的甲基硅油标准（VV-D-1078B)。

中国的聚硅氧烷产品，也由生产厂家自订企业标准(技术条件)。目前，进入中华人民共和国化学工业部标准（HG2）的产品还不多。从1992年起，部标准改名为化学工业部行业标准（HG/T)。至于中国国家标准(GB)，主要为试验方法标准，尚未有聚硅氧烷产品者。主要聚硅氧烷产品的规格分别列于表29～表33，测定方法均见所在标准。

表30　硅脂技术条件

产品牌号		295-2
标准代号		HG2—1491—83
技术要求	外观	白色半透明油脂
	锥入度（工作前，25℃），1/10mm	200～230
	挥发分（200℃，24h)，% ≤	3.0
	油离度（200℃，24h)，% ≤	8.0
	介电常数（1×10⁶Hz）	2.5～3.2
	介电损耗角正切值（1×10⁶Hz） ≤	1×10⁻³
	体积电阻率，Ω·cm ≥	5×10¹⁴
	介电强度，kV/mm ≥	8.8

表31　硅油乳液技术条件

产品名称及牌号		硅油乳液GR 1①	硅油乳液YGR-2②
标准代号		ZBG—32001—87	ZBG 32002－87
技术要求	外观	乳白色液体，无机械杂质	乳白色液体，无机械杂质
	pH值	5.0～7.0	6.5～8.0
	非挥发物含量，%	28～32	38～42
	萃取油含量，%	26～30	33～37
	萃取油粘度，mPa·s	2.0×10³～3.0×10⁴	5.0×10⁴～1.5×10⁵
	离心稳定性	③	③
	$MgCl_2$溶液稀释稳定性		④
	颗粒度	具体商定	具体商定

① GR 1为阳离子羟基封端聚二甲基硅氧烷乳液（一等品）。

② YGR-2为阴离子羟基封端聚二甲基硅氧烷乳液。

③ 离心稳定性共6项内容。其中油层含量、油层与乳液之和、亚乳层、沉降层及凝胶量应为无，沉淀为微量。

④ $MgCl_2$溶液稀释稳定性共有5项内容，其中，油花、油珠、凝胶及沉降为无，油虹为允许。

表32　硅橡胶技术条件

产品名称及牌号				室温硫化硅橡胶，SD-33	高温硫化硅生胶，110-1
标准代号				HG2—1494—83	HG2—1493—83
技术要求	外观			乳白色液体	无色透明，无机械杂质
	硫化前	粘度（25℃），mPa·s		2500～3500	
		挥发分（150℃，3h），%	≤	1	3
		分子量（10^4）			50～80
		乙烯基含量，%（摩尔）			0.07～0.12
		甲苯中溶解性			全　溶
	硫化后	硬度（邵氏A）	≤	20	
		拉伸强度，MPa	≥	0.4	
		断裂伸长率，%	≥	100	

表33　硅树脂（浸渍绝缘漆）技术条件

产品牌号				W30-11	DC-997
标准代号				ZBK15014—87①	美国 Dow Corning 公司
技术要求	固化前②	外观		淡黄至红褐色液体，允许有乳白色，无机械杂质	深褐色液体
		固体含量，%	≥	50	49
		相对密度（25℃）			1.01
		粘度（涂-4粘度计），s		25～60	110
		干燥时间（200±2℃），h	≤	2	0.5
	固化后漆膜性能	热失重（250±2℃，3h），%	≤	5	4.4
		耐热性（200±2℃），h	≥	200	690/250℃
		击穿强度，kV/mm	≥		
		常态（20±5℃，相对湿度65±5%）		65	79（2000V/mil）
		热态（200±2℃）		30	
		受潮（相对湿度95±3%，24h，25±1℃）		40	59（1500V/mil）
		体积电阻率，Ω·cm	≥		
		常态（25±5℃，相对湿度65±5%）		1×10^{14}	1×10^{14}
		热态（200±2℃）		1×10^{11}	
		受潮（相对湿度95±3%，24h，25±1℃）		1×10^{12}	1×10^{14}
		介电损耗角正切值（100kC）	≥		0.007
		浸水2h后	≥		0.010

① 为W30-11有机硅烘干绝缘漆的标准。

② ZBK15014—87中未分“固化前”及“固化后”。

7.2. 分析试验方法

（1）标准方法　中国产品技术条件的试验方法，一般均可见该技术条件所在的标准文本。表34列出部分技术条件参见的标准测定方法。

（2）一般分析方法[119,120]　经典化学分析与现代物理分析法相结合，是聚硅氧烷产品定性、定量及结构分析的基本手段，例如采用浓硫酸或过氧化钠法定出硅氧烷中的含硅量，用于推算聚硅氧烷链节质量；通过滴定法定出试样含氯量；通过容量法测出Si—H量；通过Karl Fischer法等定出Si—OH含量，通过库仑滴定法等求出Si—Vi含量。

气相色谱法（GC）是分析氯硅烷、烷氧基硅烷及低分子量聚硅氧烷的常用方法。凝胶渗透色谱法则可测定硅油、硅生胶的分子量及其分布，并可用于跟踪反应。渗透压法也是测定分子量的常用方法。

红外光谱法(IR)是分析测定聚硅氧烷中各种基团及分子结构最成熟的方法之一，表35列出含硅基团的红外吸收位置[121]。

IR是鉴定纯硅氧烷结构最简单可靠的手段，在1110～1000cm^{-1}处出现强吸收带是存在聚硅氧烷的特征。通过对比Si—Me及Si—Ph吸收带的强度，可算出聚

表 34　标准试验方法

试验项目	标准方法	试验项目	标准方法
运动粘度	GB 265	拉伸强度	GB 527
折射率	GB 6488	断裂伸长率	GB 528
闪点	GB267	锥入度	GB 269
相对密度	GB 4472		(A 法)
凝点	GB 510	相对介电常数	GB 1409
挥发分	GB 6740	体积电阻率	GB 1410
酸值	GB 2895	击穿强度	GB 1408
pH 值	GB 8325	介电损耗角正切值	GB 1409
色度	GB 605	漆膜干燥时间	GB 1728
树脂粘度	GB 1723	固体含量	GB 1725
邵氏 A 硬度	GB 531		

表 35　含硅基团的红外吸收位置

基　团	近似吸收位置，cm^{-1}
SiMe	1266，781～763
$SiMe_2$	1258；约 855，807～800
$SiMe_3$	1266 及 1250；约 840
SiVi	1613；1020～1000，980～953
SiPh	1429，1124，1000
SiH	2220～2128
SiOH	3333，893～833
SiOMe	2817，1190
SiOEt	约 1176，约 953
SiOSi	1110～1000

硅氧烷中甲基与苯基的比例。利用在线自动 IR，还可监控反应进行状况。

紫外光谱能被苯基及乙烯基硅氧烷吸收，SiPh 在 250～270nm 处有 3 个中等强度的吸收，而 $SiPh_2$ 能强烈吸收波长小于 238nm 的光，故通过最大吸收差值，可分别算出 SiPh 及 $SiPh_2$ 含量。

使用 ^1H、^{13}C、^{29}Si 及 ^{17}O 的核磁共振波谱(NMR)对聚硅氧烷作定性、定量及结构分析，已非常普遍。根据给出的强度值，即可算出硅氧烷中的甲基及苯基含量。NMR 也可用来测定分子量及平均聚合度。利用高分辨率 ^1H NMR 还可直接分析共聚物或共混物，而不必分离纯化样品及参考其它标准。^{29}NMR 已用于跟踪反应，开展化学动力学研究，确定复杂交联结构硅氧烷的结构单元。

质谱 (MS) 主要用于测定挥发性化合物。MS 与 GC 联用，是高选择性与高灵敏度的分析手段，可用于分析未知化合物。

原子吸收光谱、发射光谱、X 射线荧光光谱、X 射线衍射等常用于分析聚硅氧烷中的硅含量及微量金属杂质。光学显微镜、扫描电镜及透射电镜则用于测定结晶体、共聚物及共混物的表面状态、折射率、熔点、相变及微区结构特征等，有助于判断硅树脂、硅橡胶、乳液、润滑剂等的变质或失效。此外，通过热重量分析、差热分析及差示扫描量热法，可了解聚硅氧烷产品的耐热氧化性能和证明其多相结构。

8. 毒性、安全及贮运

8.1. 工业卫生及安全

80 年代世界聚硅氧烷年产量已超过 300kt，并且每隔 5～10 年产量增加一倍。聚硅氧烷的大量生产与应用，对环境、动植物及人类自身的影响已有专文评述[122]。

聚硅氧烷生产中的基础原料，包括甲醇、氯甲烷、氯苯以及各类硅烷单体等，均系易燃、有毒害物质，应按危险品管理，严防发生设备及操作事故。氯硅烷单体一旦漏入大气中，与湿气接触即发生水解反应，产生大量氯化氢白烟，有强烈刺激味道，对环境及操作者危害极大。烷氧基硅烷虽不产生氯化氢，但对人体也有害。主要有机氯硅烷的毒性列于表 36[123]。

从中间体进一步生产高分子量聚硅氧烷的过程不仅原料、产品的毒性、爆炸性、可燃性及腐蚀性较小，而且生产工艺也较缓和，是比较安全的生产过程。

表 36　不同浓度有机氯硅烷的毒性，mg/L 空气

有机氯硅烷	全致死量 (LD_{100})	半数致死量 (LD_{50})	最小致死量 (MLD)	可忍浓度 (EC)	最大允许浓度 (MAC)
Me_2SiCl_2	0.44			0.02	0.005
$MeSiCl_3$			0.12	0.02	0.005
$EtSiCl_3$	0.44		0.08		0.005
$PhSiCl_3$	0.60		0.12	0.05	0.005
$MePhSiCl_2$	0.25	0.15	0.1	0.08	0.001
$EtPhSiCl_2$					0.005
ClH_2CSiCl_3	0.15	0.06	0.04	0.025	0.001

表 37　聚硅氧烷产品的贮存及运输

产　品	贮　　存	运　　输
$Me_3SiOSiMe_3$	衬塑铁桶包装，贮于阴凉仓库，时间不限	按可燃液体处理
$D_{3\sim7}$	衬塑铁桶包装，贮于阴凉仓库，时间不限，D_4 低于 7℃结晶，但不影响性能	勿接触高温，按非危险品处理
二甲基硅油	衬塑铁桶包装，贮于阴凉仓库，时间不限	非危险品
羟基封端硅油	衬塑铁桶包装，贮于阴凉仓库，不得接触酸碱，时间不限	非危险品
羟基硅油乳液	衬塑铁桶包装，贮于阴凉仓库，贮存期半年以上	非危险品
含 SiH 织物整理剂	衬塑铁桶或恒压容器包装，贮于阴凉干燥仓库，不得接触碱性物质及高温，贮存期 1 年	非危险品
溶剂型织物疏水剂	铁桶包装，贮于阴凉干燥仓库，贮存期一年以上，用后盖紧，吸潮将导致凝胶化	按一级易燃液体处理
溶剂型抛光剂	铁桶包装，贮于阴凉干燥仓库，贮存期半年以上，用后盖紧，吸潮后将凝胶化	按一级易燃液体处理
RTV-1 硅橡胶	密封的金属管或塑料筒包装，贮于阴凉仓库，<30℃下，贮存期半年以上	非危险品
RVT-2 硅橡胶	衬塑铁桶或塑料桶包装，贮于阴凉仓库，时间不限	非危险品
加成型硅橡胶	衬塑铁桶或塑料桶包装，贮于阴凉仓库<30℃下，时间 1 年以上	非危险品
甲基乙烯基硅生胶	白铁皮桶包装，贮于阴凉仓库，时间不限	非危险品
浸渍绝缘漆	铁桶包装，贮于阴凉通风仓库，<30℃下，时间 1 年	按一级易燃液体处理
透明耐磨涂料	衬塑铁桶包装，<25℃下，贮存期 6 个月	按一级易燃液体处理
云母粘接剂	衬塑铁桶包装，<5℃下，贮存期 6 个月	按一级易燃液体处理

聚硅氧烷产品中，一半是交联了的硅橡胶及硅树脂，其抗老化及抗微生物降解性能极佳，对环境污染很小；另一半是能够流动的硅油及其衍生产物。毒性研究[124,125]证明，二甲基硅油，是生理惰性物质，以含 1%硅油消泡剂的饲料喂食试验鼠 3 个月，无异常情况；按 54ml/kg 体重给大鼠服食硅油，无病理变化；每天给鼠吸入含硅油气雾剂 8h，对中枢神经系统无抑制作用。在生产现场、应用场所及江河海洋中，也未发现硅油积累的毒害。据报道[13]，抗生物降解的高分子量聚硅氧烷，在酸蚀性土壤中可发生化学降解，生成硅氧烷低聚物。其中，$(Me_2SiO)_{3\sim11}$挥发到大气，$HO(Me_2SiO)_nH$ 则留在土壤中。它们均可进一步被紫外光降解，最终生成无害的 SiO_2、CO_2 及 H_2O。一部分没有降解的硅油，则吸附在悬浮物中，转化为沉淀物，不再移动。从江河海洋中生物的毒性研究表明，即使是高浓度的聚硅氧烷，对浮游生物、海藻及鱼类等也无毒害。总之，聚硅氧烷产品对环境及动植物也无害，且无积累性影响。

聚硅氧烷燃烧发热量低，生成毒性烟雾少，残留的 SiO_2 灰烬还有阻燃作用，故燃烧的危害也较小。

含乙基、苯基、3，3，3-三氟丙基或聚醚改性的高分子量聚硅氧烷也呈生理惰性。但含有 $CF_3CH_2CH_2$ 等的产品，高于 280℃时可裂解出含氟有毒物质。含氢硅油及活性聚硅氧烷，要避免接触催化性物质，防止发生化学反应。少数低分子量聚硅氧烷具有不同的生理惰性，如 $Me_3SiOSiMe_3$ 吸入过多，可导致实验鼠死亡；长时间大量接触 $(Me_2SiO)_n$ 对呼吸道及眼结膜有刺激；2，6-顺式二苯基六甲基环四硅氧烷有抑制动物生育的作用。

8.2. 贮　运

贮存及运输条件需依产品的组成及其物化性质确定。表 37 列出代表性硅氧烷产品的贮存及运输条件。

9. 经济概况

1992 年全球聚硅氧烷市场规模已超过 55 亿美元[126]。5 年前，聚硅氧烷产量以年均 10%左右的增长速度发展。90 年代以来，受世界经济不景气的影响，增长率降至 5%左右，但亚洲地区尚保持 10%以上的发展速度。

迄 1994 年为止，只有日本按月公布该国硅烷及硅氧烷产量（1992 年生产硅烷 13.47×10^4t，折合纯硅氧烷约 6.7×10^4t）。1987 年，美国、西欧及日本的合计生产能力推测为 39.5×10^4t[127]。此外，中国、俄罗斯等约有 3×10^4t。因此，即使按年均增长率 5%计，1993 年全球的硅氧烷生产能力当超过 50×10^4t。表 38 列出主要公司厂家

及其硅氧烷1993年生产能力预测，实际产量为生产能力的60～95%。

表38　主要公司厂家的硅氧烷生产能力，10^4t

国别	公司、厂家	生产能力
美国	Dow Corning	7
	General Electric	6
	Union Carbide	2
	Wacker	1
日本	信越	5
	Dow Corning 東麗	3
	東芝-General Electric	3
法国	Rhône Poulenc	4
英国	Dow Corning	4
巴西	Dow Corning	2
德国	Wacker-Chemie	6.2
	Bayer	2.3
	Goldshmidt	0.6
	Siliconchemie	0.5
俄罗斯	Данковский	1.0
	Навочербарский	1.5
中国	星火化工厂	0.5
	北京化工二厂	0.3
	吉林化学工业公司电石厂	0.2

此外，比利时、意大利、前捷克斯洛伐克、韩国、印度、澳大利亚等国也建有不同规模的聚硅氧烷生产装置，主要为硅氧烷的二次加工厂。自80年代末以来，主要公司为了争夺新兴市场，竞相在亚洲等地设厂或扩产。

聚硅氧烷产品更新换代周期较短，新产品开发很快。主要公司的产品规格牌号已达2000个左右，其中，Dow Corning及信越公司已超过4000个。

聚硅氧烷产品结构，即硅油、硅橡胶、硅树脂三者比例，主要取决于市场需求及生产技术水平。1988年美国、日本及西欧三类硅氧烷的比例示于表39[128]。

表39　硅油、硅橡胶及硅树脂比例，%

国别	硅油	硅橡胶	硅树脂
美国	65	28	7
日本	35	55	10
西欧	50	40	10

1991年，中国的硅氧烷产品分配为：硅油45%，硅橡胶40%，硅树脂15%。

聚硅氧烷产品消费结构，取决于当时社会的产业结构。例如，日本1988年的分配为[128]：电子电气25～30%，建筑15～20%，汽车10～15%，食品医疗10%，办公机器10%，其它20～25%。1991年，中国的分配为：建筑29%，纺织26%，电子电气19%，化工及轻工15%，交通3%，其它8%。

硅油、硅橡胶及硅树脂的产量及消费结构分述如下：

(1) 硅油[127,129]　1986年，美国的硅油产量约为6.4×10^4t，西欧5×10^4t，日本4.3×10^4t。美国及日本的硅油市场分配示于表40。

表40　硅油消费分配，10^4t

美国（1986年）		日本（1988年）		
用途	用量	用途	纯硅油	改性硅油
日用化学品	1.32	匀泡剂		0.92
清漆涂料	1.14	织物整理	0.37	0.13
消泡剂	1.00	抛光膏	0.43	0.07
脱模剂	0.77	机械	0.37	0.01
纸张隔离剂	0.73	电子电气	0.34	0.02
纺织	0.54	日用化学品	0.15	0.12
电子电气	0.36	汽车	0.28	
匀泡剂	0.23	复印机粗筒	0.25	
机械油	0.23	其它	0.83	0.44
密封剂	0.18			
其它	0.11			

1991年，中国大陆的硅油市场规模约6500t，台湾地区约为5000t，合计11500t。

(2) 硅橡胶[130]　1988年美国生产纯硅橡胶约5×10^4t，其中RTV胶占70%，HTV胶占30%。同年，日本消耗硅橡胶4×10^4t，其中HTV胶占60%，RTV胶占40%。同年，美国及日本的硅橡胶市场分配示于表41。

表41　硅橡胶消费分配，10^4t

用途	美国		日本
	RTV胶	HTV胶	用量
建筑	1.907	0.140	1.0
汽车	0.230	0.500	0.6
电子电气	0.545	0.136	1.4
医疗卫生	0.136	0.182	
电线电缆		0.227	
航空航天	0.136	0.045	
办公机器			
其它	0.409	0.182	1.0
合计	3.363	1.412	4.0

1991年，中国大陆硅橡胶市场规模约5600t，台湾地区超过7000t，合计12600t以上。在建筑、电子电气、电线电缆、汽车及办公机器等方面的需求量增长较快。

(3) 硅树脂[131]　1985年美国生产硅树脂接近7300t。1986年美国及西欧的硅树脂消费分配情况示于表42。

表42　硅树脂消费分配，t

用　途	美　国		西　欧	
	用　量	%	用　量	%
油漆涂料	1816	33.4	290	9.8
电子电气	1362	25.0	1000	33.8
防水剂	1362	25.0	1000	33.8
耐磨涂料	454	8.3		
脱模剂	454	8.3	75	2.5
家用设备			225	7.6
线圈浸渍			370	12.5
合计	5448		2960	

1991年，中国大陆硅树脂市场规模约1900t，主要用作耐热绝缘漆、耐高温涂料、粘接剂、耐候涂料及憎水涂料等。

聚硅氧烷产品的国际市场价格，自1987年以来持续上升[127]。1992年底，General Electric公司宣布[132]：从1993年元月起，硅油、乳液、涂料及RTV胶等分别提价2～6%。接着，Wacker公司又宣布[133]：从1993年10月起，大部分HTV胶及RTV胶涨价4～6%，一些特殊品级的产品涨幅更大。中国的聚硅氧烷市场价格，在1992年以前稳中有升，1993年涨幅超过20%，进入1994年，售价继续看涨，主要产品的1994年初销售参考价格列于表43。

表43　中国大陆硅氧烷产品售价，元/kg

产品名称	主要规格	售价
二甲基水解物		27～28
混合二甲基环体(DMC)	D_4>50%	29～30
二甲基环四体(D_4)	约99%	30～32
二甲基硅油	运动粘度 10^{-4}～$10^{-3}m^2/s$	36～42
甲基含氢硅油	含氢量 1.2～1.5%	45～60
羟基封端二甲基硅油(107胶)	M_w= (3～6)×10^4	40～48
羟基封端二甲基硅油乳液	含油量约30%	14～16
脱模剂(乳液)	含固量约24%	20～27
建筑密封胶(脱醋酸型)	300～330g/支	16～22
双组分密封胶(缩合型)	通用	40～54
甲基乙烯基硅生胶	M_w= (40～70)×10^4	42～47
导电硅橡胶混炼胶	指定	47～60
医用硅橡胶	指定	90以上
甲基苯基浸渍漆	含固量约50%	40～54

参考文献

[1] *J. Chem. Soc.*, 5064(1952).

[2] 中国化学会，《有机化学命名原则》，1980年。

[3] Kipping, F. S., *Proc. Chem. Soc.*, **20**, 15(1904).

[4] US 2380995(1941), Rochow, E. G. (General Electric).

[5] Tadashi, W., in "The VII th. International Symposium on Organosilicon Chemistry", Kyoto, Sept. 9～14, 1984.

[6] 幸松民，化工新型材料，**20**(1)，8(1992)。

[7] Варшков, М. Г. идр., "Силоксановая связь", стр. 12～53, Наука, 1976.

[8] Bazant, V. et al., "Organosilicon Compounds", pp. 15～17, Academic Press Inc., New York, 1965.

[9] Lichtenwalner, H. K., Sprung, M. N., in Mark, H. F. (ed.), "Encycl. Polym. Sci. Tech.," vol. 12, pp. 511～518, Johnwiley & Sons, Inc. New York, 1970.

[10] Patnode, W., Wilcock, D. F., *J. Amer. Chem. Soc.*, **68**, 358 (1946).

[11] 特許公報　昭34－2041(1959), Hyde, J. F. (Dow Corning).

[12] 特許公報　昭41－13995(1965), Findlay, D. E., Weyenberg, D. R. (Dow Corning).

[13] Cassidy, S. L., *Manufacturing Chemist*, **60**(12), 51(1989).

[14] Charles, E. C., *Pharmaceutical Tech.*, **16**, 3(1982).

[15] 化学工业部科学技术情报研究所编，《有机硅生产及应用技术》，234～244页，化学工业出版社，北京，1985年。

[16] Andreson, R. et al., "Silanes and Silicones Group", pp. 256～281, Petrarch Systems, US, 1987.

[17] Gutott, R., *Ind. Eng. Chem.*, **49**, 1807(1957).

[18] GB 843273(1960), Pines, A. N. (Union Carbide).

[19] US 3983148(1976), Reedy, J. D. et al. (Union Carbide).

[20] 公開特許公報 昭53—270693(1978)，原田今朝治(信越化学工業)。

[21] US 4423240(1983), Yeboah, Y. D. (General Eletric).

[22] US 4447630 (1984), Williams, R. E., Jr. (General Electric).

[23] DE 3727182(1989), Garmon, N. et al. (Wacker-Chemie).

[24] US 4704443(1987), Lamant, P. (Dow Corning).

[25] CN 85100433.4(1988)，姜景勋、全承圭（吉林化学工业公司研究院）。

[26] US 4689420(1987), Baile, G. R. et al. (Dow Corning).

[27] EP 342518(1989), Webt, J. L. et al. (General Electric).

[28] 李琼芬、汪英彦，化学学报，**38**(5)，492(1980)。

[29] Ужан, В. Н. идр. *Хим. Промыш.*, **7**, 404(1987).

[30] US 1309557(1982), Compton, R. A. et al. (Dow Corning).

[31] CN 90105777.0(1990),王伟良等(晨光化工研究院)。
[32] DE 2521742(1976),Spoerk,H. et al. (Wacker-Chemie).
[33] DE 3629381(1988),Ottlinger,R. et al. (Wacker-Chemie).
[34] DE 3632875(1988),Ottlinger,R. et al. (Wacker-Chemie).
[35] DE 2951801(1981),Fink,U. et al. (Bayer).
[36] EP 430235 (1991), Kobayashi, K. et al. (Dow Corning-Toray).
[37] Kirk,N. ,*Ind. Eng. Chem.* ,**51**,515(1959).
[38] US 5075479(1991),Bakerman,G. N. et al. (Dow Corning).
[39] DE 3628319(1988),Grape,W. et al. (Bayer).
[40] DE 4022661(1992),Weber,W. et al. (Bayer).
[41] 公開特許公報 平4—268333(1992), 小林和男等 (Dow Corning-Toray).
[42] Gupta,S. P. et al. ,*Eur. Polym. J.* ,**29**(1),15(1993).
[43] EP 457693(1991),Cacco,R. (Rhône-Poulenc).
[44] EP 12892(1980),De Montigny,A. et al. (Bayer).
[45] US 2834748(1954),,O'Connor,F. M. et al..
[46] US 4184004(1980),Pines,A. N. et al. (Union Carbide).
[47] Haesslin,H. M. ,*Makromol. Chem.* ,**186**,357(1985).
[48] US 5159096(1992),Austin,D. E. et al. (Union Carbide).
[49] 公開特許公報 平2—302438(1990), 一戸省二等(信越化学工業).
[50] CN 86103777.4 (1987), 方益中等 (成都有机硅研究中心)。
[51] Yigor,I. et al. ,*Polymer*,**25**(12),1801(1984).
[52] 杜作栋、周重光,高分子通讯,**4**,244(1984)。
[53] EP 55606(1982),Ona,I. (Toray Silicones).
[54] Duplock,S. K. et al. ,*J. Inorg. Organomet. Polym.* ,**1**(3),361 (1991).
[55] 刘景先等,有机硅材料及应用,**5**,9(1990)。
[56] US 4287353(1981),Blueslein,B. A. (General Electric).
[57] 周志源译,化工新型材料,**18**(5),22(1990)。
[58] CN 88105244.2(1989),贝小来、杜作栋(山东大学)。
[59] 同[15],94页。
[60] 张兴华、杨亚君,高分子通讯,**4**,266(1982)。
[61] EP 255897(1987),Ona,I. et al. (Toray Silicones).
[62] CN 1074688A(1993),陈济典、霍长顺等 (成都有机硅研究中心)。
[63] 公開特許公報 昭63—303177 (1988), Tanaka, I. (Unitika).
[64] 公開特許公報 平1—92483(1989),Tanaka,I. (Unitika).
[65] EP 264400(1987),Mebes,B. et al. (Sanitized).
[66] GB 2201433(1988),Haq,Zia(Unilever PLC).
[67] EP 281066(1988),Kondo,Y. (Kanebo).
[68] Warrick, E. L. et al. , *Rubber Chem. Technol.* , **50**(3),440 (1979).
[69] Polmanteer, K. E. , *Rubber Chem. Technol.* , **61** (3), 470 (1988).
[70] US 3652711(1972),Triem,H. et al. (Wacker-Chemie).
[71] 张汝琴,有机硅材料及应用,**1**,16(1994)。
[72] Pierse,O. R. ,*Ind. Eng. Chem.* ,**52**,783(1960).
[73] US 4444940(1984),Polmanteer,K. E. (Dow Corning).
[74] 冯圣玉等,合成橡胶工业,**10**(1),32(1987)。
[75] Lutz,M. A. et al. ,*Rubber Chem. Technol.* ,**54**(5),1051 (1985).
[76] 黄文润,有机硅材料及应用,**2**,1(1993)。
[77] 公開特許公報 昭55—120656(1980), 角村真一等 (トーレシリコーン).
[78] 信越化学工業(株), "Shin Etsu Silicone Rubber Compounds",東京,1987.
[79] Polmanteer,K. E. ,*Rubber Chem. Technol.* ,**54**(5),1051 (1981).
[80] EP 286551(1988),Lemoine,G. et al. (Rhône-Poulenc).
[81] Takemural,J. et al. *Rubber World*,**201**(3),20(1989).
[82] US 4028431(1977),Futami,T. et al. (Daikin Kogyo).
[83] 张福祥、张隐西,弹性体,**1**(2),28(1991)。
[84] Yilgor,I. ,McGrath,J. E. ,*Adv. Polym. Sci.* ,**86**,1(1988).
[85] EP 315836(1989),Finberge,A. (Hüls America).
[86] US 4714739(1983),Arkles,B. C. (Petrarch Systems).
[87] US 4250290(1980),Peterson,L. P. (General Electric).
[88] 公開特許公報 平3—179027(1991),佐藤伸一(信越化学工業).
[89] DD 287523 (1991), Behnisch, D. et al. (Chemiewerk Nuenchritz).
[90] 公開特許公報 平3—185026(1991),佐藤真(信越化学工業).
[91] 公開特許公報 昭55—52341(1980),(トーレシリコーン).
[92] 公開特許公報 昭56—5850(1981),飛田喜功(信越化学工業).
[93] DE 3727565(1988),Dziark,J. J. (General Electric).
[94] 公開特許公報 昭56—34756(1981),鷹合俊雄(信越化学工業).
[95] 公開特許公報 昭63—202657 (1988), 時任勝昭(信越化学工業).
[96] Yasuaki,H. et al. , in "The IXth International Symposium Organosilicon Chemistry",Edinberg,July 16～20,1990.
[97] Cavezzan,J. et al. , in "The IXth International Symposium Organosilicon Chemistry",Edinberg,July 16～20,1990.
[98] US 4347346(1982),Eckberg,R. P. (General Electric).
[99] 冯圣玉、于淑岐等,合成橡胶工业,**12**(5),318(1989)。
[100] 黄文润,有机硅材料及应用,**1**,1(1994)。
[101] 公開特許公報 昭63—234062 (1988), (General Electric).
[102] DE 3603738(1987),Maeller,I. et al. (Wacker-Chemie).
[103] DE 2839652(1980),Burkhardt,I. et al. (Wacker-Chemie).
[104] CS 236391(1987),Chatz,M. et al..
[105] 石坂三雄,日本ゴム協会誌,5(1973).
[106] 傅积贵译,化工新型材料,**18**(2),7(1990)。

[107] 公開特許公報 平 1—66193(1989),(日本化学工業).
[108] US 3395117(1966), Burzyski, A. J. et al. (Owens Illinois).
[109] EP 291939(1988), Waltgraber, M. et al. (Wacker-Chmie).
[110] US 4408009(1980), Mallon, C. B. (Union Carbide).
[111] 公開特許公報 昭 59—108033 (1984), 秦弘 (大日本油墨化学).
[112] 公開特許公報 平 4—180926(1992), 山本謙児(信越化学工業).
[113] CN 105910.5(1989), 奚旭荣、李炜等 (晨光化工研究院)。
[114] 刘广林、赵鸣星等,塑料工业,3,20(1985)。
[115] Stark, F. C., *Org. Coat.*, 6, 87(1984).
[116] 公開特許公報 昭 63—168469(1988), 宝田充弘(信越化学工業).
[117] Peppas, N. A. et al., *Polym. Prepr.*, 24(1), 5(1983).
[118] 公開特許公報 昭 63—251463 (1988), 中井昇 (関西ペイント).
[119] Smith, A. L., "Analysis of Silicones", pp. 21～26, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1974.
[120] 李志英编,《有机硅化合物工业分析》,1～10 页, 65～168 页,化学工业出版社,北京,1979 年。
[121] 王正熙编著,《聚合物的红外分析与鉴定》, 53～54 页, 199～209 页,四川大学出版社,成都,1989 年。
[122] Fryl, C. L., *Parfums, Cosmet., Aromes*, 57, 51(1984).
[123] Voorhoeve, R. J. H., "Organohalosilane", p. 311, Elsevier Pub. Co., New York, 1967.
[124] Rowe, V. et al., *J. Ind. Hyg. Toxicol.*, 30(6), 332(1948).
[125] Calandra, J. et al., *Polymer Industry*, 17, (1), 1(1976).
[126] Ivan, C., *Chem. Marketing Reporter*, 4, SR 34(1993).
[127] 胡承曦,化工新型材料,17(10),6(1989)。
[128] 佐野秀男,日本化学協会月報,5(1989)。
[129] 黄文润,有机硅材料及应用,1,2(1993)。
[130] 胡承曦摘译,化工新型材料,17(11),1(1989)。
[131] 同[130],17(7),1(1989)。
[132] Chem. Marketing Reporter, 242(21), 18(1992).
[133] 同[132], 244(12), 27(1993).

基本参考文献

1. 晨光化工研究院编,《有机硅单体及聚合物》,化学工业出版社,北京,1986 年。
2. 杜作栋、陈剑华、贝小来、周重光编著,《有机硅化学》,高等教育出版社,北京,1990 年。
3. W. 诺尔著,中国科学院兰州化学物理研究所三室译,《硅琪化学与工艺学》,科学出版社,北京,1978 年。
4. 中島功,有我欣司,"けい素樹脂",日刊工業新聞社,東京,1970.
5. Tomanek, A., "Silicone and Industry", Wacker-Chemie GmbH, Munich, 1991.

凡　例

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

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

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

例如：金属离子与生物大分子生成的螯合物起着重要作用（见配位化合物）。

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

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

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

染料条目涉及染料名称时注出染料索引号 CI，用圆括号标出。

例如：硫化橙 1 (CI 53050) [1326-49-4]

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

用于构成十进倍数和分数单位的词头

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

常见非法定计量单位和换算系数

单位名称	符号	换成法定计量单位的换算系数	备注
长度			
英寸	in	0.025 4m	
英尺	ft	0.304 8m	12in
英里	mile	1 609.344m	1.609km
密耳	(mil)	25.4×10^{-6}m	10^{-3}in
埃	Å	10^{-10}m	0.1nm
面积			
平方英寸	in^2	$6.451\ 6\times10^{-4}m^2$	
平方英尺	ft^2	$0.092\ 903m^2$	$144in^2$
平方英里	$mile^2$	$2.589\ 99\times10^{6}m^2$	$2.590km^2$
体积			
立方英寸	in^3	$1.638\ 71\times10^{-5}m^3$	
立方英尺	ft^3	$0.028\ 316\ 8m^3$	$1\ 728in^3$
英加仑	UK gal	$4.546\ 09dm^3$	
美加仑	US gal	$3.785\ 41dm^3$	
石油桶	bbl	$158.987dm^3$	42US gal
温度			
华氏度	°F	$x°F=\frac{5}{9}(x-32)°C$	
质量、重量			
磅	lb	0.453 592 37kg	
短吨		907.185kg	2000 lb
长吨		1016.05kg	2240 lb
线密度			
旦尼尔，旦	(den)	1/9 tex	1 tex=1g/km
力、重力			
达因	dyn	10^{-5}N	$1\ g\cdot cm/s^2$

续表

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

续表

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

常见缩略语

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

IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry　国际纯化学和应用化学联合会
JIS	Japanese Industrial Standard　日本工业标准
Kirk-Othmer	Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, John Wiley & Sons, Inc., New York-Chichester-Brisbane-Toronto　Kirk-Othmer 化学工艺大全
l-	levo-, levorotatory　左旋（的）
LC_{50}	concentration lethal to 50% of the animals tested（试验动物）半数致死浓度
LD	lethal dose　致死剂量
LD_{50}	dose lethal to 50% of the animals tested（试验动物）半数致死量
m-	meta-　间（位）
max	maximum　最大
Me	methyl　甲基
MIC	minimum inhibiting concentration　最小抑制浓度
min	minimum　最小
MLD	minimum lethal dose　最小致死量
MS	mass sepctrum　质谱
N	normal concentration　当量浓度
N-	表示与氮原子连接
n-	normal　正
NMR	nuclear magnetic resonance　核磁共振
O-	表示与氧原子连接
o-	ortho-　邻位
OPEC	Organization of Petroleum Exporting Countries　欧佩克（石油输出国组织）
OSHA	Occupational Safety and Health Administration　劳工部职业安全卫生管理局（美国）
O/W	oil in water　水包油
p-	para-　对位
Ph	phenyl　苯基
PMR	proton mangnetic resonance　质子核磁共振
ppb	parts per billion　(10^{-9}) 十亿分率
ppm	parts per million　(10^{-6}) 百万分率
Pr	propyl　丙基
R	一价烃基
S-	表示与硫原子连接
sec-	secondary　仲
sym-	symmetric (al)　对称的，均
t-, *tert-*	tertiary　叔
TLC	thin layer chromatography　薄层色谱
TLV	threshold limit values　阈极限值，允许浓度
trans-	反式
Ullmann	Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th ed., VCH Verlagsgesellschaft Ullmann　工业化学大全
UV	ultroviolet　紫外
WHO	World Health Organization (United Nations)　联合国世界卫生组织
W/O	water in oil　油包水

专利文献中的国家、地区和组织缩写

AT	Austria	奥地利
AU	Australia	澳大利亚
BE	Belgium	比利时
BG	Bulgaria	保加利亚
BR	Brazil	巴西
CA	Canada	加拿大
CH	Switzerland	瑞士
CN	China①	中国
CS	Czechoslovakia	前捷克斯洛伐克
DD	German Democratic Republic	前德意志民主共和国
DE	Federal Republic of Germany (and Germany Before 1949)③	前德意志联邦共和国（以及1949年前的德国）
DK	Denmark	丹麦
EP	European Patent Office②	欧洲专利组织
ES	Spain	西班牙
FI	Finland	芬兰
FR	France	法国
GB	United Kingdom	英国
GR	Greece	希腊
HU	Hungary	匈牙利
ID	Indonesia	印度尼西亚
IL	Israel	以色列
IN	India	印度
IT	Italy	意大利
JP	Japan③	日本
LU	Luxembourg	卢森堡
NL	Netherlands②	荷兰
NO	Norway	挪威
NZ	New Zealand	新西兰
PL	Poland	波兰
PT	Portugal	葡萄牙
RO	Romania	罗马尼亚
SE	Sweden	瑞典
SU	Soviet Union	前苏联
US	United States of America	美国
WO	World Intellectual Property Organization	世界知识产权组织
YU	Yugoslavia	南斯拉夫
ZA	South Africa	南非

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

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

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